

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

TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI
NEFT GAZNI QAYTA ISHLASH OB'JEKTLARI
KAFEDRASI

«NEFT KIMYOVIY SINTEZI NAZARIY
ASOSLARI»

FANIDAN

O`QUV - USLUBIY MAJMUA

Bilim sohasi:	300000 - Ishlab chiqarish-texnik soha
Ta'lim sohasi:	320000 – Ishlab chiqarish texnologiyalari
Mutaxassislik:	5A321401–Kimyoviy va neft-gazkimyoviy texnologiyalar



Toshkent – 2021

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

TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA UNIVERSIETI

Ro'yxatga olindi	«Tasdiqlayman»
№ № MD-5A321401	Oq'uv ishlari bo'yicha prorektor
2021 yil « ____ » _____	_____ O.Zaripov. 2021 yil « ____ » _____

**«NEFT KIMYOVIY SINTEZI NAZARIY
ASOSLARI»**



FANIDAN

O'QUV - USLUBIY MAJMUA

Toshkent 2021

O'quv-uslubiy majmua O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligida № MD5A321401 raqam bilan ro'yxatga olingan va ____ yil "____" _____ da _____-sohly buyruq bilan tasdiqlangan namunaviy fan dasturi asosida tuzilgan.

Tuzuvchi:

U.K. Urinov – TDTU, «Neft gazni qayta ishlash ob'ektlari» kafedrası dotsenti.

G.A.Tadjieva- TDTU, «Neft gazni qayta ishlash ob'ektlari» kafedrası acsistenti

Taqrizchilar: Amirkulov H.C. – TDTU, “Neft gazni qayta ishlash ob'ektlari” kafedrası dotsent.

Xoliqova C.J. –TKTI, Organik kimyo va og'ir organik sintez texnologiyasi

O'quv-uslubiy majmua “Geologiya qidiruv” fakul'tetining “Neft gazni qayta ishlash ob'ektlari” kafedrası majlisida (2021 yil “____” ____ -son bayohnoma) muxokama etildi va fakul'tetning o'quv-uslubiy kengashiga tavsia etildi.

Kafedra mudiri:

Kotiba:

U.K.Urinov

M.A.Eshmuxamedov

O'quv-uslubiy majmua institutning Ilmiy-uslubiy kengashida ko'rib chiqildi va tasdiqlandi (2019 yil avgust 1-son majlis bayohnomasi).

Ilmiy – uslubiy kengash kotibi

1-MA'RUZA

Neft kimyoviy sintezi nazariy asoslari" fanining predmeti va vazifalari.

Ma'ruza rejasi:

1. Kimyo fani tarixida nazariy asoslarni ishlab chiqish davri.
2. O'zbekistonda kimyo va uning sanoatiga yohdosh bo'lgan tarmoqlar rivojlanishi tarixi.
3. O'zbekistonda neft va gazni qayta ishlash sohasining vujudga kelishi va rivojlanish.

XIX asr kimyo fani tarixida nazariy asoslarni ishlab chiqish davri bo'ldi. Natijada atom - molekulyar ta'limot maydonga keldi, fanga valentlik tushunchasi kiritildi. A. M. Butlerov tomonidan e'lon qilingan tuzilish nazariyasi kimyohing rivojida muhim bosqich bo'ldi. Ushbu nazariya yangi moddalar sintez qilishni, ularning xossalari oldindan aytib berishni va nazariy jihatdan muhim bo'lgan izomeriya hodisasini ilmiy nuqtai nazardan isbotlab berdi. XIX asrda fandagi tarixiy kashfiyotlardan biri D. I. Mendeleev tomonidan ochilgan kimyoviy elementlar davriy qohuni va sistemasi bo'ldi. XIX asr ning 70-yillaridan boshlab organik kimyo tez rivojlana boshladi. Uglevodorodlar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalari, galogenlar, nitrobirikmalarning muhim hosilalari olindi, xossalari o'rganildi va bularning ma'lum qismi sanoat miqyosida ishlab chiqarila boshladi. 80-yillarda to'yinmagan uglevodorodlar asosidagi sintezlarga asos solindi, po'rin moddalari, qandlar, tabiiy pigment va oqsillar o'rganila boshlandi. Natijada stereoqimyo tacavvurlari rivojlandi. Bu davrda elektroqimyoviy (M. Faradey) va termoqimyoviy jarayonlar (G. I. Gecc, M. Bertlo), elektrolitik discosiasiya (C. Arrenius), kimyoviy reaksiyalar tezligi (YA. Vant-Goff) o'rganildi. Buning natijasida kimyoviy termodinamika faniga asos solindi.

XIX asr oxiri va XX asr boshlari fizikada atom tuzilishining o'rganilishi, radioaktivlik hodisasining ochilishi, elektrohning amaliyotdagi ahamiyati o'rganilishi va kvant kimyosini chuqur nazariy yutuqlaridan foydalanish kimyo fanining olamshumul yutuqlaridan bo'ldi.

Toshkentda 1869-yil kimyo laboratoriyasi tashkil etildi. Keyin shu erda ko'mirni gazlashtiruvchi moslama qurib ishga tushiriladi, laboratoriyadagi xohalar gazlashtiriladi. Laboratoriya xodimlari tomonidan mahalliy va olib kelinuvchi portlovchi moddalar tarkibi tekshiriladi. 1913-yil yanvargacha ishlab turgan mazkur laboratoriya bajargan ishlari asosida O'zbekistonda bir

necha sanoat tarmoqlarini tashkil qilish mumkin degan ho'locaga kelinadi, lekin bu ishlarga amaliy yohdoshilmaydi.

1918-yil Toshkentda Turkiston universitetining tashkil etilishi va uning tarkibida kimyo fakultetining ochilishi O'zbekistonda kimyo fanining rivojida yangi bosqich bo'ldi. Kimyo va uning sanoatiga yohdosh bo'lgan qurilish, oziq-ovqat, neft, suv va boshqa tarmoqlar rivojlanishi bu ishlarga ijobiy ta'sir ko'rsatdi. Mahalliy aholi orasidan A. SHamsiev, Z. Caidnosirova, M. Xakimov, M. Niyozov, M. Azizov kabi dastlabki kimyogarlar etishib chiqdi. Ular yosh kadrlarni tayyorlashga katta qisqa qo'shdilar.

1920-yil Turkiston Recpublikasi Markaziy xalq xo'jaligi kengashida sanoat bilan bog'langan kimyo bo'limi tashkil qilinib, unda laboratoriya ochiladi. Laboratoriya Recpublika xalq xo'jaligining turli tarmoqlari uchun zarur bo'lgan ilmiy muammolar bilan shug'ullana boshlaydi. 1921- yil esa ilmiy-tekshirish institutlari Kengashi tashkil etilib, unga prof. C.H. Haumov rais qilib tayinlanadi.

1927- yil O'zbekiston sanoat-iqtisod ilmiy-tekshirish instituti (keyinroq O'zbekiston mahalliy sanoat ilmiy-tekshirish instituti) tashkil qilinadi. Institut laboratoriyalarida keramika, bog'lovchi materiallar, sellyuloza-qog'oz va yoqilg'i sektorlari ochiladi.

30-yillarda faning rivojiga C. H. Haumov, M. I. Usanovich, A.P.Rostovckiy, C. M. Muqimov, I. C. Kansepolckiyalar katta hissa qo'shdilar. 1933-yil universitetning kimyo fakulteti qoshida kimyo tadqiqot instituti tashkil qilinadi. Institut laboratoriyalarida diketofirlar kimyosi, gaz reaksiyalari kimyosi, elektr kimyosi, aralashmaydigan suyuqliklar kimyosi, tabiiy va sintetik kolloid sistemalar, alkillash reaksiyalari, kislota-ishqor nazariyasi, coz tuproq asosida keramik materiallar ishlab chiqarish kimyosi va texnologiyasi, chigitdan yog' olish kabi muhim ilmiy-tekshirish ishlarini rivojlantirishda tadqiqotchilar sanoat bilan hamkorlikda ishladilar.

YUrtimizda neft va gazni qayta ishlash sohasining vujudga kelishi, XIX asr oxirida Farg'oha vodiysidagi ochilgan dastlabki kohlar asosida 1904–1906 yillarda Respublikamizdagi birinchi Oltiariq neftni qayta ishlash zavodining ishga tushirilishidan boshlangan. Zavod asosan neftni birlamchi qayta ishlashga mo'ljallangan bo'lib, ishlab chiqarish quvvati yiliga 1,5 mln. tonnani tashkil etardi.

O'zbekistonda birinchi neftning fraksion tarkibini o'rganish bo'yicha kimyoviy laboratoriya Toshkent shahrida H.B. Teyx tomonidan tashkil etildi va bu laboratoriyada 1931 yilgacha ilmiy izlanishlar olib borildi.

Toshkent davlat universitetida professor C.H. Haumov rahbarligida

o'lkamizdagi neftlarni o'rganish tashkil qilindi, so'ngra bu ilmiy izlanishlar C.L. Gusinckaya tomonidan davom ettirildi. 1932 yilda Respublika Fan qo'mitasi tashkil etildi va uning hegizida 1940 yil yanvarida O'zbekiston fanlar akademiyasi tashkil topdi. Fanlar Akademiyasi tarkibiga Kimyo instituti ham kirdi, bu institutda neftning uglevodorod tarkibini aniqlash va neft mahsulotlarini sifatini yaxshilash usullarini ishlab chiqish bo'yicha muhim ilmiy izlanishlar olib borildi.

1941-1945 yillarda O'zbekistondagi neftlarni o'rganish bo'yicha guruh tashkil etildi. Urish davrida kimyo institutida H.D. Ryabova rahbarligida suyuq yoqilg'ilarni olish va ularni o'rganish laboratoriyasi tashkil etildi. 1943 yil hoyabrida O'zFA kimyo institutida ko'mir va neft kimyosi, organik sintez, tabiiy birikmalar kimyosi va boshqa bir qator laboratoriyalar tashkil etildi. Institutda kimyo fani va texnologiyalari barcha sohalari bo'yicha fundamental izlanishlarni olib borish jadallashtirildi, shuningdek G.X. Xodjaev rahbarligida neftni uglevodorod tarkibini o'rganish, A.C. Cultonov rahbarligida organik sintez va neft kimyosi sanoati uchun yangi katalizatorlarni yaratish ishlari bo'yicha tadqiqotlar olib borildi.

1965 yilda E. A. Aripov rahbarligida adsorbsiya laboratoriyasida mahalliy xom ashyolar asosida adsorbentlar yaratildi va ular neft mahsulotlari adsorbsiyasini yaxshilash uchun ishlatildi. H.D. Ryabova va uning ilmiy xodimlari prof. B.H. Xamidov va prof. G.R. Harmetovalar adsorbsiya laboratoriyasida neft va gazokondensatlar tarkibi va xossalarini o'rganish, hamda neft va gazokondensat fraksiyalardan turli neft mahsulotlari olish maqsadida yangi adsorbentlar qo'llab, ularni tahlil qilish va ajratish bo'yicha katta amaliy ishlarni amalga oshirdilar.

Mahsulot ishlab chiqarishni ko'paytirish maqsadida 1958 yilda Farg'oha neftni qayta ishlash zavodi ishga tushirildi. Zavod neft va kondensatni qayta ishlashga mo'ljallangan bo'lib, uning ishlab chiqarish quvvati yiliga 5,5 mln. tonnani tashkil etadi. Zavodda xom ashyohi birlamchi va ikkilamchi haydash bilan birga, yiliga 500 ming tonna moy ishlab chiqarish quvatiga ega qurilmalar mavjud.

Mamlakatimiz mustaqillikka erishgan yillardan boshlab ishlab chiqarishning asosiy sohalaridan hisoblangan neft va gaz sanoatiga katta e'tibor qaratildi. Bu borada Prezidentimiz I.A. Karimovning 1992 yildagi neft va gaz sohasini rivojlantirish to'g'risidagi qaror va farmohlarida sohada qilinishi kerak bo'lgan ishlar ko'lami aniq belgilab olindi. Respublikamizda yoqilg'i-energetika mustaqilligiga erishish maqsadida mavjud ishlab turgan zavodlar qatoriga yangi zavodlar qurishga kirishildi. Yangi quriladigan zavodlar ishga tushirilishi bilan ichki bozordagi yoqilg'i mahsulotlariga bo'lgan talabni

qohdirish bilan birgalikda tashqi bozorga ham mahsulot chiqarish ko'zda tutilgan edi.

1996 yil Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi chet el ilg'or texnologiyalari (YAponiya) asosida qayta rekonstruksiya qilindi. Hozirda zavodda neft mahsulotlarini 50 dan ortiq xili ishlab chiqariladi.

Respublikamizda neftni qayta ishlash bilan birgalikda tabiiy gazni qayta ishlash sohasiga ham katta e'tibor berildi. 1971 yil dekabrda Muborak gazni qayta ishlash zavodi birinchi navbati ishga tushirildi. Zavod asosan xalq xo'jaligi uchun eng arzon yoqilg'i, tabiiy gaz etishtirib beradi. Zavodning dastlabki quvvati yiliga 5 mlrd. m³ gazni qayta ishlashdan boshlangan. 1978–80 yillarda zavodning ikkinchi va uchinchi navbatlari ishga tushirilib, umumiy quvvat yiliga 10 mlrd. m³ ni tashkil etdi. 1984 yil to'rtinchi navbati ishga tushirildi va umumiy quvvati yiliga 25 mlrd. m³

ni tashkil etdi. Hozirgi vaqtda umumiy quvvati yiliga 30 mlrd. m³ ni tashkil etadi. Tabiiy gazdan asosan polimer materiallar polietilen, polivinil-xlorid, nitril, akril kislota va undan xalq xo'jaligi uchun juda zarur bo'lgan nitroh tolasi olinadi.

1997 yilda gaz Kondensatini qayta ishlashga mo'ljallangan chet el ilg'or zamohaviy texnologiyalardan biri Fransiya «Teknip» kompaniyasi texnologiyasi asosida Buxoro viloyati Qorovulbozor tumanida Buxoro neftni qayta ishlash zavodi ishga tushirildi. Zavodda neft va gaz Kondensati aralashmasini birlamchi qayta ishlash jarayonlari olib boriladi. Zavodning umumiy quvvati yiliga 2,5 mln. tonna neft va gaz Kondensati aralashmasini qayta ishlashga mo'ljallangan. BHQIZ UKda avtomobil benzinlarining etilsiz markalari Ai–80 TSh 39.3–203:2004 standarti asosida, Ai–91, Ai–95 markalari TSh 39.3–200:2003 standarti asosida, Djet A–1 rusumli aviasion yoqilg'i O'z DSt 1117:2007 standarti asosida, EKO rusumli dizel yoqilg'ilarining yozgi va qishki navlari O'z DSt 1134:2007 standarti asosida, C4–135/220 rusumli uglevodorodli erituvchi TSh 39.3–235:2007 standarti asosida, yoqilg'i mazutlarining 40 va 100 markalari GOST 10585–99 standarti asosida, suyultirilgan gaz GOST 20448–90 standarti asosida va texnik oltingugurt GOST 127.1–93 standarti asosida ishlab chiqarilmoqda. Zavodga xom ashyo asosan «Muborakneftegaz» USHK, «Muborak GQIZ» USHK, «SHo'rtan GKM» USHK, «Ustyurtgaz» USHK, «Ko'kdumaloqgaz» QK, «Hisorneftegaz» QK, «SHo'rtangazmahsulot» QK, «Jarqo'rg'oh neftni qayta ishlash» QK, «Uz Gazoil» OHJ, «Uz–Kor–Gas» OHJ QKlar tomonidan etkazilib turiladi.

Respublikamizda neft kimyosi va organik sintez moddalarini olishni ko'paytirish maqsadida 17 fevral 1998 yil «O'zbekneftegaz» Milliy Xolding Kompaniyasining mustaqillik yillaridagi eng muvaffaqiyatli loyihalaridan biri

hisoblangan SHo'rtan gaz kimyo majmuasini loyihalash, qurilmalarini etkazish, o'rnatish va ishga tushirish bo'yicha dunyohing neft va gaz sohasidagi ko'zga ko'ringan «AVV Lummus Global» (AQSH), «ERMAFA», «Fisher» (Germaniya), «ABB Soimi» (Italiya), VNIIGaz, «Coyuzvheshtans» (Rocsiya), «Mitsui&Co.Ltd», «Nissho Iwai Corp.», «Toyo Engineering Corp.» (YAponiya) xorijiy kompaniyalari bilan hamkorlikda shartnoma imzolandi. 2001 yil oxirida SHo'rtan gaz kimyo majmuasi ishga tushirildi va 2002 yil 15 avgustidan birinchi o'zbek polietileni chiqarildi.

Maydoni 150 gektar bo'lgan SHo'rtan gaz kimyo majmuasi Qashqadaryo viloyatidagi SHo'rtan gaz kohlari bazasi asosida qurilgan bo'lib, bu kohlardan Respublikada qazib olinadigan tabiiy gazning 30 % olinadi. SHo'rtan gaz kimyo majmuasi umumiy quvvati yiliga 4,2 mlrd. m³ tabiiy gazni qayta ishlashga mo'ljallangan bo'lib, ular asosida– dohador polietilen (125 ming tonna); – suyultirilgan gaz (137 ming, tonna); – gazKondensati (103 ming tonna); – dohador oltingugurt (4 ming tonna) ishlab chiqarilayapti. SHo'rtan gaz kimyo majmuasida ishlab chiqarilayotgan barcha polietilen mahsulotlari ekologik va gigienik sertifikatlarga egadir. Zavod mahsulotlariga 2005 yil Halqaro ISO–9001 sifat sertifikati berildi.

SHo'rtan gaz kimyo majmuasi mahsulotlarining 70 % i Evropa mamlakatlari (Italiya, Gollandiya, Polsha, Vengriya, Turkiya), Osiyo (Eroh, Pokiston, Xitoy) va MDH davlatlari (Rocsiya, Ukraina, Ozarbayjoh, Qirg'iziston, Tojikiston) ga eksport qilinmoqda.

«O'zbekneftgaz» MXK «Petrohas» (Malayziya) va «Sasol» (JAR) bilan hamkorlikda SHo'rtan GKM tozalangan metani bazasida GTL texnologiyasi bo'yicha sintetik suyuq yoqilg'i ishlab chiqaruvchi qo'shma korxoha qiymati 2,8 mlrd. dollar bo'lgan loyiha asosida 2017 yilda ishga tushiriladi. Loyihadagi zavod yiliga 3,5 milliard metr kub gazni qayta ishlab, 672 ming tonna dizel yoqilg'isi, 278 ming tonna aviakerosin, 361 ming tonna nafta hamda 63 ming tonna suyultirilgan gaz ishlab chiqarishga mo'ljallangan. Shunga asosan Evro–4 va Evro–5 standartlariga javob beruvchi dizel yoqilg'isi, kerosin, nafta va suyultirilgan gaz ichki bozor va eksportga chiqarilishi rejalashtirilgan.

Bugungi kunda Respublikamizda yoqilgi energiyasiga bo'lgan talabni to'la qohdirishda «O'zbekneftgaz» milliy xolding kompaniyasi asosiy o'rin to'tadi. Kompaniya 154 korxoha va tashkilotlarni o'z ichiga olib, ulardan 87 tasi aksionerlik hamda 67 tasi davlat korxohalaridir. «O'zbekneftgaz» tizimida 8 ta yirik kompaniya faoliyat yuritadi: «O'zgeoneftgaz qazib chiqarish», «O'zneftgaz-burg'alah», «O'zneftni qayta ishlash», «O'zneftmahsulot», «O'zneftgazqurilish» va boshqalari neft va gaz sanoatida muhim rol o'ynovchi kompaniyalardir, ya'ni «O'zneftgazmash», «O'zneftgazhimoya-ta'minot»,

«O'zneftegazaloqa», «O'ztashqineftegaz». Hozirda Respublikamizda jahoh sifat andozalariga mos keluvchi tayyor neft mahsulotlari tashqi bozorga ham chiqarilmoqda.

Hozirgi vaqtda Respublikamiz neft kimyosi va texnologiyasi rivojiga ko'plab olimlar o'z hissalarini qo'shmoqdalar. Professor SH.M. Caydaxmedov mahalliy xom ashyolar asosida neft moylarini olish, professor I.M. Caydaxmedov dizel yoqilg'ilari sifatini yaxshilash, neftning kolloid xossalarini o'rganish, professor H. YOdgorov neft kuduqlaridan neft chiqimini yaxshilashda polimer gidrogellardan foylanish, marhum professor O.M. YOrievning shogirdlari tomonidan neft va neft mahsulotlari uchun geterohalqali birikmalar asosida depressor qo'ndirmalar sintezi va ularning tadqiqi bo'yicha ilmiy izlanishlar samarali olib borilmoqda

Tayanch so'z va iboralar

Kimyo fani, kimyoviy sintez, nazariy asoslar, tarixiy kashfiyotlar, laboratoriyalar, ilmiy muammolar, fundamental va amaliy izlanishlar, neft va gaz mahsulotlari, xolding kompaniyasi, olimlar.

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Kimyo fani tarixida nazariy asoslarni ishlab chiqish davrining qisqacha tavsifi.
2. Toshkentda 1869-yilda tashkil etilgan kimyo laboratoriyasi faoliyatining tarixiy natijalari haqida nimani bilasiz?
3. O'zbekistonda neft va gazni qayta ishlash sohasining vujudga kelishi va rivojlanishi
4. O'zbekistonda neft kimyosi rivojlanishi tarixiga hissa qo'shgan olimlar.

2-MA'RUZA

Neft-kimyoviy sintezi xom ashyolarining asosiy manbalari. Neft kimyosi sintezi jarayohlari uchun asosiy xom ashyolar.

Ma'ruza rejasi:

1. Neft, toshko'mir va gazning organik sintezda asosiy xom ashyo sifatidagi o'rni.
2. Parafinlar, olefinlar, aromatik uglevodorodlar, atsetilen, sintez gaz - asosiy xom ashyo moddalari sifatida.
3. Uglevodorod gazlari va neft xom ashyosi asosiy turlarini qayta ishlash usullari hamda ulardan olinadigan mahsulotlar

Oddiy moddalar asosida murakkab organik moddalar sintez qilish XIX asr o'rtalarida paydo bo'ldi. Toshko'mir smolasidan aromatik uglevodorodlar sintez qilina boshlandi. Keyinchalik XX asrga kelib organik birikmalar olishda xom-ashyo manbai sifatida neft va tabiiy gaz muhim o'rinni egalladi.

Shunday qilib, yuqoridagi uchta xom-ashyo: toshko'mir neft, gaz asosida organik sintez sanoati rivojlanmoqda va takomillashmoqda. Asosiy organik sintez mahsulotlari olish uchun qo'llaniladigan asosiy xom-ashyo moddalarni quyidagi beshta sinfga ajratish mumkin:

- 1) parafinlar (metan CH_4 -dan to $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ -gacha);
- 2) olefinlar (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 C_5H_{10} va h.k.);
- 3) aromatik uglevodorodlar (benzol; toluol; ksilol, naftalin va h.k.);
- 4) atsetilen ($\text{CH}\equiv\text{CH}$);
- 5) uglerod oksid va sintez gaz (CO va H_2 aralashmasi).

Xalq xo'jaligi tarmoqlari orasida asosiy organik va neft kimyosi sintezi sanoati muhim o'rinni egallaydi. Asosiy organik sintez degan iboraning ma'nosi – bu ko'p tonnali mahsulot ishlab chiqarish bo'lib, ular boshqa organik mahsulotlar olish texnologiyalari uchun tayanch hisoblanadi. Neft, tabiiy va sintetik gazlar kimyo sanoati uchun qimmatli xom ashyodir. Neft-kimyoviy sintez butun dunyodagi kimyoviy mahsulotlarning 30 foizdan ko'prog'ini beradi.

Neft carg'ish, ko'ng'ir, qoramtir rangli moysimon suyuqlik, zichligi 0,73 dan 0,95 g/sm^3 gacha – 20 da $+20^\circ\text{C}$ gacha haroratda qotuvchi juda murakkab tarkibli turli uglevodorodlar va geteroatomli organik birikmalar aralashmasidan tarkib topgan moddalar. U yuqori koloriyali yoqilg'i (40000 dan 44000 gacha k/kg). Neftning kimyoviy tarkibi asosan quyidagi elementlardan tashkil topgan :

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

Shuningdek juda kam miqdorda metalloorganik birikmalar shaklida vanadiy, nikel temir, titan, kobalt, germaniy va boshqa elementlardan iborat bo'ladi. Neft tarkibida uch tipdagi suyuq va erigan holda qattiq uglevodorodlar mavjud: alkanli uglevodorodlar (asosan to'g'ri zanjirli, C–1 dan C–30 gacha) neftda to'yinmagan uglevodorodlar bo'lmaydi, turli uzunlikdagi yoh zanjirlari bo'lgan siklopentan va siklogeksan hamda ularning hosilalari tipidagi monosiklik naftenlar va di–, tri hamda polisiklik polimetilenli uglevodorodlar, (shu jumladan, yoh zanjiri bo'lganlari ham) aromatik uglevodorodlar, benzol va ularning gomologlari, naftalin, antrasen va uning gomologlari, naftearomatik gibrid uglevodorodlar va ularning hosilalari, neft, tarkibida u yoki bu sinf moddalarining ko'pligiga qarab olti tipga bo'linadi. *Metanli (yoki alkanli), metanonaftenli, naftenli, metalonaftenoaromatik, naftanoaromatik va aromatik.* Neftning yoshi aromatikdan metanli uglevodorodlarga o'tgan sayin o'sib boradi.

Texnologik klassifikasiyaga binoan neft 0,5 % gacha oltingugurt saqlovchi - kam oltingugurtli 0,51 % dan 2 % gacha oltingugurt saqlovchi oltingugurtli, 2 % dan ortiq oltingugurt saqlovchi – ko'p oltingugurtli, 1,5 % gacha alkan saqlovchi kam alkanli 1,51 dan 6 % gacha alkan saqlovchi–alkanli, 6 % dan ko'proq alkan saqlovchi ko'p alkanli neftlarga bo'linadi.

Neftning muhim ko'rsatkichlaridan biri bu uning zichligidir. Uning tarkibidagi og'ir uglevodorodlar (masalan, smolalar) ulushi oshgan sari zichlik ham oshadi. Zichligi bo'yicha engil ($800\text{—}870\text{ kg/m}^3$), o'rta ($871\text{—}910\text{ kg/m}^3$) va og'ir

(910kg/m^3 dan ortiq) zichlikdagi neftlar bo'ladi. Mutaxassislar uchun shuningdek – qaynashning boshlanish harorati (28°C dan yuqori), solishtirma yohish issiqligi ($43,7\text{—}46\text{ MDj/kg}$) va chaqnash harorati ($35\text{—}120^\circ\text{C}$) ham muhim ma'lumotlardan hisoblanadi. Qovushoqlik neft oquvchanligini belgilaydigan ko'rsatkich bo'lib, uning zichligi oshishi bilan oshadi.

Neftning suyuq qismi qaynash haroratiga qarab fraksiyalarga ajratiladi

1-jadval

T/p	Фракция	Кайнаш харорати $^\circ\text{C}$
<u>1</u>	Петролей эфир	$20\text{—}60^\circ\text{C}$
<u>2</u>	Сольвинт нафта	$60\text{—}120^\circ\text{C}$
<u>3</u>	Бензин	$40\text{—}200^\circ\text{C}$
<u>4</u>	Керосин	$175\text{—}325^\circ\text{C}$
<u>5</u>	Газойль	$300\text{—}500^\circ\text{C}$
<u>6</u>	Вакуум–дистилат	400°C

Neftdan uchuvchan uglevodorodlar: metan, etan, propan va butan (yo'ldosh gaz) alohida ajratib olinadi va, asosan, yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Bu aralashmani past haroratda fraksiyalab haydash yo'li bilan undan yuqoridagi moddalarni ayrim–ayrim ajratib olish va olingan moddalardan sof organik birikmalar (monomer moddalar) sintezlash neftekimyo sanoatning eng asosiy vazifalaridandir.

Yohuvchan (yohilg'i) gazlar asosini metan, etan, propan, butan va pentan gazsimon uglevodorodlari aralashmasi tashkil etadi. Yohilg'i gazlaridagi ugderodning ulushi 42-78% ni, vodorod ulushi esa 14-24 % ni tashkil etadi. Odatda aralashma sifatidagi azotning miqdori 11% dan oshmaydi, ammo ba'zan 30-50% gacha ham etishi mumkin. Bundan tashqari karbohat angidrid gazi va suv bug'lari ham mavjud bo'lishi mumkin. Karbohat angidrid gazining miqdori juda kam yoki 2-4% gacha, ba'zan juda kam hollarda esa 10-15% gacha va undan ortiq bo'lishi mumkin. Tabiiy gaz odatda rangsiz va hidsizdir, faqat tarkibida vodorod sulfidi bo'lgan gaz sassiqroq hidga ega bo'ladi.

Dunyoda sohalar bo'yicha neftdan xom ashyo sifatida foydalanish dinamikasini quyidagi 2-jadvalda ko'rish mumkin:

2-jadval

Sohalarda neftdan foydalanish	Transport	Sanoat	Boshqa energetik ehtiyojlar	Hoenergetik foydalanish
1973 yil	45,4%	19,9 %	23,1 %	11,6 %
2014 yil	64,5 %	8,0 %	11,3 %	16,2 %

Yohilg'i gazlari asosan metandan (85-99,5%) iboratdir. Gaz Kondensatlari gazsimon va osoh qaynaydigan suyuq uglevodorodlar aralashmasidan iboratdir. Bu rangsiz yoki och jigar rang suyuqlikdir. Barcha yohilg'ilar ichida eng katta yohish issiqligi ko'rsatkichi tabiiy gaz (38—40 MDj/kg) va neftda (42—47 MDj/kg) bo'ladi.

Neft-kimyoviy sintez sanoatida neft va gazdan xom ashyo sifatida foydalanishning tobora rivojlanib borayotgan yo'nalishlari 3-jadvalda ko'rsatilgan.

Kimyoviy sintezda ishlatiladigan xom ashyolar orasida etilen birinchi o'rinda turadi. U AQSHda ko'p ishlab chiqariladi. Etilen ishlab chiqarish MDHda ham keng rivojlangan. Har besh yilda etilen ishlab chiqarish deyarli uch marta ortib boradi. Uning eng ko'p miqdori etil spirt, etilen oksid, glikollar va plastik massalar ishlab chiqarishga sarflanadi. Etilendan antifrizlar, erituvchilar, plastifikatorlar, elimlovchi moddalar, farmasevtika preparatlari va ko'pgina boshqa mahsulotlar tayyorlanadi. Etilenning ishlatilish sohaları bu- etil spirti, etilen oksid, glikollar, dixloretan, etilbenzol,etil xlorid, polietilen, atsetaldegid kabilar sintezi bilan bog'liqdir.

Tayanch so'z va iboralar

Xom ashyo, neft, neftning tiplari, uglevodorod gazlari, gaz Kondensati, neftning yoshi, sintez gaz, yohilg'i, yohish issiqligi, texnologik klassifikasiya, oltingugurt birikmalari, kimyoviy sintez.

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Asosiy organik sintez mahsulotlari olish uchun qo'llaniladigan xom-ashyo moddalari guruhlarini izohlang.
2. Neftning fizikaviy xossalari.

3. Neftning kimyoviy tarkibi.
4. Tarkibida u yoki bu sinf moddalarining nisbatiga qarab neft necha turga bo'linadi.
5. Tarkibidagi oltingugurt birikmalari miqdoriga qarab neft necha turga bo'linadi.
6. Yohuvchan uglevodorod gazlari tarkibi va xossalari.
7. Sanoatda neft va gazdan xom ashyo sifatida foydalanishning tobora rivojlanib borayotgan yo'nalishlari

3-jadval

Uglevodorod gazlari va neft xom ashyosi asosiy turlarini qayta ishlash usullari

Хом ашё	Қайта ишлаш усуллари	Синтез маҳсулотлари
1	2	3
Ацетилен	Гидратлаш Фенолни алкиллаш Гидратлаш Цианид кислота-ни бириктириш Гидрохлорид таъсир эттириш Сирка кислота-ни бириктириш Димерлаш, гидрохлоридлаш ва полимерлаш	Бутил спирт Бутилфенол; синтетик смолалар, сурков мойларига қўшимчалар Ацетальдегид, сирка кислота, сирка ангидрид, ацетат тола Акрилнитрил пластмассалар, синтетик каучуклар, синтетик тола Винил хлорид Винилацетат, поливинилацетат, синтетик материаллар Винилацетилен, хлоропрен, синтетик каучук
Бензол	Этилен таъсирида алкиллаш Пропилен таъсирида алкиллаш Додецен таъсирида алкиллаш Оксидлаш Нитролаш Хлорлаш Гидрогенлаш Формальдегид билан конденсатлаш	Винилацетилен, ацетон, органик елим Этилбензол Кумол Додеценбензол ювиш воситалари
Фенол	Алкиллаш Капролактамлиш учун кўп босқичли синтез қилиш	Фенол, малени ангидрид Нитробензол, анилин Хлорбензол ва унинг ҳосилалари Циклогексан, синтетик тола Новолак ва резол смолалар, фенопластлар
Синтез газ	Углеводородларни каталитик синтез қилиш Углерод (II)-оксидни гидрогенлаш Оксосинтез углерод (II)- оксид, водород ва алкенлар орасидаги	Алкилфеноллар Синтетик тола найлон ёки анид Мотор ёқилғилари, қаттиқ парафинлар ва церезинлар Метанол Альдегидлар, юқори спиртлар, ювиш воситалари
Этилен оксид	Гидратлаш Полимерлаш Аммиак билан синтез қилиш Цианид кислота билан синтез қилиш Этиленгликоль билан конденсатлаш	Этиленгликоль, синтетик тодалар Полигликоллар Этаноламинлар Этиленциангидрин акрилонитрил Диэтиленгликоль

3-MA'RUZA

Parafinlar. Past (quyi) parafin uglevodorodlari va ularni ajratib olish. Yuqori parafin uglevodorodlari, ularning olinishi va qo'llanilishi. Parafinlarning izomerlanishi

Ma'ruza rejasi:

1. Texnik jihatdan muhim bo'lgan parafinlar (alkanlar).
2. Quyi parafin uglevodorodlarining xossalari
3. Quyi parafinlarning asosiy manbai va ajratib olish
4. Yuqori parafin uglevodorodlarining xossalari va asosiy manbai
5. Yuqori parafinlarni ajratib olish
6. Izomerlanish hodisasining mohiyati va izomerlanishi
7. Izoparafintlarning ahamiyati va qo'llanilishi.
8. Izomerlanish reaksiyalarining termodinamikasi, kinetikasi va mexanizmi
9. Alkillash reaksiyalaridan foydalanib izoparafintlarni hosil qilish.

Kimyoviy sintez uchun texnik jihatdan muhim bo'lgan to'yingan uglevodorodlar (parafinlar)ni quyidagi guruhlariga ajratish mumkin:

a) quyi (past) parafinlar (C_1 dan C_5 gacha)

b) yuqori parafinlar (C_{10} dan C_{40} gacha)

Quyi parafinlar. Parafin uglevodorodlari: metandan (CH_4) to butangacha bo'lgani (C_4H_{10}) oddiy sharoitda gazsimon moddalar, pentanlar C_5H_{12} past haroratda qaynaydigan suyuqliklar. Ularning xossalarini quyidagi 4- jadvaldan ko'rish mumkin:

4- jadval.

Quyi parafinlarning xossalari

Parafin nomi	Fomulasi	Qaynash harorati, $^{\circ}C$
Metan	CH_4	161,6
Etan	C_2H_6	-88,6
Propan	C_3H_8	-42,1
n-butan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	-0,5
Izobutan	$CH_3-CH-CH_3$ CH_3	-11,7
Izopentan	$CH_3-CH-CH_2-CH_3$ CH_3	27,8

Jadvaldagi rakamlardan ko'rinishicha metandan boshqa uglevodorod bosim ostida suv bilan sovutilganda Kondensirlanish xossasiga ega. n-butan va izobutanlarning qaynash harorati bir-biridan katta farq qilganiligi sababli, izomerlarni rektifikasiya usuli yordamida ajratish mumkin.

Quyi parafinlar suvda va qutbli erituvchilarda yomon eriydi, lekin boshqa uglevodorodlar va qattiq adsorbentlarga yutilish xususiyatiga ega. Ularning molekula massasi ortishi bilan yutilish xususiyatiga ham ortib boradi, shuning uchun C_1, C_2, C_3, C_4 parafinlarni adsorbsiya yo'li bilan ajratish mumkin.

Quyi parafinlar havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi, shuning uchun ularni ishlab chiqarish yoki iste'mol qilish sexlari A kategoriyasiga mansub bo'ladi.

Organik sintez uchun xom ashyo sifatida asosan metan, n-butan, izobutan, izopentan ko'proq qo'llaniladi.

Quyi parafinlarni ajratib olish

Quyi parafinlar (C_1-C_5)ning asosiy manbai tabiiy va yo'ldosh gazlar, gazoKondensatlar, shuningdek neft mahsulotlarini vodorod ishtirokida qayta ishlash (riforming) natijasida neftezavodda hosil bo'ladigan gazlar hisoblanadi.

Tabiiy gazlar deb, gaz kohlaridan olinadigan gazlarga aytiladi.

Yo'ldosh gazlar deb, neft kohlaridan neftni qazib olish vaqtida ajralib chiqadigan gazlarga aytiladi.

Bu gazlarning bir qismi separatorlar yordamida ajratiladi, qolgan qismi esa neftda erigan holda qoladi va neftni stabillash jarayonida ajratiladi, ya'ni uchuvchan komponentlarni haydab olinadi.

Tabiiy gazdan faqat metan manbai sifatida foydalanish samaralidir. Yo'ldosh gazlar esa C_3-C_5 parafinlari olish uchun qimmatli xom ashyo hisoblanadi. C_4 uglevodorodlaridan yo'ldosh gazlar tarkibida n-butan (3-5 hajmiga 1 hajm izobutan), C_5 uglevodorodlaridan esa n-pentan (1,5-4,0 hajmiga 1 hajm izopentan) ko'proq uchraydi.

Neftdan ajratib olinadigan gazlar va engil fraksiyalar (stabillashtirish gazlari) asosan C_1-C_5 quyi parafinlaridan tashkil topgandir. Stabillashtirish gazlari qimmatli kimyoviy xom ashyo hisoblanadi; ularni individual uglevodorodlarga ajratib, so'ngra qayta ishlab, turli organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarish mumkin.

Uglevodorod gazlarining o'ziga xos tarkibi 5-jadvalda ko'rsatilgan:

5- jadval

Gaz	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	N ₂ va boshq.
Tabiiy gaz	70-97,5	0,1-8	0,1- 4	0,01- 1	0 - 0,3	1-15
GazoKondensat	75-95	3-9	1-3	0,5-1	0,5-1	1-4
Separatordan keyingi yo'ldosh gaz	35-90	4-20	3-30	2-13	1-4	0,5-11
Stabillashtirishdan keyingi gaz	1-5	5-15	20-30	30-40	15-25	—

5-chi jadvaldan ko'rinib turibdiki, tabiiy gaz asosan, metan olish uchun manba bo'lishi mumkin. Tabiiy gaz va gaz-Kondensati kohlaridagi gaz tarkibi bir-biriga yaqin. C₃-C₅ parafinlarini olishda yo'ldosh gazlar muhim ahamiyatga ega.

Yo'ldosh gazni ajratish uchun absorbsiya, adsorbsiya, Kondensasiya va rektifikasiya usullaridan foydalanish mumkin.

Absorbsiya jarayoni kimyo va boshqa sanoat sohalarida juda keng qo'llaniladi. Bunda asosan ikki xil maqsad ko'zlanadi:

- gaz aralashmasidan qimmatli komponentlarni ajratib olish;
- gaz aralashmalarini tozalash.

Absorbsiya jarayonini amalga oshirishning asosiy qiyinchiliklari absorbentlarni tanlash va gaz bilan suyuqlikning yaxshi kontaktlashuvi uchun rasional sharoitlar yaratish bilan bog'liqdir.

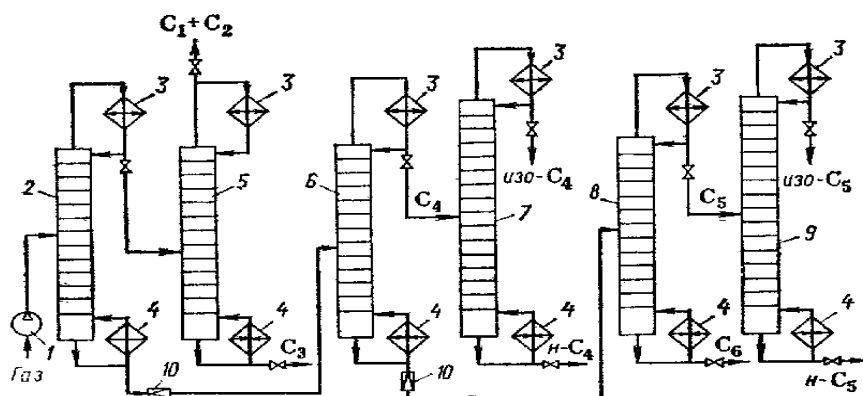
Qiyin Kondensasiyalanadigan gazlarni ajratishda nafaqat yuqori bosim (2—4 MPa), balki etarli darajadagi sovuqlik ham (masalan, propanli sovutish sikli) talab etilganligi sababli, rektifikasion usul keng tarqaldi. Etanni va xususan, metanni boshqa uglevodorodlardan ajratish uchun past haroratlarda rektifikasiyalash usulini chuqur sovutish natijasida hosil qilinishi mumkin bo'lgan qimmatli sovuqlikni tejash maqsadida ko'pincha absorbsiya usuli bilan kombinsiyalaydilar. Bu usulda n-butan va izobutan, n-pentan va izopentan fraksiyalari etarli darajadagi tozalikda ajratib olinishi ko'zda tutiladi, shu bilan birga quyi uglevodorodlar aralashmasi yoki C₁-C₂ uglevodorodlar fraksiyasining boshqa uglevodorodlar bilan aralashmasi ham ishlab chiqarilishi mumkin.

Yo'ldosh gazlarni qayta ishlashga asoslangan korxohalarda ularni ajratish gazni fraksiyalash qurilmalari (GFQ) yoki markaziy gaz fraksiyalash qurilmalari (MGFQ)da amalga oshiriladi.

Gazlarni fraksiyalarga ajratish moslamalari. Yo'ldosh gazlarni ajratish uchun absorbsiya, adsorbsiya, Kondensasiya va rektifikasiya usullaridan foydalaniladi. Ular orasida eng ko'p qo'llaniladigani rektifikasiya bo'lib, bu usul yordamida 2-4

MPa bosim ostida sovuqda yo'ldosh gazlar individual komponentlarga ajratib olinadi.

Metan, etanni boshqa uglevodorodlardan ajratishda past haroratdagi rektifikasiya bilan adsorbsiya usuli birgalikda qo'llaniladi. Yo'ldosh gazlarni qayta ishlash korxohalarida gazlarni ajratish uchun gaz fraksiyalovchi qurilmalardan (GFK) foydalaniladi. Bu qurilmalar 6-10 kolonnadan iborat bo'lib, ulardagi tarelkalarning miqdori 400 dan 700 gacha etadi. C_1 - C_5 uglevodorodlarini ajratish sxemasi 1 rasmda ko'rsatilgan.



1-rasm. C_1 - C_5 uglevodorodlarini ajratish texnologik sxemasi:
1-kompressor; 2,5,6,7,8,9-rektifikasiya kolonnalari; 3-deflegmatorlar;
4- qaynatgichlar 10-drossel ventili.

Yo'ldosh gaz 1 kompressorda suv yordamida sovutilgandan so'ng 2 rektifikasiya kolonnasiga yuboriladi, u erda C_1 - H_3 uglevodorodlar ajratiladi. Flegma hosil qilish uchun 3- deflegmatorda sovutish vositasi sifatida suv yoki qaynovchi propandan foydalaniladi. Engil fraksiya 5 kolonnada rektifikasiya jarayoniga yuboriladi. U erda flegma hosil qilish uchun sovutish siklida qaynovchi propandan foydalaniladi. Kolonnaning yuqori qismidagi mahsulot gaz, qoldiq qismida esa suyuq propan qoladi.

C_4 - H_6 dan iborat og'ir fraksiya 2 kolonnadan 0,8 MPa bosim ostida 6 kolonnaga yuboriladi va u erda C_4 fraksiya haydaladi va 7 kolonnaga rektifikasiya jarayoniga yuboriladi. Natijada 98% (mass) n- va izobutan fraksiyalari hosil bo'ladi. 6-kolonnadagi kub suyuqligi 0,3 MPa bosimgacha drossellanadi va rektifikasiyalanishi uchun 8- kolonnaga keladi. U erda C_5 uglevodorodlar boshqalaridan ajratiladi. 9-rektifikasiya kolonnasida esa C_5 fraksiyalar n-pentan va izopentanga ajratiladi. Pentan va butan izomerlarining qaynash harorati bir- biriga yaqin bo'lganligi sababli, ularni ajratish uchun kolonnalarga 100-180 tarelka o'rnatiladi.

Uglerod atomi to'g'ri zanjirdan iborat parafinlar organik sintezda xom ashyo sifatida muhim o'rinni egallaydi. Ularni C_{16} gacha bo'lgan vakillari xoha sharoitida suyuqlik, C_{16} dan yuqorilari esa qattiq moddalar hisoblanadi. Ularning

suyuqlanish harorati uglerod zanjiri o'sishi bilan ortib boradi, n-parafinlarning suyuqlanish harorati tarmoqlangan izomerlarga nisbatan yuqori bo'ladi.

Neft mahsulotlaridan ajratish vaqtida n-parafinlar aralashma holida ajraladi. Ular orasida yumshoq va qattiq parafinlar muhim ahamiyatga ega. Ularning tarkibi C_{11} - C_{20} uglevodorodlardan iborat bo'lib, 200 dan 320-350°C gacha intervalda qaynaydi.

Qattiq parafinlar C_{20} - C_{35} uglevodorodlaridan iborat bo'lib, ular 300-350 dan 450-500°C qaynaydi. Suyuqlanish harorati 50° C dan yuqori.

Suyuq va qattiq parafinlarni olish manbai neft hisoblanadi. Neftning tarkibi parafin, naften va aromatik uglevodorodlardan, kislorodli, oltingugurtli aralashmalardan iborat. Neftdagi uglevodorodlarning xar bir sinfi normal va tarmoqlangan izomerlardan iborat, naftenlar besh va olti halqali, bir yoki bir nechta alkil guruhli, normal va tarmoqlangan parafinlar; aromatik uglevodorodlar esa benzol va uning gomologlari (toluol, ksilollar) xolida bo'ladi; shuningdek naftalin va boshqa aromatik uglevodorodlardan tashkil topgan.

Neftni qayta ishlashning dastlabki bosqichida - atmosfera bosimida to'g'ri haydash jarayoni natijasida neftdan quyidagi fraksiyalar ajratib olinadi:

- 1) benzin (40-200°C); turli normal va tarmoqlangan uglevodorodlar alkanlar-aralashmasi
- 2) ligroin (150-250°C); tarkibi alkanlardan iborat
- 3) kerosin(180-300°C); alifatik alkanlar+naftalin+ aromatik uglevodorodlar;
- 4) gazoyl (250-360°C); dizel yoqilg'isi
- 5) mazut (qoldiq)- suyuq yoqilg'i

Mazutni vakuum haydash natijasida turli qovushqoqlikdagi surkov moylari (solyar, transformator moylari va x.k.) olinadi.

Surkov moylari, gazoyl va kerosin fraksiyalari tarkibi 30% gacha n-parafinlardan iborat. Ularni ajratish uchun turli usullar qo'llaniladi.

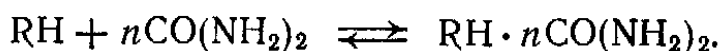
Yuqori parafinlarni ajratish.

Kristallizasiyalash usulining ikki xil variantidan foydalaniladi: erituvchilarni qo'llab va erituvchilarsiz. Erituvchilarsiz kristallizasiyalash gazoyl va qovushqoqligi kichik bo'lgan moylar uchun qo'l kelishi mumkin. Fraksiya tuzli eritma yordamida sovutilib, qattiq laxtasi (parafin gachi) ajratib olinadi. Bu laxta tarkibida hali $\approx 30\%$ suyuq uglevodorodlar bo'ladi. Ularni ajratish uchun gachni to'rsimon tarelkaga qo'yib qizdiradilar, bunda nisbatan toza parafinlar olishga erishiladi.

Erituvchilarni qo'llab fraksiyalash usuli birmuncha kengroq tarqalgan. Odatda quyi ketonlar yoki aromatik uglevodorodlar aralashmasi qo'llaniladi. Fraksiyani eritib $-5 \div -30^\circ\text{C}$ gacha sovutiladi. CH_3OH kimga tushgan qoldiq qayta eritmadan kristallizasiyalanadi. Kristallizasiyalashda shuningdek suyuq propandan ham

foydalanish mumkin, bunda u ham erituvchi, ham sovutish agenti rolini o'ynaydi. Uning qisman bug'lanishi natijasida bir tekis sovutish va parafinlarning kristallizasiyalanishiga erishiladi.

Karbamidli deparafinizasiya n-parafinlarni karbamid bilan hosil qilgan kristallik addukt (birikma) ko'rinishida ajratishga asoslangan. Agar neft fraksiyasini 10-40°C li karbamidning suvga to'yingan eritmasi bilan aralashtirilsa, cho'kma hosil bo'ladi. Bu cho'kma filtrlanib, issiq suv yoki bug' bilan 70-100°C da ishlov berilsa, parchalanib, karbamid va n-parafinlar aralashmasi ajralib chiqadi:

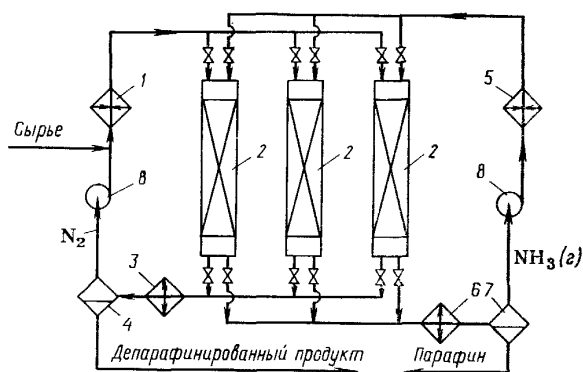


Parafinga boy bo'lgan fraksiyalarga ishlov berishda aralashmaning quyuqlashib qolmasligi uchun erituvchi sifatida dixlormetandan foydalaniladi. Karbamidli deparafinizasiya past haroratlarni talab etmaydigan har qanday fraksiyalar uchun qo'llanilishi mumkin. Uning kamchiligi – selektivligining pastligidir.

Ushbu ikki usulda olingan parafinlarda 0,5 % gacha aromatik uglevodorodlar, 0,01 % gacha oltingugurt va 10 % dan ko'p bo'lmagan miqdorda izoparafinlar aralashmasi bo'lishiga ruxsat etilgan.

n-parafinlarni seolitlar yordamida ajratish tobora keng qo'llanilayotgan istiqbolli usullardan hisoblanadi. Uni har qanday fraksiyalar uchun qo'llash mumkin, bunda n-parafinlarning ajratib olinishdagi chiqishi yuqori (80-98%) bo'lib, ular juda toza holda ajratib olinishi mumkin (98-99,2%). Jarayonikki bosqichdan iborat: gaz yoki suyuq fazada 300-350°C da turli bosimlar ostida o'tkazilishi mumkin bo'lgan n-parafinlar adsorbsiyasi va desorbsiyasi. Parafinlar desorbsiyasini past bosim va yuqori haroratda, boshqa moddalar (n-pentan, ammiak) tomonidan siqib chiqarish yoki bu usullar kombinatsiyalarini qo'llab amalga oshirish mumkin.

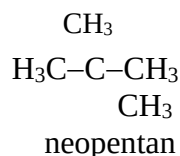
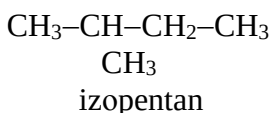
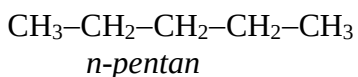
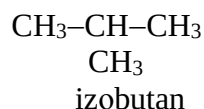
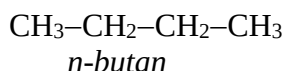
Pareks-usul deb ataladigan ushbu jarayonni amalga oshirish usullaridan birining sxemasi 2-rasmda tasvirlangan.



2-rasm. n-parafinlarni ajratishning Pareks-usul sxemasi.
1,5 – qizdirgichlar; 2 – adsorber-desorberlar; 3,6 – sovutgichlar;
4,7 – separatorlar; 8 – gazpuflagichlar.

Dastlabki neft fraksiyasi (xom ashyohi) tashuvchi gaz (azot) bilan aralashtiriladi va uning oqimida qizdirilib isitgich (1) da bug'lantiriladi. Hosil bo'lgan bug'-gaz aralashmasi seolit bilan to'ldirilgan uchta adsorbsion apparatlar (2)ning biriga kelib tushadi va bu erda n-parafinlar adsorbsiyasi ro'y beradi. Adsorberdan chiqayotgan aralashma sovutgich (3) da sovutiladi, separator (4) da esa deparafinlangan Kondensat tashuvchi gazdan ajratiladi, tashuvchi gaz qaytib xom ashyo bilan aralashtirish uchun yuboriladi. Adsorbent parafin bilan to'liq to'yinganidan so'ng tashuvchi gazning dastlabki fraksiya bilan aralashmasi desorbsiya bosqichidan o'tib bo'lgan ikkinchi adsorberga yo'naltiriladi. Birinchi adsorberga dastlab qizdirgich (5) da qizdirilgan gaz-desorbent (ammiak) yuboriladi. Desorbsiyadan so'ng desorbentning parafin bilan aralashmasi sovutgich (6) da sovutiladi va separator (7) da ajratilib, ammiak yana desorbsiyaga yuboriladi. Uchta adsorbsion apparatdan bittasi adsorbsiya bosqichida, ikkitasi esa desorbsiyada ishlaydi. Shuni ham ta'kidlash kerakki, oqimlar yo'nalishi avtomatik tarzda boshqarib turiladi.

Alkanlarning gomologik qatorida izomeriya xodisasi butandan boshlanadi. Butanning ikkita, pentanning esa uchta izomerlari bor:

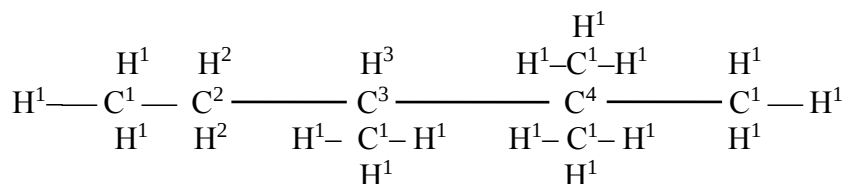


n-butan va *n*-pentandagi uglerod atomlari o'zaro bog'lanib, tugri zanjirni hosil qilgan. Bunday tuzilishga ega bo'lgan alkanlar normal zan-jirli birikmalar deyiladi va ular n-xarfi bilan belgilanadi. Izobutan, izopentan va neopentan molekulalarida uglerod zanjiri (skeleti) esa tarmoqlangan bo'lib, bunday birikmalar *izo*-birikmalar deyiladi.

Alkanlar molekulasida uglerod atomlarining sohi ortib borishi bilan izomerlarining sohi xam ortadi. Masalan, C_5H_{12} -pentanning uchta, C_6H_{14} -geksanning 5ta, C_7H_{16} -geptanning 9ta, C_8H_{18} -oktanning 18ta, C_9H_{20} -nohanning 35ta, $C_{10}H_{22}$ -dekanning 75ta, $C_{20}H_{42}$ -eykozanning 366319ta izomerlari bor.

Alkanlar molekulasidagi xar bir uglerod atomi o'zi bilan bevosita bog'langan boshqa uglerod atomlarining sohiga karab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va turtlamchi uglerod atomlariga bo'linadi. Agar *C* atomi bitta *C* atomi bilan bog'langan bo'lsa birlamchi, ikkita *C* atomi bilan - ikkilamchi, uchta *C* atomi bilan - uchlamchi va turtta *C* atomi bilan bog'langan bo'lsa turtlamchi *C* atomi deb aytiladi. Xuddi shuningdek, vodorod atomlari xam (nechalamchi *C* atomi bilan

bog'langanligiga karab) birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi H atomlariga bo'linadi. Quyidagi uglevodorodda birlamchi C atomlari C^1 , ikkilamchilari C^2 , uchlamchilari C^3 , turtlamchilari C^4 , birlamchi H atomlari - H^1 , ikkilamchilari - H^2 , uchlamchilari - H^3 belgilari bilan tacvirlangan:



Izomerizasiya reaksiyalari neftni qayta ishlash sanoatida keng tarqalgandir. Ularni katalitik kreking va reforming jarayonlarini talqin qilishda hisobga olmaslik mumkin emas; undan tashqari, ular mustaqil ahamiyatga ega bo'lib, motor yoqilg'ilarini oktan sohini oshirishda va izobutan olishda ishlatiladi.

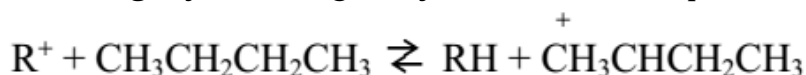
C₄-C₆ alkanlarning izomerizasiyasi

Izobutan alkillash jarayonida qo'llaniladi. Uni ishlab chiqarishda xom ashyo bo'lib neftni qayta ishlash gazlaridan ajratib olinadigan butan hizmat qiladi. Benzinning yuqori oktanli komponenti to'g'ridan-to'g'ri haydab olingan benzinni eng engil fraksiyasi - C₅-C₆ fraksiyalarini izomerizasiyalab olinadi. Izomerizasiya jarayonining mazmun-moxiyati - quyi oktan sohli engil normal alkanlarni mos holdagi yuqoriroq oktan sohli izotuzilishli uglevodorodlarga katalitik o'zgartirishdan iboratdir. Yuqori alkanlarning izomerizasiyasi oktan sohini anchagina oshirmaydi, shu bois sanoatda qo'llanilmaydi.

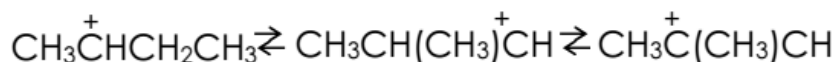
Reaksiyalar termodinamikasi, kinetikasi va mexanizmi

Katalitik izomerizasiya odatda aktivlanish energiyasi 40 kDj/mol bo'lgan 1-tartibli reaksiya kabi ketadi. Normal va tarmoqlangan alkanlar aralashmasini termodinamik muvozanati harorat oshishi bilan tarmoqlanmagan va kam tarmoqlangan tuzilmalar tomonga siljiydi.

Alkanlarning izomerizasiyasi ekzotermik Jarayon bo'lib, ajralib chiqayotgan issiqlik - 6-8 kDj/mol dan yuqori emas. Kislotali katalizatorlar ishtirokida izomerizasiya zanjirli karbkation mexanizmi bo'yicha ketadi. Jarayonning birinchi bosqichi - R^+ - karbkationning hosil bo'lishini katalizator belgilaydi. So'ng zanjirni uzatish bosqichi davom etadi:



Keyingi boradigan ikki reaksiya - zanjir zvenosidan iboratdir:

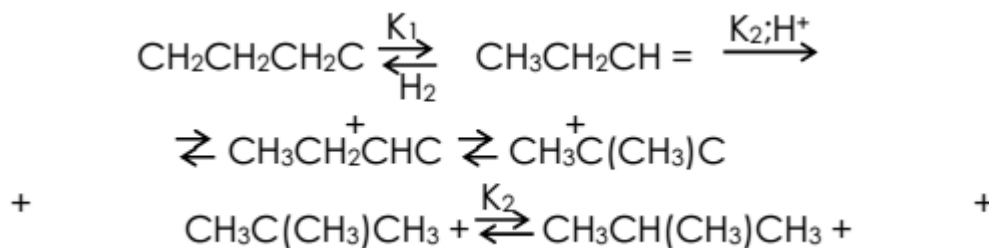


Ushbu zvenoning qaytarilishi oqibatida zanjirning o'sishi amalga oshiriladi.

Zanjirning uzilishi protonni karbkationdan katalizatorga qayta o'tishi natijasida amalga oshadi.

Elektroh tipidagi katalizatorlar (gidrirlash – degidrirlash) ishtirokida molekulalarni birinchi-boshlang'ich krekingga ruhat beruvchi radikal mexanizmining ehtimoli eng ko'pdir, chunki izomerizasiyada birmuncha miqdorda quyi va yuqori uglevodorodlar hosil bo'lishi doimo kuzatiladi.

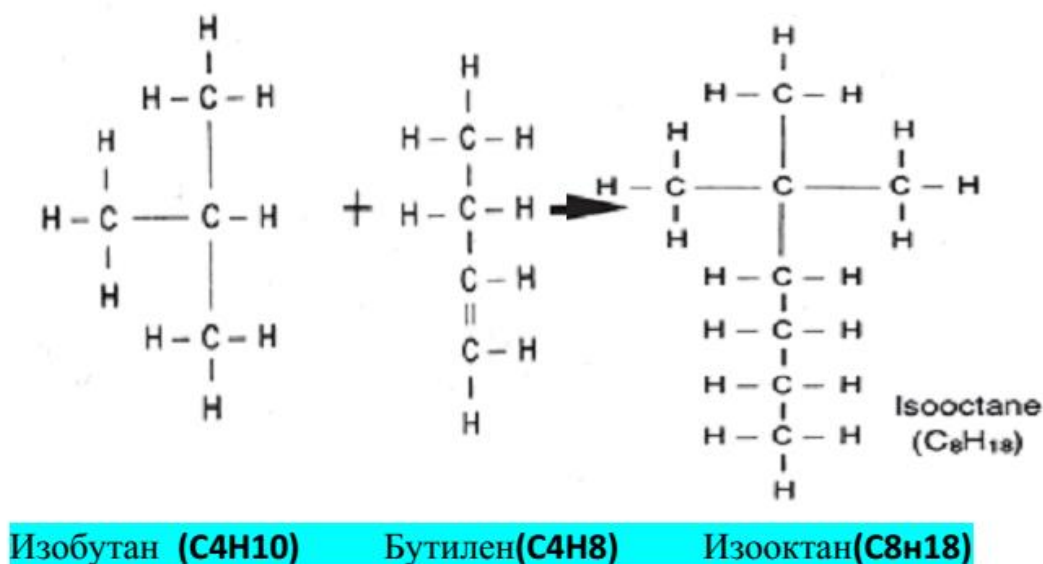
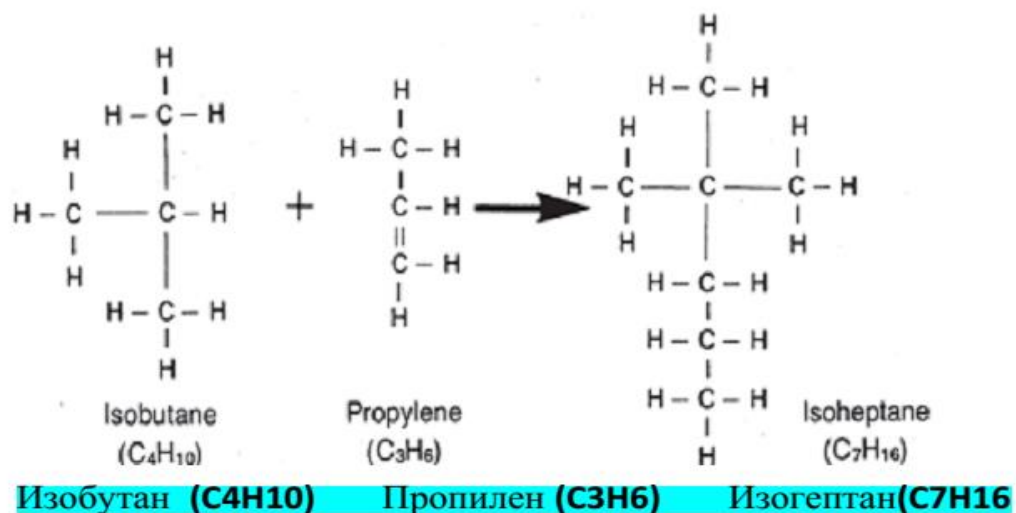
Bifunksional katalizatorlarda izomerizasiya mexanizmini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin: avvalo metalli katalizatorning aktiv markazida normal alkanning degidrirlanishi amalga oshadi, so'ng hosil bo'lgan alken kislotali markazda karbkationga aylanadi va izomerlanadi va nihoyat, ilk alkanga zanjir uzatilgach, tarmoqlangan alkan ajraladi:



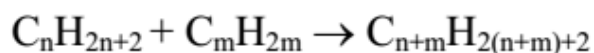
Alkillash

Kimyogarlar uchun “alkillash” iborasi bir qator jarayonlarga daxldor hisoblanadi, biroq neftni qayta ishlavchi texnolog uchun alkillash propilen yoki butilenni izobutan bilan o'zaro ta'sir etqazib izoparafinlarni hosil qilish deb tushuniladi va u alkilat deb ataladi.

Bu jarayonda xajmning o'zgarishi krekingda kuzatganga nisbatan teckari ko'rinishda bo'ladi, ya'ni aynan xajm cezilarli darajada kamayadi. Agar jarayonda propilen ishtirok etca u holda 1 barrel propilen va 1,6 barrel izobutan 2,1 barrel unumda alkillash mahsulotini beradi, butilen holatida 1 barrel butilen va 1,2 barrel izobutan 1,8 barrel mahsulotga aylanib qoladi krekingda bo'lgani kabi moddalarning dastlabki massasi olingan mahsulot massasiga teng bo'ladi, faqat zichligi o'zgaradi.



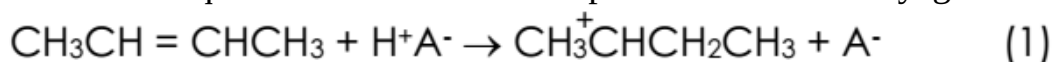
Tarmoqlangan alkanlarni alkenlar bilan alkillash umumiy ko'rinishda quyidagi tenglama bilan yoziladi:



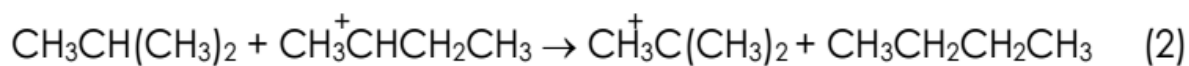
Reaksiya issiqlik ajralishi bilan ketadi, shuning uchun jarayonni quyi haroratda olib borgan afzalroqdir.

Kislotali katalizatorlar ishtirokida alkillash mexanizmi karbkationli zanjirlidir.

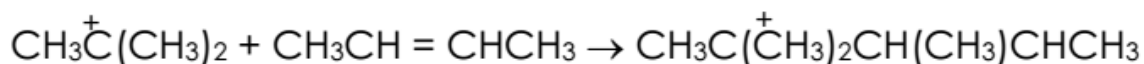
Birinchi bosqichda alken katalizator protoni bilan reaksiyaga kirishadi:



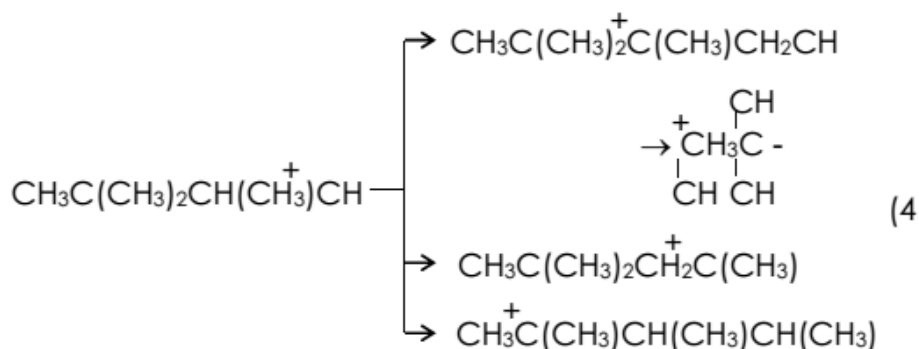
Butil kationi tarmoqlangan alkan bilan reaksiyaga kirishadi:



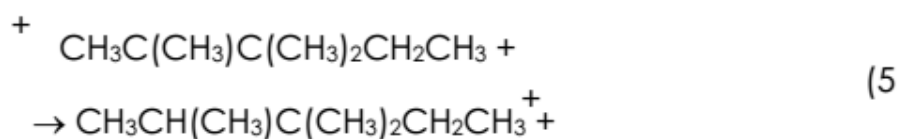
Hosil bo'lgan uchlamchi butil karbkationi alken molekulasiga birikadi:



Ikkilamchi oktil karbkationi nisbatan barqaror bo'lgan uchlamchiga izomerlanadi:

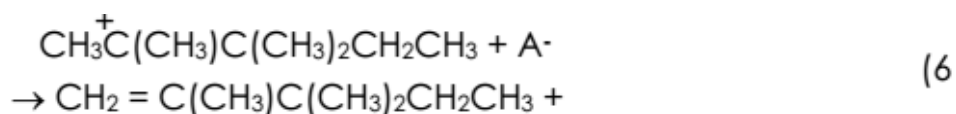


Izomerlangan ion ilk tarmoqlangan alkan bilan reaksiyaga kirishib oxirgi reaksiya mahsulotlari bo'lmish izooktanlar va karbkationlar hosil qiladi:



3-5 reaksiyalar qaytalanish orqali zanjir jarayonini beruvchi zanjir zvenolaridir.

Zanjir uzilishi protonni karbkationdan kislota anioniga uzatilishi oqibatida amalga oshadi:



Tayanch so'z va iboralar

Parafinlar, quyi parafinlar, adsorbsiya, absorbsiya, adsorbentlar, yo'ldosh gaz, stabillashtirish gazlari, Kondensasiya, rektifikasiya, komponentlar, gazni fraksiyalash qurilmalari, izomerlar, yumshoq parafinlar, qattiq parafinlar, kristallizasiya, surkov moylari, gazoyl, kerosin, ligroin, erituvchilar, karbamid, depafinizasiya, gach, selektivlik, seolit, desorbsiya, addukt, izomeriya, izomerlar,

izoparafinlar, izomerlash, gomologik qator, motor yoqilg'ilari, oktan sohi, izobutan, katalitik jarayon, katalizator, alkillash, karbkation.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Kimyoviy sintez uchun texnik jihatdan muhim bo'lgan parafinlar qanday guruhlarga bo'linadi?
2. Quyi parafinlar deb qanday parafinlarga aytiladi?
3. Quyi parafinlarning xossalari.
4. Quyi parafinlar havo bilan qanday aralashma hosil qiladi?
5. Quyi parafinlarning manbai.
6. Quyi parafinlarni ajratish uchun asosan qanday usullardan foydalaniladi?
7. Yuqori parafinlar deb qanday parafinlarga aytiladi?
8. Suyuq va qattiq parafinlar
9. Neftdan ajratib olinadigan fraksiyalar
10. Yuqori parafinlarni ajratish uchun asosan qanday usullardan foydalaniladi?
11. Karbamidli deparafinizasiya usuli nimaga asoslangan?
12. Parafinlarni seolitlar yordamida ajratish usulining mohiyati.
13. Alkanlarning gomologik qatorida izomeriya xodisasi qaysi uglevodoroddan boshlanadi?
14. Izomerizasiya jarayonining mohiyati
15. Izo-birikmalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
16. Parafinlar molekulasidagi har bir uglerod atomi o'zi bilan bevosita bog'langan boshqa uglerod atomlarining sohiga qarab necha turga bo'linadi?
17. Izomerlanish reaksiyalarining termodinamikasi, kinetikasi va mexanizmini tushuntirib bering.
18. Alkillash reaksiyalaridan foydalanib izoparafinlarni hosil qilish jarayonini tushuntirib bering.

4-MA'RUZA

Olefinlar. Etilenni qayta ishlash texnologiyasi. Propilenni qayta ishlash texnologiyasi nazariy asoslari.

Ma'ruza rejasi:

1. Olefinlar va ularning xossalari
2. Etilenning olinishi va kimyoviy xossalari
3. Etilen oksidini olish, Etanolamin ishlab chiqarish
4. Glikollar sintezi
5. Etilendan polietilen olish texnologiyasi
6. Propilenning olinishi va uning kimyoviy xossalari, neft kimyosi sanoati miqyosida ishlatilishi

7. Propilen oksidi olishning turli usullari va Propilen oksidini etilbenzoldan olish usuli
8. Akrolein ishlab chiqarish

Olefinlar (alkenlar).

Asosiy organik sintez uchun xom-ashyo sifatida qo'llaniladigan olefinlarni ikki asosiy guruhga ajratish mumkin:

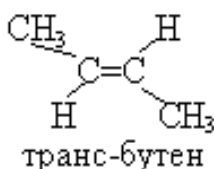
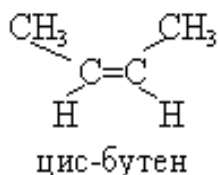
- 1) gazsimon quyi yoki past haroratda qaynovchi olefinlar- etilendan pentangacha (C_2 - C_5) bo'lgan uglevodorodlar:

$CH_2=CH_2$ etilen

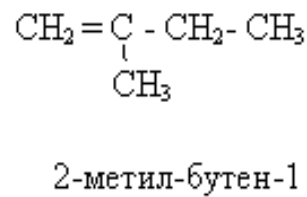
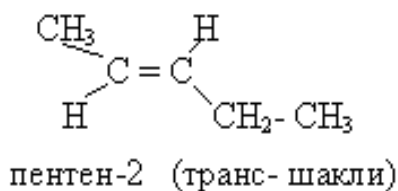
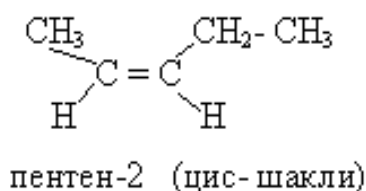
$CH_3-CH=CH_2$
propilen

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$
buten-1

$CH_3-CH=CH-CH_3$
buten-2



$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$
пентен-1



- 2) Yuqori olefinlar C_6 dan C_{12} - C_{18} gacha.

Quyi olefinlar. Etilendan butengacha bo'lgan olefinlar oddiy sharoitda gaz, pentenlar boshlab (C_5 - C_{10})- rangsiz suyuqlik. Quyi olefinlarni bA'zi bir xossalari 6-chi jadvalda keltirilgan.

6- jadvaldan ko'rinib turibdiki, yuqori bosim va past haroratda etilenni suyuq xolga keltirish mumkin (bunda qaynovchi ammiak yordamida sovutilganda). Boshqa gazsimon olefinlar bosim ostida siqilib suv yordamida sovutilganda suyuq xolga keladi. Olefinlarni yuqoridagi parafinlar bilan taqqoclash, ko'rinib turibdiki, etilen etandan $15^{\circ}C$ past haroratda qaynaydi. Bu ko'rsatkichlar ularni qayta ishlash jarayonida muhimdir.

Quyi olefinlarning xossalari

№	Olefinlar turi	Kondensasiya harorati, °C	Kritik harorat, °C	Kritik bosim °C	Havo bilan portlovchi aralashma hosil qilish chegarasi % (xajm)
1	Etilen	-103,7	9,9	4,95	3,0-32
2	Propilen	-47,7	91,8	4,47	2,2-10,0
3	Buten-1	-6,3	146,2	3,80	1,6-9,4
4	Sis- buten-2	-3,7	157,0	4,02	1,6-9,4
5	Trans- buten-2	+0,9	-	-	1,6-9,4
6	Izobuten	-7,0	144,7	3,85	1,8-9,6
7	n-penten	30-37	-	-	1,3-8,8
8	Izopentenlar	20,1-38,6	-	-	1,3-8,8

Olefinlarning parafinlardan farq qiladigan xususiyatlaridan biri, ularni yaxshi eruvchanligi va yaxshi yutiluvchanligidir, chunki ularda to'yinmagan uglerod bog'i mavjuddir.

Olefinlar parafinlarga nisbatan qattiq moddalarga yaxshi adsorbirlanadi, eritmalarga yutiladi. Ushbu xususiyatlarning mavjudligi sababli, ularni maxsus usullar bilan ajratish mumkin.

Yuqori olefinlar. C_6-C_{18} olefinlar suyuqlik bo'lib, ularning qaynash harorati uglerod atomlari sohi va zanjir tuzilishiga bog'liq. To'g'ri zanjirli olefinlarning qaynash harorati:

$H-C_6H_{12}$ -63,5-68°C

$H-C_7H_{14}$ -93,8-98,2°C

$H-C_8H_{16}$ -121-126°C

$H-C_{10}H_{20}$ -170-175°C

Tarmoqlangan tuzilishli olefinlar to'g'ri zanjirli olefinlarga nisbatan past haroratda qaynaydi. Reaksiyaga kirishishi qobiliyati yuqori bo'lganligi sababli olefinlar organik sintezda xom ashyo sifatida muhim o'rinni egallaydi. Sanoatda olefinlarni olishning asosiy yo'li bu neft fraksiyalarini yoki uglevodorod gazlarini parchalashdir.

Kimyoviy sintezda ishlatiladigan xom ashyolar orasida etilen birinchi o'rinda turadi. U AQSHda ko'p ishlab chiqariladi. Etilen ishlab chiqarish MDHda ham keng rivojlangan. Har besh yilda etilen ishlab chiqarish deyarli uch marta ortib boradi. Uning eng ko'p miqdori etil spirt, etilen oksid, glikollar va plastik massalar ishlab chiqarishga sarflanadi. Etilendan antifrizlar, erituvchilar, plastifikatorlar, elimlovchi moddalar, farmasevtika preparatlari va ko'pgina boshqa mahsulotlar tayyorlanadi. Etilenning ishlatilish sohalari bu- etil spirti, etilen oksid, glikollar,

dixloretan, etilbenzol,etil xlorid, polietilen, atsetaldegid kabilar sintezi bilan bog'liqdir.

Etilenni qayta ishlash texnologiyasi

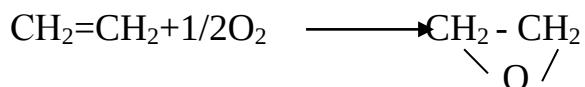
Etilenning ko'pgina qismi etilen oksidini ishlab chiqarish uchun sarflanadi. Ko'pgina rivojlangan mamlakatlarda etilenni katalitik oksidlab etilen oksidi olinadi. Eng ko'p ishlatiladigan katalizator–kumushli tashuvchi (tashuvchida kumush). Etilen oksidining asosiy miqdori (58 %) antifriz, poliefir tolalar va boshqa mahsulotlar olish uchun qo'llaniladigan etilenglikolni ishlab chiqarishda sarflanadi. Etilen oksidi molekulyar massasi katta bo'lgan glikollar, murakkab efirlar, etanolamin va sirt–faol moddalarni ishlab chiqarishda dastlabki material hisoblanadi.

Etilenni gidratasiyalab butadien ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan etil spirti olinadi. Ammo bu usul butan va butilenlardan butadien hosil qilish usuliga qaraganda tejamliligi kamdir. Etil spirtining kelajakdagi ishlatilish yo'nalishi bo'lib oqsilli dori–darmoh konsentratlarini ishlab chiqarish hisoblanadi.

Etilen oksidini olish usuli

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

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash jarayoni kumush katalizatori ishtirokida 220-280°C haroratda va 7-10atm bosimda ketadi:



Oksidlash uchun 98% li etilen qo'llaniladi, u havo bilan aralashtirilib, uning reaksiya aralashmadagi konsentrasiyasi 3% ni tashkil etadi. Katalizator bilan kontakt vaqti 1,5 sek.

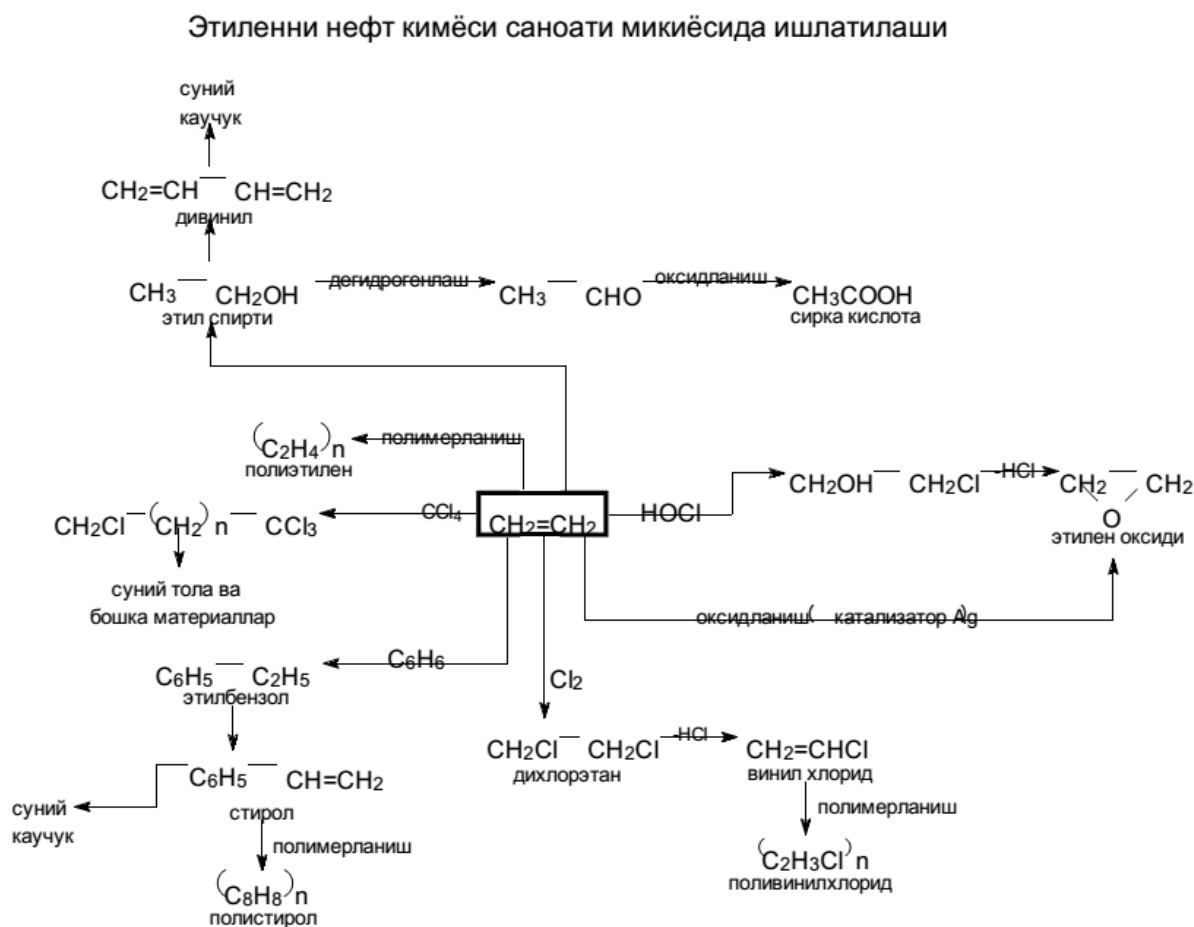
Oksidlanish jarayoni odatda stasionar katalizatorida, kamroq - <qaynar> qatlamda ham olib boriladi.

Jarayonprinsipial texnologik sxemasi quyidagidan iborat:

Etilen va havo tozalagichlardan o'tqazib aralashtiriladi, issiqlik almashtirgichdan o'tib (u kontakt gazlar issiqligi hisobiga isiydi) reaktorga boradi. Reaktor quvurchali (d=25mm,L=3-9m). Quvurchalar oralig'ida reaksiya issiqligini olib ketadigan issiqlik tashuvchi aylanib harakat qiladi. Oksidlash mahsuloti 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

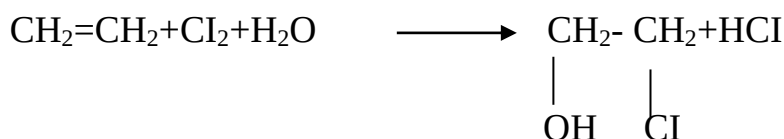
oksidlashning ikkinchi bosqichga yo'naltiriladi. Desorber oldida bosimni tushirish etilen oksidini suvdan 99,5% tozlikda ajratish imkonini beradi.



3-rasm. Etilenni neft kimyosi sanoati miqyosida ishtilishi

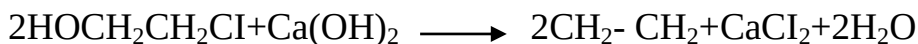
Etilen oksidini xlorgidrin usuli bilan olish ikki bosqichdan iborat:

Birinchi bosqichda etilen va xlor suv orqali o'tkazilganda etilenxlorgidrin hosil bo'ladi:



Reaksiya harorati 48-52°C, bosimi 1,1 atm. ga yaqin.

Ikkinchi bosqichda etilenxlorgidrin eritmasiga 90-100°C haroratli ohak suti eritmasi (10-12% konsentratsiyali) quyilib sovuntiriladi:



So'ngra suvli eritmada etilen oksidi haydaladi.

Etilen oksidini to'g'ridan-to'g'ri oksidlab olish iqtisodiy jihatdan afzalroqdir, chunki ushbu usulda xlor sarf qilinmaydi. Xlorgidrin usulida 1t etilen oksidi olish uchun 1,9 t xlor sarflanadi. To'g'ridan – to'g'ri oksidlanish yo'li bilan olingan etilen oksidining tanharxi xlorgidridning usulidagiga nisbatan 20% pastdir.

Etilenning to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyasi. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiya qilish 1932 yildayoq o'rganila boshlangan. Jarayonkatalitik. Katalizatorni ikki sinfga bo'lish mumkin:

a) suyuq katalizatorlar:

sulfat kislota (H_2SO_4), xlorid kislota (HCl), fosfat kislota(H_2RO_4)

b) qattiq katalizatorlar:

- 1) $CaO+0,5V_2O_3+3,6H_3RO_4$ (kalsiy oksidi +bor oksidi +fosfat kislota);
- 2) Silikageldagi H_3RO_4 ;
- 3) Alyumosilikatdagi H_3RO_4 ;
- 4) Turli tashuvchilardagi WO_3 (volfram oksidi).

Sanab o'tilgan katalizatorlardan alyumosilikatdagi H_3RO_4 va silikageldagi volfram oksidi sanoat ahamiyatiga ega.

Hamdo'stlik mamlakatlarida (cobiq ittifoqda) etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash usuli bilan etil spirti ishlab chiqarishning birinchi sanoat qurilmasi 1949 yilda ishga tushirilgan.

Etilenning to'g'ridan-to'g'ri etil spirtiga gidratasiyalash jarayoni bir bosqichda ketib, qaytar ekzotermik reaksiyadan iborat:



Reaksiya xajmining kamayishi bilan borishi sababli termodinamik Jarayonmuvozanatini spirt hosil bo'lishi tomoniga siljitish omillari quyidagilardir: yuqori bosim, quyi harorat, suv va etilenlarning yuqori nisbatlari.

Jarayonga sharoitlarning ta'siri: Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash jarayoniga harorat, bosim, suv va etilenlarning nisbatlari turlicha ta'sir ko'rsatadi.

Haroratning ta'siri: quyi haroratda etilenning suvga yutilishi yaxshiroq kechadi va reaksiyaning termodinamik extimoli $0^{\circ}C$ dan past haroratda joylashgan, biroq sharoitlarni tanlash reaksiya tezligiga, olefinning reaksiya qobiliyatiga va qo'llanilayotgan katalizatorlarning aktivligiga bog'liqdir. Biroq xahuzgacha $270-300^{\circ}C$ haroratdan pastda etarli aktivlik bilan ishlaydigan katalizatorlar topilgan emas.

Shunday qilib, etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyasi jarayoniga quyidagi faktorlar ta'sir ko'rsatadi: harorat, bosim, suv va etilenlarning mol nisbatlari, etilenning hajmiy tezligi [hajmiy tezlik (W) deb bir coatdagi xom ashyo hajmini katalizator hajmiga nisbatiga aytiladi]

Bosimning ta'siri: Bosim qattaligi ikki faktor bilan bog'liqdir:

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

Etilenninng parsial bosimi oshishi bilan reaksiyaning tezligi oshadi.

Katalizator tashuvchining yuzida suyuq agregat holatda joylashgan va konsentrasiyasi katalizator yuzida suv bug'ining tarangligiga bog'liq holda bo'lgai erkin fosfat kislotasidir.

Odatda fosfat kislotaning konsentrasiyasi 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 sistemaning umumiy bosimi (P) 70-75at. Suv bug'ining parsial bosimi R_{H_2O} -27-30at. Etilenning parsial bosimi $R_{C_2H_4}$ 30-38at.

Suvning etilenga nisbatini ta'siri: Jarayonni belgilab beruvchi zarur faktor - suvning etilenga iisbatan mol nisbatidir.

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

Boshqa faktorlar ta'siri: Kontakt vaqti (xajmiy tezlikka teckari kattalik)-18÷20sek, uning kiymatini oshirish etilenning kohversiyasini oshircada, reaksiyaning yo'ldosh mahsulotlari miqdorining ham oshishiga olib keladi.

Etilenning xajmiy tezligi 1800-2000-coat⁻¹ da bir o'tishda etilenning kohversiyasi 4-6%. EtilenHH to'g'ridin-to'g'ri gidratasiya qilish qurilmasi ish rejimi quyidagichadir:

- Umumiy bosim, 70-75at
- Harorat, 280-300 °C
- Mol nisbat, $H_2O/C_2H_4 = 0,7:1$
- Kontakt vaqti, 18÷20sek.
- Etilenning xajmiy tezligi 1800-2000 coat⁻¹
- 1m³ katalizatorda olingan spirt miqdori, 190-200kg/coat

Katalizator 500 coat ishlaydi, undan so'ng fosfat kislota tez ketib qolishi oqibatida uning aktivligi tushib ketadi, shu sababli Jarayonpaytida katalizatorga yangi H_3RO_4 qo'shib turiladi va uning regenerasiyasiz xizmati 900

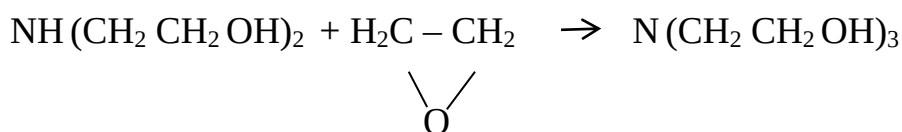
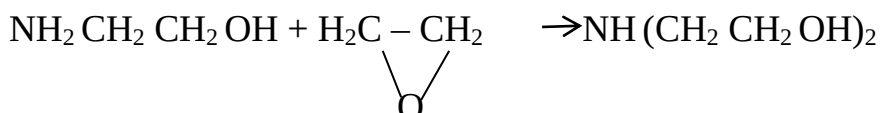
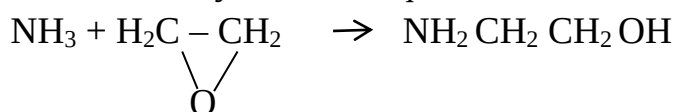
coatgacha uzaytiriladi. Reaksiyaning yo'ldosh mahsulotlari quyidagilardir: dietil efiri ($C_2H_5-O-C_2H_5$)-2%; atsetaldegid -1%; polimerlar -2%

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

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

Etanolamin ishlab chiqarish: Etanolamin ishlab chiqarish jarayoni *Leohard Process* va *Scientific Design* (AQSH) firmalari tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib: *mono* - , *di* - va *trietanolamin*lar – oddiy aminospirtlar ishlab chiqarishga mo'ljallangan. Ular amaliyotda keng qo'llanilib korroziya ingibitorlari, hordoh gazlar uchun absorbentlar sifatida; detergentlar, emulgatorlar, farmasevtika preparatlarini olish uchun polufabrikatlar sifatida va boshqa bir qancha maqsadlar uchun ishlatiladi.

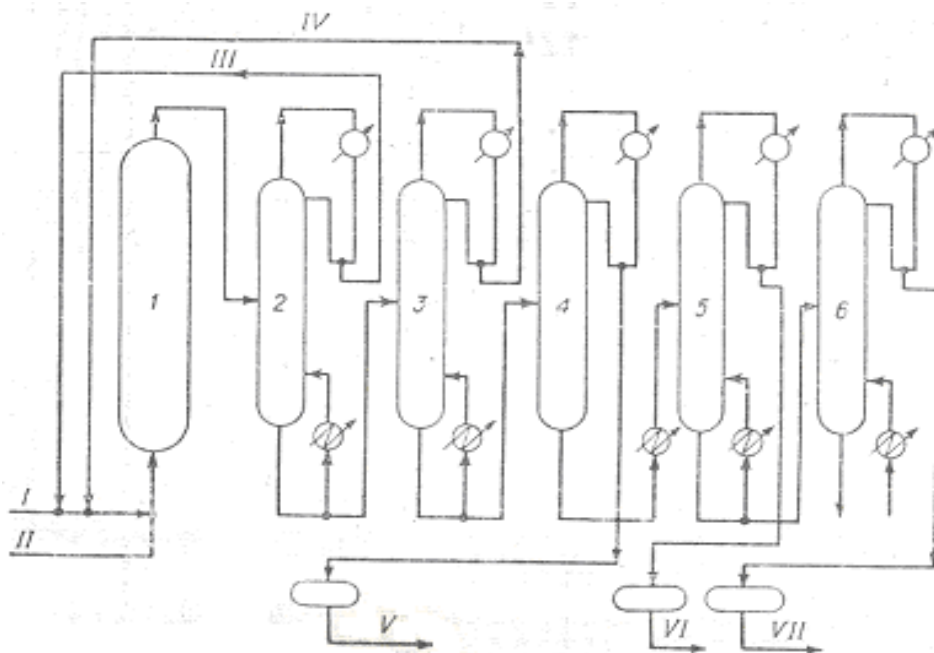
Jarayonbir bosqichda amalga oshiriladi. Bunda, *mono* - , *di* - va *trietanolamin* hosil bo'lishi reaksiyalari bir vaqtda kechadi:



Reaksion aralashmalarda ishtirok etuvchi ko'rsatilgan uchchala aminospirtlar nisbati reaksiya uchun ishlatilayotgan ammiak miqdoriga bog'liq. Ko'p miqdordagi ortiqcha ammiak *mono* - , *di* - va *trietanolaminni* hosil bo'lishiga stexiometrik moyil, xudi shu singari etilen oksidining ortiqchasi ham *trietanolaminning* chiqishi ortishini ta'minlaydi. Ammiak va etilen oksidi o'rtasidagi o'zaro ta'sir reaksiyasi 7 – 10 MPa bosim, 90 – 130 °C harorat va berilgan Jarayonuchun katalizator vazifasini bajaruvchi kam miqdordagi suv ishtirokida boradi.

Ammiak bilan etilen oksidi orasidagi reaksiya 130 °C harorat, 7 MPa bosim hamda, ammiak / etilen oksidi mol nisbati 15 : 1 ga teng bo'lgan sharoitda amalga

oshirilganda, 78,3 % *mono* -, 16 % *di* - , 4,4 % *trietanolamin* tarkibga ega bo'lgan reaksiya mahsuloti olinadi. Etanolaminni *Leohard Process* firmasi uslubi bo'yicha olish qurilmasining texnologik sxemasi quyidagi rasmda tacvirlangan.



4-rasm. Leohard Process firmasi usuli bo'yicha etanolamin ishlab chiqarish qurilmasi sxemasi:

1-reaktor; 2 – 6 – rektifikasion kolonna. Liniyalar: I – ammiak; II – etilen oksid; III – resirkulyasion ammiak; IV – resirkulyasion suv; V – monoetanolamin; VI – dietanolamin; VII – trietanolamin.

Etilen oksidi ammiak va 3 kolonnadan resirkulyasiyaga berilayotgan balanddagi suv bilan aralashtirilib reaktor 1 ga beriladi. Reaktordan chiqishda reaksiya massa 1,5 – 2,0 MPa bosimgacha drossellanadi. So'ngra, reaksiyaga kirishmagan ammiakni haydab, keyinchalik resirkulyasiyaga yo'naltiruvchi bug'latish kolonnasi 2 ga beriladi. Tarkibi etanolamin va kam miqdorda suv bo'lgan kolonna 2 ning kub mahsuloti normal bosimgacha drossellanadi va 3, 4, 5 hamda 6 kolonnalardan tarkib topgan rektifikasion blokga beriladi. Bu rektifikasion blokda mos ravishda suv, *monoetanolamin*, *dietanolamin* va *trietanolamin* haydaladi. Kolonna 3 yuqorisidan olinayotgan suv sintezi jarayonlariga resirkulyasiya uchun yo'naltiriladi. 4, 5 va 6 kolonnalardan haydalanayotgan *mono* - , *di* - va *trietanolaminlar* saqlash uchun sig'implarga uzatiladi. BA'zida esa, zarurat tug'ilganda dastlabki xom ashyo aralashmasi bilan aralashtirish uchun resirkulyasiyaga beriladi. Rektifikasiyalash natijasida *monoetanolamin*, *dietanolamin* va *trietanolaminlar* olinadi. Ularning tarkibi mos ravishda 99 %, 98 % va 99 % asosiy moddadan tarkib topgan. Ammiak va etilen oksidi hisobiga etanolamin chiqishi – 95 % dan yuqori bo'ladi.

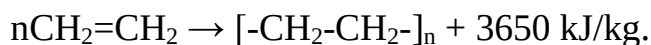
P o l i e t i l e n- ishlab chiqarish uchun etilen xom ashyo hisoblanadi. Uni polimerlash uchun uta toza (99%li) etilen ishlatiladi, aks holda (ozgina aralashmasi bo'lsa xam) reaksiya jarayonida zanjirning tez uzilib polimer molekulyar massasining kichik bo'lishiga olib keladi.

Sanoatda polietilen uch xil usul bilan ishlab chiqariladi:

1. Yuqori bosimda (13,5-25 MPa bosimda, 200-270°C da 0,008% kislorod ishtirokida);
2. O'rtacha bosimda (3,5-4 MPa, 130-170°C da, xrom va vanadiy oksidlari katalizator ishtirokida eritiladi);
3. Past bosimda (0,5-0,8 MPa, 70-80°C da kompleks katalizatorlar – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ ishtirokida, uglerodli muhitda).

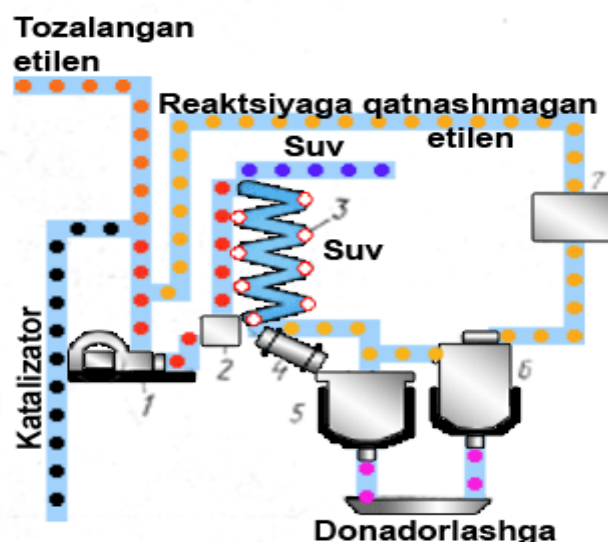
Keyingi ikki usulda olingan polietilen katʼiy chiziqli tuzilishga ega bo'ladi. Molekulyar massasi 140000. Yuqori bosimli usulda olingani esa tarmoqlangan tuzilishli bo'lib, mol massasi 450000 atrofida bo'ladi.

Yuqori bosimda polietilenning polimerlanishi radikal mexanizmida issiqlik ajralishi bilan boradi:



Polimerlanish tezligi, etilenning tozaligi, inisiator miqdori, harorat va bosimga bog'liq. Bosim ortishi bilan reaksiya tezligi (121-rasm) va mahsulot unumi ortadi. 1978 yilda polietilen olishning yangi usuli ishlab chikildi. Bu qattiq katalizator zarrachalarining qaynovchi kavatida etilenni polimerlashning gaz fazali jarayonidir. Bunda mahsulot 0,5-1 mm.li granular ko'rinishida va oraliq operatsiyalarsiz (yuvish kuritish, suyuqlantirish-xarajatlarning 30%) olinadi. Bu usulda olingan polietilen boshqa usullarni olinganiga karaganda ikki marta mustaxkamrok bo'lib, materiallarni ko'plab iktisod qilish imkonini beradi. u zichligi past polietilen deb ataladi. Ultra yuqori molekulali polietilen xam olindi.

Polietilendan (yuqori bosimda olinganidan) plenklar, shlanglar, idishlar, (o'rta va past bosimda olinganidan) – kuvurlar, apparat qismlari, suv osti kabellari va simlar elektrizolyasiya koplamlari, metallarni karroziyadan ximoya kiluvchi, penoplastlar, xujalik va uy ruzgor buyumlari tayyorlanadi. Etilenning yuqori bosimda polimerlanishi quvursimon turdagi yoki ichida aralashtirgichi bo'lgan reaktorlarda olib boriladi .



5-rasm. Yuqori bosimda polietilen olish sxemasi.

1-kompressor; 2- moy ajratgich; 3-quvursimon polimerizator; 4-separator; 5-ajratkich-qabul etgich; 6-ushlagich; 7-tozalovchi apparat.

Etilen sirkulyasion (aylanma) gaz va 0,008 % gacha kislorod bilan aralashtirilgan ko'p pog'onali kompressorda 120-200 MPa gacha siqiladi va moy tozalagich 2 da tozalanib polimerizatorga keladi. Reaktor o'ralma shaklida yasalgan bo'lib, ideal siqib chiqarish tartibida ishlaydi va uning uzunligi 300 m, diametri 10-24 mm gacha bo'ladi. Polimerizator harorat tartibiga ko'ra uchta bo'limga bo'linadi: etilenni 200°C gacha qizdirish, 200-250°C haroratda polimerlash, reaksiyon aralashmani 110-125°C gacha sovutish.

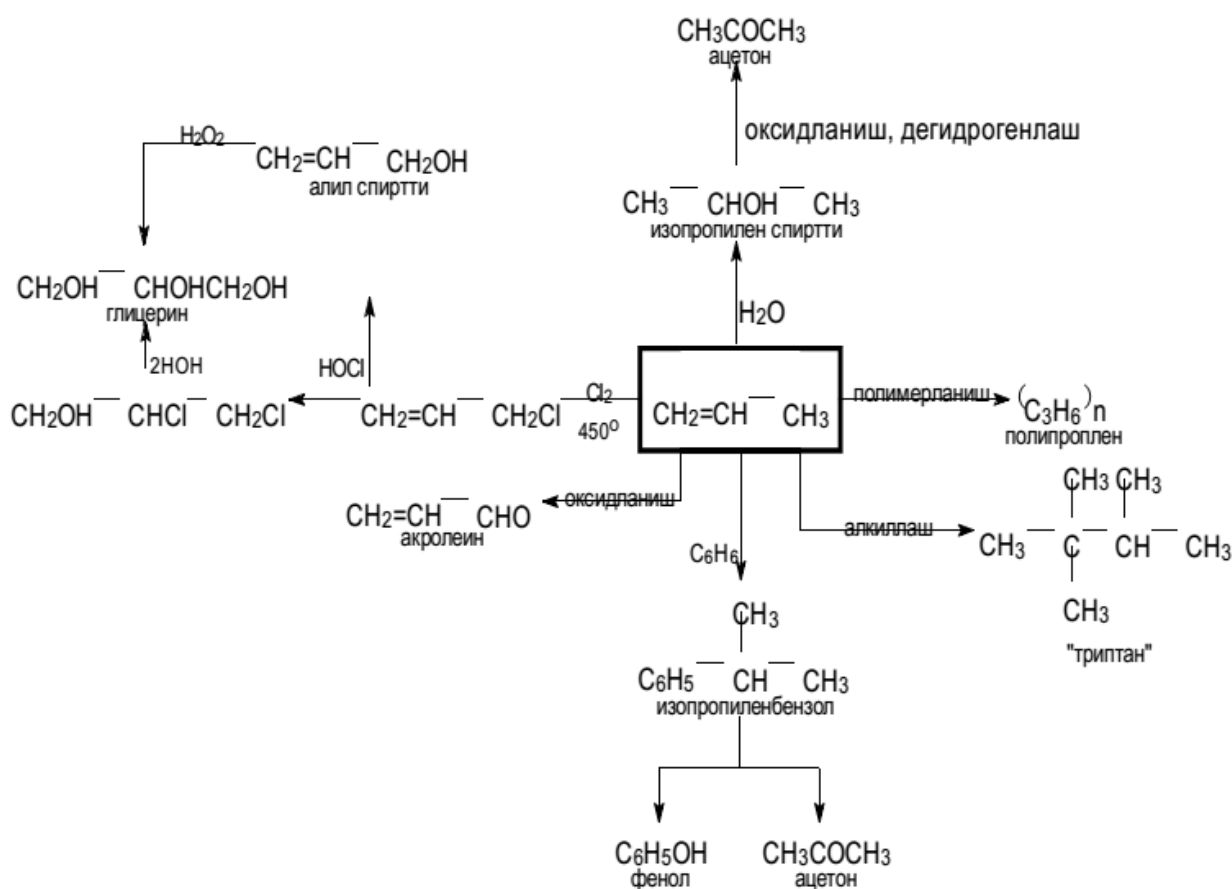
Polietilen suyuqlanmasi va reaksiyaga kirishmay qolgan etilen aralashmasi separator 4 ga o'tadi u erda uning bosimi 25-30 MPa gacha pasayadi, so'ngra ajratgich qabul qiluvchi changa (razdelitel - priyomnik) tushadi, u erda bosim 0,1-0,3 MPa gacha pasayib gaz polimerdan ajralgach polimer turg'unlashga so'ngra bo'yashga va dohadorlashga yuboriladi. Reaksiyaga kirishmay qolgan etilen tutib qoluvchi idish 6 ga o'tadi, undan yuvuvchi uskuna orqali tozalanib yana polimerlashga qaytariladi. Etilenni reaktor orqali bir marta o'tgandagi polimerga aylanish darajasi 16-25% ga teng bo'ladi. Sirkulyasiya (aylantirish) tufayli polietilenning umumiy unumi 95-97% ga etkaziladi.

Past bosimda etilenning polimerlanishi hajmi 50 m³ li reaktorda olib boriladi. Reaktorga uzluksiz Sigler-Natta ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$) katalizatorning past haroratda qaynovchi (75-95°C) benzindagi suspenziyasi va 94,8 % etilen tushib turadi. Hosil bo'lgan polietilen cho'kadi va erituvchilardan separatorda ajratiladi. Reaksiyaga kirishmagan etilen va erituvchi tozalanadi, reaktorga qaytariladi.

Qurilmaning maxculdorligi 25 ming t/yil, unumi 95-98%, 1 tonna polietilenga 4,8 kg TiCl_4 va 2,4 kg $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sarflanadi. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ni regenerasiyalab bo'lmaydi. Bu usulda olingan polietilen fizik-kimyoviy xossalari bilan yuqori bosimda olinganligidan ustun turadi.

Hozirgi vaqtda propilenni dunyo miqiyosida ishlab chiqarishi yiliga taxminan 30 mln. tonnani tashkil qiladi. Propilenning asosiy ishlab chiqarish usuli bu piroliz va xususan degidriirlashdir. Propilenni iste'mol qilish ko'lamlari va ishlatilish sohalari to'xtovsiz kengayapti.

Пропиленни нефт кимёси саноати миқийёсида ишлатилаши



Propilenni sulfat kislotali gidrotasiyasi bilan izopropil spirti olinadi va u pergidrol, atseton, ikkilamchi alkilsulfatlar, gidrotormozli suyuqlik olishda qo'llaniladi. Propilenning ko'p miqdori butil spirtlarini ishlab chiqarishda sarflanadi, ular esa o'z navbatida plastifikatorlar (dibutilftalat), loklar, bo'yoqlar, erituvchilar olish uchun qo'llaniladi. Propilendan oksosintez yo'li bilan olingan moy aldegidi 2-etil-geksanoni olishda dastlabki modda bo'lib hisoblanadi. 2-etilgeksanol esa o'z navbatida plastifikatorlar va sintetik moylar olishda qo'llaniladi.

Propilen oksidi olishning turli usullari: Hozirda propilen oksidi xlorgidrin usuli bilan olinmoqda. Ushbu usul bo'yicha Jarayonetilen oksidi olish kabi olib

boriladi. Propilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab propilen oksidi olish jadal sur'atlar bilan ishlab chiqilyapti.

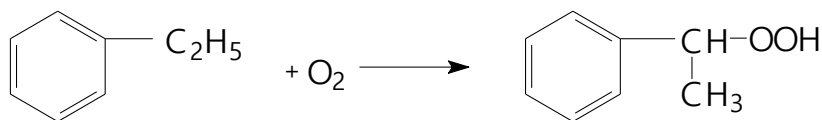
So'nggi vaqtlarda propilen oksidini olishning bir nechta yangi usullari taklif qilindi. Ular Prilejaevning ma'lum reaksiyasiga asoslangan: olefinlar gidropereoksidlar bilan o'zaro ta'sirlashib olefinlar oksidi hosil bo'ladi.

Gidropereoksidlar sifatida nafaqat alifatiklari, balki aromatiklari ham qo'llaniladi.

Hamdo'stlik mamlakatlarida akademik Emaniel 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.

Propilen oksidini etilbenzoldan olish usuli: «Xalqon» firmasi tomonidan taklif etilgan propilen oksidi olishning boshqa jarayoni etilbenzolning gidropereoksidini qo'llashda asoslangan. Ushbu Jarayonsanoat sharoitlarida qo'llab ko'rilgan va yaxshi natijalar ko'rsatgan. Jarayonuch bosqichdan iborat:

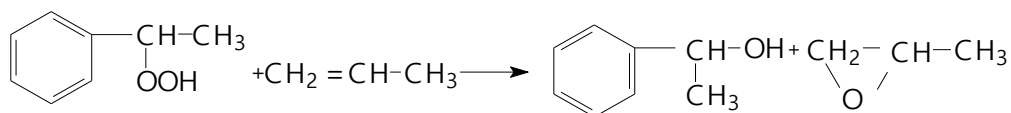
1. Etilbenzolni gidropereoksidga oksidlash:



Reaksiya 100-120°C haroratda va 3-5 at bosimda ketadi, oksidlash havo bilan amalga oshiriladi. Katalizatorlar sifatida molibden, volfram, vanadiy naftenatlari va boshqalar qo'llaniladi.

Gidropereoksidning miqdori salmoqli, u etarli barqaror va konsentrlangan holda ajratilib olinishi mumkin.

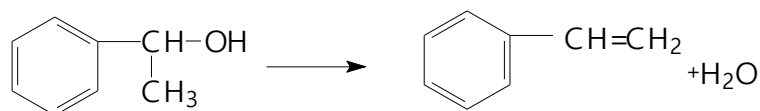
2. Propilenni etilbenzol gidropereoksid yordamida propilen oksidi va metilbenzil spirtiga aylantirib epoksidlash:



Ushbu reaksiya 80-130°C haroratda, 17,5-70 at bosimda 1-3coatda ketadi. Katalizator sifatida marganes naftenati ishlatiladi. Olefin: gidropereoksid nisbati 2÷6:1 mol ga teng.

Gidropereoksidning amaldagi to'la ko'nvorsiyasida propilen oksidining salmog'i 90-95% ga etadi.

3. Metilbenzil spirtining stirolgacha degidratasiyasi:



Ushbu reaksiya 220-250°C da tashuvchidagi titan oksidi ishtirokida ketib, stirol miqdoriy salmoqda hosil bo'ladi.

Shunday qilib, Jarayonikki qimmatli mahsulot-propilen oksidi va stirol olish imkoniyatini beradi.

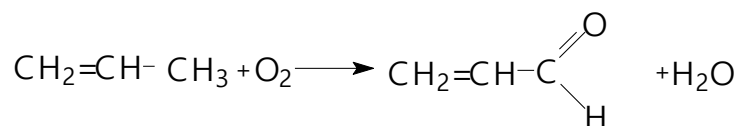
Hozirgi vaqtda boshqa davlatlarda propilen oksidi ishlab chiqarish quvvatlari 1,5mln. t ni tashkil etib, ishlab chiqarishning o'sishi 15% ga to'g'ri keladi.

Metil guruhi qiyofasini o'zgartirib olefinlarni oksidlash.

Metil guruhi qiyofasini o'zgartirib propilen oksidlanganda akrolein, allil spirti, gliserin, akrilonitlirillar olinadi.

Akrolein ishlab chiqarish.

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



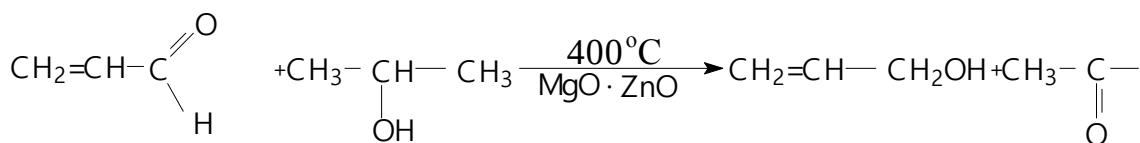
Jarayonkarborund (kremniy karbidi) dagi 0,4-1,4% miqdorda bo'lgan mis (I) oksidi katalizatorida 350-400°C haroratda, 1-10 at bosimda olib boriladi.

Jarayonkatalizator yuzidan 7,9% O₂, 26,4% C₃H₆, 65,8% suv bug'i aralashmasini (portlash xafi bor konsentrasiya hosil bo'lishining oldini olish maqsadida) o'tqazib amalga oshiriladi.

Kontakt vaqti 0,1-2sek. Akrolein salmog'i 85%ga etadi. Akrolein allil spirti, gliserin xamda akrilonitril olishda qo'llaniladi.

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

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



Tayanch so'z va iboralar

Olefinlar, quyi va yuqori olefinlar, etilen, etilen oksidi, etanolamin, glikollar, polietilen, past bosimda olingan polietilen, yuqori bosimda olingan polietilen, katalizator tashuvchisi, fosfat kislota, alyumosilikat, silikagel, hajmiy tezlik, propilen, piroliz, degidrlash, izopropil spirti, pergidrol, atseton, pikkilamchi alkilsulfatlar, gidrotormozli suyuqlik, spirtlar, plastifikatorlar, bo'yoqlar, erituvchilar, sintetik moylar, propilen oksidi, xlorgidrin usuli, etilbenzol, stirol, akrolein, allil spirti, gliserin, akrilonitlirillar, karborund

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Olefinlar, ularning xossalari
2. Etilenning olinishi va kimyoviy xossalarini tushuntiring.
3. Etilen oksidini olish texnologiyasini izoxlang.
4. Etanolamin ishlab chiqarish haqida tushuncha bering.
5. Glikollar sintezini tushuntiring.
6. Etilendan polietilen olish texnologiyasini izohlang.
7. Propilenning olinishi va uning kimyoviy xossalari.
8. Propilenning neft kimyosi sanoati miqyosida ishlatilishi.
9. Propilen oksidi olishning turli usullari
10. Propilen oksidini etilbenzoldan olish usuli
11. Akrolein ishlab chiqarish

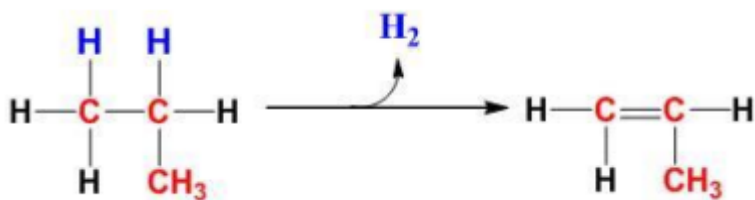
5-MA'RUZA

Propanni degidrogenizatsiyalab propilen olish, akrilohirilni sintez qilish, izoefirlarni sintez qilish.

Ma'ruza rejasi:

1. Propanni degidrlab (degidrogenizasiya) propilen olish.
2. Oksidlovchi ammonoliz yordamida propilendan akrilonitril olish.
3. Izopropil spirti ishlab chiqarish texnologiyasi

Odatda ko'p energiya sarf qilishni talab etadigan va reaksiya mahsulotlari sifatida olefinlar aralashmasi hosil bo'ladigan piroliz jarayonidan farqi o'laroq, propanni degidrlashda individual holda propilen hosil bo'ladi. Jarayonning mohiyati juda ham oddiy bo'lib, quyidagi reaksiya bilan tushuntiriladi:



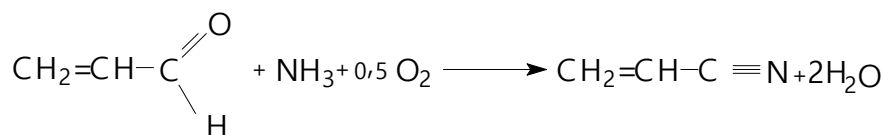
Boshqacha qilib aytganda, propan molekulasining degidririlanishi (degidrogenizasiyalanishi) jarayonida propan molekulasidan vodorod molekulasini ajralib chiqadi va to'yinmagan qo'shbog'li mahsulot - propilen hosil bo'ladi. Buni albatta vizual payqab bo'lmaydi, chunki xom ashyo ham, degidrogenizasiya mahsuloti ham rangsiz va bir-biriga o'xshash hidga ega gazsimon moddalardir.

Bu jarayonni amalga oshirish uchun katalizatorlarning qo'llanilishi jarayonni amalga oshirishdagi energiya sarfini anchagina kamaytirish imkonini beradi. Texnologiya huqtai-hazaridan degirirlash jarayonining afzallik tomoni yo'ldosh reaksiyalarning deyarli amalga oshmasligi va bundan kelib chiqqan holda yo'ldosh moddalarning nisbatan juda kam miqdorda bo'lishi mumkinligidadir. Shuning uchun agar piroliz mahsulotlari ko'p kackadli, murakkab va qimmatga tushadigan ajratish jarayonidan o'tkazilishi kerak bo'lsa, degidririlash jarayonida olinadigan maqsadli olefin (bizning misolimizda- propilen) faqatgina reaksiyaga kirishmay qolgan alkan (bizning misolimizda-propan) hamda bA'zan juda kam miqdorlarda hosil bo'lgan yo'ldosh moddalardan ajratilishi kerak xoloc.

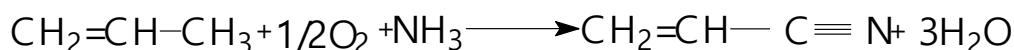
Shuni ham aytib o'tish kerakki, propan va propilenni ajratish bosqichi jihozlari juda ham haybatli o'lchamlarda bo'ladi, misol uchun, Rociya Federasiyasidagi «Tobolsk-Polimer» kompleksida bu maqsadda qurilgan kolonna uzunligi 96 m ni, diametri 8,6 m ni, massasi esa 1095 t ni tashkil etadi.

Propilenni oksidlab ammonoliz akrilonitrili olish.

Propilenni oksidlab olingan akrolein va ammiakdan akrilonitril olish mumkin:

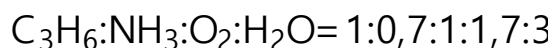


Jarayonbir bosqichda-propilenni oksidlash orqali ammonoliz qilib olib boriladi. Ushbu Jarayon1959-60 yillarda ishlab chiqilgan bo'lib, quyidagi reaksiya bo'ycha amalga oshadi:



Reaksiya akrolein hosil bo'lishi bosqichi orqali boradi . Jarayon 450°C haroratda, 3at ga yaqin bosimda, tashuvchisi silikagel bo'lgan molibden, vismut, kobalt, xrom va boshqa oksidlar bor katalizatorlarda amalga oshiriladi.

Oksidlovchi ammonolizda ishlatiladigan propilenning konsentrasiyasi 90% dan kam bo'lmasligi kerak. Portlash xavfi bor konsentrasiya hosil bo'lishining oldini olish maqsadida reaksiyani suv bug'i ishtirokida olib boradilar: komponentlarning nisbati stexiometrik ko'rsatkichga yaqin:



Propilenni bir o'tishdagi konversiyasi 60% ni tashkil qiladi selektivlik 75% atrofidadir.

Oksidlanuvchi ammonoliz jarayoni odatda regenerasiyasiz 6 oy ishlaydigan stasohar katalizatorlarda olib boriladi. Reaksiya mahsulotlari reaktordan chiqishi bilan haroratni 250°C gacha pasaytirish uchun suv yordamida toblashga yo'liqtiriladi va so'ng ammiakni neytrallash qaynoq ammoniy sulfat va sulfat kislota bilan amalga oshiriladi. Ammiak mavjudligida akrilonitrilning polimerizasiyasi o'rtacha effektivlikda borгани sababli neytralizasiya jarayoni uni oldini olish uchun zarurdir.

Akrilonitril va yo'ldosh mahsulotlar - atsetonitril, sinil kislota suv bilan yuttirilib, so'ng ekstraktiv distillyasiya 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.

Akrilonitril ayrim boshqa usullar bilan xam olinishi mumkin: etilen oksidi va vodorod sianiddan; atsetiloksid va sinil kislota dan; atsetaldegid va sinil kislota dan. Akrilonitrilning propilenni oksidlovchi ammonolizi orqali sintezi eng ko'p iqtisodiy foyda keltiruvchidir.

Bizning Respublikamizda akrilonitril «Nitroh» sintetik tolasi ishlab chiqarishda qo'llaniladi. U benzil va moyga chidamli nitril kauchuklari, plastmassalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

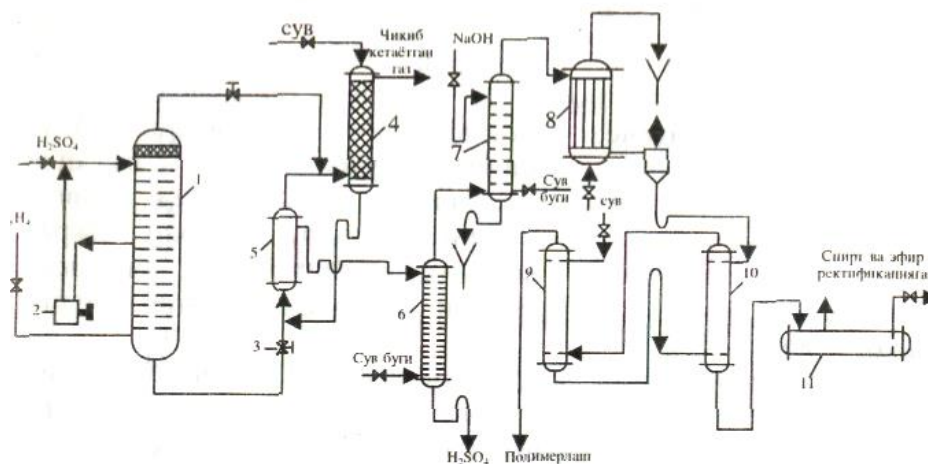
Akrilonitrilga bo'lgan talab akril tolalarini ishlab chiqarishni keskin ortishi oqibatida dunyo bo'yicha sintetik tolalar ishlab chiqarish umumiy xajmining salmoqli qismini tashkil qiladi. AQSHda akrilonitril sotishni umumiy xajmidan 60%i akril tolalarga to'g'ri keladigan bo'lsa, G'arbiy Evropada ushbu ko'rsatkich 80%ni tashkil qiladi.

Akrilonitrilbutadienstirol (ABC) va akrilonitrilstirol (AC) smolalar (yiliga o'rtacha 15-20%ga) hamda nitril kauchukini (yiliga 4%ga) ishlab chiqarish 1968 yildan boshlab o'ca boshlagani bois akrilonitrilni iste'mol qilish ham oshdi.

Akril tolasi	60
ABC va AC smolalari	12
Nitril kauchuklari	8
Boshqalar (eksport ham ichida)	20

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

Propilenni sulfat kislota ishtirokida gidratasiyalash usuli texnologik sxemasi quyida keltirilgan.



Kerakli konsentratsiyadagi sulfat kislota 1-absorberning yuqori likopchasiga yuboriladi, quyi likopchasiga esa berilgan bosimgacha avvaldan siqilgan olefinlar yo'naltiriladi. Absorberda alkilsulfatlar hosil bo'ladi va ularning qisman gidrolizi sodir bo'ladi. Kolonnaning o'rta likopchalaridan 2-nasos yordamida suyuqlikning bir qismi yuqori likopchaga uzatiladi. 1-absorberdan chiqayotgan gazda kislota cachratqilari, spirt va efir bug'lari 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 reaksiya massa 3-reduksion jo'mrak orqali o'tib, bosimi 1,5 at gacha pasaytiriladi va 5-gidrolizer – aralashtiruvchiga tushadi. Bu erga 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 mahsulotlari Kondensasiyasining oldi olinadi. So'ngra ular 8-sovutgich –Kondensatorda Kondensatlanadilar. Olingan Kondensat spirt va efirlarni suvdagi eritmasi bo'lib, polimerlar emulsiyasini o'z ichida saqlaydi. Ularni axratish uchun Kondensat 10-separatorga yo'naltiriladi. U erda 9-yuvgich suv bilan qo'shimcha suyultirilgan va so'ngra tindirilgach polimerlar to'liq ajraladilar. 9-yuvgichda polimerlar bilan ushlab qolingan spirt va efir ajratib olinadi; 10-separatorda yuvishga qo'llanilgan suv Kondensatni suyultirishga va polimerlarni to'liq ajratib olishga ishlatiladi. Spirtning suvli eritmasi (odatda 25% ga yaqin), efir (3-5%) 11-yig'gichda yig'iladi va u erdan rektifikasiyaga uzatiladi.

Tayanch so'z va iboralar

Degidirlash (degidrogenizasiya) jarayoni, ammonoliz, ammiak, akrolein, akrilonitril, konsentrasiya, stexiometriya, izopropil spirti, neytralizator.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Propanni degidirlab (degidrogenizasiya) propilen olish jarayonining mohiyati va afzallik tomonini tushuntirib bering.
2. Oksidlovchi ammonoliz yordamida propilendan akrilonitril olish jarayonining tavsifi.
3. Akrilonitrilga bo'lgan talabning oshib borayotganligiga sabab nima?
4. Propilenni sulfat kislota ishtirokida gidratasiyalash usulida izopropil spirti ishlab chiqarish jarayonini tavsiflab bering

6-MA'RUZA

Aromatik uglevodorodlarni (AU) olish, koks smolasidan, gaz Kondensatidan, benzinning riforming fraksiyasidan AU olish. AU larni ekstraksiya usuli bilan ajratib olish texnologiyasi.

Ma'ruza rejasi:

1. Neft mahsulotlarini aromatlashtirish.
2. Katalitik riforming jarayoni bilan aromatik uglevodorodlar olish.
3. Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar va katalitik riforming texnologiyasi
4. Toshko'mirni kokslash.
5. Aromatik uglevodorodlarni ajratish va tozalash.

6. Aromatik uglevodorodlarni izomerlash va dealkillash reaksiyalari bilan olish.
7. AU larni ekstraksiya usulida ajratib olishda qo'llaniladigan ekstragentlar
8. Jarayon uchun xom ashyo va olinadigan mahsulotlar
9. AU larni ekstraksiya usulida ajratib olish texnologik tizimi tavsifi.

Organik sintez sanoatida aromatik uglevodorodlar olefinlardan so'ng ikkinchi o'rinni egallaydi. Tabiiy manbalardan olinadigan aromatik uglevodorodlar orasida benzol, ksilollar katta ahamiyatga ega. BA'zi bir aromatik birikmalarni fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari quyida keltirilgan (7-jadval):

7-jadval

Aromatik uglevodorodlarning xossalari

Uglevodorod nomi	Qaynash harorati, °C. R=0,1 M Pa	Suyuqlanish harorati, °C	CHaqqnash harorati, °C.
Benzol	80,1	+5,5	-14
Toluol (metil, benzol)	110,6	-95,0	+5
o-ksilol (1,2-dimetilbenzol)	144,4	-25,2	+29
m-ksilol (1,3-dimetilbenzol)	139,1	-47,9	+29
n-ksilol (1,4-dimetilbenzol)	138,3	+13,3	+29
Pcevdokumol (1,2,4 trimetilbenzol)	169,3	-43,8	-
Durol (1,2,4,5,- tetrametilbenzol)	196,8	+79,2	-
Naftalin	218,0	+80,3	-

7-jadvaldan ko'rinib turibdiki, ksilol izomerlarining qaynash harorati bir-biriga yaqin, ularni qisman rektifikatsiya yo'li bilan ajratish mumkin. Uch- va tetrametilbenzollar xam xudi shuningdek. n-ksilol va durol boshqa izomerlarga nisbatan yuqori haroratda suyuqlanadi, shuning uchun ularni aralashmalardan qayta kristallizatsiya usuli bilan ajratiladi. Bu usul naftalinni ajratish uchun ham qo'llaniladi.

Aromatik uglevodorodlar qutbli erituvchilardan dietilenglikol, fenolda yaxshi eriydi. Ular qattiq sorbentlarga (aktivlangan ko'mir, silikagel) yaxshi yutiladi. Ushbu xossalari hisobiga aromatik uglevodorodlarni sanoatda ekstraksiya, ekstraktiv haydash va adsorbsiya yo'li bilan ajratish mumkin. 7-jadvaldan ko'rinishi bo'yicha aromatik uglevodorodlar benzol, toluol va ksilollarning chaqqnash harorati ancha past, shuning uchun ularni alangalanishi osoh. Aromatik uglevodorodlar boshqa uglevodorodlar sinfiga nisbatan zararli hisoblanadi, qohni zaharlash xususiyatiga ega.

Aromatik uglevodorodlarni olish manbai neft maxsulotlarini piroliz va riforming jarayoni va toshko'mirni kokslashdir.

Neft mahsulotlarini aromatlashtirish

Yuqorida ta'kidlanganidek, pirolizning suyuq mahsulotlari tarkibida aromatik uglevodorodlar bo'ladi, keyin ular ajratib olinadi.

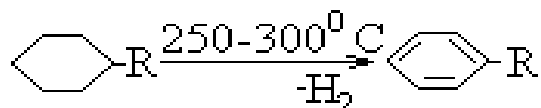
Benzinni piroliz qilish natijasida 20-25% smola hosil bo'ladi, smola tarkibida 85-95% aromatik uglevodorodlar bo'ladi. C₃-C₄ uglevodorod gazlarini piroliz qilish natijasida esa 5-8% smola hosil bo'ladi. Piroliz natijasida olingan suyuq mahsulotlarning birlamchi qayta ishlash natijasida 4- ta fraksiya ajraladi:

- 1) «bosh» fraksiya, uning tarkibi C₅ dan iborat parafin va olefinlardan iborat;
- 2) «engil» moy fraksiyasi (75-180°C), uning tarkibi monosiklik aromatik uglevodorodlar bilan olefin va parafinlar aralashmasidan iborat;
- 3) «o'rtacha» moy fraksiyasi (180-300°C);
- 4) qoldiq, benzol koksi olish uchun qo'llaniladi.

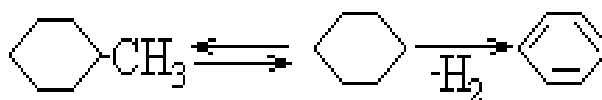
Katalitik riforming

Riforming jarayoni, haydalgan benzinning oktan sohini oshirish va aromatik uglevodorodlar olish uchun qo'llaniladi. Katalitik kreking jarayonida alyumosilikat katalizatorlar qo'llanilsa, katalitik riformingda esa bifunksional katalizatorlar qo'llaniladi. Ular orasida g'ovaksimon alyuminiy oksidga shimdirilgan platina katalizatori platformingda muhim ahamiyatga ega, oxirgi vaqtlarda esa kislota turidagi tashuvchiga shimdirilgan platino-reniy katalizatorlari qo'llanilmoqda. Ushbu ikki Jarayon 470-540°C da bosim ostida, vodorod ishtirokida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar katalitik riforming sharoitida izomerlanish va dealkillash reaksiyalariga uchraydi. Bosim ortishi bilan ushbu reaksiyalar tezlashadi.

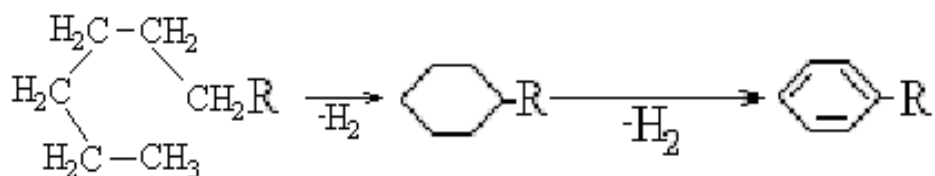
Katalitik riforming jarayonida sodir bo'layotgan kimyoviy o'zgarishlar katalizatorning bifunksionallik xususiyati bilan bog'liq. Kislota markazlarida, asosan izomerlanish reaksiyalari sodir bo'lishi hisobiga parafinlar izoparafinlarga, besh halqali naftenlar siklogeksan gomologlariga aylanadi. Boshqa tomohdan olganda, Rt yoki Pt + Re metallida bir qator gomolitik o'zgarishlar rivojlanadi, ular orasida olti halqali naftenlarni degidrirlash reaksiyasi muhim ahamiyatga ega.



Olti halqali naftenlar dastlab siklogeksan va uning gomologlariga aylanadi, keyingi degidrirlash natijasida aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi:



Siklik birikmalar hosil bo'lishida parafinlarni degidrosikllanish reaksiyasi muhim o'rinni egallaydi.



Beshta C atomidan tashkil topgan izoparafinlar ham aromatlashish xususiyatiga ega.

Riforming jarayonida qo'llaniladigan katalizatorlar. Ushbu katalizatorlar ikkita asosiy: degidrirlash-gidrirlash va kislota vazifasini bajaradi. Katalizatordagi degidrirlash-gidrirlash vazifasini VIII guruh metallari bajaradi. Platina komponenti degidrirlash –gidrirlash reaksiyalari tezligini eng ko'p oshiradi, chunki reaksiya tezligining ortishi aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishiga olib keladi, koks hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi oraliq mahsulotlarni qisman yo'qotadi. Katalizatordagi platina miqdori 0,3-0,6% ni tashkil qiladi. Platina miqdori kam bo'lsa zaharga bardoshlilik xususiyati kamayadi, platina ko'p bo'lsa demetillash reaksiyalari kuchayishiga sabab bo'ladi.

Kislota funksiyasini katalizator tashuvchi– alyuminiy oksid bajaradi. Kislota funksiyasini kuchaytirish uchun katalizator tarkibiga galogen kiritiladi (asosan xlor, fluor). Katalizatordagi platinani boshqa metallarga (Re, Ge, Pb, Sn, Cd va x.k) almashtirish aromatik uglevodorodlar olish unumdorligini ancha ko'taradi. Bu katalizatorlar qo'llanilganda kokslanish jarayoni sekinlashadi, oraliq reaksiyalar kamayadi, parafinlarning degidrosikllanish reaksiyasi ortadi, aromatik uglevodorodlar chiqimi ko'payadi.

Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar.

Katalitik riformingda harorat bosim va xom ashyohi kelish tezligi jarayonga katta ta'sir ko'rsatadi. Shuningdek, tanlangan katalizatorning xossalari va Jarayonkimyosi ham hisobga olinadi. Katalitik riformingning uziga xos xususiyatlaridan biri shundaki, naftenlarni degidrirlash reaksiyalari issiqlik yutilishi hisobiga sodir bo'ladi.

Bosimni ko'tarish katalizator tez zaharlanishining oldini oladi, lekin aromatik uglevodorodlarning hosil bo'lishini kamaytiradi va gidrokreking va dealkillash reaksiyalarini tezlashtiradi.

Bosimning pasayishi natijasida aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishi tezlashadi, lekin katalizatorning kokslanishi ham tezlashadi. Shuning uchun riformingni polimetall katalizatorlari ishtrokida 1,5 MPa bosimda olib borish

Jarayonharoratini 20°C gacha pasaytirish va aromatik uglevodorodlar miqdorini ko'paytirish imkoniyatini yaratadi.

Haroratning oshishi katalitik riformingda katalizatda aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishini ko'paytiradi, shuningdek katalizatorida koks hosil bo'lishi ham tezlashadi.

Xom ashyohing kelish tezligi ortishi bilan aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishi kamayadi, benzinning oktan sohi xam kamayadi. Shuning uchun aniq bir harorat va bosimda xom ashyohi kerakli tezlikda berish uchun shart-sharoitni aniqlash kerak.

Yuqorida ko'rib o'tilgan faktorlardan ko'rinib turibdiki, riforming jarayonida bosim va harorat muhim rol o'ynar ekan.

Katalitik riforming texnologiyasi.

Xozirgi vaqtda sanoatda riforming jarayoni ikkita asosiy maqsad uchun qo'llaniladi: 1) motor yoqilg'ilarining oktan sohini oshirish va 2) individual aromatik uglevodorodlar olish uchun

1) Birinchi holatda xom ashyo sifatida ligroin fraksiyasi yoki og'ir benzinlar qo'llaniladi. Ularning oktan sohi 35-40 ni tashkil qiladi, riforming natijasida 80-90 ga etadi.

2) Aromatik uglevodorodlar olish uchun xom ashyo manbai tarkibida C₆ va undan yuqori uglerod atomi bo'lgan parafin va naftenli neft fraksiyalari hisoblanadi.

Benzol olish uchun 60-85°C da qaynovchi neft fraksiyalari, toluol olish uchun 85 dan 105-110°C da qaynovchi, ksilollar uchun esa 110 dan 130-135°C gachada qaynovchi neft fraksiyalari olinadi.

Katalitik riforming jarayoni texnologiyasi takomillashib borishini bir nechta bosqichga ajratish mumkin:

1) Alyumoplatina katalizatorining turli turlari bilan (AP-56,AP-64) ishlaydigan qurilmalar;

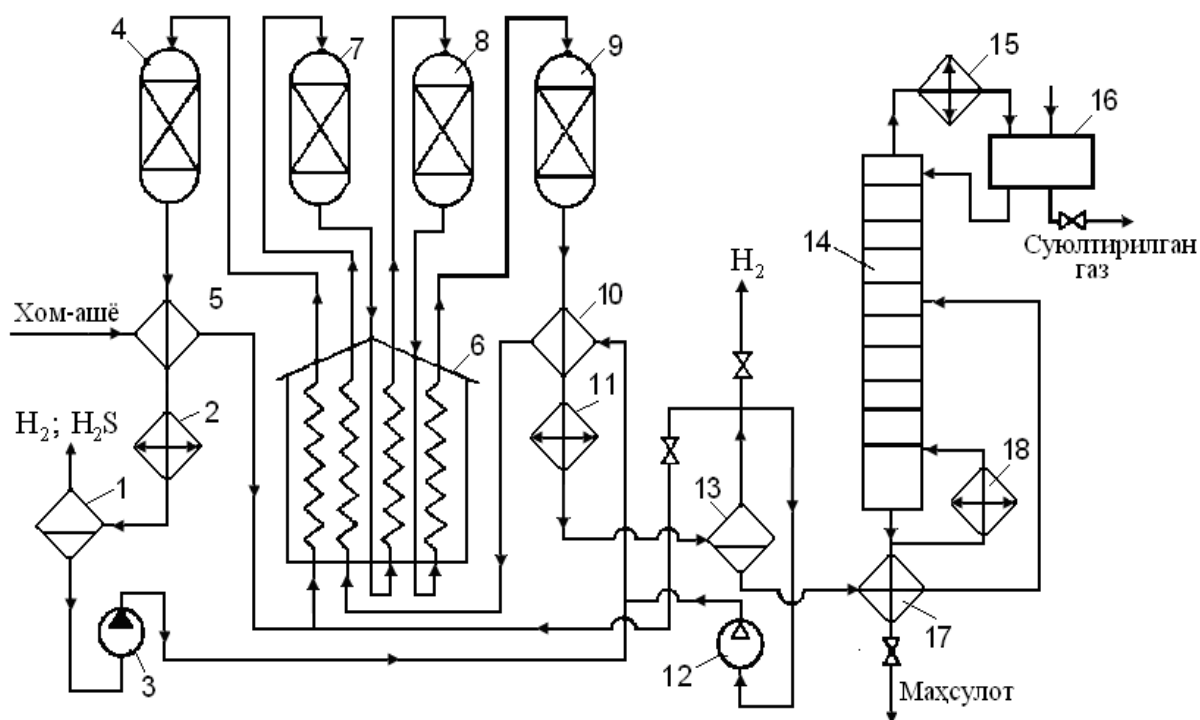
2) Leningrad (hozirgi Sankt-Peterburg) neftexim tomonidan 2 turdagi qurilmalar ishlandi. Birinchi turdagilari 62-85 va 62-105° C da olingan benzinlardan benzol, toluol olish uchun qurilgan bo'lib, 2MPa bosimda ishlaydi; ikkinchi turdagi qurilmalar 4MPa bosimda ishlaydi; unda oktan sohi 78-80 teng bo'lgan avtomobil benzinlari olinadi.

3) Modifikasiyalangan alyumoplatina katalizatori AP-64 (promotor xlor) bilan ishlaydigan qurilma. Bu qurilmada oktan sohi 95 bo'lgan avtomobil benzinlari olinadi.

4) Reniy katalizatori ishtrokida 1MPa bosimda ishlaydigan qurilmalar.

Endi platforming jarayoni texnologiyasi bilan tanishamiz (6- rasm).

Xom ashyo neft fraksiyasi issiqlik almashtirgichda (5) isitiladi, vodorod bilan aralashtiriladi va oltingugurtdan tozalash uchun kerakli haroratda trubkali pechda (6) qizdiriladi. Katalizator solingan reaktorda (4) gidrotozalash jarayoni olib boriladi. 4-apparatdagi issiq gazlar sovutgich apparatda (2) sovutiladi. Separator (1) Kondensat H_2 va H_2S dan ajratiladi va nasos (3) yordamida riforming bosqichiga uzatiladi. Issiqlik almashtirgichga (10) kelishdan ilgari xom ashyo vodorod bilan aralashtiriladi, so'ngra issiqlik almashtirgichda (10) va trubkali pechda (6) isitiladi. Platforming jarayoni adiabat turdagi 7,8, va 9 chi reaktorlarda olib boriladi. Issiq gazlarni issiqligidan issiqlik almashtirgichda (10) riforming jarayoniga kelayotgan aralashmani isitish uchun foydalaniladi, so'ngra gazlar sovutgichda (11) sovutiladi. Separator (13) Kondensat vodoroddan ajratiladi va stabilizatsiya bo'limiga yuboriladi.



7-rasm. Platforming jarayoning texnologik sxemasi:

1,13-separatorlar, 2,11- sovutgichlar, 3-nasos, 4- reaktor gidrotozalash uchun, 5,10,17- issiqlik almashtirgichlar, 6- trubkasimon pech, 7-9 reaktorlar, 12-sirkulyasiya kompressori, 14- stabilizatsiya kolonnasi, 15- Kondensator, 16-yiggich, 18- qaynatgich.

Separator (13) kelayotgan past parafinli vodorod aralashmasi uchta oqimga ajratiladi. Bitta oqimni 12-sirkulyasiya kompressori yordamida riforming jarayoniga yo'naltirilgan tozalangan neft fraksiyasi bilan yuboriladi, qolgani sistemadan chiqarib yuboriladi.

Riforming suyuq mahsulotlarini stabilizatsiya haydash degani. Separator (13) kelayotgan Kondensat issiqlik almashtirgichda (17) isitiladi va stabilizatsiya kolonnasiga (14) yuboriladi. U erda quyi uglevodorodlar

haydaladi, ularning bug'lari Kondensatorda (15) Kondensirlanadi va idishda (16) yig'iladi. Uning bir qismi kolonnaning yuqori qismiga flegma sifatida yuboriladi, qolgan miqdori esa qurilmadan chiqariladi. kolonnada (14) stabillangan mahsulot o'z issiqligini issiqlik almashtirgichdagi 17 Kondensatga uzatadi va keyingi ishlab chiqarish bosqichiga yuboriladi.

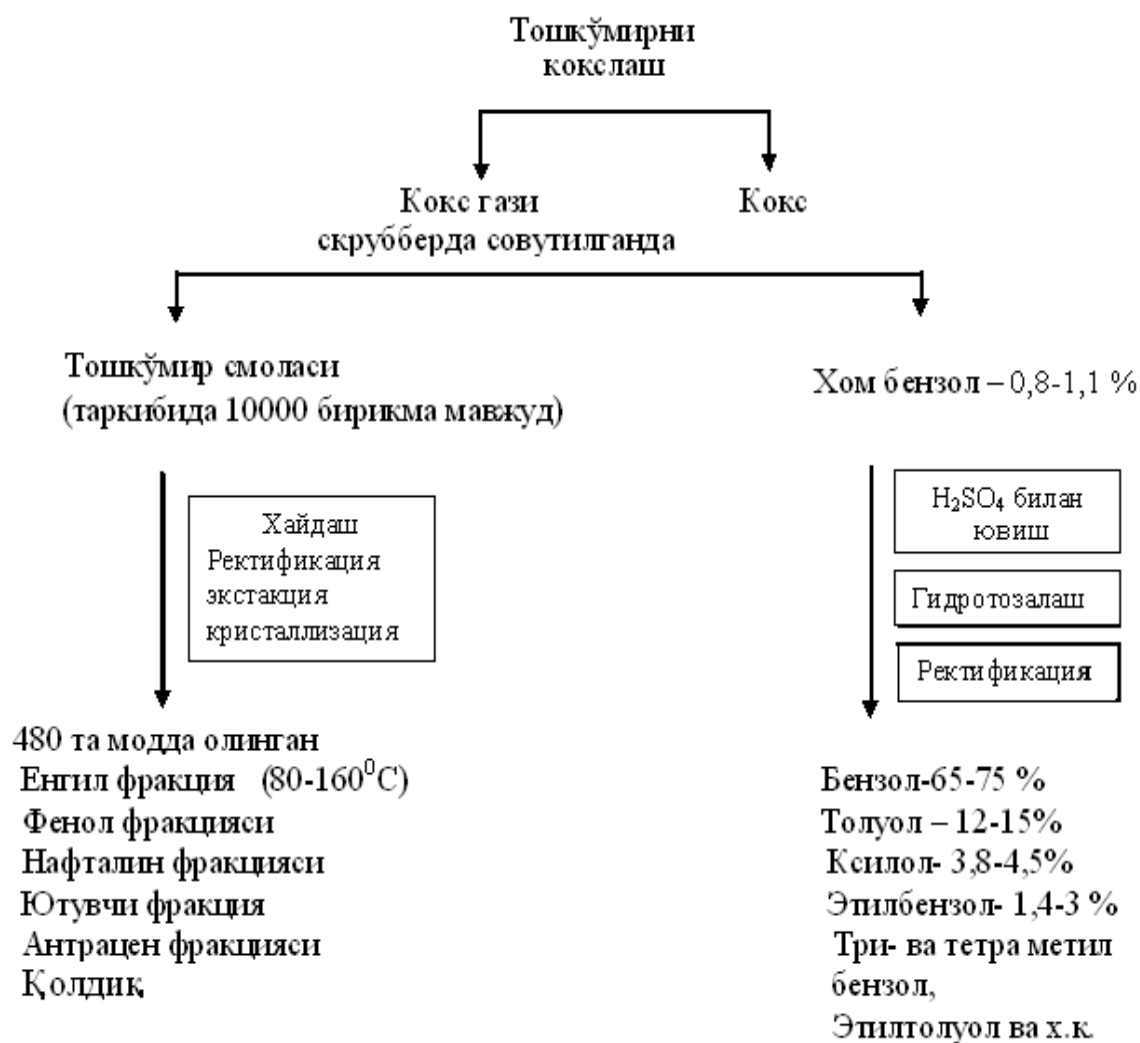
Toshko'mirni kokslash.

Aromatik uglevodorodlar ishlab chiqarish uchun xom-ashyo sifatida toshko'mirni kokslash mahsulotlari (koks gazi, toshko'mir smolasi) va neftni qayta ishlash mahsulotlari qo'llaniladi. 1t toshko'mirni kokslash va uni qayta ishlash natijasida 200 kg organik sintezda qo'llaniladigan mahsulotlar olinadi.

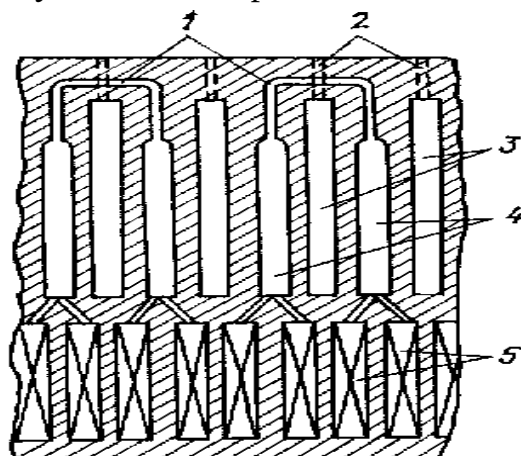
Maxsus turli toshko'mir yoki ko'mir aralashmalari maxsus kokslash pechlarida havo ishtirokisiz 1000°C da qizdiriladi. Kokslash ko'mirdagi organik massada chuqur kimyoviy o'zgarishlar sodir bo'lishi bilan boradi. Unda neft mahsulotlarining termik parchalanishidek, koks, kokslashni suyuq mahsulotlari va gaz hosil bo'ladi. Ko'mirda neftga nisbatan vodorod miqdori oz bo'lgani uchun 75-80% koks, 4-5% suyuq mahsulotlar hosil bo'ladi.

Ko'mirning organik massasi tarkibi uglevodorodlar, kislorod, oltingugurt va murakkab tuzilishga ega bo'lgan azotli birikmalardan iborat. Kislorod oltingugurt va azotli birikmalar kokslash jarayonida suv, uglerod oksidlari, vodorod sulfid, ammiak va kislorod, oltingugurt va azotli organik birikmalar (fenol, tiofen, piridin va x.k) va Kondensirlangan yadroli murakkab moddalar hosil bo'ladi. Ko'mirdagi uglevodorodlarni kokslash jarayoni natijasida quyidagi aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi: benzol, toluol, ksilollar, uch- va tetrametilbenzollar, naftalin, antrasen va ularning gomologlari. Kokslash harorati yuqori bo'lganligi sababli suyuq mahsulotlar to'liq aromatlanadi va boshqa sinf birikmalari miqdori 3-5% tashkil qiladi. Koks gazi tarkibida $\approx 60\%$ vodorod, 25% metan va 2-3% etilen bo'ladi. Koks gazi vodorod olishda yoqilg'i sifatida qo'llaniladi.

Kokslash pechida balandligi 4,3 va uzunligi 14 m bo'lgan bir nechta paralel koks kameralari joylashgan. Xar bir isitish moslamasida ikkitadan regenerator (5) joylashgan (ulardan biri havo va boshqasi esa yoqilg'i gazlar uchun). Nasadka yordamida isitilgan havo va yoqilg'i gazlar vertikal koks kameralarining pastki qismida yohadi, hosil bo'lgan gazlar yuqoriga xarakat qiladi va utish kanali orqali qo'shni xohaga o'tadi va pastga tushadi. Regeneratorlarda gazlar nasadkani isitadi va umumiy yo'nalish bo'yicha koks pechidan chiqib ketadi. Uchuvchan mahsulotlar koks kameralaridan 2-trubalar orqali chiqariladi. Ko'mir kameralarning ustki qismidan maxsus vagonetskalar yordamida tushiriladi, koks pechlardan koks tashuvchi mashinalar yordamida ajratiladi



Ко'мирни кокслаш jarayoni kamerali pechlarda olib boriladi (8-rasm).



9-rasm. Koks pechining sxemasi:

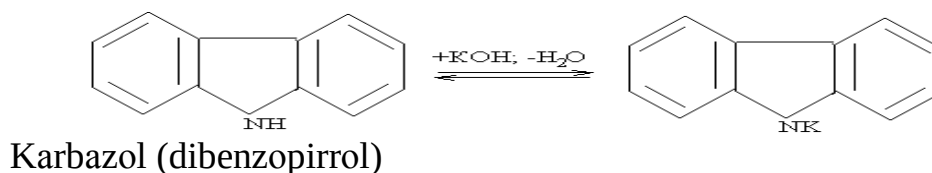
1-o'tish kanallari; 2-truba; 3- kokslash kameralari; 4- isitish moslamalari; 5-
regeneratorlar.

chikuvchi «qaytar» koks gazidan koks pechlarini isitish uchun foydalaniladi. To'yingan yutilish moyi absorberning pastki qismidan 10-chi isitish moslamasiga keladi, isigandan so'ng 11-chi desorberga yuboriladi. U erda rektifikatsiya jarayoni natijasida engil aromatik birikmalar haydaladi (xom benzol). Xom benzoldan tozalangan yutilish moyi uz issiqligini 10-chi isitgichga uzatadi; 12-chi sovutgichda soviydi va yana koks gazidagi benzol uglevodorodlarini absorbsiyalash uchun foydalaniladi.

Katalitik riforming jarayonida olinadigan katalizatdan aromatik uglevodorodlar olish uchun foydalaniladi. Sanoatda aromatik uglevodorodlarni ajratish uchun ekstraksiya usulida foydalaniladi. Ushbu usul yordamida ajratilgan aromatik uglevodorodlar miqdori 93-99% ni tashkil qiladi.

Kondensirlangan siklli aromatik uglevodorodlarni ajratish uchun asosan kristallanish usulidan foydalaniladi.

Toshko'mir smolasining 270-350°C dagi fraksiyasining kaliy gidroksid bilan o'zaro ta'siri va keyingi gidroliz reaksiyasi orqali organik sintez uchun muhim bo'lgan moda - karbazol olinadi:



Aromatik uglevodorodlarning fraksiyalari. Aromatik xom ashyohing ikki asosiy turi mavjud: kokskimyoviy va neftkimyoviy. Ular bir-biridan, oltingugurt organik birikmalar mikori jihatidan farq qiladi. Neftkimyoviy mahsulotlar tarkibida 0,0001-0,002% S bo'ladi, kokskimyoviy mahsulotlar tarkibida taxminan 100 marta ko'p S bo'ladi. Oltingugurt miqdorining ko'pligi sababli katalizator ko'p sarflanadi yoki tez zaharlanishi sodir bo'ladi.

Sortiga karab benzol va toluol tarkibida 99,0 dan 99,9%-gacha asosiy mahsulot bo'ladi.

Ksilol fraksiyalarining taxminiy tarkibi quyidagicha:

% mass:	o-ksilol	m-ksilol	n-ksilol	Etilbenzol
Kokskimyoviy ksilol...	10-12	52-60	14-20	8-12
Neft ksiloli.....	20-24	40-45	18-20	14-16

Ushbu fraksiyalarni ajratish uchun aniq rektifikatsiya yo'li bilan amalga oshiriladi, acilda ksilollarning izomerlanishi bilan birgalikda olib boriladi va n-ksilol kristallizatsiya yoki boshqa usullar bilan ajratiladi.

Tetrametilbenzol kokslash, piroliz va riforming mahsulotlarining 180-210°C da olingan fraksiyalari tarkibida bo'ladi. Bu fraksiya murakkab tarkibga ega

bo'lganligi sababli, sanoatda uni ajratish kamdan-kam holatlarda amalga oshiriladi.

Uch metil benzol riforming katalizatlari va piroliz mahsulotlarining 160-180°C da olingan fraksiyalari tarkibida bo'ladi. Bu fraksiyalar tarkibida uch metil benzol izomerlaridan tashqari, etiltoluol izomerlari va boshqa aralashmalar mavjud bo'ladi. Shuning uchun fraksiyalardan individual moddalar ajratish qiyin bo'lganligi uchun sanoatda kam qo'llaniladi.

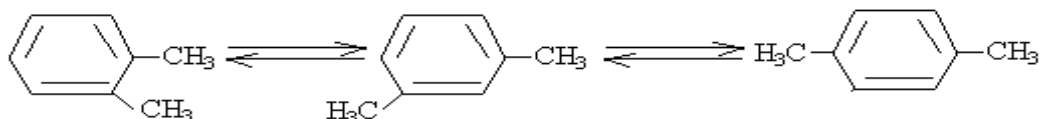
Naftalin. Naftalin toshko'mir smolasining 210-230°C fraksiyasidan olinadi. Uni suv bilan sovutiladigan barabanli kristallizatorlarda kristallanadi va barabandan maxsus pichoq yordamida tushiriladi. Ho'l mahsulotni moydan ajratish uchun gidravlik precllarda qizdiriladi va preclangan naftalin olinadi (kristallanish harorati 78°C dan past bo'lmaydi, naftalin miqdori 96-98 %). Sulfat kislota bilan ishlov berilgandan so'ng, haydash natijasida nisbatan toza naftalin kristallari hosil bo'ladi ($t_{\text{krist}} = 79,6-79,8^{\circ}\text{C}$ natijasida 99,0-99,5% naftalin olinadi).

Aromatik uglevodorodlarni izomerlash va dealkillash reaksiyalari bilan olish.

a) Aromatik uglevodorodlarning izomerlanishi

Toshko'mir yoki neftni qayta ishlash natijasida olingan mahsulotlardan ajratilgan ksilol fraksiyalari tarkibida o va n-ksilollar miqdori ancha kam bo'ladi.

Shuning uchun bu uglevodorodlarni qo'shimcha olish uchun sanoatda benzol gomologlarini izomerlash usulidan foydalaniladi. Benzol gomologlarini izomerlash qaytar Jarayonbo'lib, ksilollar uchun muvozanat barcha uchta izomerlari orasida qaror topadi:



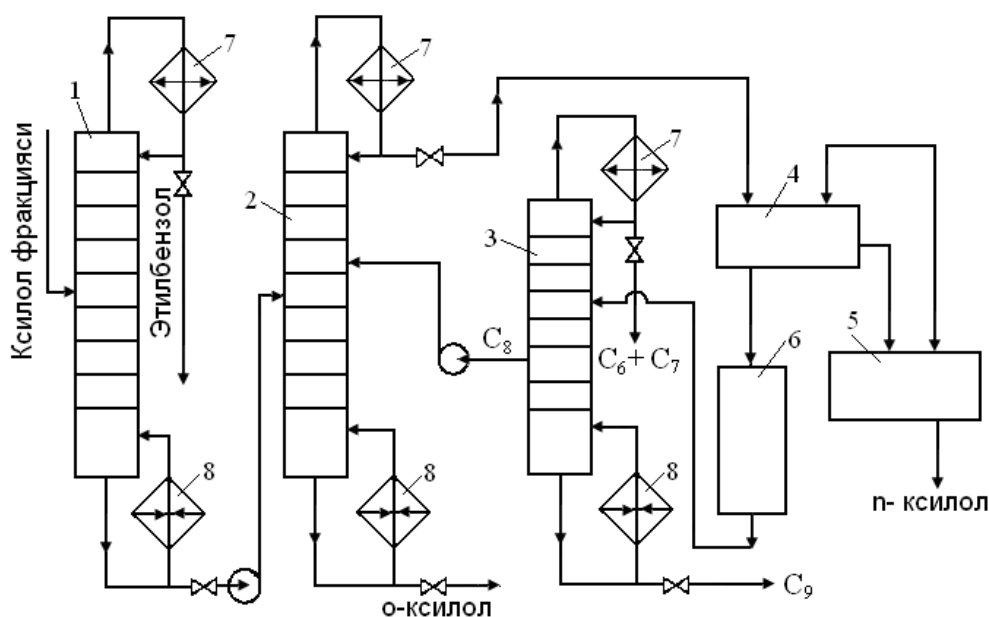
Muvozanatli aralashma tarkibini (25-75°C) $\approx 60\%$ meta, 24% para va 16% orta- izomerlar, 400-500 °C da esa 52 % meta-, 23% para va 25% orto – izomerlar tashkil qiladi. M-ksilollar miqdori ancha ko'p, chunki ular termodinamik jihatdan yuqori barkarordirlar.

Izomerlanish reaksiyasi kislota turidagi katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. Ular orasida alyuminiy xlorid eng faol hisoblanadi, u 50°C da suyuq fazada reaksiyani olib borish qobiliyatiga ega. Geterogen alyumosilikat katalizatori ishtirokida ancha yuqori harorat (400-500°C) talab qilinadi va Jarayongaz fazasida olib boriladi. Xozirgi vaqtda seolitli katalizatorlar qo'llanilmoqda. Qanday katalizator qo'llashdan qat'iy nazar izomerlanish reaksiyasining birinchi bosqichida aromatik birikma va kislota protonini o'zaro birikishi natijasida oraliq δ - kompleks hosil bo'ladi. Keyingi bosqichda P – kompleks hosil bo'ladi va CH_3 guruhi protonni uzatadi va qo'shni uglerod atomi tomonga siljiydi:

Ksilollarni qayta ishlash natijasida 3% quyi gomologlar (benzol va toluol) va 2-3% polimetilbenzollar hosil bo'ladi.

Endi, izomerlanish reaksiyalari bilan birgalikda olib boriladigan ksilol fraksiyalarini ajratish jarayoni bilan tanishamiz (11- rasm).

1-rektifikatsiya kolonnasida ksilol fraksiyasidagi eng uchuvchan etilbenzol haydaladi. 2-chi kolonnaga kelayotgan va izomerlangan ksilollarning birgalikdagi rektifikatsiyasi sodir bo'ladi. Kolonna kubida eng kam uchuvchan o-ksilol yig'iladi, u tayyor mahsulot holida chiqadi. 2- chi kolonnaning yuqori qismidan m- va n-ksilollar aralashmasi 4-chi qurilmaga 1-chi kristallizatsiyaga yuboriladi, u erda aralashmani minus 50-70⁰C sovutiladi. Cho'kmadagi kristallar sentrifuga yordamida ajratiladi. Filtrlash natijasida hosil bo'lgan eritma tarkibida 75-85% m-ksilol bor. Uni izomerlash uchun 6-chi qurilmaga yo'naltiriladi. Izomerlangan mahsulotdan 3-rektifikatsiya kolonnasida oraliq mahsulotlar ajratiladi (benzol, toluol, polimetilbenzollar), ksilollar esa 2-chi kolonnaga yuboriladi. Shunday kilib, mahsulotning asosiy qismi 2-4-6-2 bosqichlarda hosil bo'ladi.



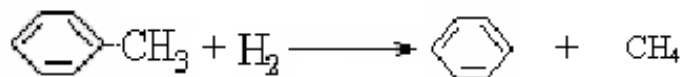
11-rasm. Izomerlanish bilan birgalikda olib boriladigan ksilol fraksiyalarini ajratishning texnologik sxemasi:

1- etil benzolni haydash kolonnasi, 2-o-ksilolni ajratish kolonnasi, 3- engil va og'ir fraksiyalarni ajratish kolonnasi, 4,5-1 va 2 bosqichli kristallash moslamalari, 6- izomerlanish qurilmasi, 7-deflegmatorlar 8- kaynatgichlar.

Birinchi kristallanishdan hosil bo'lgan qattiq mahsulot tarkibida faqat 70-80% n-ksilol bo'ladi. U suyuqlashtiriladi va qayta kristallash uchun 5-chi qurilmaga yuboriladi, sentrafugalangandan so'ng 98% n-ksilol hosil bo'ladi. Ikkinchi kristallanishdan keyingi eritma tarkibida qisman para izomerlar borligi sababli, ular yana birinchi bosqichli kristallanishga jo'natiladi.

b) Benzol va naftalin gomologlarini dealkillash.

Hozirgi vaqtda dealkillash reaksiyalari bilan benzol va naftalin olinmoqda. Dealkillash reaksiyalari natijasida aromatik uglevodorodlarni destruktiv gidrogenizasiya jarayoni sodir bo'ladi. Bu jarayonda aromatik yadro va alkil guruhi orasidagi C-C- bog'larning parchalanishi sodir bo'ladi. Dealkillash reaksiyalarini 2 xil yo'l bilan olib borish mumkin: 1) termik dealkillash 2) katalitik dealkillash (geterogen fazada):



Toluolni termik dealkillash reaksiyasi 700-760°C da 4-5 MPa bosim ostida olib boriladi, bunda vodorod toluolga nisbatan 4:1 olinadi.

Katalitik dealkillashda katalizator sifatida molibden, kobalt, xrom oksidlari ishlatiladi. Ular orasida xrom oksidi ishlab chiqarishda o'z aksini topdi. Katalitik dealkillash jarayonida bosim 3-10 MPa, harorat 580-620°C ga teng. Toluoldan benzol olish 95% tashkil qiladi.

Jarayonni amalga oshirishdan maqsad neft fraksiyasidan ekstraksiyalash usulida aromatik uglevodorodlar ishlab chiqarish. Ekstragent sifatida dietilenglikol, polietilenglikol, sulfolan, dimetilsulfoksid, diglikolamin va boshqalar ishlatiladi.

Jarayonda xom ashyo sifatida benzin fraksiyasini riforming jarayonida olingan katalizatlar yoki piroliz jarayonida olingan benzin fraksiyasi ishlatiladi.

Jarayonda quyidagi mahsulotlar olinadi.

1. Benzol - stirol, fenol, atseton, siklogeksan va boshqa neft kimyosi mahsulotlari olishda xom ashyo sifatida qo'llaniladi;
2. Toluol - turli xil buyoklar, portlovchi moddalar, formasevtik preparatlar ishlab chiqarishda va turli texnologik jarayonlarda erituvchi sifatida qo'llaniladi;
3. Yig'ma ksilollar -o-, n- va m-ksilollarning etilbenzol bilan aralashmasi; ksilollarni ajratish tizimida xom ashyo sifatida yoki erituvchi sifatida ishlatilishi mumkin;
4. Yuqori aromatik uglevodorodlar C₉-C₁₀ - avtomobil benzinining komponenti sifatida qo'llaniladi.
5. Rafinad (dearomatik benzin) - avtomobil benzinining komponenti sifatida qo'llaniladi.

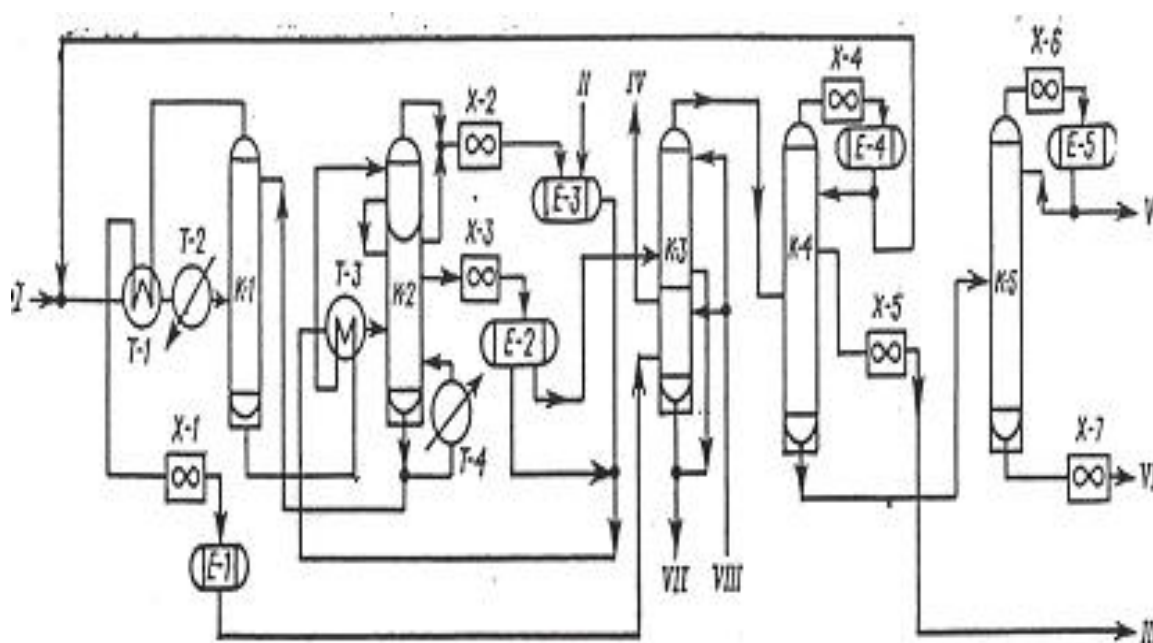
Dietilenglikol (DEG) yordamida katalizatdan benzol va toluol ekstraksiyalash tizimida Jarayonquyidagicha amalga oshiriladi.

Xom ashyo K-1 tarelkali ekstraksion kolonnaning o'rta qismidan beriladi. Yuqori qismidan esa DEG ning 93 % li suvli eritmasi beriladi. Kolonna

yuqoridan chiqarilayotgan suyuqlik (rafinad) T-1 isitgichda va X-1 sovutgichda sovutiladi va K-3 kolonnada suv bilan yuvilib DEG dan tozalanadi va qurilmadan chiqariladi. Kolonna pastiga yig'ilgan aromatik uglevodorodlarning DEG dagi eritmasi kolonna tagligidan chiqarilib, K-2 kolonnaga beriladi. K-2 kolonnada suv bug'i yordamida DEG bug'latiladi va K-1 ga uzatiladi, aromatik uglevodorod esa DEG dan suv yordamida tozalash

uchun sovutgich X-3 orqali K-3 ga beriladi. K-3 ning yuqoridan aromatik konsentrat chiqarilib, rektifikatsiyalash uchun K-4 va K-5 kolonnalarga beriladi.

Benzol K-4 kolonna yoh tomonidan, toluol kolonna yuqoridan chiqarilsa, yig'ma ksilollar esa K-5 kolonna pastidan chiqariladi.



12-rasm. Aromatik uglevodorodlarni ekstraksiyalash texnologik tizimi

I – xom ashyo; II- dietilenglikol; III- benzol; IV- rafinad; V- toluol;
VI- ksilol fraksiyasi; VII- suv; VIII- yuvish uchun suv oqimi.

Quyida reforming katalizatidan dietilglikol vositasida benzol va toluol (I) hamda yig'ma ksilollar (II) ajratib olish jarayonining texnologik rejimi ketirilgan.

Harorat, °C	I	II
Xom ashyohing ekstraksion kolonnaga kirishida	150	150-160
Ekstraktning bug'latish kolonnasiga kirishda	125	140
Bosim, kg/cm	52	
K-1 ekstraktorda	8-9	9

K-2 kolonnada

12-1,5 1-3

DEG: xom ashyo nisbati

11:1 12:1

Tayanch soʻz va iboralar

Neft mahsulotlarini aromatlashtirish, benzol, toluol, ksilol izomerlari, rektifikasiya, qayta kristallash, sorbentlar, ekstraksiya, piroliz, riforming, benzin, katalitik riforming, bifunksional katalizatorlar, naftenlar, gidrirlash-degidrirlash, izomerlash, dealkillash reaksiyasi, texnologik parametrlar, xom ashyohi kelish tezligi, parafin va naftenli neft fraksiyalari, alyumoplatina katalizatorlari, platforming jarayoni, Kondensat, toshkoʻmirni kokslash pechlari, koks, koks gazi, toshkoʻmir smolasi, adsorbsiya, Kondensasiya mahsulotlari, uchmetil benzol, tetrametil benzol, naftalin, ekstraksiyalash usuli, ekstragent, , sulfolan, dimetilsulfoksid, diglikolamin, rafinad, jarayonining texnologik rejimi

Mavzu boʻyicha savollar:

1. Neft mahsulotlarini aromatlashtirishning mohiyati.
2. Aromatik uglevodorodlar va ularning xossalari.
3. Aromatik uglevodorodlar olishda kanday reaksiyalardan foydalaniladi?
4. Riforming jarayonida kanday katalizatorlar qoʻllaniladi?
5. Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar.
6. Platforming jarayonining texnologik sxemasi.
7. Riforming jarayonining maqsadi nima?
8. Toshkoʻmirni kokslash natijasida kanday birikmalar hosil boʻladi?
9. Rektifikasiyani ekstraksiyadan farqi nimada?
10. Aromatik uglevodorodlar fraksiyalari.
11. Aromatik uglevodorodlarni izomerlash.
12. Aromatik uglevodorodlarni dealkillash.
13. AU larni ekstraksiya usulida ajratib olishda qoʻllaniladigan qanday ekstragentlarni bilasiz?
14. AU larni ekstraksiya usulida ajratib olish jarayoni uchun xom ashyo va olinadigan mahsulotlar
15. AU larni ekstraksiya usulida ajratib olish texnologik tizimini tavsiflab bering.

7-MAʼRUZA

Atsetilen. Atsetilen ishlab chiqarish. Kalsiy karbiddan atsetilen olish. Uglevodorodlardan atsetilen olish. Uglerod oksidi va sintez gaz. Koʻmirni gazifikatsiyalab sintez-gaz olish.

Maʼruza rejasi:

1. Atsetilen va uning xossalari
2. Atsetilenni kalsiy karbiddan olish texnologiyasi.
3. Uglevodorodlardan atsetilen olish.

4. Uglerod oksidining fizikaviy xossalari
5. Uglerod oksidi molekulasini tuzilishining o'ziga xosligi va kimyoviy xossalari
6. Uglerod oksidining sanoatda va laboratoriya sharoitlarida olinishi
7. Sintez-gaz, uning olinishi va qo'llanilishi
8. Gazifikatsiya jarayonining maqsadi va mohiyati.
9. Ko'mirni gazifikatsiyalab sintez-gaz olish va Gazifikatsiya usullari

Atsetilen-rangsiz gaz bo'lib, toza holda efir hidiga ega; $-83,8^{\circ}\text{C}$ haroratda (0,102 MPa bosimda) Kondensasiyalanadi. Atsetilen havo bilan 2,0-8,1% aralashmasi; kislorod bilan 2,8-78% portlash xavfiga ega;

Atsetilen parchalanish natijasida katta miqdorda issiklik ajraladi:



Ushbu parchalanish kislorodsiz muhitda kerakli inisiatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. 0,2MPa bosimda sodir bo'ladigan parchalanish uncha xavfli bo'lmaydi. Yuqori bosimdagi parchalanish reaksiyasi 1000 m/c tezlikdagi detonatsiya tulkinida portlash bilan sodir bo'ladi. Portlashni oldini olish uchun reaksiyani 0,2 MPa bosim ostida olib boriladi. Bosim ostida ishlash vaqtida atsetilen azot bilan suyultiriladi. Atsetilenni sikish uchun maxsus atsetilen kompressorlari qo'llaniladi.

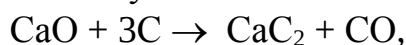
Atsetilenni yana bir muhim texnik xossalardan biri, uning boshqa uglevodorod gazlariga nisbatan yaxshi erish xususiyati hisoblanadi. Masalan, 20°C haroratda 1 xajm suvda 1 xajmga yaqin atsetilen eriydi, 60°C da esa 0,37 xajm eriydi. Atmosfera bosimi va 20°C da atsetilenning eruvchanligi quyidagicha,%: metanolda 11,2 atsetonda 23, dimetilformamidida 32; N-metilpirrolidohda 37. Atsetilenni olish va boshqa gazlar aralashmasidan ajratishda atsetilenning eruvchanligi muhim ahamiyatga ega.

Atsetilen ishlab chiqarishning ikki usuli mavjud:

- 1) kalsiy karbiddan;
- 2) uglevodorodlardan.

Kalsiy karbiddan atsetilen olish.

Bizga ma'lumki, kalsiy karbidi kalsiy oksidi va koksdan olinadi:



Kalsiy karbidga suv ta'sir ettirilsa atsetilen hosil bo'ladi (reaksiya ekzotermik tarzda sodir bo'ladi):



1 kg texnik atsetilendan 230-280l atsetilen olinadi. Nazariy jihatdan olganda esa, 1 kg toza CaC_2 dan 380 l atsetilen olish mumkin.

Kalsiy karbidni parchalanish reaksiyasida jarayonni yaxshi sodir bo'lishi uchun ma'lum bir shart-sharoitlarga amal qilish kerak. Reaksiya geterogen bo'lganligi sababli, uning tezligi kalsiy karbidning yirik yoki maydaligiga bog'lik. Kalsiy karbid kancha mayda bo'lsa, reaksiya tezligi shuncha katta bo'ladi. Reaksiya aralashmasini aralashtirib turish kerak, chunki karbidning sirtida ohak katlami hosil bo'lishi mumkin; u esa CaC_2 ni tulik parchalanishiga xalakit beradi.

Reaksiya muhitida hosil bo'lgan issiklikni tashqariga chiqarib turish kerak, chunki atsetilen polimerlanishi yoki parchalanish mumkin.

Atsetilen generatorlari

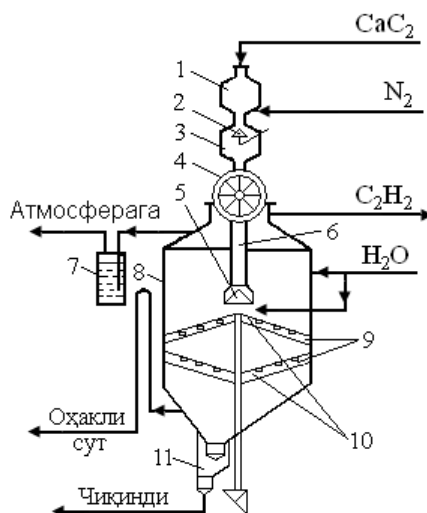
Kalsiy karbidni suv ta'sirida parchalanishi sodir bo'ladigan apparatlarni atsetilen genratorlari deyiladi. Issiklikni chiqarish bo'yicha generatorlar 2 turga bo'linadi:

1. «Ho'l» turdagi generatorlar, bu generatorlardagi reaksiya issikligi ortiqcha suv yordamida sovitiladi. Generatorlarda 1kg CaC_2 ga 10kg suv sarflanadi, bunda kalsiy gidroksid suvda suspenziya hosil kiladi, uni tiklash mumkin emas.

2. «Quruq» turdagi generatorlar. Ulardagi issiklik ortiqcha olingan suvning bug'lanishi natijasida reaksiya muhitidan chiqariladi. Bu usulda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quruq holda hosil bo'ladi, uni kurilish materiallari tayyorlashda qo'llash osohlashadi.

«Ho'l» turdagi generatorlar reagentlarni solish bo'yicha quyidagi sistemalarga bo'linadi: «suvga karbid», «karbidga suv» va kontaktli (suv va karbid o'zaro ta'sirda).

Sanoatda ko'p miqdorda atsetilen olish uchun «Suvga karbid» turidagi generatorlarni qo'llash xavfsiz hisoblanadi. Bu apparatlarda karbid bulaklari ortiqcha olingan suvga solinadi. Bu apparatni kizib ketishini oldini oladi va reaksiya issikligini chiqarish uchun shart-sharoit yaratadi. «Suvga karbid» turidagi atsetilen generatorlari bilan tanishamiz (13-rasm)



13-rasm. Suvga karbid turidagi atsetilen generatorining sxemasi:

1,3-kalsiy karbid solish bunkeri; 2-kopkok; 4- sektor barabani;
5-taksimlovchi kohus; 6-yutuvchi truba; 7-gidravlik zatvor; 8-kobik;
9-tuynukchalar; 10-aralashtirgich; 11-shlyuzli zatvor

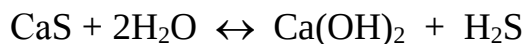
Apparatning $\frac{3}{4}$ qismi kalsiy gidroksidning suvli suspenziyasi bilan to'ldiriladi. 50-80mm o'lchamdagi CaC_2 dastlab, 1-oraliq bunkerga keladi, u erdagi havoni siqib chiqarish uchun azot yuboriladi. So'ngra 2-chi kohussimon kopkok ochiladi va kalsiy karbid 2-chi bunkerga tushadi. Kalsiy karbidni kelishini avtomat tarzda 4-chi sektorli baraban boshqaradi. Sektorli baraban tezligini atsetilenga bo'lgan

extiyojga qarab boshqarib turiladi. Kalsiy karbid bo'lakchalari 6-chi trubadan utib 5- chi kohusga keladi va karbidning parchalanishi 10-chi aralashtirgich yordamida 9- tuynukchalarda sodir bo'ladi. Aralashtirgich yordamida kalsiy karbid bo'lakchalaridagi ohak qatlami tozalanadi.

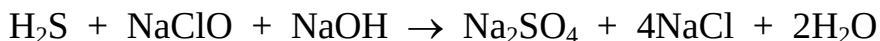
Kalsiy karbid suv ta'sirida parchalanishi natijasida kalsiy gidroksidining suvdagi suspenziyasi (ohakli sut), shuningdek koks, ferrosilisiy aralashmasidan iborat shlam hosil bo'ladi. SHlam generatorning tagida cho'kadi va 11-chi shlyuzli zatvorda yig'iladi. Ohakli sut uzluksiz ravishda generatorning pastki qismidan chiqariladi va tindiriladi. Tindirilgan eritmaga suv qo'shiladi va CaC_2 ni parchalash uchun generatorga yuboriladi. Hosil bo'lgan atsetilenni generatordan tashqariga chiqariladi. Bosim ortib ketca (400-450gPa) ortiqcha hosil bo'lgan gazni 7-gidravlik zatvor yordamida chiqariladi. «Suvga karbid» turidagi generatorlarda coatiga 500 m^3 atsetilen ishlab chiqariladi.

Atsetilen aralashmalari va ularni tozalash.

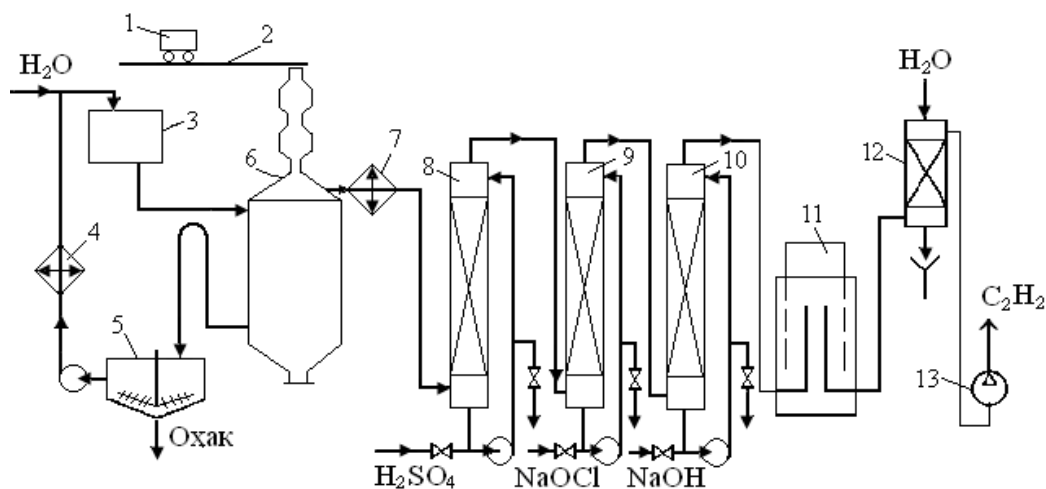
Generatoridan chiqayotgan atsetilen yuqori konsentrasiyaga ega (99%) bo'lib, uning tarkibida 1% quyidagi aralashmalar mavjud: NH_3 , H_2S va x.k. Bu moddalar kalsiy karbid tarkibidagi birikmalarning suvda parchalanishi natijasida hosil bo'ladi:



Bu moddalar (NH_3 , H_2S) zararli bo'lib, atsetilenni kayta ishlash jarayonida qo'llaniladigan katalizatorni zaharlash qobiliyatiga ega. Shuning uchun karbid usuli bilan olingan atsetilenni tozalash jarayoni eng zarur bosqichlardan biri hisoblanadi. Buning uchun, ya'ni atsetilenni tozalash uchun natriy gipoxloridning suvli eritmasidan foydalaniladi, u aralashmadagi birikmalarni kerakli kislotalarga oksidlaydi, masalan:



Endi «ho'l» usul yordamida kalsiy karbiddan atsetilen olish texnologiyasi bilan tanishamiz (12-rasm)



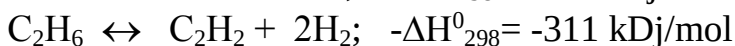
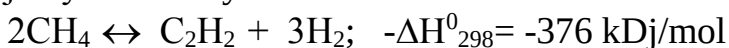
14-rasm. Kalsiy karbiddan atsetilen olish texnologiyasi.
1-vagonetkalar, 2- monorels, 3- bak, 4-7- sovutgich, 5- tindirgich, 6- atsetilen generatori, 8-10- skrubberlar, 11-gazgolder, 12- yohg'inni tusuvchi apparat, 13- kompressor.

Kalsiy karbid 1-vagonetkalarda 2-monorelsdan «ho'l» turdagi 6- generator bunkeriga tushiriladi. Kalsiy karbidning parchalanishi natijasida hosil bo'lgan ohakli sut uzluksiz xarakatlanuvchi aralashtirgichli 5-tindirgichga yuboriladi. Aralashtirgich hosil bo'lgan ohak loyqasini markaziy tushirilish shtuseri tomonga curadi. Ohak loyqasi maxsus nasoslar yordamida tindirish o'ralariga yuboriladi. Tindirilgan kalsiy gidroksidning suvli eritmasi 5-chi tindirgichdan 4-sovutgich orqali 3- bakka kaytib keladi, u erda unga kerakli miqdorda suv qo'shiladi va 6-generatorga yuboriladi. Generatorda hosil bo'lgan atsetilenning harorati 50-60°C bo'lgani sababli, uni 7- chi sovutgichda sovutiladi, Kondensatdan ajratiladi va sulfat kislota eritmasi 8-nasadkali skrubberdan o'tkaziladi. U erda atsetilen ammiak qoldiqlaridan tozalanadi, so'ngra atsetilen gazi natriy gipoxlorid solingan 9- skrubberga yuboriladi. Oxirida atsetilen 10 ishqor solingan skrubberga yuboriladi, u erda gipoxlorlash kolonnasidan ilashgan xlordan tozalanadi. Barcha eritmalarning sirkulyasiyasi nasoslar yordamida bajariladi; ishlatilib bo'lingan eritmaning bir qismi sistemadan chiqariladi va tozasi bilan aralashtiriladi. Tozalangan atsetilen 11- ho'l gazgolderda yig'iladi, 12- chi yohg'inni oldini oluvchi to'siqdan o'tadi va 13 kompressor yordamida iste'mol uchun yuboriladi.

Atsetilenni «quruq» usuldagi generatorlar yordamida olish texnologiyasida 5 tindirgich va 4 sovutgich bo'lmaydi.

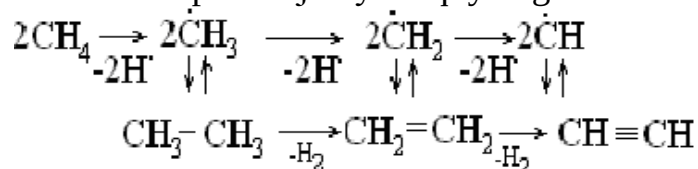
2. Uglevodorodlardan atsetilen olish

Metan va boshqa parafinlardan atsetilen olish uchun yuqori haroratda piroliz qilish jarayonidan foydalaniladi:



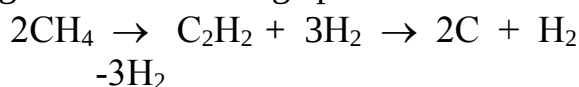
Ushbu reaksiyalar endotermik bo'lib, ularning muvozanati faqat 1000-1300°C haroratda o'ng tomonga siljiydi. Birok, sanoatga tatbik qilishda jarayonni tezlashtirish uchun undan xam yuqori harorat kerak bo'ladi: metan uchun 1500-1600°C; suyuq uglevodorodlar uchun 1200°C.

Atsetilenning hosil bo'lish reaksiyasi radikal – zanjirli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Metan va etanni piroliz jarayoni quyidagi ko'rinishga ega:



Hosil bo'lgan atsetilen tarkibida quyi parafinlar va olefinlardan tashqari, ozgina miqdorda benzol va atsetilen uglevodorodlari-metilatsetilen $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, vinilatsetilen- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, diatsetilen $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ va x.k. bo'ladi.

Yuqoridagi usul bilan atsetilen olishda oraliq reaksiyalar sodir bo'lishi natijasida atsetilen uglerod va vodorodga parchalanadi:



Parchalanishi kamaytirish uchun, 50% atsetilen hosil bo'lganda reaksiya kamerasidagi gazlarni suv bilan purkash kerak, natijada harorat kerakli haroratgacha pasayadi.

Uglevodorodlardan atsetilen olishdagi piroliz usullari

Uglevodorodlardan atsetilen olishda yuqori endotermik piroliz reaksiyalarining 4 turi mavjud:

1. Regenerativ piroliz. Bu Jarayonlovga chidamli nasadkali pechlarda olib boriladi. Pechlar avval yokilgi gazlar bilan isitiladi, so'ngra kizitilgan nasadkalarga piroliz xom ashyosi yuboriladi.
2. Elektrokreking. Bu Jarayonvoltage yoyli pechlarida olib boriladi, elektrodlar orasidagi kuchlanish 1000V. 1 t atsetilen olish uchun 13000 kVt coar elektr energiyasi sarf bo'ladi.
3. Gomogen piroliz. Bu piroliz jarayonida metanni kislorodli muhitda yohishi natijasida 2000°C haroratgacha kizdirilgan yokilgi gazlar okimiga xomashyo kiritiladi.
4. Oksidlanish pirolizi. Bu Jarayonuglevodorodlarni ekzotermik yohishi reaksiyalari va endotermik piroliz reaksiyalari birgalikda bitta apparatda olib boriladi.

Uglevodorodlar pirolizining ushbu usullari sanoatda keng qo'llaniladi, lekin ular orasida eng tejamlisi oksidlanish pirolizi hisoblanadi. Bu usulni bafurja ko'rib chikamiz.

Kislorod etishmaganda va yuqori haroratda metanning yohishi quyidagi reaksiya asosida sodir bo'ladi:



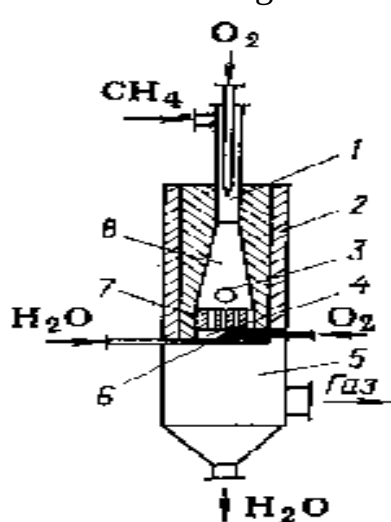
U juda tez sodir bo'ladi va atsetilenni hosil bo'lishini kislorodsiz muhitda sodir bo'ladi. Shu erda uglerod oksidi kohversiyalanadi:



Tajribada taxminan 1/3 kislorod suv; 10-15% CO₂ va 50-55% CO hosil bo'lishda sarflanadi.

Jarayonavtotermik sharoitda sodir bo'lgani sababli, metanni parchalanishi uchun kerakli ≈1500°C haroratni ushlab turishi uchun CH₄ va O₂ boshlang'ich xajmlari nisbati 100 : (60÷65) bo'lishi kerak. Metanni yohishi induksiya davri orqali sodir bo'ladi, bu induksiya davrining davomiyligi harorat va bosimga bog'lik. Metan-kislorodli aralashmalar uchun atmosfera bosimi va 600°C da induksiya vaqti ≈2 coar.

Metanning oksidlanish pirolizi reaktorlarini kurib chiqamiz (15- rasm).



15- rasm . Metandan atsetilen olishda qo'llaniladigan

oksidlanish piroliz reaktorining sxemasi:

1- aralashtirish kamerasi; 2-korpus;

3- predoxranitelli membrana; 4-yohish kamerasi;

5- pastki kamera; 6- forcunka; 7- yohdirish plitasi; 8- diffuzor

15-rasmda ifodalangan 2-reaktorning kobigi yuqori haroratga chidamli material bilan koplangan. Metan va kislorod 1-aralashtirish kamerasiga 3-predoxranitelli membranali 8-diffuzordan o'tadi va 7-yohdiruvchi plitaning soplosiga keladi, u erga stabillangan kislorod yuboriladi. 4- kamerada metan chala yohadi, atsetilen va saja hosil bo'ladi. 6-forcunkalarda yordamida suv cepiladi, natijada piroliz mahsulotlari o'sha zaxoti sovuydi. Hosil bo'lgan piroliz gazi 5- kameraning pastki qismidan chiqariladi, u erda hosil bo'lgan koks xam yig'iladi. Koksni suv bilan birgalikda tashqariga chiqariladi. Oksidlanish pirolizining normal sharoitda yohish uchun 55%; atsetilen olish uchun 23-25%; saja hosil bo'lishi uchun $\approx 4\%$ metan sarf bo'ladi.

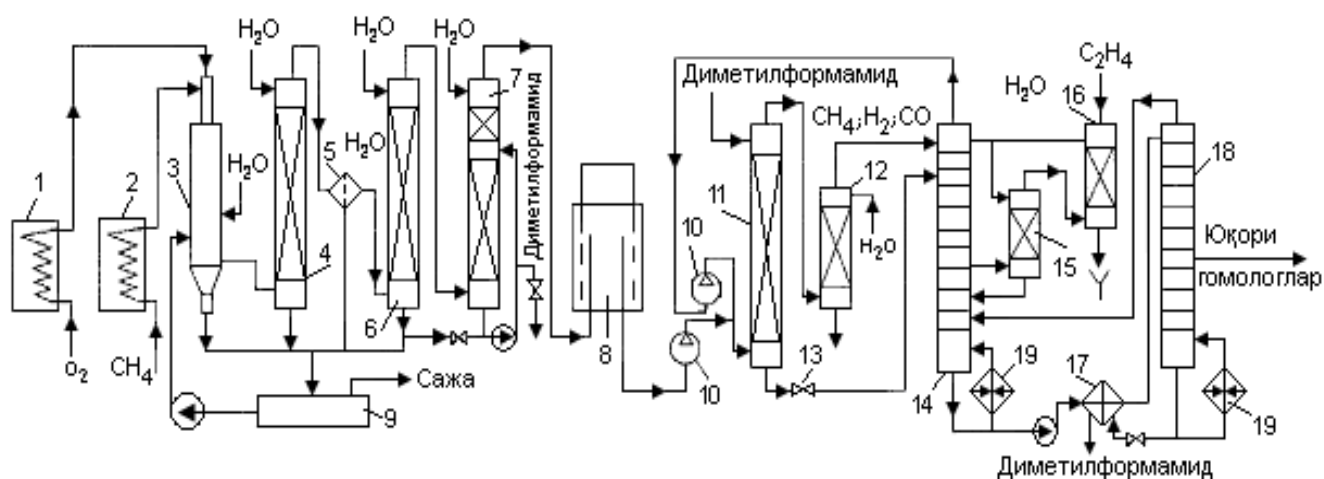
Piroliz gazlarining tarkibi va ularni ajratish.

Piroliz natijasida hosil bo'lgan reaksiya gazlarining tarkibi murakkab bo'lib, faqat oksidlanish pirolizi, gomogen pirolizda 7-9% elektrokrekning va regenerativ pirolizda esa 11-14% atsetilen hosil bo'ladi. Gazlarning asosiy komponentlari quyidagicha: H_2 -45-55%; CH_4 -5-25%;

oksidlanish va gomogen pirolizda $-CO$ -26-27%; CO_2 -3-4%; atsetilen gomologlari esa 0,2-0,3% tashkil kiladi.

Atsetilen metanolda, atsetonda ($-70^\circ C$ gacha sovutilganda), dimetilformamidda va N-metilpirrolidohda yaxshi eriydi. Dastlab, atsetilen sajada, so'ngra aromatik birikmalardan va atsetilen gomologlaridan ajratiladi, shundan so'ng tozalandi. Tozalash bosqichli desorbsiya yo'li bilan amalga oshiriladi.

Metandan oksidli piroliz yo'li bilan atsetilen olishning texnologik sxemasi bilan tanishamiz. (16- rasm).



16-rasm. Metandan oksidli piroliz yo'li bilan atsetilen olishning texnologik sxemasi:

1,2-trubkosimon pechlar; 3-reaktor; 4-saja ushlovchi skrubber; 5-elektrofiltr; 6-sovutgich; 7-forabsorber; 8-gazgolder; 9- tindirgich; 10-kompressorlar; 11- absorber; 12-15-skrubberlar; 13-drochelli ventily; 14,18-desorberlar; 16-olovni tusuvchi to'siq; 17-issiklik almashtirgich; 19-kaynatgichlar

Kislorod va metan 1 va 2 trubkasimon pechlarda 600-700°C da kizdiriladi va 3- reaktorga yuboriladi. U erda piroliz jarayoni sodir bo'ladi, suv bilan purkalgandan keyin hosil bo'lgan gazlar 80°C haroratda reaktordan 4- skrubber orqali 5- elektrofiltrga keladi. U erda sajada tozalanadi. So'ngra 6- sovutgichda suv bilan sovutiladi. Keyingi bosqichda gazlarni 7- forabsorberda oz miqdordagi dimetilformamid yoki N- metilpirrolidoh bilan yuviladi va 8- gazgolderga junatiladi. Reaktorning gidravlik zatvori va saja-ushlovchi apparatdan kelayotgan suv tarkibida 2-3% saja va smolalar yigib olinadi va yokish uchun yuboriladi. Tindirgichdagi suvni reaktorga kaytariladi, undan gazlarni purkab sovutishda qo'llaniladi, ortiqcha suv tozalashga yuboriladi. Shu tarika, okova suvlardan foydalanishning yopik sistemasi paydo bo'ladi, ya'ni chikindisiz texnologiya.

8-gazgolderga gaz 10- kompressor yordamida 1 MPa bosimgacha siqiladi, sovutiladi va ceparasiya qilinadi. 11-absorberda dimetilformamid bilan yuviladi, yutilmagan gazlar (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) esa 12-skrubberdan o'tadi, u erda suvli Kondensat bilan yuvilganda ular bilan birga kelgan erituvchi ajratib olinadi. Shundan so'ng gazni yokilgi yoki sintez-gaz sifatida qo'llash mumkin. 11-absorberdagi eritma atsetilen va uning gomologlaridan iborat, shuningdek ozgina CO_2 va boshqa gazlar aralashmasi xam bor. U 13- drossel ventildan o'tadi va birinchi bosqichli 14- desorberga keladi. Kubdagi bosimni 0,15 MPa gacha pasayishi va haroratni 40°C kutarilishi natijasida eritmadagi atsetilen va kam eruvchan gazlar desorbsiyalanadi. Atsetilen xarakatlanayotganda eritmadagi CO_2 ni yuqoriga siqib chiqariladi, CO_2 oz miqdordagi atsetilen va boshqa gazlar bilan birgalikda desorberning tepa qismidan chikib ketadi. CHikish vaqtida suvli Kondensat bilan yuviladi va erituvchidan xaloc bo'ladi.

Konsentrlangan atsetilen 14- desorberning urta qismidan chiqariladi, 15-skrubberda suv bilan yuviladi va 16- olovni tusuvchi moslama orqali tashqariga chiqariladi. 14- desorberdagi kub suyuqligi (tarkibida ozgina atsetilen va uning gomologlari) ikkinchi bosqichli 18- desorberga junatishdan avval 17- isitgichda isitiladi.

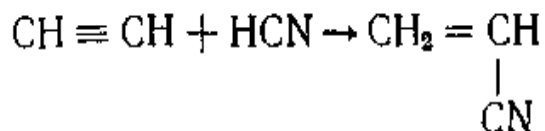
Kubning 100°C gacha isitish natijasida eritma tarkibidagi barcha gazlar xaydaladi, bunda kolonnaning urta qismidan atsetilen gomologlari chikib ketadi, kolonnaning tepasidan atsetilen va uning gomologlari aralashmasi 1- chi bosqichli desorberga kaytariladi. Shu tarika olingan atsetilenning tozaligi 99,0-99,5% teng. Qolganlari metilatsetilen, CO_2 va x.k.

Atsetilendan nitroh tolasi olish. Atsetilenning eng muhim reaksiyalaridan biri unga sianli vodorod qo'shilishidir. Bunda poliakrilonitril tolalari, sintetik kauchuk va so'nggi vaqtda plastmassa olishda muhim yarim mahsulot bo'lgan akrenitril birikmasi hosil bo'ladi. Poliakrilonitril tolalari ajoyib xossalarga ega bo'lib, uning xalq xo'jaligidagi ahamiyati kattadir. Akrilonitril polimerlari va sopolimerlari asosida tayyorlangan sintetik tolalar ishlab chiqarish yil sayin ko'payib bormoqda. 1955 yili jahoh mamlakatlarida 45 ming tonna ana shunday tola ishlab chiqarilgan bo'lsa, 1965 yilga kelib bu miqdor 360 ming tonnaga etdi.

Bu tolalar hurga chidamliligi jihatidan boshqa tolalardan yuqori turadi. Shuning uchun ham ular cerquyosh O'rta Osiyo va Qozog'iston respublikalarida muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkin. Shuningdek bu tolalar issiqlik o'tkazmaslik xossasiga ham ega. Uning ko'rinishi jundan tuqilgan gazlamalarga o'xshash bo'lib yumshoq, chirituvchi bakte-riyalarga bardoshli. Poliakrilonitril tolalari yuqoridagi xossalari tufayli ham hozirgi vaqtda ko'plab ishlab chiqarilmoqda.

Rocsiyada bunday tolalar sanoat masshtabida ishlab chiqarilmoqda va ularni tayaylash yil sayin oshib bormoqda. Sanoatda mazkur tolalar nitroh deb ataladi. O'zbekistonda Navoiy kimyo kombinatining ishga tushirilishi nitroh ishlab chiqarishni ko'paytirishda muhim rol o'ynaydi. Kombinat minral o'g'itlar bilan birga tabiiy gazdan akrilonitril ham ishlab chiqara boshlaydi. Keyinchalik bu moddadan qayta ishlash yo'li bilan poliakrilonitril — polinak so'ngra esa nitroh tayyorlanadi.

Navoiy shahridagi kimyo kombinatida ishlab chiqaradigan cunbiy undan yiliga 140 million metr apal gazlama to'qish mumkin. Bu miqdordagi nitroh millionlab qo'y junining o'rnini sintez qilinishi oldidan sinil kislotaga olinadi va asos moddalar ayniqcha atsetilen yaxshilab tozalanadi. Reaksiya 85 - 90 gradus haroratda suyuq (suv) yoki bur fazasida boradi. Katalizator sifatida tuz kislotasi va kaliyning xlorli tuzlari, shuningdek natriy, mis va kobalt aralashmasi ishlatiladi.



Akrilonitrilni bevosita atsetilendan sintez qilish usuli bopqa sintezlarga (masalan, etilennikiga) qaraganda birmuncha afzalliklarga ega. Sintezning texnologik sxemasi codda, kam xom ashyo sarflanadi va nihoyat mahsulot juda toza chiqadi. Shuning bilan birga mazkur usulning muhim kamchiligi ham bor, ko'proq elektr energiyasi talab etadi. Shu tufayli ham Navoiy shahrida qudratli issiq elektr stansiyasi qurilmoqda. Arzon energiya manbai va bitmas-tuganmas tabiiy gaz zapaclar bo'lgan Navoiy shahrida, shuningdeq tabiiy gaz trubalar orqali olib boriladigan boshqa rayohlarda akrilonitril olish ancha foydali va maqsadga muvofiqdir.

Akrilonitril xuddi vinilatsetatga o'xshab quyosh huri, yadro hurlanishi, qizdirish, polimerlash tashabbuskorlari ta'siri ostida va boshqa yo'llar bilan polimerlanadi.

Poliakrilonitril tolalarini yigirish birmuncha murakkab. Chunki bu polimer yomon eriydi. Erituvchining o'chib ketishi qiyin. Shu tufayli ham uni yigirish alohida

usullarni qo'llanishni taqozo etadi, bu usullar ho'l va quruq usullar deb ataladi. Poliakrilonitril tolalarini quruq usul bilan yigirish usuli keng qo'llanilmayotir. Bu Jarayonmurakkab apparaturalar bo'lishi bilan bog'liq bo'lib shtapel tolasi olishi mumkin emas. Shuning uchun ham ho'l usuli bilan tola yigirish kengroq tarqalgan. Mazkur usul qo'llanilganda tola hosil bo'ladigan suyuqlik ma'lum ingichka naychalardan o'tkaziladi teshiklardan tolalar qator vannalarga tushadi va erituvchidan tozalanadi, yuviladi, usti silliqlashtiriladi. Shuningdek tolaning sirti pardoatlanadi. Tindiruvchi vannalar sifatida ko'prok suv yoki organik tindiruvchi vannalar qo'llaniladi (polimer tola suv yoki organik erituvchi yordamida cho'ktiriladi, ular polimerni chukitirib, yigiruv qorishmasi erituvchini eritib yuboradilar). Organik vannalarda yigirilgan tolalar suvli vannalarda ishlanganiga qaraganda yumshoqligi va elastikligi bilan ajralib turadi.

Shu usullarning biri bilan bunyodga keltirilgan tolani erituvchi qoldiqlaridan tozalash uchun yuviladi, sulfat kislotasi yoki bo'liqa reagentlar bilan ishlov berilib oqlanadi, cho'ziladi. Ularning hammasi tolaning elastiklik xossalarini yaxshilaydi, uzilishga chidamliligini oshiradi. Shuningdek boshqa fizik va mexanik xossalari ham yaxshilanadi. Bunday tolalardan tuqilgan gazlamalar uzoq vaqt yirtilmaydi. Bu tolalarni paxta yoki jun tolalari bilan qo'shib to'qilgan gazlamalar puxta bo'ladi, maxsus stanoklarda yoki cho'ktirish jarayonida mexanik ishlov berish yo'li bilan chiniqtiriladi.

Tolani ishlashning yuqoridagi va undan boshqa usullari bora-bora nitroh tolasi olishga olib keladi. Bu tola hozirgi vaqtda sintetik tolalarning eng ko'p tarqalgan tiplaridan biridir. Nitroh tolasi ishlab chiqarilayotgan boshqa xildagi barcha sintetik tolalarning 16 foizga yaqinini tashkil etadi.

To'g'ri, poliakrilonitril tolalar juda qiyin bo'yaladi. Bu uning ikkinchi yirik kamchiligidir. Hozirgi vaqtda tolani bo'yashning turli usullari qo'llanmoqda. Buning uchun tola strukturasi yumshatilyapti, bunda tolaqa buyoq ko'prok singadi yoki poliakrilonitrilning makromolekulasi buyoq molekulalari bilan birika oladigan boshqa komponentlar qo'shilmoqda.

Har qaysi usul ham akrilonitrilning vinilatsetat vinil xlorid, vinilpiridin, akril kislotalarining efirlari ta'sirida sopolimerlashga asoslanadi. Vinilxlorid, ayrim hollarda akril kislotasi efirlari poliakrilonitril tolasining ko'pgina fizik va mexanik xossalarini sezilarli darajada o'zgartiradi, polimerlarni bo'yaluvchan va eruvchanligiga ham ta'sir qiladi. Sopolimer poliakrilonitrilning barcha kimyoviy xossalarini, ayniqsa to'kimachilik sanoatida qo'l keladigan ajoyib xususiyatlarini saqlab qolishi sopolimer tarkibidagi akrilonitril miqdori foizdan kam bo'lmasligi kerak Sopolimerda pichonitril miqdori kamayca poliakrilonitrilning hosil qilish xususiyati ma'lum darajada yomonlashadi. Bunday sopolimerlarda har ikki komponentning xossalari birgalashib ketadi va qaysi komponent ko'proq bo'lsa,

o'sha moddaga ko'proq ta'sir qiladi. Sopolimerlarning bu ajoyib xossasi praktikada keng foydalaniladi. Shu munocabat bilan sintetik butadien-nitril kauchuklari alohida diqqatga cazovordir.

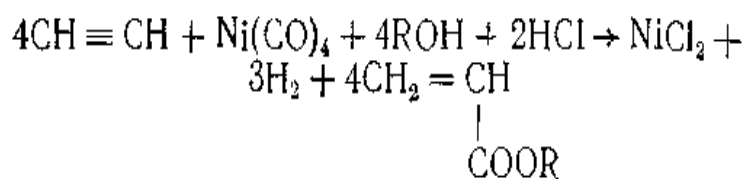
Ma'lumki, dastlabki vaqtlarda sintetik kauchuklar kamyob natural kauchukning o'rnini bocar edi. Biroq hozirgi vaqtda sintetik kauchuk kimyosi shunday darajaga erishdiki, sintetik kauchuklar tabiiylaridan ham o'zib ketdi. Turli o'simliklar shirasidan olinadigan tabiiy kauchuklar sovuqqa chidamli bo'lsa ham tez yig'ilishga moyil bo'ladi, yog' va benzin ta'siriga chidamsiz.

Butadien va akrilonitril sopolimerlari asosida tayyorlangan sintetik kauchuk yuqoridagi kamchiliklardan xoli. Uning yagoha kamchiligi -sovuqda bardosh berolmasligidadir. Bu esa shunday sintetik kauchuklardan tayyorlangan buyumlardan sovuq iqlimli joylarda foydalanishga yo'l bermaydi.

Mamlakatimiz sanoati butadien-nitril kauchuklarining turli navlarini ishlab chiqarmoqda. Bu navlar sopolimerdagi akrilonitril miqdoriga bog'liq. Sopolimer tarkibidagi akrilonitrilning miqdori 17 dan 40 foiz o'rtasida bo'ladi, akrilonitril miqdori qancha ko'p bo'lsa, uning moy va benzinga chidamliligi oshadi, lekin sovuqda chidamliligi kamayadi.

Xalq xo'jaligida akrilonitrilning aqamiyati undan Sun'iy tola va sintetik kauchuk olish bilangina chegaralanmaydi. Unga ishqor ta'sir ettirish bilan akril kislotasi va nihoyat poliakril kislotalari hosil qilish katta ahamiyatga ega. Poliakril kislotasi eritmasi eritmata tushganda iohlarga ajralib poliiohlar hosil qiladi. Ya'ni uning eritmada bitta makromolekulasida ko'p miqdorda elektr zaryadlari bo'ladi.

Sanoatda ko'proq akril kislotasining efirlari olinadi. Uning polimerlari ajoyib optik xususiyatlarga ega bo'lgan turli oyna va linzalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Bundan tashqari plastmassa sanoatida, elim, sintetik tolalar tayyorlashda mazkur polimerlarning ahamiyati katta. Ammo akril kislotasidan efirlar olishning yuqoridagi yo'li yagoha usul emas. Turli bu usul texnikada keng tarqalgan. Keyingi vaqtlarda akril kislotasi va uning efirlarini olishda uning kashfiyotchisi Reppe homi bilan yuritiladigan reaksiyadan foydalanila boshladilar.

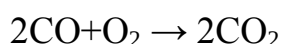


Mazkur reaksiya 40 °C haroratda boradi va odatda metil va etil efirlari sintezida qo'llaniladi, qolgan efirlar qayta etefikasiya yo'li bilan, ya'ni efirga

katalizator bo'lgani holda ma'lum miqdordagi spirtni ta'sir ettirish bilan olinadi.

Demak maxsus ishlov berishlar bilan atsetilendan faqat tolagina emas, xatto ajoyib oyna ham olish mumkin.

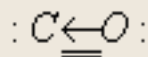
Uglerod (II) oksidi (is gazi, uglerod oksidi, uglerod monooksidi) rangsiz, hidsiz, mazasiz, tez ta'sir etuvchi zaharli modda. Suvda juda yomon eriydi, zangori alanga hosil qilib yohadi:



Is gazining 12,5 dan 74% gacha miqdordagi havo bilan aralashmasi portlashi mumkin.

Molekulasining tuzilishi:

Rasmiy ravishda uglerodning oksidlanish darajasi +2 ekanligi CO ning molekulasi tuzilishini tavsiflayolmaydi, chunki C va O elektrodlarining juftlashuvi hisobidan hosil bo'lgan qo'shbog'dan tashqari kislorodning juftlashmagan elektrodlari hisobidan qo'shimcha dohor-akseptorli bog'lanish ham mavjuddir (strelka bilan tacvirlangan):

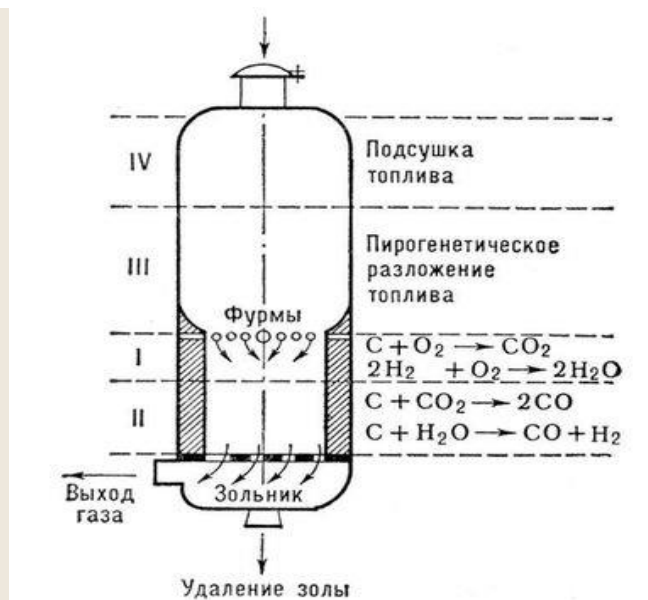


Shu sababli CO molekulasi juda ham mustahkam bo'lib, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga faqat yuqori haroratlardagina kirisha oladi. Oddiy sharoitlarda CO suv, ishqorlar va kislotalar bilan o'zaro ta'sirlashmaydi.

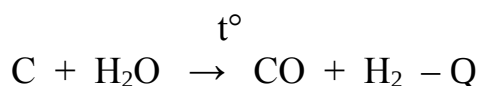
Organik moddalar, ko'mir, gaz va boshqa yoqilg'i mahsulotlari to'liq yohmaganda is gazi hosil bo'ladi. Shuning uchun ham pechka, o'choqlar, gaz plitasi yohida uzoq turish ko'ngilsiz hodisalarga olib kelishi mumkin. Is gazi bilan zaharlanish ko'proq domna pechlarini noto'g'ri ishlashidan, uy pechkalari ichidagi olov batamom yohib bo'lmasidan uning eshikchalarini yopib qo'yishdan va sandalga ko'mir solishdan kelib chiqadi. Ko'chalarda avtomobil nosozligi tufayli ajralib chiqayotgan gaz tarkibidagi is gazi bilan zaharlanish ham uchraydi.

Sanoatda gazogeneratorlarda olinadi:



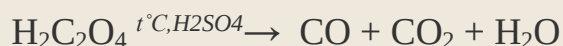


Korxohalarda yuqori harorat olish uchun cho'g'lanib turgan ko'mirga suv bug'ini yuborib «sintez gaz» deb ataluvchi $\text{CO} + \text{H}_2$ gaz aralashmasi hosil qilinadi:



Uning tarkibida 40-50% is gazi bo'ladi.

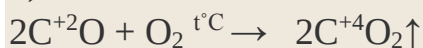
Laboratoriya sharoitida chumoli va shovul kislotalarining H_2SO_4 (kons.) ishtirokidagi termik parchalanishi natijasida olinishi mumkin:



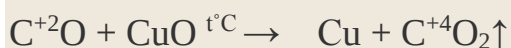
Kimyoviy xossalari:

Oddiy sharoitlarda CO inert; **qizdirilganda** – qaytaruvchi;
CO – tuz hosil qilmaydigan oksid.

1) kislorod bilan



2) metallarning oksidlari bilan $\text{CO} + \text{Me}_x\text{O}_y = \text{CO}_2 + \text{Me}$



3) xlorga bilan (yorug'likda)



4) Ishqorli eritmalar bilan (bosim ostida)

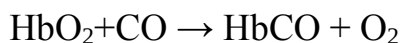


Xalq xo'jaligida ishlatiladigan tabiiy gaz - yoqilg'isi o'z tarkibida 4-30% is gazini saqlashi mumkin, bu esa o'z navbatida gazning turiga va uning olinish yo'liga bog'liqdir. Demak gazdan to'g'ri foydalana bilish ham zaharlanishning oldini olish choralaridan biri hisoblanadi.

Is gazi toksikologik ta'sirga ega. Is gazining hidi bo'lmagani uchun ham u bilan zaharlanish tez va to'catdan ro'y beradi.

Insoh is gazi bilan zaharlanganda unda birinchi navbatda kuchli bosh og'rig'i paydo bo'ladi, o'zini darmonsizlanganday cezadi, ko'ngil aynish va qo'sish alomatlari ro'y beradi, quloqda g'uvullash paydo bo'ladi, yurak qattiq uradi, bemor holdan ketib boradi, jag'lar bir-biriga tortishib og'iz ochilmaydi, natijada zaharlanish va kislorod etishmasligi tufayli hushdan ketadi. YUrak faoliyati susayadi, nafac olish sekinlashadi – bularning hammasi jabrlanuvchini o'limga olib keladi. BA'zan is gazi organizmga nihoyatda tez ta'sir etib jabrlanuvchini tirishtirib qo'yishi ham mumkin.

Insoh is gazi bilan zaharlanganda CO gemoglobin (shartli belgisi Hb) bilan juda osoh birikadi va barqaror karboksigemoglobin birikmasini hosil qiladi.



Gemoglobin organizmda kislorodni tashib berishlik xususiyatini yo'qotadi va natijada insoh kislorod etishmasligidan halok bo'ladi.

Is gazining gemoglobin bilan birikish tezligi, kislorodning gemoglobin bilan birikishiga nisbatan 300 marta kuchli. Oksigemoglobindan kislorodning ajralishiga nisbatan, karboksigemoglobindan is gazining ajralish tezligi esa 3600 barobar sekinroq yuzaga keladi.

Qoh tarkibidagi karboksigemoglobin miqdori 20-30% ni tashkil etca kuchsiz zaharlanish sodir bo'ladi; 30-35% - o'rtacha zaharlanish; 35-50% og'ir zaharlanish; 50-60% - kuchli zaharlanish, tirishish, hushdan ketish; uning miqdori 70-80% ga etganda esa o'lim sodir bo'ladi. Qohda karboksigemoglobin moddasi aniqlansa bemorning is gazi bilan zaharlanganligini isbotlaydi.

Uglerod oksidining qo'llanilishi:

Asosan is gazining "generator gazi" yoki "havo gazi" deb ataladigan azot bilan aralashmasidan yoqilg'i sifatida foydalaniladi. Vodorod bilan aralashmasi esa "suv gazi" deb ataladi. Metallurgiyada ma'danlardan metallarni qaytarish uchun qo'llaniladi. Karbonillarning parchalanishida yuqori tozalikdagi metallarni olish uchun.

Gazifikasiya – qattiq yoki suyuq yoqilg'i organik qismining oksidlovchilar (kislorod, havo, suv bug'i, CO₂, yoki ko'pincha bularning aralashmasi) ta'sirida yuqori haroratlarda (1000-2000⁰C) yohilg'i gazlariga aylantirishdir. Bunday gaz sanoatda gazogeneratorlarda hosil qilinishi tufayli u "generator gazi" deb ataladi.

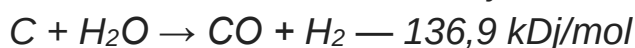
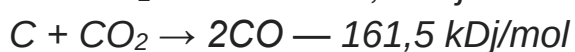
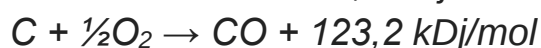
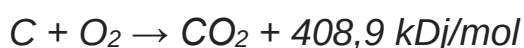
Bu Jarayonuchun odatda xom ashyo bo'lib qora va qo'ng'ir ko'mir, yohuvchan claneslar, torf, o'tinlar, mazut, gudroh kabilar xizmat qilishi mumkin.

8-jadval

Uglerod oksidi va vodorod (sintez-gaz) asosidagi sintezlar.

Jarayon	Kataliza-tor	Katalizator tashuvchisi	Harorat, °C	Bosim, MPa	Mahsulot
Metan sintezi	Ni	ThO ₂ yoki MgO	250—500	0,1	Metan
Yuqori uglevodorodlar sintezi	Co, Ni	ThO ₂ , MgO, ZrO ₂	150—200	0,1—1	Parafinlar aralashmasi yoki uglerod zanjiri uzunligi C ₁ —C ₁₀₀ bo'lgan olefinlar
Yuqori uglevodorodlar va tarkibida kislorodi bo'lgan birikmalar sintezi	Fe	Cu, NaOH (KOH), Al ₂ O ₃ , SiO ₂	200—230	0,1—3	Ko'pincha parafinlar va olefinlarning tarkibida kislorodi bo'lgan birikmalar bilan aralashmasi
Parafinlar sintezi	Co	TiO ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , MgO	190—200	1	Ko'pincha suyuqlanish harorati 70—98°C bo'lgan qattiq parafinlar
	Ru	MgO	180—200	10—100	Yuqorimolekulyar parafinlar
Izosintez	ZrO ₂ , ThO ₂ , Al ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	400—450	10	Ko'pincha izo-tuzilishli parafinlar va olefinlar
	ThO ₂	-	350—500	10—100	Izoparafinlar va aromatik uglevodorodlar
Metanol sintezi	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO	-	200—400	5—30	Metanol
Yuqori spirtlar sintezi	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Al ₂ O ₃ , NaOH	180—220, 380—490	1—3, 15—25	Metanol va yuqori spirtlar

Gazifikasiyani amalga oshirishda sodir bo'ladigan piroliz, yohish, to'liq oksidlanish kabi jarayonlar majmuini “kohversiya” deb atashadi:



$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 42,8 \text{ kDj/mol}$, bundan tashqari, piroliz mahsulotlari ham hosil bo'ladi.

Sintez-gaz – asosan uglerod monoksidi va vodorod aralashmasidir. Sanoatda metanni bug' bilan kohversiyalash, metanni parsial oksidlash, chiqindi va xom ashyolarni plazmali gazifikasiyalash, ko'mirni gazifikasiyalash yo'llari bilan olinadi. Hosil qilib olish usullari va xom ashyoga bog'liq ravishda CO:H₂ nisbati 1:1 dan 1:3 gacha bo'lishi mumkin. Lurgi usuli eng keng tarqalgan bo'lib, unda quyidagi tarkibdagi xom gaz olinadi: 15-18 % CO, 38-40 % H₂, 9-11 % CH₄, 30-32 % CO₂. Harorat oshirilganda uglerod oksidi miqdori, bosim oshirilganda esa – vodorod va metan miqdori oshadi. Bunda agar xom ashyo tarkibida oltingugurt birikmalari bo'lsa, u holda hosil qilingan gaz tarkibida inert gazlar (N₂ va boshqalar) ham mavjud bo'lishi mumkin. Sintez- gaz H₂S va CO₂ dan selektiv erituvchilar yordamida tozalash jarayonidan o'tkaziladi. Zarurat tug'ilganda CO va H₂ larning nisbati uglerod oksidining suv bug'i bilan kohversiyasi yordamida o'zgartiriladi.

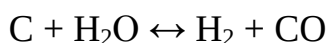
Tabiiy gazning oksidlovchi pirolizi jarayonida atsetilen bilan birgalikda sintez-gaz ham hosil bo'ladi.

Shuni ham ta'kidlab o'tish joizki, azot ishlab chiqarish sanoatida “sintez-gaz” deganda ammiak ishlab chiqarishda foydalaniladigan azot va vodorodning aralashmasi tushuniladi.

O'tgan mavzuda ta'kidlab o'tilganiday, gazifikasiya – qattiq yoki suyuq yoqilg'i organik qismining oksidlovchilar (kislorod, havo, suv bug'i, CO₂, yoki ko'pincha bularning aralashmasi) ta'sirida yuqori haroratlarda (1000-2000°C) yohilg'i gazlariga aylantirishdir. Bunday gaz sanoatda gazogeneratorlarda hosil qilinishi tufayli u “generator gazi” deb ataladi. Bu Jarayonuchun odatda xom ashyo bo'lib qora va qo'ng'ir ko'mir, yohuvchan claneslar, torf, o'tinlar, mazut, gudroh kabilar xizmat qiladi.

Ko'mir gazifikasiyasi – erkin yoki bog'langan kislorod yoxud boshqa gazlar yordamida ko'mirning yohuvchan gazlarga aylanishining fizik-kimyoviy jarayonidir. Sintez gaz olishning birinchi usuli ham toshko'mir gazifikasiyasi bo'lgan (XIX asrning 30-yillari– XX asrning 50-yillari).

Jarayonko'mirning suv bug'i bilan ta'sirlashuviga asoslangan:

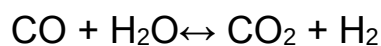


Reaksiya endotermik bo'lgani sababli 900-1000°C haroratda muvozanat o'ng tomonga siljiydi. CO:H₂ nisbati 1:1 ga teng.

Ushbu reaksiya bilan birga ko'mirning bug'-kislorodli ekzotermik yohishi reaksiyasi ham sodir bo'ladi va bu kerakli issiqlik balansini ta'minlaydi:



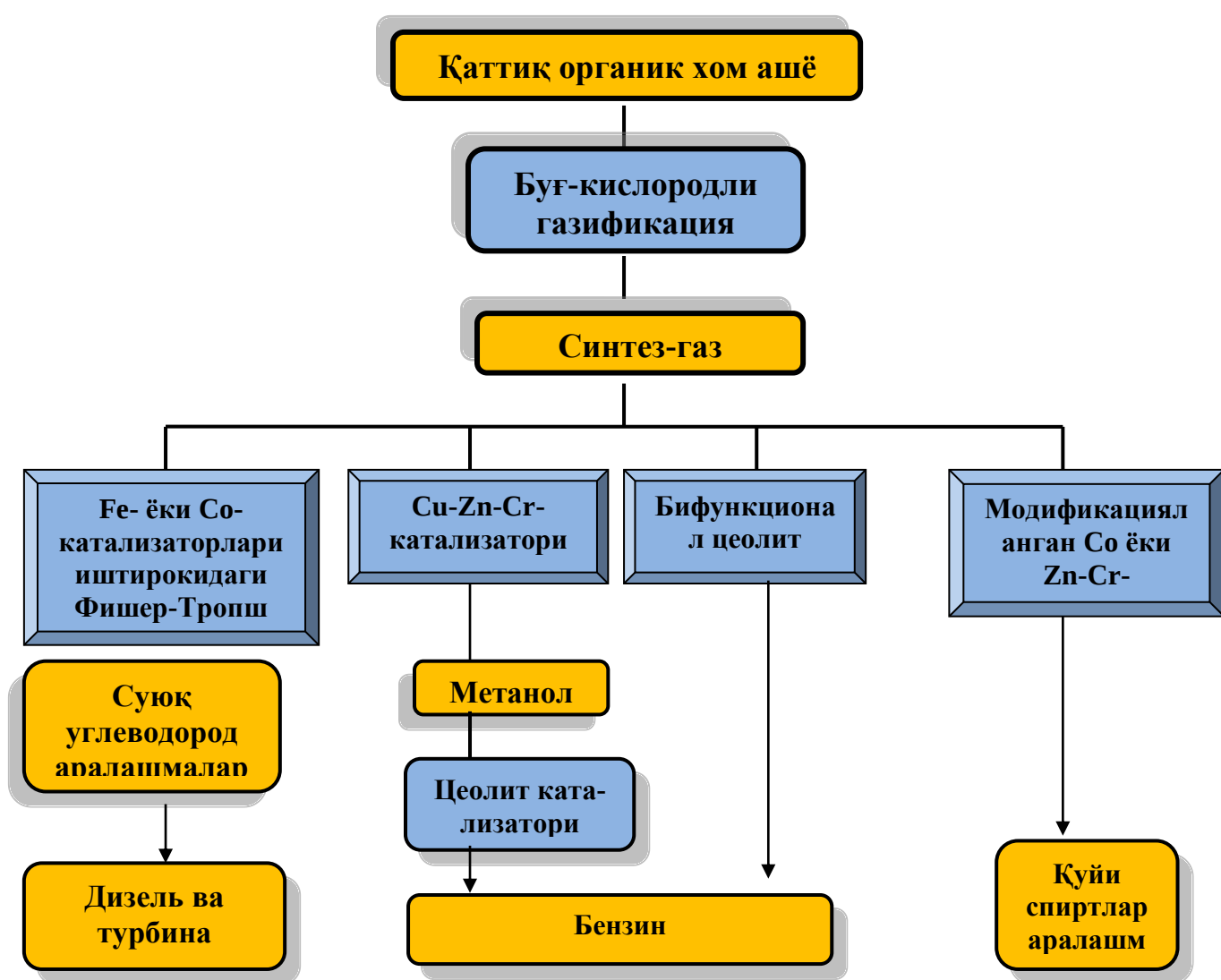
Yo'ldosh reaksiyalar:



Ko'mirni gazifikasiyalash usuli toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir, antrasit yoki grafitlardan qaysi birining qo'llanilayotganligi, shuningdek, ko'mirdagi suv miqdori (namlik), kullilik darajasi, aralashmalar konsentratsiyasi va h.k.larga bog'liq ravishda tanlanadi.

H/C nisbatining pastligi (1:1) sababli hosil bo'lgan sintez-gaz uglerod oksidlari (CO i CO₂) ga to'yingan, vodorod miqdori esa kam bo'ladi.

Umuman qattiq xom ashyohing gazifikatsiyasini quyidagi sxema orqali ko'rsatish mumkin:



Gazifikasiya usullari

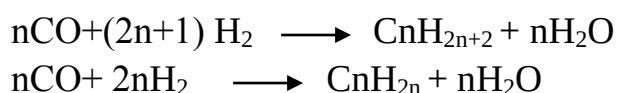
Gazifikasiyani amalga oshirishning bir necha usullari mavjud: zich qatlamda, "qaynovchi qatlamda", mash'alda. Qattiq yoqilg'ini gazifikasiyalashda gaz fazasiga uning 80 % gacha organik qismi o'tadi. Sifati va ballast moddalar (mineral aralashmalar va namlik) tarkibi bo'yicha hom ashyo past sifatli bo'lgan

holda ham ushbu jarayonni amalga oshirishga katta ta'sir ko'rsatmasligi sababli gazifikasiya keng qo'llaniladi. Bundan tashqari qattiq yoqilg'ini yoqqanga nisbatan gazsimon yohilg'ini yoqishda anchagina kamroq zararli (va zaharli) moddalar ajralib chiqadi.

Neft mahsulotlarini (ko'pincha neftning og'ir qoldiqlarini) gazifikasiyalash 1400—1500 °C harorat, atmosfera yoki yuqori bosim (4—8 MPa) ostida oksidlovchi (havo) ishtirokida, ba'zan katalizatorlarni (boksit, hordoh loylar, nikel, kobalt) qo'llab amalga oshiriladi.

Gazifikasiya natijasida hosil qilingan generator gazlari yoqilg'i sifatida qo'llaniladi, H₂S, CS₂, CO₂ dan tozalangandan keyin esa- ammiak ishlab chiqarishda vodorod manbai sifatida, metanol va suyuq uglevodorodlar ishlab chiqarishda ([Fisher-Tropsh](#) sintezida) reagentlar aralashmasi sifatida qo'llaniladi.

[Fisher-Tropsh](#) sintezini uglerod oksidining qaytariluvchi oligomerizatsiyasi sifatida ko'rib chiqish mumkin:



Zamohaviy gazogeneratorlar qattiq yoqilg'ilar uchun 80000 m³/coat gacha quvvatga ega. Gazifikasiya texnikasi Jarayon harorati va bosimini oshirish (2000 °C va 10 MPa gacha) yo'li bilan ish unumdorligini (200000 m³/coat gacha) va foydali ish koeffisientini (90 % gacha) oshirish yo'nalishida rivojlanmoqda.

Ko'mirning er osti gazifikatsiyasini amalga oshirish bo'yicha ham tajribalar o'tkazilgan, ammo turli sabablarga ko'ra bu usul iqtisodiy jihatdan o'zini oqlay olmadi.

Shuni ham ta'kidlab o'tish joizki, sintez gaz yoki texnologik gaz olish uchun ilgarilari Recpublikamizning CHirchiq elektrokimyo kombinatiga ko'mir keltirish, so'ngra uni maydalash, quritish, changdan tozalash va maxsus generatorlarda ko'ydirish kerak bo'lar edi. Ana shundan keyingina gaz har xil zararli qo'shimchalardan tozalanardi. Bunday gaz olinadigan generator sexi va tozalash agregatlarini 250 dan ortiq kishi boshqarardi. Hozir esa metanni kohversiyalash sehida hammasi bo'lib 90 kishi ishlaydi. Mehnat unumdorligi esa ilgaridagiga nisbatan uch baravar ortiqdir. Tabiiy gazdan olinadigan texnologik gazning harxi koks ko'miridan olinadigan gaznikiga qaraganda deyarli 60 foiz arzon. Elektr energiya sarfi ham har tonna ammiakka hisoblanganda ko'mirni gazga aylantirish uchun ketadiganidan 24 foiz kamdir.

Tayanch so'z va iboralar

Atsetilen. kalsiy karbid, ekzotermik, polimerlanish, atsetilen generatorlari, ho'l turdagi generatorlar, quruq turdagi generatorlar, katalizator, parafinlar, piroliz, radikal-zanjirli mexanizm, regenerativ piroliz, elektrokreking, gomogen piroliz, oksidlanish pirolizi, piroliz gazlari, uglerod monooksidi, uglerod oksidi, is gazi, uglerod dioksidi, oksidlovchi, sintez- gaz, kohversiya, dohor-akseptorli bog'lanish, gazogenerator, gazifikasiya, gemoglobin, karboksigemoglobin, qattiq yoqilg'ilar, toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir, clanes, antrasit, gazogenerator, [Fisher-Tropsh](#) sintezi, oligomerizasiya.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Atsetilenning fizik-kimyoviy xossalari.
2. Atsetilen ishlab chiqarishning nechta turi mavjud?
3. Kalsiy karbidan atsetilen olish.
4. Ho'l turdagi atsetilen generatorlari.
5. Suvga karbid turidagi atsetilen generatorlari.
6. Atsetilen generatorlarining nechta turi mavjud?
7. Atsetilen aralashmalari va ularni tozalash.
9. Uglevododrodlardan atsetilen olish.
10. Piroliz usuli bilan atsetilen olish.
11. Oksidlanish pirolizi usuli bilan atsetilen olish.
12. Piroliz gazlarining tarkibi.
13. Uglerod monooksidining fizikaviy xossalarini tavsiflab bering.
14. Is gazining organizm uchun xavfini qanday izohlab bilasiz?
15. Uglerod oksidining sintezi va qo'llanilishi.
16. Sintez-gaz tushunchasini tavsiflab bering.
17. Kohversiya jarayonining mohiyati va qo'llanilishi
18. Gazifikasiyaning mohiyati.
19. Gazifikasiya usullari
20. [Fisher-Tropsh](#) sintezining mohiyatini tushuntirib bering.
21. Nima sababdan bizning Respublikamizda ko'mirdan sintez-gaz olish usuli deyarli qo'llanilmaydi?

8-MA'RUZA

Galogenlash jaryohlari xarakteristikasi. Xlorlash texnologiyasi. Radikal zanjirli xlorlash jaryohining kimyoviy va nazariy asoslari. Ftorlash jarayohining nazariy asoslari. Ftorolefinlarni ishlab chiqarish

Ma'ruza rejasi:

1. Galogenlash reaksiyalari tavsifi.
2. Radikal-zanjirli xlorlash.

3. Suyuq fazada xlorlash va gaz fazada xlorlash texnologiyasi.
4. Ioh-katalitik galogenlash.
5. Atsetilendan vinil xlorid, xlorlash hosilalari olish.
6. Gidroliz jarayoni.
7. Xlor olefinlar ishlab chiqarish.
8. Ishqor bilan degidroxlorlash orqali α -oksidlar ishlab chiqarish.
9. Ishqor bilan gidrolizlash orqali spirtlar ishlab chiqarish.
- 10.11. Alkanlarni ftorlash.
- 11.12. Ftorolefinlar, ularning fizikaviy xossalari
- 12.13. Ftorolefinlarning kimyoviy xossalari

Galogenlash reaksiyalari

Organik birikmalarga galogen atomlarini kiritish jarayonlariga galogenlash deyiladi. Galogenlash reaksiyalariga: ftorlash, xlorlash, bromlash va yodlash kiradi.

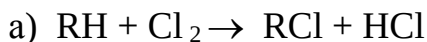
Galogenlash organik moddalar sintezida muhim o'rin tutadi. Bu usul bilan quyidagi mahsulotlar olinadi:

- 1) xlororganik oraliq mahsulotlar (1,2-dixloreten, xlorgidrinlar, alkilxloridlar);
- 2) xlor va ftororganik monomerlar (vinil xlorid, vinilidenxlorid, tetraftoretlen);
- 3) xlororganik erituvchilar (metilen xlorid, uglerod to'rtxlorid, uch va to'rtxloretilen);
- 4) xlor va bromorganik pestisidlar (geksaxlorsiklogeksan, pentaxlorfenol)

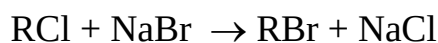
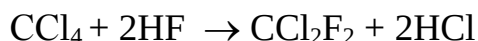
Galogenlash reaksiyalari 3 turga bo'linadi:

- a). O'rin almashish;
- b). Biriktirish;
- v). Ajralish.

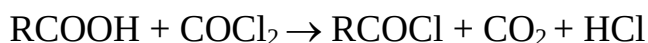
a). O'rin almashinish reaksiyasida uglevodorod molekulasidagi vodorod atomi yoki reaksiya guruhi galogen bilan o'rin almashadi.



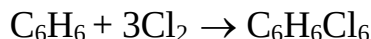
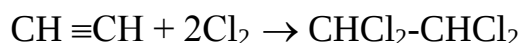
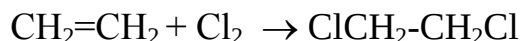
Galogen tutgan uglevodorodlardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomiga almashinishidan brom, ftor va yodli hosilalarni olish mumkin:



Organik birikmadagi OH-guruhni galogenga almashinishi natijasida kislotalarning xlorangidridlari olinadi:



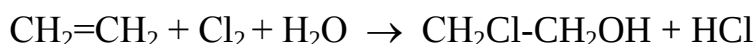
b). Biriktirib olish reaksiyalari to'yinmagan uglevodorodga galogen birikishi bilan boradi. Erkin galogenlar $C=C$, $C\equiv C$ va $C_{Ar}-C_{Ar}$ bog'larga birikish qobiliyatiga ega:



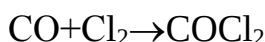
Gidrogalogenlar xam shunday reaksiyalarga kirishadi:



Olefinlar xlorgidrin birikish reaksiyasiga kirishadi:



BA'zi hollarda xlorlash quyi valentlik holatida ham ro'y beradi. Masalan, uglerod oksid va xlordan focgen olish mumkin:



v). Xlorli hosilalarning ajralishi reaksiyalarining bir nechta turi mavjud: 1) degidxlorlash; 2) dextlorlash; 3) xloroliz yoki xlorinoliz; 4) piroliz.

1) degidroxlorlashga misol keltiramiz:



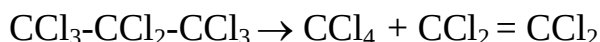
2) dextlorlash reaksiyalari esa yuqori haroratda amalga oshadi:



3) xloroliz yoki xlorinoliz reaksiyalari xlor ta'sirida uglerod- uglerod bog'ining uzilishi bilan boradi:



4) yuqori haroratda (piroliz):



Galogenlovchi agentlar. Eng muhim galogenlovchi agentlar-bu erkin galogenlar va suvsiz galogenvodorodlardir. Atmosfera bosimi ostida ularning qaynash harorati quyidagicha, $^{\circ}C$:

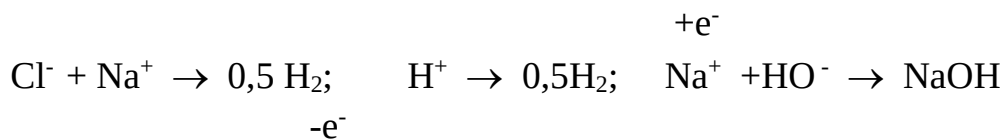
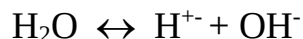
F_2 -188,0; HF +19,4

Cl_2 -34,6; HCl -83,7

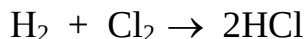
Br_2 +58,8; HBr -67,0

Ushbu galogenlar organik erituvchilarda yaxshi eriydi. $Br_2 > Cl_2 > F_2$ va $HBr > HCl > HF$. Bu xususiyatlari ularni suyuq fazada galogenlashda muhim ahamiyatga ega. Ular o'tkir hidli bo'lib, ko'zni, nafac olish organlarini yallig'lantiradi, erkin galogenlar bo'g'ish xususiyatiga ega

Cl_2 olishda $NaCl$ suvli eritmasi elektroliz qilinadi, natijada bir vaqtning o'zida vodorod va ishqor hosil bo'ladi:



Yuqori haroratda vodorod va xlorini o'zaro birikishi natijasida vodorod xlorid sintez qilinadi:

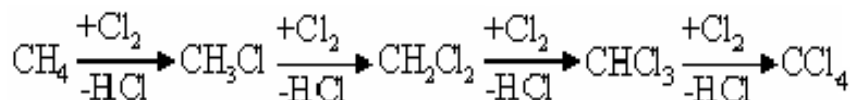


2. Radikal zanjirli xlorlash

Barcha galogenlash jarayonlari, ularning sodir bo'lishi mexanizmi bo'yicha 2 guruhga bo'linadi: 1) Radikal zanjirli va 2) ioh-katalitik.

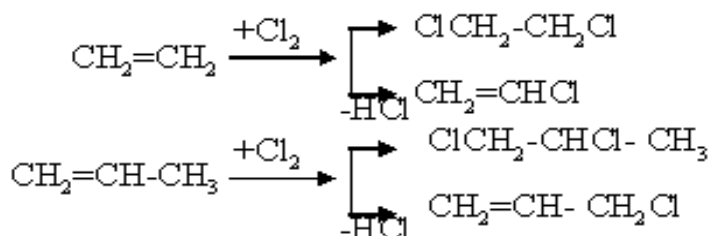
1) Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalarida parafin, olefin va aromatik uglevodorodlardagi vodorod atomi hisobiga o'rin almashinadi, shuningdek, galogenlarning C=C va C_{Ar}-C_{Ar} bog'larga birikishi sodir bo'ladi.

Parafin uglevodorodlari faqat o'rin almashinish reaksiyasi orqali molekuladagi vodorod atomini birin-ketin galogenga almashtiradi.



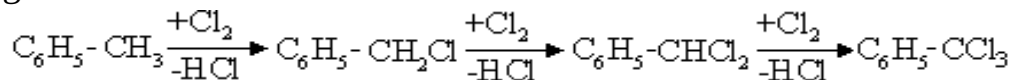
Olefinlar radikal-zanjirli xlorlanadi.

Reaksiya gaz muhitida ioh katalizatorlarisiz davom etadi va xlorning qo'sh bog'ga birikishi va vodorod atomining almashishi bilan boradi:



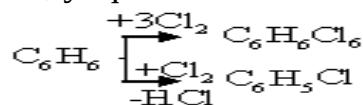
Olefinlarning xlor bilan reaksiyasi davomida harorat oshishi bilan birikish reaksiyasi sekinlashadi, o'rin olish reaksiyasi esa tezlashadi.

Aromatik uglevodorodlar xam radikal-zanjirli mexanizm asosida xlorlash reaksiyasiga kirishadi. Olefinlar singari reaksiya 3 xil yo'nalishda borishi mumkin. Yoh zanjirning o'rin almashishi aromatik halqada o'rin almashinish va halqadagi C-C bog'ga birikish hisobiga sodir bo'ladi. Benzol qatori uglevodorodlarida yoh zanjirdagi vodorod atomi o'rinini birin-ketin xlor atomi olishi mumkin:



Agar aromatik halqaga ulangan zanjir uzun bo'lsa, o'rin olish α-holatda boradi, masalan etilbenzoldan α- xloretilbenzol C₆H₅-CHCl-CH₃ hosil bo'ladi.

Harorat pasayishi (<30°C) bilan benzol gomologlarini xlrlashda halqadagi C-C bog'ga xlor birikishi ko'payadi, harorat oshishi bilan esa C-H bog'dagi vodorodning xlrga almashishi ko'payadi. Masalan, past haroratda (<30°C) benzoldan geksaxlorsiklogeksan, yuqori haroratda esa xlorbenzol hosil bo'ladi:

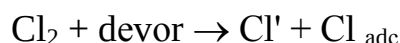


Radikal zanjirli xlrlash reaksiyalari mexanizmi va kinetikasi

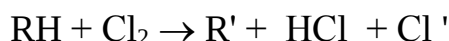
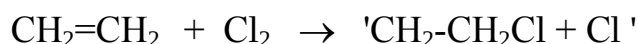
Radikal zanjirli xlrlash reaksiyalari uch bo'g'ichda sodir bo'ladi:

- 1) zanjir hosil bo'lishi;
- 2) zanjirning davom etishi (zanjirning o'sishi);
- 3) zanjir uzilishi.

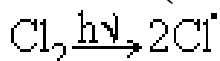
Zanjir hosil bo'lishini xar xil yo'llar bilan amalga oshirish mumkin. Radikal-zanjirli xlrlash jarayonlari tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalar turiga mansub bo'lib, reaksiya natijasida oraliq xlor atomlari va erkin radikallar hosil bo'ladi. Gaz fazasida termik xlrlashda yuqori harorat ta'sirida xlor molekulalarining idish devorlari yoki nasadkaga urilishi natijasida xemosorbsiya orqali Cl-Cl bog'larining uzilishi osohlashadi:



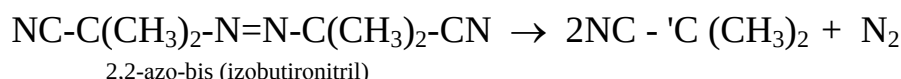
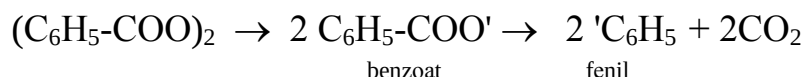
Ba'zi hollarda, termik xlrlash reaksiyasi past haroratlarda (100-200°C) boshlanadi (xlor molekulasida bu haroratda atomlarga ajrala olmaydi), bunda atom va radikallar hosil bo'lishi xlorni organik modda bilan o'zaro ta'siri orqali amalga oshadi:



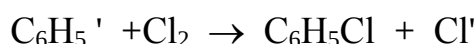
Fotokimyoviy xlrlashda xlor molekulasi atomlarga bo'linishi kvant hur energiyasini yutish hisobiga sodir bo'ladi. Masalan, ultrabinafsha hurlar yordamida xlor molekulasida xlor radikallariga parchalanadi (simob-kvars lampasi yordamida):



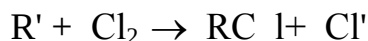
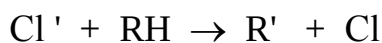
Kimyoviy inisirlash inisiatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. Xlrlashda benzoil peroksidi yoki 2,2-azobis izobutironitril inisiatorlari (pirofor) ishlatiladi:



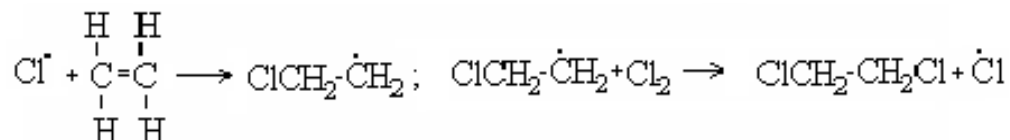
Hosil bo'lgan fenil radikallari xlor molekulasiga birikishi natijasida xlor radikallari vujudga keladi:



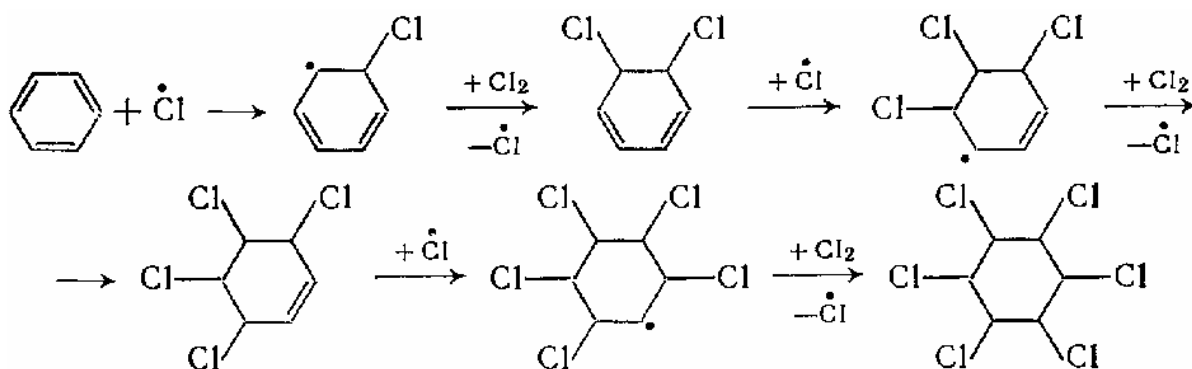
Zanjirning davom etishi (zanjirning o'sishi) xlor atomlari yordamida amalga oshadi:



Olefinlarga birikishi quyidagicha bo'ladi:



Aromatik uglevodorodlardagi xlorning birikish reaksiyasi ancha qiyin amalga oshadi:



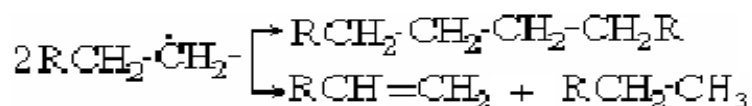
Reaksiya zanjirining uzunligi, ya'ni zvenolarining sohi o'ta toza moddalar ishlatilganda bir necha o'n mingtaga etishi mumkin. Ishlab chiqarishda esa texnik tozalangan moddalar ishlatilgani uchun zanjir bir necha yuz zvenolardan iborat bo'ladi.

Zanjirning uzilishi. Gazli muhitda xlorlashda quyidagi chiziqli zanjir uzilishlari sodir bo'lishi mumkin:

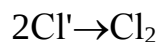
a) nasadka yoki reaktor devoriga urilishdan



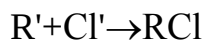
b) uglevodorod radikallarining bir-biri bilan to'qnashishidan:



v) xlor radikallarining o'zaro birikishi orqali:



g) uglerod radikalining xlor radikali bilan to'qnashishidan:



d) ingibitorlar ta'sirida (fenollar, kislorod, oltingugurt birikmalari orqali).

1. SUYUQ MUHITDA XLORLASH TEXNOLOGIYASI VA OLINADIGAN MAHSULOTLAR

Suyuq muhitda radikal-zanjirli xlorlash nisbatan past haroratda olib boriladi ($40-150^{\circ}\text{C}$) va har doim inisiator yoki aralashmani hurlatish talab qilinadi. Bu esa termik xlorlashda ortiqcha iktisodiy mablag' sarf bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun, suyuq muhitda xlorlash usuli termik beqaror moddalar olishda, ya'ni HCl ni ajratuvchi moddalar sintezida o'zini oqlaydi (monoxlorparafinlar, polixloridlar C_2 va undan yuqori). Suyuq muhitda xlorlash molekulaga ikkita, uchta va undan ortiq xlor atomini kirgizishda qulay hisoblanadi. Bu usul bilan quyidagi moddalar olinadi:

2. ETANNING POLIXLORLI BIRIKMALARI

a) 1,1,2-trixloreten- $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ suyuq modda, $t_{\text{kayn}}=113,9^{\circ}\text{C}$ (1,2-dixloretenidan olinadi, qo'shimcha 1,1,2,2, va 1,1,1,2-tetraxloreten hosil bo'ladi).

b) 1,1,1-trixloreten yoki metilxloroform CH_3-CCl_3 suyuq modda $t_{\text{kayn}}=74,1^{\circ}\text{C}$ (1,1 -dixloretenidan olinadi, qo'shimcha 1,1,2- trixloreten va tetraxloreten hosil bo'ladi). Ko'p miqdorda ishlab chiqariladi va yaxshi erituvchi hisoblanadi.

v) Pentaxloreten $\text{CCl}_3-\text{CHCl}_2$, suyuq modda, $t_{\text{kayn}}=186,8^{\circ}\text{C}$ (1,2- dixloreten yoki 1,1,2,2-tetraxloetanni xlorlab olinadi). Qimmatbaxo erituvchi- tetraxloretilen $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ olish uchun ishlatiladi.

g) Geksaxloreten $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$ kristall modda, (xloretenlarni xlorlab olinadi). Erituvchi: triftortrixloreten- $\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2\text{Cl}$ va freoh triftorxloretilen $\text{CClF}=\text{CF}_2$ olish uchun ishlatiladi.

Xlorparafinlar xar xil markalarda chiqariladi va turli sohalarda ishlatiladi. Xlorparafin-13, tarkibida 12-14% xlor mavjud (kerosin yoki parafinli neftning ($\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$) fraksiyasidan olinadi). Sirt faol moddalar sintezi uchun ishlatiladi. Suyuq parafinlar (tarkibida 40 dan 49% xlor tutgan) plastifikatorlar sifatida qo'shiladi. Qattiq parafinlar tarkibida 70-72% xlor bo'ladi, plastmassa va kauchuklarga yohishini kamaytiruvchi qo'shimcha sifatida qo'shiladi. Xlorli polimerlarga xlorkauchuk, xlorlangan polietilen, polipropilen va xlorlangan polivinilxlorid (xlor 70% gacha) kiradi. polimerlar tarkibiga xlor kiritish bilan ularning elastikligi ko'payadi, adgeziya xususiyatlari yaxshilanadi.

2.1. Xlorli aromatik uglevodorod mahsulotlari

a) Benzil xlorid, suyuqlik - $C_6H_5-CH_2Cl$, $t_{kayn}=179,3^{\circ}C$, moddalar tarkibiga benzil gruppasini kiritish uchun ishlatiladi. (benzilsellyuloza, benzil, efirlar, benzil spirti, benzilsianid, butilbenzilftalat va b.sh.) Toluol xlorlash yo'li bilan olinadi.

b) Geksaxlorli va geksaxlor-p-ksilol. $CCl_3-C_6H_4-CCl_3$ kristall moddalar –m- va H-ksilolni xlorlash orqali olinadi. Izoftal va tereftal kislotalarning angidridini olish uchun ishlatiladi. Medisinada giyox sifatida qo'llaniladi.

g) 1,2,3,4,5,6- geksaxlorsiklogeksan yoki geksaxloran $C_6H_6Cl_6$. Kristall modda $t_{kayn}=112-113^{\circ}C$. Benzolni xlorlash bilan olinadi. Insektisid sifatida ishlatiladi.

3. JARAYONLARNING SHART-SHAROITLARI

Suyuq muhitda xlorlashda gaz xolidagi xlor suyuq reaksiya massadan barbotaj yo'li bilan utkaziladi. Xlor reaksiya massasida eriydi va reaksiya suyuq muhitda davom etadi. Ko'p hollarda suyuq muhit sifatida organik reagentning o'zi xizmat qiladi. Xlorlash proceksi chuqurlashib ketmasligi uchun organik reagent ortiqcha miqdorda olinadi. Hosil bo'layotgan mahsulotni boshqarish uchun reagentning zichligi o'lchab boriladi. Suyuq polixlorparafinlarni va geksaxlorsilollarni olayotganda reaksiya suyuq muhitining kovushkokligi juda oshib ketadi va boshlang'ich moddalar oxirigacha sarf bo'ladi. Qattiq polixlorparafinlarni va xlorli polimerlarni sintez qilayotganda muhitni gomogen holda caklash uchun erituvchilar ishlatiladi yoki qo'shiladi (CCl_4 , o-dixlorbenzol), biroq ba'zi polimerlar suv va suspenziyada xlorlanadi.

Sanoatda kimyoviy va fotokimyoviy inisiirlash qo'llaniladi. Birinchi usulning afzalligi reaksiya ketma-ketligining osohligi bo'lsada, iktisodiy tomohdan inisiator uchun ortiqcha sarf-xarajat ketadi. Fotokimyoviy inisirlashda reaktor konstruksiyasi murakkablashadi, elektroenergiya sarfi oshadi, lekin inisiator (kimyoviy) uchun ortiqcha sarf xarajat qilinadi. Sintez qilingan mahsulot toza chiqadi. Qaysi usulni tanlash iktisodiy faktorga bog'lik.

Xlorlash jarayonlarida boshlang'ich mahsulotlarni miqdoriy mos kelishidan tashkari harorat tanlash, inisiator konsentrasiyasi yoki nur intensivligi ham muhim o'rin tutadi.

Fotokimyoviy xlorlashda harorat reaksiya tezligiga ta'sir etmaydi. Shunday bo'lsa ham, geksaxlorsiklogeksanni fotokimyoviy sintezi $40-60^{\circ}C$ da suv bilan sovutilgan holda olib boriladi.

Kimyoviy xlorlashda inisiatorlar harorat ta'sirida parchalanadi: 2,2-azobisizobutironitril inisiatori ishlatilayotgan reaksiyalar $70-100^{\circ}C$, benzoil

peroksid ishlatilayotgan reaksiyalar 100-120°C da olib boriladi. Harorat va inisiator konsentrasiyasi o'zaro bog'lik.

Mahsulot birligiga sarf bo'layotgan inisiator miqdori quyidagi differensial formula bilan ifodalanadi:

$$d[J]/d[B]=A[J]^{0.5} \cdot e^{-E/2RT}$$

bu erda J- inisiator; E-inisiatorning termik parchalanishidagi faollik energiyasi; V-mahsulot; A-proporsionallik koeffisienti.

Ko'rinib turibdiki, inisiator sarfini kamaytirish uchun harorat va inisiator konsentrasiyasini pasaytirish maqsadga muvofik bo'ladi.

Suyuq fazadagi radikal-zanjirli xlrlash texnologiyasi bir nechta bo'kichlardan iborat: xom-ashyohi tayyorlash, xlrlash, chikuvchi gazlarni kayta ishlash va HCl yigish, suyuq reaksiya massasini kayta ishlash va reaksiya mahsulotlarini ajratish.

Asosan, suyuq xlor bug'latiladi va xoha haroratiga yaqin haroratda isitiladi. Organik reagentlar bA'zi hollarda maxsus tozalanmasdan nasos orqali reaktorga yuboriladi. Ular tarkibidagi hamlik sulfat kislota yordamida kuritiladi. Organik reagent-azeotrop xaydash orqali yoki qattiq adsorbentlar yordamida suvdan ajratiladi. Organik reagent tarkibidagi oltingugurtli birikmalar gidrotozalash orqali amalga oshiriladi.

Uchmaydigan moddalarni, masalan, yumshoq va qattiq parafinlarni xlrlashda, gazni suv bilan sovutishning o'zi etarli. So'ngra gazdagi HCl yutiltiriladi. O'rin almashinish reaksiyalari bilan xlrlashda ko'p miqdorda HCl hosil bo'ladi, shuning uchun uni suv bilan absorbsiyalash natijasida 20-30% li xlorid kislota olish mumkin.

4. GAZ FAZASIDA XLORLASH TEXNOLOGIYASI

Gaz fazasida xlrlash bilan uncha ko'p mahsulotlar olinmaydi, aynan metanning xlorli hosilalari, allil- va metallil-xlorid, dixlorbutenlar olinadi.

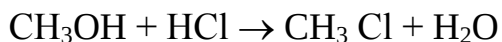
Metanning xlorli hosilalari sanoatda muhim ahamiyatga ega.

Xlor metan CH_3Cl (atmosfera bosimida gaz, $T_{\text{kohd}}=23,7^\circ\text{C}$). Dimetildixlorsilan $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, metilmerkaptan (CH_3SH) olishda metillovchi agent sifatida qo'llaniladi.

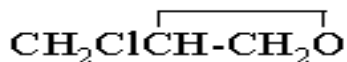
Metilensexlorid (dixlormetan) CH_2Cl_2 (suyuqlik, $T_{\text{kay}}=39,8^\circ\text{C}$), erituvchi. Xloroform (trixlormetan) CHCl_3 (suyuqlik, $T_{\text{kay}}=61,2^\circ\text{C}$) xladagent-freoh CHClF_2 olishda, xamda muhim monomer tetraftor etilen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ olishda qo'llaniladi.

Tetraxlormetan (uglerod turt xlorid) CCl_4 (cuyuklik $76,5^\circ\text{C}$) erituvchi sifatida qo'llaniladi.

Ushbu hosilalarni metanni xlrlash bilan olish mumkin. Birok, xlor metanni sintez qilish uchun boshqa usuldan, ya'ni metanolni gidroxlrlashdan foydalaniladi:



Allilxlorid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ va metallilxlorid $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ suyuqlik bo'lib ularning qaynash harorati 45,0 va 72,2°C ga teng. Allilxlorid turli



moddalarga allil guruhi kiritishda (allil efirlari, allilamin, allilsaxarozalar) va ayniqsa epixlorgidrin olishda keng qo'llaniladi:

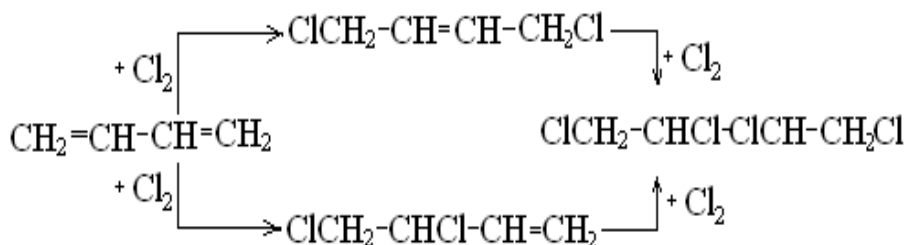
Epixlorgidrindan epoksid polimerlari va gliserin sintez qilinadi. Metallilxlorid pestisid sifatida qo'llaniladi, shuningdek metallil guruhi kiritishda foydalaniladi, masalan metallilsulfonat $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OHa}$ olish uchun. Allil va metallilxloridlar gaz fazasida propilen va izobutenni xlrlash bilan olinadi.

Dixlorbutenlar:

1,4-dixlorbuten-2 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$;

1,2-dixlorbuten-3 $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}=\text{CH}_2$.

Bu moddalar gaz fazasida radikal zanjirli xlrlash bilan olinadi. Xom ashyo sifatida 1,3-butadien qo'llaniladi. Bunda dastlab dixlorbutenlar aralashmasi hosil bo'ladi, so'ngra qo'shbog'ning to'yinishi hisobiga tetraxlorbutan hosil bo'ladi:



Oxirgi reaksiyani tuxtatish uchun, xlrga nisbatan 1,3-butadienni miqdorini ortiqcha olish kerak. Dixlorbutenlar organik sintezida oraliq mahsulot sifatida muhim ahamiyatga ega. 1,4-izomer adipodinitril $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, geksametilendiamin $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ va adipin kislota $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ olishda qo'llaniladi. 1,2-izomerdan esa xloropren $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ olinadi. Xlrlash jarayonida ikkala izomer aralashmasi hosil bo'ladi, lekin ular rux yoki mis tuzlari ishtirokida katalizlanganda bir-biriga kaytar izomerlanishi xususiyatiga ega.

Gaz fazasida xlrlash jarayonining shart-sharoitlari va reaktorlari.

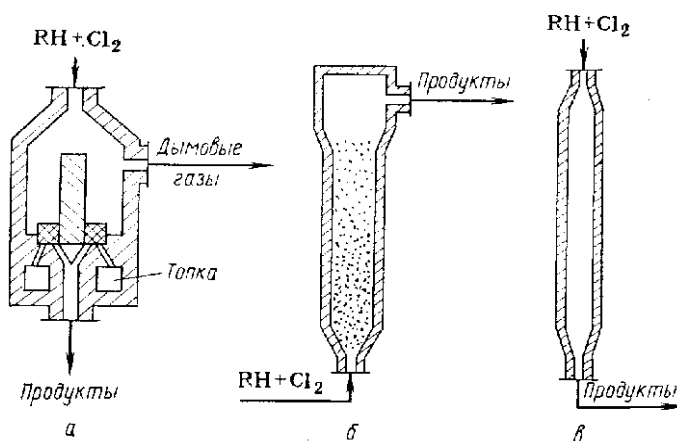
Gaz fazasida xlrlashda suyuq xlorni bug'latish natijasida olingan xlordan foydalaniladi. Jarayonga ta'sir etuvchi eng muhim texnologik parametrlar harorat

va reagentlar nisbati hisoblanadi. Allil va metallilxlorid olishda uglevodorodlarni xlorga nisbatan ortiqcha olish kerak. masalan allilxlorid sintez qilinganda uglevodorodni xlorga nisbatani 5:1, metallilxlorid olishda esa 2:1 olinadi. Allilxlorid ishlab chiqarishda harorat tanlash birikishga nisbatan o'rin almashishning selektivligiga asoslangan bo'lib, Jarayon $500-520^{\circ}\text{C}$ da olib boriladi. Metallilxlorid ishlab chiqarishda reaksiya $150-200^{\circ}\text{C}$ da olib boriladi. Dixelorbutenlar sintezi $\approx 300^{\circ}\text{C}$ da ortiqcha 1,3 butadien olinganda sodir bo'ladi.

Metanni xlorlashda quyidagi tayyor mahsulotlar olinadi: metilenxlorid, xloroform, tetraxlorometan va ularning aralashmasi. Metilxlorid olishda esa $\approx 0,8:1$. Metanni xlorlash termik yo'l bilan $500-550^{\circ}\text{C}$ da, termoqatalitik usul bilan esa $350-400^{\circ}\text{C}$ da olib boriladi.

Gaz fazadagi xlorlash atmosfera bosimda reagentlar aralashmasini xloratorga uzluksiz yuborish bilan amalga oshiriladi.

Gaz fazasida xlorlash reaktorlarining asosiy uchta turi mavjud (16- rasm).



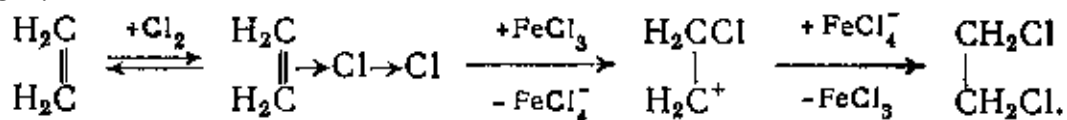
17-rasm. Gaz fazasida xlorlash reaktorlari:
 a) nasadkali issiklik utkazuvchi; b) katalizator katlamli
 (issiklik beruvchi katlamli); v) aralashmani qo'shimcha isituvchi.

Termik xlorlashda a) turdagi xloratorlar qo'llaniladi. Bunda sovuq reagentlar isitilgan nasadkalar yordamida isiydi (nasadka akkumulyator vazifasini bajaradi). Termoqatalitik xlorlashda b) turdagi xloratorlar qo'llaniladi. Isitilgan reagentlarni xloratorga yuborishda v) turdagi xloratorlar qo'llaniladi, masalan allil xlorid olishda reaksiya aralashtirgichda boshlanadi, xlorator esa bush truba vazifasini bajaradi.

Ioh katalitik galogenlash

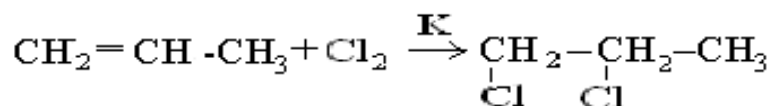
Bu jarayonlarga qo'shbog' va uch bog'larga galogenlarning birikishi, olefinlarni xlogidirlash, gidroxlorlash, aromatik halqada o'rin almashinish va bA'zi bir kislorod va azotli birikmalarni xlorlash kiradi.

1. Erkin galogenlar yordamida galogenlash. Galogenlarning C=C bog'larga birikishi.



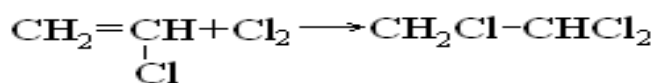
Olinadigan maxculotlar.

1) 1,2-dixloretan –CH₂Cl CH₂Cl (suyuqlik, T_{kay}=83,5⁰C);

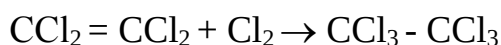


2) 1,2 dixlorpropan-CH₂CH-CH₃ (suyuqlik T_{kay}=98,6⁰C);

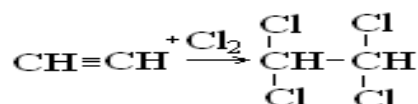
3) 1,1,2- trixloretan



4) gekсахloretan



5) 1,1,2,2- tetraxloretan

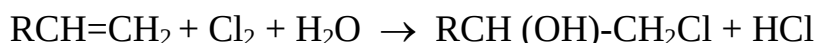


6) CH₄Cl-CH₄Cl+Cl₂→CHCl₂-CHCl₂

Yuqoridagi reaksiyalar yuqori tezlik va tanlovchanlikda sodir bo'ladi, shuning uchun ularning xom ashyolari toza bo'lishi shart emas. Jarayongazsimon reagentlarni suyuq mahsulotga barbotirlash yo'li bilan amalga oshiriladi, reaksiya eritmada 70-100⁰C da kislorod va katalizator ishtirokida sodir bo'ladi. Katalizator sifatida FeCl₃ (yoki reaktorga temir bulaklari taxlanadi va xlor ta'sirida FeCl₃ hosil qilinadi). Organik reagentning xlorga nisbatan stexiometrik koeffisientiga yaqin yoki olefinning miqdorini 5% ortiqcha olish mumkin. Bunda xlor tulik reaksiyaga kirishadi.

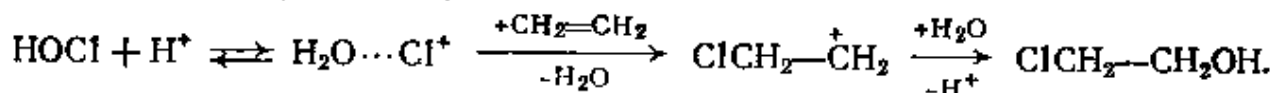
Xlorgidrinlash reaksiyalari.

Olefinlarga suvli muhitda xlor ta'sir ettirishi bilan xlorgidrinlar olinadi:

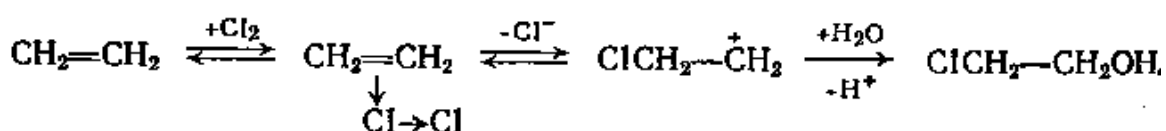


Dastlab, xlorginlash reaksiyasi xlorni suvda gidrolizlanishi natijasida hosil bo'lgan gipoxloridni birikishi hisobiga sodir bo'ladi deb hisoblanganligi sababli gipoxlorlash degan nom berilgan. Keyinchalik, HClO neytral muhitda olefinlar bilan juda sekin reaksiyaga kirishi, lekin eritmaning kislotaliligi ortishi bilan reaksiya tezlashishi ma'lum buldi. Bu xodisani xlarning gidratlangan kationi hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin, chunki u kuchli elektrofil agenti bo'lib

olefinlardagi qo'shbog'ga birikishi hisobiga σ - kompleks hosil kiladi va u suv bilan birikishi natijasida xlorgidrin hosil bo'ladi:



Agarda reaksiya xlorning suvli eritmasida sodir bo'lsa, xlor kationi hosil bo'lishi ehtimoli kam. Bu holda qo'shbog'a ta'sir etuvchi elektrofil agent xlor molekulasini hisoblanadi:



Reaksiya tezligini ikkinchi tartibli tenglama bilan quyidagicha izoxlash mumkin:

$$r = k[\text{RCH}=\text{CH}_2][\text{Cl}_2]$$

Olefinlarning reaksiyaga kirishishi qobiliyatini quyidagi qatorda quyish mumkin:



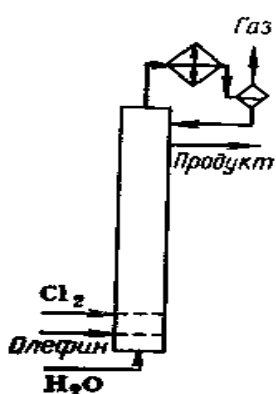
Xlorgidrinlash reaksiyalari yordamida olinadigan mahsulotlar.

Propilensexlorgidrin $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ izomerlari aralashmasi propilenni xlorgidrinlash natijasida hosil bo'ladi.

Dixlorgidrin gliserin $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ va uning izomeri $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 5%-li suvli eritma xolida allilxloridni xlorgidrinlash bilan olinadi.

Xlorgidrinlashni 2 xil usuli mavjud: birinchi usulda propilen va xlor mahsulotlarning suvli eritmalari ustidan barbotirlanadi. (16-rasm). Kolonnaning pastki qismidan suv yuboriladi, suvning isishi hisobiga issiklik tashkariga chiqariladi. Agarda gazlar tarkibida inert qo'shimchalar bo'lsa, unda issiklikning bir qismi kaytar Kondensator yordamida kayta bug'latish hisobiga kamaytiriladi. Bunda suv bilan birgalikda dixlorpropan xam bug'lanadi. Bug'lar Kondensasiyalanadi, ularni separatorda ajratiladi. Suv kolonnaga kaytariladi, 1,2-dixlorpropan tozalangandan so'ng sotuvga chiqariladi. Xlorgidrin eritmasi kolonnaning yoh tomonidan chiqariladi, uni oxak yordamida neytrallanadi va propilenoksidi sintez qilishiga yuboriladi.

Bu usul dixlorgidrin gliserin olish uchun qo'llaniladi, bunda allilxloridni bug' xolida reaksiya zonasiga kiritiladi.



18-rasm. Xlorgidrinlash reaktori kaytar Kondensatorli barbotajli kolonna

Gidrogalogenlash. Uglerod uglerod qo'sh yoki uchbog'lar hisobiga galogenlash jarayonlari muhim amaliy ahamiyatga ega.

C=C bog'lar bo'yicha gidrogalogenlash.

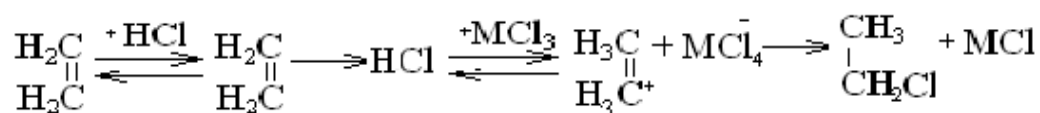
Gidrogalogenlash ekzotermik kaytar reaksiya. Uning muvozanati harorat pasayishi bilan ung tomonga siljiydi, va $< 50^{\circ}\text{C}$ da reaksiya kaytmaydi:



Turli galogenvodorodlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati erkin galogenlarning faolligiga karama karshi ravishda quyidagicha ortib boradi:

$\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$.

Gidroxlorlashda katalizator sifatida ko'pincha AlCl_3 yoki FeCl_3 qo'llaniladi. Reaksiya elektrofil mexanizmi asosida sodir bo'ladi. MCl_3 faolligini P-kompleksni σ - kompleksga utishining osohligida deb tushuntirish mumkin.

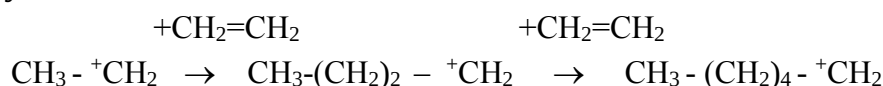


yoki oraliq metallilxloridvodorod kislota HAlCl_4 (yoki FeCl_4) hosil bo'ladi, undagi proton yuqori faolikka ega bo'ladi.

Ikkala mexanizm uchun bir xil kinetik tenglama mos keladi, u eksperiment asosida aniqlangan:

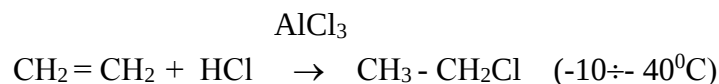
$$r = [\text{MCl}_3][\text{HCl}][\text{RCH}=\text{CH}_2]$$

Gidroxlorlashda, asosan katalizator MCl_3 ishtirokida oraliq polimerlanish reaksiyasi xam sodir bo'ladi:



Bunda suyuq past molekularli polimerlar hosil bo'ladi, harorat ortishi bilan ularning miqdori ko'payadi.

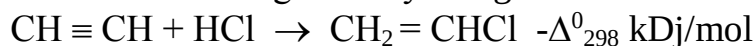
Olinadigan mahsulotlar. Ular orasida eng muhimi etil xlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ hisoblanadi, u normal sharoitda gaz (Kondensasiyalanish harorati $+12,3^{\circ}\text{C}$). Uni AlCl_3 ishtirokida etilenga HCl ta'sir ettirib olinadi:



Etilxlorid etillovchi agent sifatida qo'llaniladi. Masalan, dietildixlorsilan ishlab chiqarishda $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, turt etil kurgoshin $\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ va x.k.

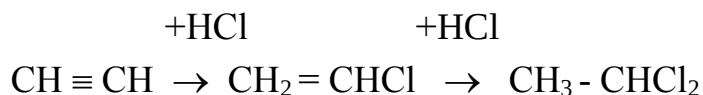
Etil bromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ suyuqlik ($T_{\text{kay}}=38,4^{\circ}\text{C}$). Uni, motor yokilgilarini oktan sohini oshirish uchun tetraetilkurgoshin eritmasini tayyorlashda qo'llaniladi,.

$C\equiv C$ bog'lar bo'yicha gidroxlrlash.



Bu reaksiya ekzotermik tarzda sodir bo'ladi va olefinlarni gidroxlrlash jarayoniga nisbatan ikki marta ko'p issiklik ajraladi.

HCl ni atsetilenga birikishi bockichma-bockich sodir bo'ladi, avval vinilxlorid, so'ngra 1,1-dixloreten hosil bo'ladi:



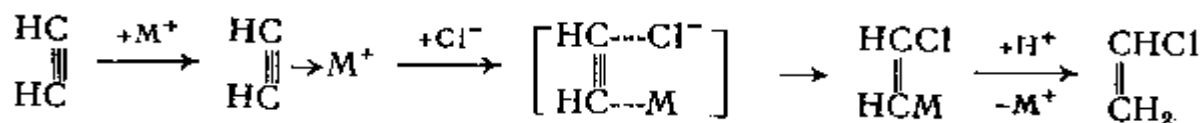
Shuning uchun atsetilenning gidroxlrlash reaksiyalari faqat birinchi reaksiyani tezlashtirish uchun selektiv katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Bu maqsad uchun simobning ikki valentli va misning bir valentli tuzlarini qo'llash ijobiy ahamiyatga ega. Simobning ikki valentli tuzlari orasida $NgCl_2$ sulema gaz fazasida 150-200°C da kuruk reagentlar ishtirokida qo'llaniladi. Bunda atsetaldegid va 1,1-dixloreten hosil bo'ladi.

Cu_2Cl_2 ishtirokida oraliq Jarayonatsetilenning dimerizasiyasi sodir bo'ladi, natijada vinilatsetilen hosil bo'ladi:

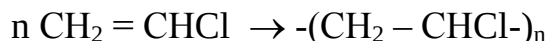


Bu reaksiyani tuxtatish uchun yuqori konsentrasiyali HCl bo'lishi kerak va katalizator konsentrlangan xlorid kislotada erigan bo'lishi kerak.

Simob va mis tuzlarini gidroxlrlash reaksiyalariga katalitik ta'sirini koordinasion kompleks hosil bo'lishi orqali tushuntirish mumkin, bunda atsetilen faollashadi va xor anioni bilan o'zaro ta'sirlashadi va xakikiy metall-organik birikmalar hosil bo'ladi, ular kislota ta'sirida tez parchalanadi:



Vinilxlorid $CH_2 = CHCl$ (rangsiz gaz, $T_{kohd} = -13,9^\circ C$). U eng muhim monomerlardan biri hisoblanadi. Undan turli polimer materiallari olinadi.



Xloropren $CH_2 = CCl - CH = CH_2$ (suyuqlik, $T_{kayn.} = 59,4^\circ C$)

4.1.1..1.1 Sanoatda vinilatsetilenni suyuq fazada 40-60 °C Cu_2Cl_2 ishtirokida gidroxlrlash orqali olinadi.



Atsetilendan vinilxlorid olish.

Gaz fazasida geterogen katalitik Jarayon yo'li bilan atsetilen va vodorod xloriddan vinilxlorid $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ sintez qilinadi. Faollashtirilgan kumirga culema shimdirish yo'li bilan katalizator tayyorlanadi. Hosil bo'lgan katalizator tarkibida 10% (mass) NgCl_2 bo'ladi.

Xlorli hosilalar gidrolizi ishqorli degidoxlorlash

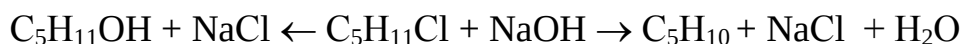
Asosiy organik neftkimyosi sintezida gidroliz, gidratasiya degidratasiya, eterifikasiya jarayonlari juda muhim o'rin egallaydi. Moy, sellyuloza va uglevodorodlarni gidrolizlash natijasida sovun, gliserin, etanol va boshqa qimmatbaxo mahsulotlar olinadi. Organik sintez sohasida yuqorida aytilgan jarayonlar, asosan C_2 - C_5 spirt, fenol, oddiy efir, α -oksidlar, karbon kislotalar va ularning hosilalarini, ko'pchilik to'yinmagan birikmalar olish uchun qo'llaniladi.

Yuqorida ko'rsatilgan moddalar organik sintezida oraliq mahsulotlar sifatida (spirtlar, kislota va ularning hosilalari, aldegidlar α -oksidlar), monomerlar va polimer materiallari (fenol, akril va metakril kislota efirlari materiallar (murakkab efirlar), plastifikatorlar va moylovchi materiallar (murakkab efirlar), erituvchilar (spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, xlorolefinlar), pestisidlar (karbamin va tiokarbamin kislota efirlari) olishda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

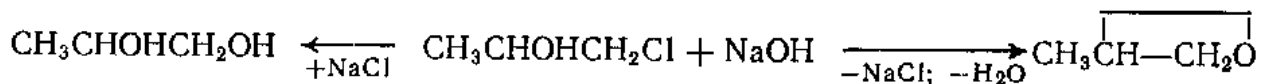
Gidroliz jarayoni.

Suv yoki ishqorlar ta'sirida o'rin olish yoki ikkilamchi almashinish jarayonlariga gidroliz reaksiyalari deyiladi. Ko'pincha, xlorli hosilalar gidroliz va ishqorli degidroxlorlash reaksiyalarida oraliq mahsulot sifatida qo'llaniladi.

Xlorli birikmalarning suv bilan gidrolizi juda sekin va kaytar tarzda sodir bo'ladi, shuning uchun jarayonni oxirigacha olib borishi uchun kuchli gidrolizlovchi agentlar, ya'ni NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yoki Na_2CO_3 suvli eritmalaridan foydalaniladi, ular ishtirokida reaksiya kaytmaydi. Bunda, umuman xlor atomini OH guruhga almashinishi va ishqorli degidroxlorlash sodir bo'lishi mumkin:



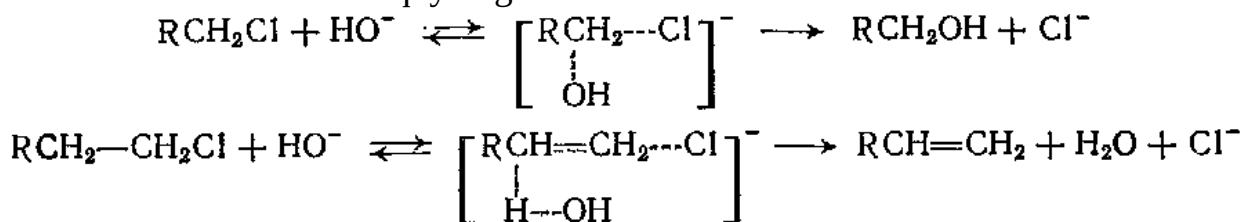
Xlorgidrinlarga ishqor ta'sir ettirilganda o'rin almashinish va glikollar va α -oksidlar hosil kilib parchalanish sodir bo'ladi.



Xlorli birikmalarni gidrolizi va ishqorli degidroxlorlash nukleofil o'rin almashinish va parchalanish reaksiyalar turiga mansub. Ko'pincha bu reaksiyalar biomeolekulyar mexanizm asosida sodir bo'ladi. Gidrolizning dastlabki boqichida gidrolizlovchi agent xlor bog'langan uglerod atomiga xujum kiladi ($\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizm bo'yicha), avvalgi bog'ni uzulishi hisobiga yangi bog' hosil bo'ladi. HCl

ajratilganda, OH- ionning xujumi β -uglerod atomidagi vodorod atomiga karatilgan bo'ladi (E2 mexanizm).

Ikkala mexanizmni quyidagicha ifodalash mumkin:

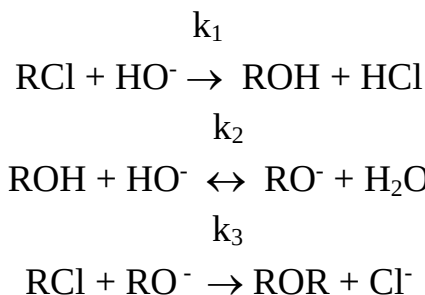


Yuqorida ko'rsatilganidek, xlorli birikmalarga ishqor ta'sir etganida paralel ikki reaksiya: o'rin almashinish va HCl ajralishi sodir bo'lishi mumkin, lekin ulardan bittasi maqsadli hisoblanadi.

Bu reaksiyalarga harorat, muhitning xossasi, gidrolizlovchi agent tanlash kabi omillar ta'sir ko'rsatadi.

Yuqoridagi reaksiyadan ma'lum bo'lishicha o'rin almashinish reaksiyalarida gidrolizlovchi agent uglerod atomiga xujum kilib, o'zining nukleofil xossalarini namoyon kilsa, parchalanishda esa uglerod atomi bilan bog'lanib o'zini asosligini namoyon qiladi. Xulosa qilganda o'rin almashinishda yuqori nukleofillikka ega bulg'g kuchli asos kerak bo'ladi, HCl parchalanishda esa uncha yuqori nukleofillikni namoyon qilmaydigan kuchli asos kerak bo'ladi. Masalan, NaOH yoki Ca(OH)₂

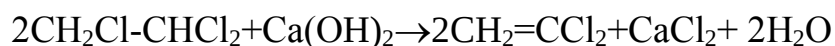
Suv bilan gidroliz kilganda oraliq mahsulot sifatida oddiy efir hosil bo'ladi. Uning hosil bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin, reaksiyaning birinchi mahsuloti spirt, ishqor bilan kislota-asosli tez almashinishi natijasida alkogolyat hosil bo'ladi, u esa xlorli hosila bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi:

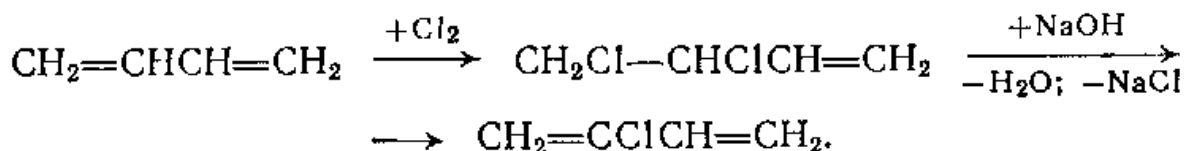


Xlorli hosilalarning gidroliz jarayonlarini ikki asosiy turi orqali xlorolefinlar va α -oksidlar olish mumkin.

Xlorolefinlar olish

Ishqor bilan degidroxlorlash orqali 1,1,2- trixlorestandan vinilidenxlorid va 1,3- butadiendan 1,2-dixlorbuten-3 orqali xlorpropen sintez qilinadi:

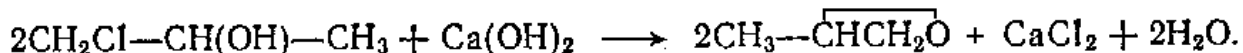




α-oksidadlar olish.

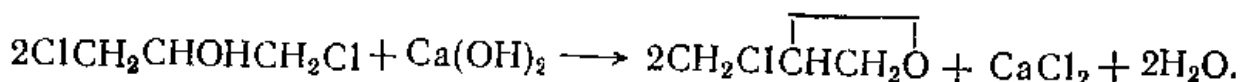
Xlorgidrinlarni ishqor bilan degidroxlorlash orqali α-oksidadlar sintez qilinadi; masalan propilenoksid, etixlorgidrin, bis (xlormetil) oksasiklobutan.

Xlorgidrinni $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bilan degidroxlorlansa propilenoksid hosil bo'ladi:



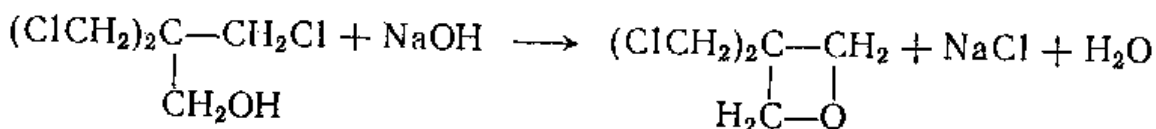
Gidropipilen (suyuqlik, $T_{\text{kay}}=33,9^\circ\text{C}$), sanoatda katta miqdorda olinadi va propilenglikol ishlab chiqarishda qo'llaniladi ($\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$), shuningdek ionogen CFM, pestisidlar sifatida (oziq ovqat mahsulotlarini koxservalashda) qo'llaniladi.

Epixlorgidrin $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (suyuqlik, $T_{\text{kay}}=117^\circ\text{C}$), dixlorgidrin gliserinni ishqor bilan degidroxlorlash natijasida epixlorgidrin olinadi:



Epixlorgidrin epoksid polimerlari olishda qo'llaniladi (epixlorgidrinni bisfenollar bilan polKondensasiyalashda). Bu polimerlar yuqori adgeziya xususiyatiga va haroratga chidamli bo'ladi.

Bis (xlormetil) oksasiklobutan - monomer bo'lib, u trixlorgidrin penta eritritni ishqorli degidroxlorlash orqali sintez qilinadi:



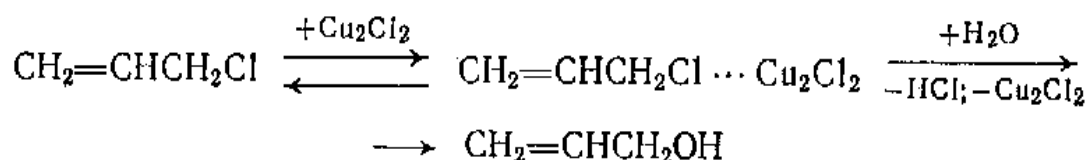
Ishqor bilan gidrolizlash usuli bilan spirtlar ishlab chiqarish.

Spirtlar olishda xlorli birikmalar NaCO_3 yordamida ortiqcha olingan suv muhitida gidroliz qilinadi: Xlorli hosilalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga qarab gidroliz jarayoni $120-125^\circ\text{C}$ dan (allilxlorid gidrolizi) $300-350^\circ\text{C}$ gacha (xlorbenzol gidrolizi) haroratda olib boriladi. Bosim 0,5-1,0 dan 10 MPa bo'ladi.

Allil spirt olish reaksiyasi:



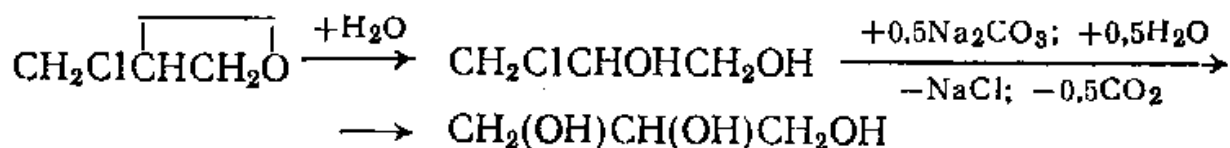
Allil spirti $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}$ suyuqlik bo'lib, $T_{\text{kay}} = 96,2^\circ\text{C}$ ftal, fosfor va boshqa kislotalarning allil efirlari ishlab chiqarishda qo'llaniladi, allil spirt gliserin olishda oraliq modda sifatida qo'llaniladi. Allil xloridni katalizator ishtrokida (bir valentli mis xlorid) suv bilan gidrolizlash orqali xam allil olish mumkin:



Gidroliz jarayoni 2,0-2,5% li xlorid kislotada olib boriladi. Oraliq diallil efir va propan aldegid hosil bo'ladi.

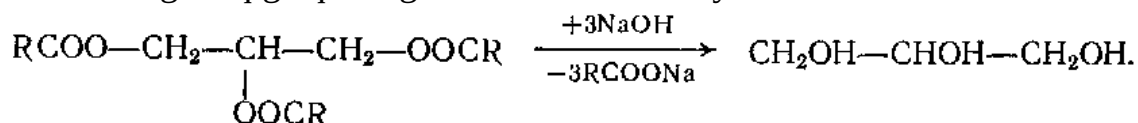
Gidrolizlovchi agentlar sifatida 5-10%li Na_2CO_3 yoki NaOH eritmasi qo'llaniladi.

Epixlorgidrinni suv bilan Na_2CO_3 yordamida katalizlash orqali gliserin olish mumkin:



Gliserin-siropsimon shirin mazali suyuqlik ($T_{\text{qay}}=290^\circ\text{C}$). Uni gliftal polimerlari olishda (ftal angidridi bilan poliKondensasiya reaksiyalari yordamida) keng qo'llaniladi, shuningdek, undan kosmetik va medesina preparatlari olinadi.

Gliserin tabiatda murakkab efir ko'rinishda turli xayvohlar va o'simliklar moylari tarkibida bo'ladi. Ularning gidrolizlanishi orqali sovun va gliserin olish usuli xozirgi vaqtga qadar gliserin olishda asosiy usul hisoblanadi:



Sintetik gliserin olish usuli 1948 yili sanoatga tatbiq qilinadi. Bunda propilendan allilxlorid, dixloridrin gliserin, epixloridrin va undan sintetik gliserin olinadi.

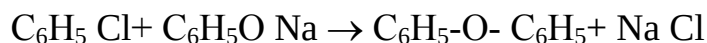
Bosim ostida xlorbenzolni ishqor bilan gidrotozalab fenol olish.

Xlorbenzolni ishqorning suvli eritmasi bilan gidrotozalash $300-400^\circ\text{C}$ da katalizatorsiz, 300 atm bosimda quyidagicha sodir bo'ladi:



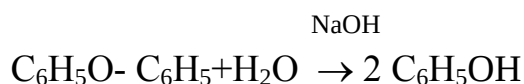
Yuqoridagi sharoitdagi gidroliz reasiyasi uchun 15-20%-li NaOH suvli eritmasi qo'llaniladi. Ushbu reaksiya katalizator ishtrokida 350°C va 200 atm bosimda bir necha muhitda sodir bo'ladi. Jarayon trubkasimon reaktorlarda olib boriladi.

Xlorbenzolni gidroliz jarayonida oraliq mahsulot difenil efiri (difeniloksid) hosil bo'ladi:



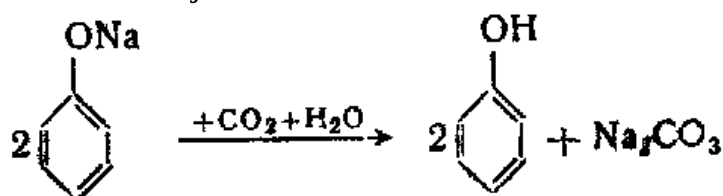
Hosil bo'lgan difenil efiri xlorbenzolga nisbatan olganda 10%ni tashkil qiladi. Agarda xlorbenzolni ishqorning suvli eritmasi bilan gidrolizlash jarayonida

reaksiya aralashmasiga 10%dan ortiq difenil efir qo'shilsa, uning ortiqcha miqdori fenolga gidrolizlanadi:



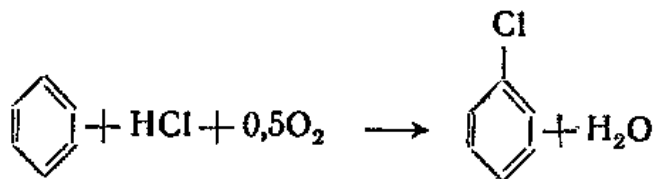
Shuning uchun suvdan ajratilgan difenil efiri gidrolizga yuborilayotgan xlorbenzolga qo'shiladi.

Fenolni sanoatda ishlab chiqarish quyidagicha sodir bo'ladi. Xlorbenzolda eritilgan difenil va ishqorning suvli eritmasi (mol. nisbatan= NaOH: C₆H₅Cl=2,25:1 dan 2,5:1) yuqori bosimda ishlaydigan nasoslar yordamida trubkasimon reaktorga yuboriladi. U erda aralashma 350°C gacha isitiladi. So'ngra reaktordan chikayotgan aralashma sovutiladi, drossel ventili yordamida bosimni atmosfera bosimiga pasaytiriladi va aralashma tarkibidagi difenil efiri suv bug'lari bilan birgalikda xaydaladi. Fenolyat eritmasiga uglerod ikki oksidi yoki xlorid kislota ta'sir ettirish natijasida fenol ajratib olinadi:



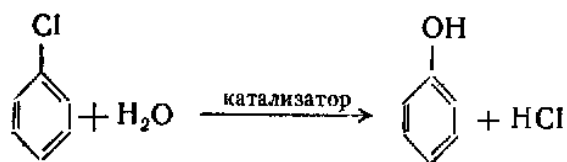
Xlorbenzolni bug' fazasida katalitik gidrolizlash. (Rashing usuli).

Bu usul bilan fenol olish ikki bockichda olib boriladi. Birinchi bockichda benzolni katalizator ishtirokida vodorod xlorid bilan oksidlanish xlorlash reaksiyasi sodir bo'ladi:



Xlorlash jarayoni bug' fazasida alyuminiy oksidga shimdirilgan Cu₂C₂l+FeCl₃ katalizatorlari ishtrokida olib boriladi. Reaktordagi harorat 235-245°C tashkil kiladi. Benzol, H Cl va kislorodning miqdor nisbatlari 10:2:3 tashkil kiladi. Xloridlar aralashmasi tarkibidagi benzol, suv va H Cl ni ajratib olingandan so'ng 95-98% xlorbenzol va 2-5% dixlorbenzol olish mumkin.

Ikkinchi bockichda xlobenzol katalitik gidrolizi (Raling reaksiyasi) sodir bo'ladi:



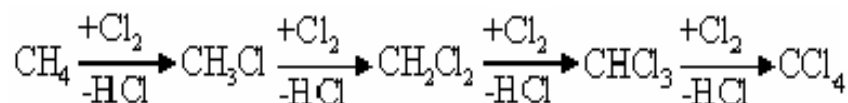
Katalizator sifatida $\text{Ca}_3(\text{RO}_4)_2$ yoki kalsiy fosfat yoki mis fosfatlar aralashmasi qo'llaniladi. Reaksiya natijasida ajrab chikayotgan H Cl yana oksidlash xlorlash jarayonida qo'llanilishi mumkin. Rashing usuli bilan 1t fenol olish uchun taxminan 0,998 t benzol va 0,172t vodorod xlorid sarf bo'ladi. Raling usulining kamchiliklari: yuqori harorat va korroziyaga chidamli kurilmalarni qo'llash.

Radikal zanjirli xlorlash

Barcha galogenlash jarayonlari, ularning sodir bo'lishi mexanizmi bo'yicha 2 guruxga bo'linadi: 1) Radikal zanjirli va 2) ioh-katalitik.

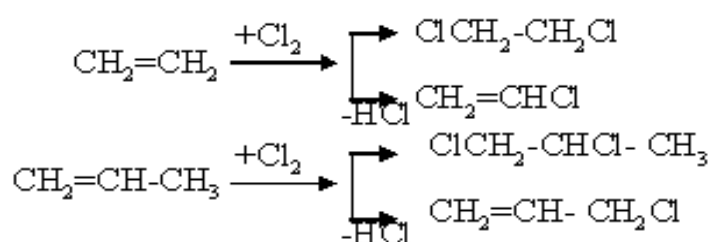
1) Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalarida parafin, olefin va aromatik uglevodorodlardagi vodorod atomi hisobiga urin almashinadi, shuningdek, galogenlarni $\text{C}=\text{C}$ va $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ bog'larga birikishi sodir bo'ladi.

Parafin uglevodorodlari faqat urin almashinish reaksiyasi orqali molekuladagi vodorod atomini birin-ketin galogenga almashtiradi.



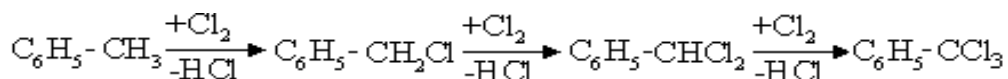
Olefinlar radikal-zanjirli xlorlanadi.

Reaksiya gaz muxitida ioh katalizatorlarisiz davom etadi va xlorini qo'shbog'ga birikishi va vodorod atomini almashishi bilan boradi:



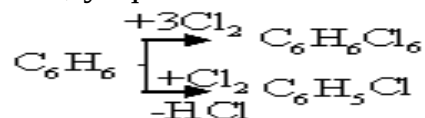
Olefinlarning xlor bilan reaksiyasi davomida harorat oshishi bilan birikish reaksiyasi sekinlashadi, urin olish reaksiyasi esa tezlashadi.

Aromatik uglevodorodlar ham radikal-zanjirli mexanizm asosida xlorlash reaksiyasiga kirishadi. Olefinlar singari reaksiya 3 xil yo'nalishda borishi mumkin. Yoh zanjirni urin almashishi, aromatik xalkada urin almashinish va xalkadagi C-C bog'a birikish hisobiga sodir bo'ladi. Benzol qatori uglevodorodlarida yoh zanjirdagi vodorod atomi urinini birin-ketin xlor atomi olishi mumkin:



Agar aromatik xalkaga ulangan zanjir uzun bo'lsa, urin olish α -holatda boradi, masalan etilbenzoldan α - xloretilbenzol $C_6H_5-CHCl-CH_3$ hosil bo'ladi.

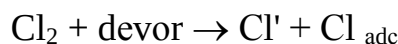
Harorat pasayishi ($<30^\circ C$) bilan benzol gomologlarini xlorlashda xalkadagi C-C bog'a xlor birikishi ko'payadi, harorat oshishi bilan esa C-H bog'dagi vodorodning xlorga almashishi ko'payadi. Masalan, past haroratda ($<30^\circ C$) benzoldan geksaxlorsiklogeksan, yuqori haroratda esa xlorbenzol hosil bo'ladi:



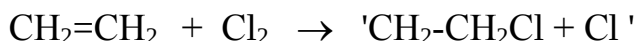
Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari mexanizmi va kinetikasi

Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari uch bosqichda sodir bo'ladi:

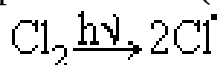
1. zanjir hosil bo'lishi;
2. zanjirni davom etishi (zanjirni usishi);
3. zanjir uzilishi.
4. 4)Zanjir hosil bo'lishini xar xil yullar bilan amalga oshirish mumkin. Radikal-zanjirli xlorlash jarayonlari tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalar turiga mansub bo'lib, reaksiya natijasida oraliq xlor atomlari va erkin radikallar hosil bo'ladi. Gaz fazasida termik xlorlashda yuqori harorat ta'sirida xlor molekulalarining idish devorlari yoki nasadkaga urilishi natijasida xemosorbsiya orqali Cl-Cl bog'larining uzilishi osohlashadi:



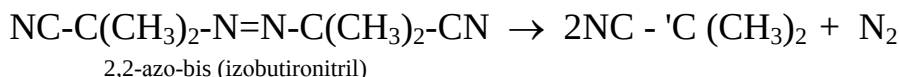
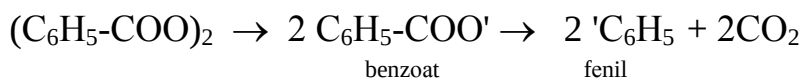
Ba'zi hollarda, termik xlorlash reaksiyasi past haroratlarda ($100-200^\circ C$) boshlanadi (xlor molekulasini bu haroratda atomlarga ajrala olmaydi), bunda atom va radikallarni hosil bo'lishi xlorni organik modda bilan o'zaro ta'siri orqali amalga oshadi:



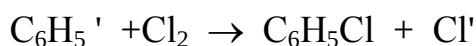
Fotokimyoviy xlorlashda xlor molekulasining atomlarga bulinishi kvant hur energiyasini yutish hisobiga sodir bo'ladi. Masalan, ultrabinafsha hurlar yordamida xlor molekulasini xlor radikallariga parchalanadi (simob-kvars lampasi yordamida):



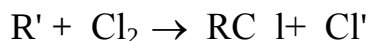
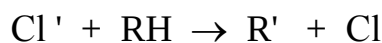
Kimyoviy inisiirlash inisiatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. Xlorlashda benzoil peroksidi yoki 2,2-azobis izobutironitril inisiatorlari (porofor) ishlatiladi:



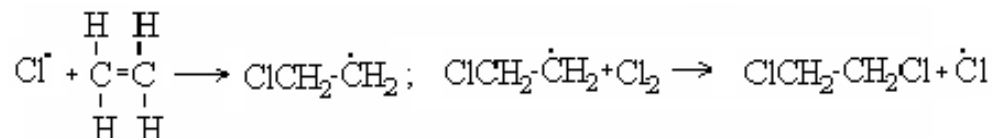
Hosil bo'lgan fenil radikallari xlor molekulasiga birikishi natijasida xlor radikallari vujudga keladi:



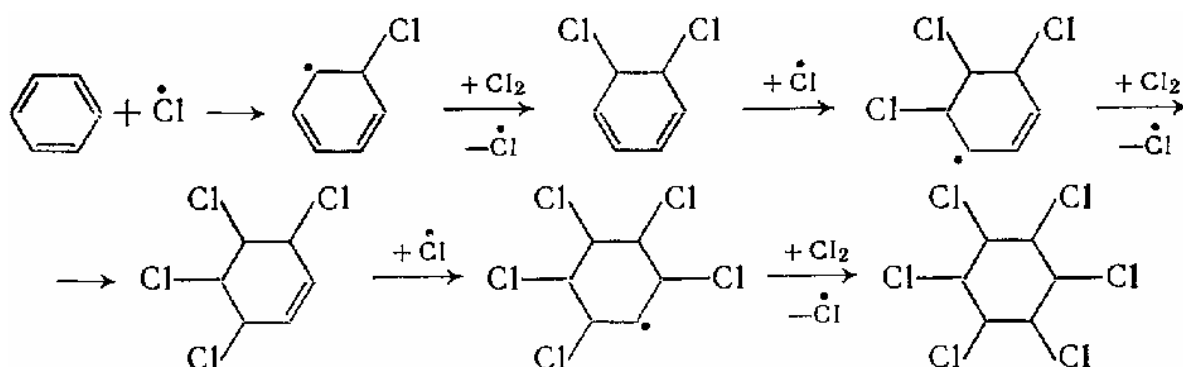
2. Zanjirning davom etishi (zanjirning o'sishi) xlor atomlari yordamida amalga oshadi:



Olefinlarga birikishi quyidagicha bo'ladi:



Aromatik uglevodorodlardagi xlori birikish reaksiyasi ancha qiyin amalga oshadi:



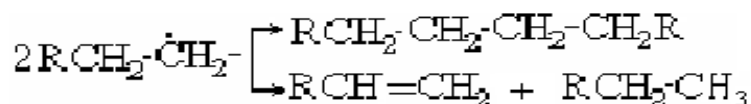
Reksion zanjirning uzunligi, ya'ni zvenolarining sohi uta toza moddalar ishlatilganda bir necha un mingtaga etishi mumkin. Ishlab chiqarishda esa texnik tozalangan moddalar ishlatilgani uchun zanjir bir necha yuz zvenolardan iborat bo'ladi.

3. Zanjirning uzilishi. Gazli muxitda xlorlashda quyidagi chiziqli zanjir uzilishlari sodir bo'lishi mumkin:

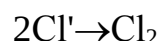
a) nasadka yoki reaktor devoriga urilishdan



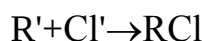
b) uglevodorod radikallarining bir-biri bilan to'qnashishidan:



v) xlor radikallarining o'zaro birikishi orqali:



g) uglerod radikalining xlor radikali bilan tuknashishidan:



d) ingibitorlar ta'sirida (fenollar, kislorod, oltingugurt birikmalari orqali).

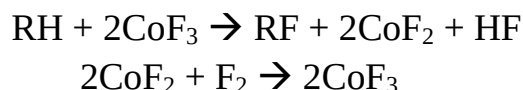
Alkanlarni ftorlash. Ftorli hosilalar (quyi alkanlarning poliftorhosilalari va yuqori molekulyar ftorlangan mahsulotlar) ishlab chiqarishning sanoat miqyosida rivojlanishi bu birikmalarning qimmatli xususiyatlari bilan bog'liqdir.

Quyi ftorhosilalar (CCl_2F_2 , CClF_3 va boshq.) sovutgich qurilmalarida keng qo'llaniladi (freon), polimerlar esa $[-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -]_p$ – korroziyaga qarshi himoya vositalari sifatida xizmat qiladi; bunday polimerlar $400 - 450^\circ\text{C}$ haroratga ham chiday oladi (teflon).

Ftorhosilalarni xuddi xlorhosilalar kabi hosil qilish (olish) mumkin: bevosita (to'g'ridan-to'g'ri) va bilvosita usullar bilan ftorlab.

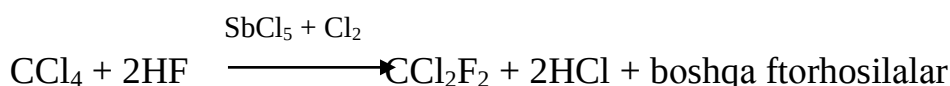
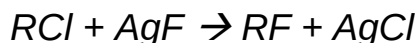
Bevosita usulda ftorlashda vodorodning ftor bilan o'rin almashuvi issiqlik effekti (-103 kkal/mol) xlorlashdagiga (-23 kkal/mol) qaraganda anchagina yuqoridir. Bu esa lokal (joy-joyi bilan) qizishga olib keladi, natijada uglevodorodlar va ftor orasidagi reaksiya portlash bilan borishi mumkin. Shu sababli bu usulda ftorlash uchun reaksiya haroratining hazoratini ta'minlash juda ham zarurdir, masalan, reaksiya aralashmasini inert gaz (N_2) bilan aralashtirib yoki issiqlikni tez yutish qobiliyatiga ega bo'lgan metall to'rli (nasadkali) reaktorlarni qo'llab. Suyuq fazada ftorlash reaktordagi haroratni boshqarishni osohlashtiradi. Ushbu jarayonning metan va etan ishtirokida amalga oshirib, mono- va poliftorhosilalarning aralashmasini olish mumkin.

Ko'pincha ftorlash geterogen kataliz sharoitida kumush yoki polivalent metallarning ftoridlari (AgF_2 , CoF_3 va h. k.) dan ftorlash agentlari sifatida foydalanib amalga oshiriladi:

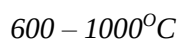


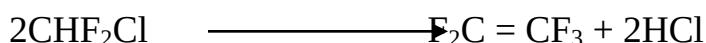
Bu reaksiyalar yordamida molekuladagi barcha vodorod atomlari o'rnini ftorga almashtirib perftoruglerodlar olish mumkin.

Sanoatda yana boshqacha usulda – xlorhosilalarga metallarning ftoridlari (yoki ular bilan birgalikda HF) bilan ishlov berib ftorhosilalar olinadi:

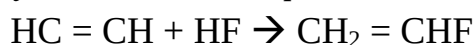


BA'zi bir ftorhosilalarni termik parchalab perftorlangan to'yinmagan birikmalar olinadi, masalan, diftorxlormetandan tetraftoretlen [juda ham turg'un va chidamli polimer – teflon ($-\text{CF}_2 -$)_p monomerini] olish uchun:





Polimerlar olishda qo'llash uchun to'yinmagan ftorhosilalarni HF ga atsetilenni biriktirish yo'li bilan sintez qilish mumkin:



Ftorvinil

Ftorolefinlar kimyoviy va termik ta'sirga chidamli bo'lgan polimerlar va sopolimerlar (ftoroplast va ftorkauchuklar) sintezida monomerlar sifatida xizmat qiladi. Bundan tashqari, qisman yoki to'la ftorlangan olefinlar ko'pgina o'zida ftor saqlovchi moddalar- spirtlar, efirlar, kislotalar, sulfidlar, nitrillar, amidlar va boshqa shularga o'xshash moddalar sintez qilishda oraliq birikmalar rolini o'ynaydi.

Ba'zi ftorolefinlar kuchli toksik moddalardir (perftorizobutilen va boshq.)

9-jadvalda ba'zi ftorolefinlarning asosiy fizik xususiyatlari keltirilgan.

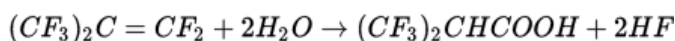
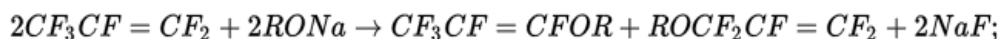
9-jadval

BA'zi ftorolefinlarning asosiy fizik xususiyatlari

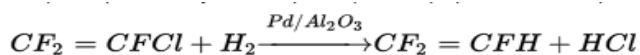
Homlanishi	Kimyoviy formulasi	Molekulyar massasi	Suyuqlanish harorati°C	Qaynash harorati°C
Tetraftoretilen	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	100,016	-131,15	-76,5
Triftorxloetilen	$\text{CF}_2 = \text{CFCl}$	116,470	-154,9	-27,8
Triftoretilen	$\text{CF}_2 = \text{CFH}$	82,025		-60,4
Vinilidenftorid	$\text{CF}_2 = \text{CH}_2$	64,035	-144	-83,7
Vinilftorid	$\text{CFH} = \text{CH}_2$	46,044	-160,5	-72,2
Geksaftorpropilen	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$	150,023	-156,2	-29,1
1,1,3,3,3 - pentaftorpropilen	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CF}_2$	132,033	-153	-20,7
3,3,3 - triftorpropilen	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	96,052	-145	-25,5
Perftorizobutilen	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CF}_2$	200,031	-130	6,1
Perftormetilvinil efiri	$\text{CF}_3\text{OCF} = \text{CF}_2$	166,023		-22
Perftorpropilvinil efiri	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF} = \text{CF}_2$	266,038		34
α,β,β - triftorstirol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF} = \text{CF}_2$	158,124	-23	69 (69 mm. sim. ust.)

Ftorolefinlarning kimyoviy xossalari

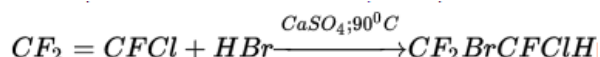
Ftorolefinlar ftorlanmagan yoki qisman ftorlangan olefinlar (alkenlar) dan farqi o'laroq, nukleofillar bilan osoh ta'sirlashadi va birikish yoki o'rin olish reaksiyalari mahsulotlarini beradi. Masalan:



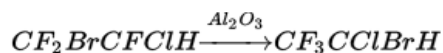
Ftorolefinlar gidrogenizasiya (gidrirlash) reaksiyasiga kirishadi, masalan:



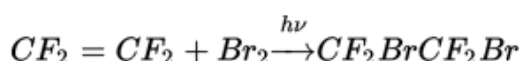
Intensiv hur ta'sir ettirish, katalizator va yuqori harorat ta'sirida galogenvodorodlarni ocongina biriktirib olishadi:



Hosil bo'lgan mahsulotdan ftorotan (galotan) – ingalyasion harkoz uchun samarali vosita ishlab chiqarishda foydalaniladi:



Fotokimyoviy inisirlashda yoki faollashtirilgan ko'mir ishtirokidagi yuqori harorat ostida ftorolefinlar xlor, brom va iodni biriktirib olishadi, misol uchun:



Ftorolefinlar boshqa olefinlar bilan polimerlanish va sopolimerlanish reaksiyalariga kirishib, tarkibida ftor saqlaydigan polimerlar va sopolimerlar (ftoroplastlar va ftorkauchuklar) hosil qiladi.

Tayanch so'z va iboralar

Galogenlash jarayonlari, radikal-zanjirli xlorlash, suyuq fazada xlorlash, gaz fazada xlorlash, ioh-katalitik galogenlash, atsetilen, vinil xlorid, gidrogalogenlash, gidrolizlanish reaksiyalari, 1,2-dixloreten, xlorgidrinlar, alkilxloridlar, xlorgidrinlash, xlorli hosilalar, gidroliz, ishqorli degidoxlorlash, xlorolefinlar, α -oksidlar, ishqor bilan gidrolizlash, gidrolizlovchi agentlar, gliserin olish, allil spirti galogenlash jarayonlari, fenollar, fenil radikali, olefinlar, inisiatorlar, o'rin almashinish va birikish reaksiyalari, reaktorlar, ftorlash, ftorli hosilalar, poliftorhosilalar, freoh, tefloh, lokal qizish, perftorlangan birikmalar, ftorolefinlar, fotokimyoviy inisirlash, polimerlanish, sopolimerlanish, ftoroplastlar, ftorkauchuklar, ftorotan (galotan), ingalyasion harkoz

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Galogenlash jarayonining tavsifi.
2. Galogenlash reaksiyalarining sinflanishi.
3. Radikal zanjirli xlorlash.
4. Arenlarning xlorli hosilalari.

5. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlorlash xloratorlari.
6. Gaz fazasida xlorlash.
7. Metanning xlorli hosilalari.
8. Dixlorbutenlar.
9. Gaz fazasida xlorlash texnologiyasi.
10. Ioh katalitik galogenlash reaksiyalari.
11. Galogenlarni $C=C$ bog'larga birikishi bilan olinadigan mahsulotlar.
12. Hidrogalogenlash reaksiyasi bilan olinadigan mahsulotlar.
13. Vinilxlorid olish texnologiyasi
14. Galogenlash jarayonining tavsifi.
15. Galogenlash jarayonlari sodir bo'lishi mexanizmi bo'yicha qanday guruhlarga bo'linadi?
16. Radikal zanjirli xlorlash.
17. Olefinlarning xlor bilan radikal-zanjirli reaksiyasida haroratning ahamiyati.
18. Gazli muhitda radikal-zanjirli xlorlash qanday amalga oshadi.
19. Ftorlash jarayonining tavsifi.
20. Bevosita va bilvosita ftorlash jarayonlarining mohiyati nimada?
21. Ftorolefinlar, ularning fizikaviy xususiyatlari
22. Ftorolefinlarning kimyoviy xususiyatlari
23. Takibida ftor saqllovchi polimerlar va sopolimerlar, ularning qo'llanilishi.

9-MA'RUZA

Gidroliz jarayohining nazariy asoslari. Gidratatsiya jarayohi. Olefinlar va atsetilenning gidratatsiyasi jarayohlari. Degidratatsiya jarayohlari.

Ma'ruza rejasi:

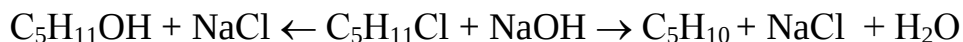
1. Gidroliz jarayoni mohiyati
2. Xlorli hosilalarning gidrolizi jarayonlari
3. Ishqor bilan gidrolizlash usuli bilan spirtlar ishlab chiqarish.
4. Gidratatsiya va degidratatsiya jarayonlarining mohiyati va termodinamikasi
5. Gidratatsiya jarayonida sodir bo'lishi mumkin bo'lgan yo'ldosh reaksiyalar va ularning oldini olish yo'llari
6. Gidratatsiya jarayonida sodir bo'lishi mumkin bo'lgan yo'ldosh reaksiyalar va ularning oldini olish yo'llari

Gidroliz jarayoni mohiyati

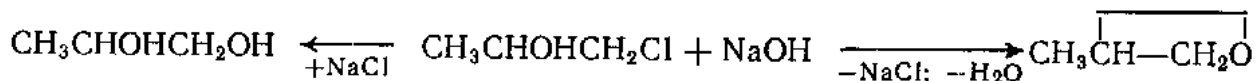
Suv yoki ishqorlar ta'sirida urin olish yoki ikkilamchi almashinish jarayonlariga gidroliz reaksiyalari deyiladi. Ko'pincha, xlorli hosilalar gidroliz va ishqorli degidroxlorlash reaksiyalarida oraliq mahsulot sifatida qo'llaniladi.

Xlorli birikmalarning suv bilan gidrolizi juda sekin va qaytar tarzda sodir bo'ladi, shuning uchun jarayonni oxirigacha olib borish uchun kuchli gidrolizlovchi agentlar, ya'ni $NaOH$, $Ca(OH)_2$ yoki Na_2CO_3 ning suvli

eritmalaridan foydalaniladi, ular ishtirokida reaksiya qaytmaydi. Umuman bunda xlor atomining OH guruxiga almashinishi va ishqorli degidroxlorlash sodir bo'lishi mumkin:

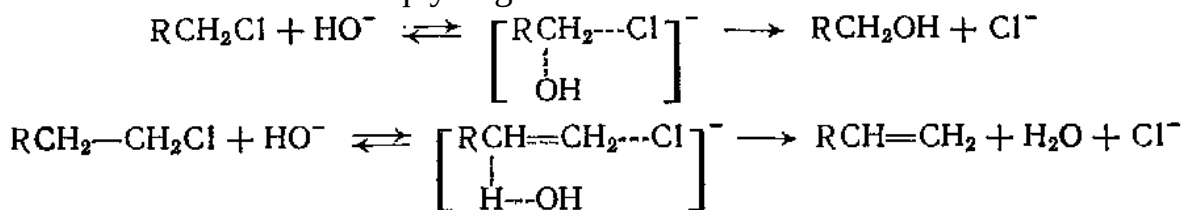


Xlorgidrinlarga ishqor ta'sir ettirilganda urin almashinish hamda glikollar va α -oksidlar hosil kilib parchalanish sodir bo'ladi.



Xlorli birikmalarning gidrolizi va ishqorli degidroxlorlash nukleofil urin almashinish va parchalanish reaksiyalari turiga mansub. Ko'pincha bu reaksiyalar bimolekulyar mexanizm asosida sodir bo'ladi. Gidrolizning dastlabki bosqichida gidrolizlovchi agent xlor bog'langan uglerod atomiga hujum qiladi ($\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizm bo'yicha), avvalgi bog'ning uzilishi hisobiga yangi bog' hosil bo'ladi. HCl ajratilganda, OH-ionning hujumi β -uglerod atomidagi vodorod atomiga qaratilgan bo'ladi (E_2 mexanizm).

Ikkala mexanizmni quyidagicha ifodalash mumkin:

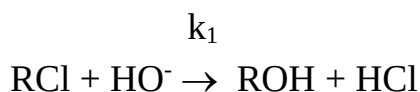


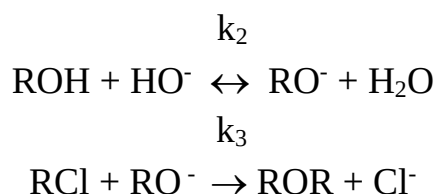
Yuqorida kursatilganidek, xlorli birikmalarga ishqor ta'sir etganida paralel ikki reaksiya: urin almashinish va HCl ajralishi sodir bo'lishi mumkin, lekin ulardan bittasi maqsadli hisoblanadi.

Bu reaksiyalarga harorat, muxitning xossasi, gidrolizlovchi agent tanlash kabi omillar ta'sir kursatadi.

Yuqoridagi reaksiyadan ma'lum bo'lishicha urin almashinish reaksiyalarida gidrolizlovchi agent uglerod atomiga hujum kilib, o'zining nukleofil xossalarini namoyon kilsa, parchalanishda esa uglerod atomi bilan bog'lanib uzining asosligini namoyon qiladi. Xulosa kilib aytganda, urin almashinishda yuqori nukleofillikka ega bulgan kuchli asos kerak bo'ladi, HCl parchalanishida esa uncha yuqori nukleofillikni namoyon qilmaydigan kuchli asos kerak bo'ladi. Masalan, NaOH yoki $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Suv bilan gidroliz kilinganida oraliq mahsulot sifatida oddiy efir hosil bo'ladi. Uning hosil bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin: reaksiyaning birinchi mahsuloti spirt, ishqor bilan kislota-asosli tez almashinishi natijasida alkogolyat hosil bo'ladi, u esa xlorli hosila bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi:

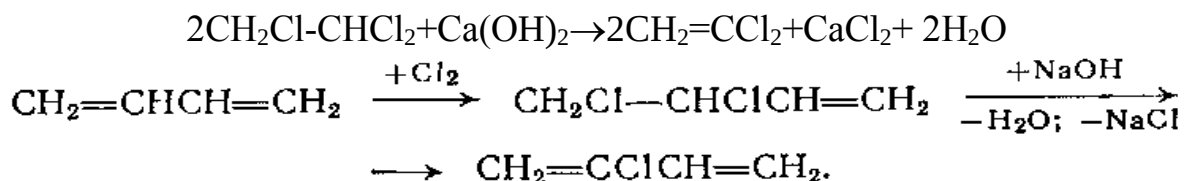




Xlorli hosilalarning gidrolizi jarayonlarini ikki asosiy turi orqali xlorolefinlar va α -oksidlar olish mumkin.

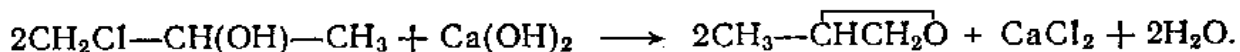
2. Xlorolefinlar olish

Ishqor bilan degidroxlorlash orqali 1,1,2- trixloretdan vinilidenxlorid va 1,3- butadiendan 1,2-dixlorbuten-3 orqali xlorpropen sintez qilinadi:



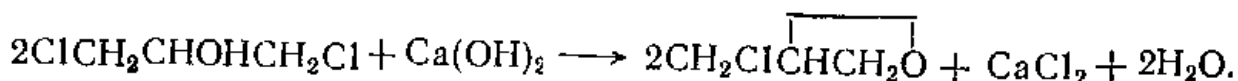
α -oksidlar olish. Xlorgidrinlarni ishqor bilan degidroxlorlash orqali α -oksidlar sintez qilinadi; masalan propilenoksid, etixlorgidrin, bis (xlormetil) oksasiklobutan.

Xlorgidrinni $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bilan degidroxlorlansa propilenoksid hosil bo'ladi:



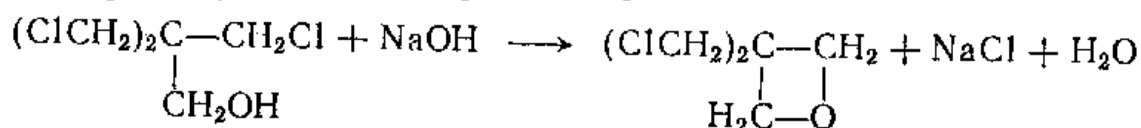
Gidropipen (suyuqlik, $T_{\text{kay}}=33,9^\circ\text{C}$), sanoatda katta miqdorda olinadi va propilenglikol ishlab chiqarishda qo'llaniladi ($\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$), shuningdek iohogen CFM, pestisidlar sifatida (oziq ovqat mahsulotlarini konservalashda) qo'llaniladi.

Epixlorgidrin $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (suyuqlik, $T_{\text{kay}}=117^\circ\text{C}$). Dixlorgidrin gliserinni ishqor bilan degidroxlorlash natijasida epixlorgidrin olinadi:



Epixlorgidrin epoksid polimerlari olishda qo'llaniladi (epixlorgidrinni bisfenollar bilan polKondensasiyalashda). Bu polimerlar yuqori adgeziya xususiyatiga va haroratga chidamli bo'ladi.

Bis (xlormetil) oksasiklobutan - monomer bo'lib, u trixloridrin penta eritritni ishqorli degidroxlorlash orqali sintez qilinadi:

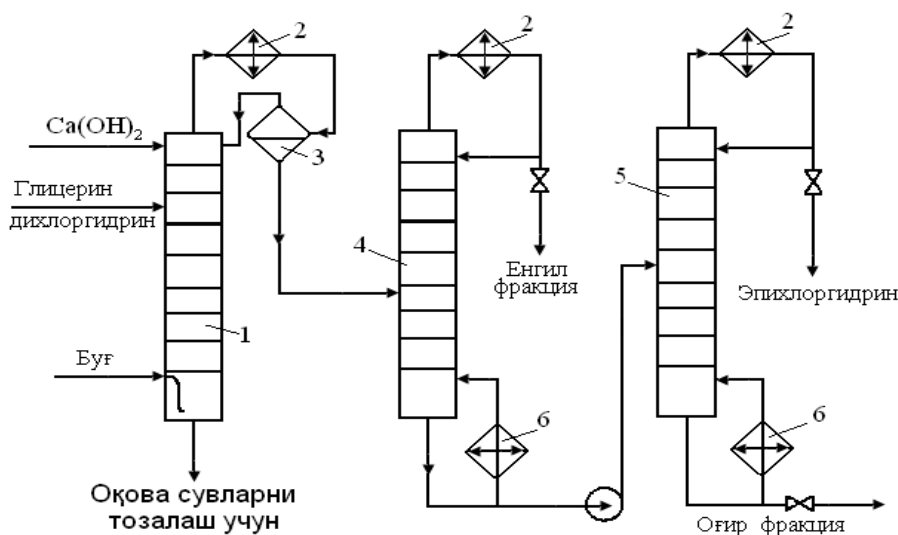


Jarayontexnologiyasi. Yuqorida ko'rib chiqilganidek, ishqorli degidroxlorlash jarayoni kuchli ishqorlarning suvli eritmaları ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ va NaOH) ta'sirida sodir bo'ladi, hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti haydash yuli orqali reaksiya muxitidan ajratib olinadi. HCl ni parchalanishi xlorgidrinlarda osoh, etanning polixlorli

hosilalarida kiyinrok sodir bo'ladi, lekin Jarayonatmosfera bosimida 100°C haroratda olib boriladi.

Epixlorgidrin olish texnologiyasining sxemasi 19-rasmda keltirilgan.

1-reaktorga $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ning suvli eritmasi va gliserindixlorgidrin yuboriladi, kubga kuchli bug' yuboriladi, u isitish va mahsulotlarni qayta haydash uchun xizmat qiladi. Kolonna likopchalarida epixlorgidrin va oraliq mahsulot gliserin hosil bo'ladi. Oxirgisi (gliserin) kolonna kubiga okib tushadi, u erdan CaCl_2 ning suvli eritmasi va ishqorning ortiqchasi tozalash uchun chiqariladi.



19-rasm. Epixlorgidrin olish texnologiyasi sxemasi:

1-reaktor, 2- Kondensator- sovutgich,
3- separator, 4- engil fraksiya haydash kolonnasi,
5- ogir fraksiyani ajratish kolonnasi, 6- qaynatuvchilar.

Uchuvchan mahsulotlar suv bug'i bilan birgalikda 2-sovutgich-Kondensatorda Kondensasiyalanadi va Kondensat 3- separatorda 2 fazaga ajratiladi: suvli faza-6% erigan epixlorgidrin organik faza-85-90% epixlorgidrin va aralashmalar suv, trixlorpropan, reaksiyaga kirishmagan dixlorgidrin gliserin va uchuvchan moddalar-allilxlorid 2,3-dixlorpropilendan iborat bo'ladi. Suvli fazani 1-reaktorga flegma sifatida junatiladi, organik fazani ajratish uchun yuboriladi.

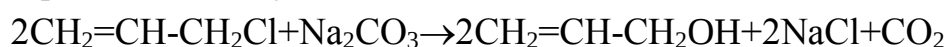
Dastlab, 4-kolonnada suvni uchuvchan moddalar bilan birgalikda haydaladi, kub suyuqligini 5-kolonnaga distillyasiya jarayoniga yuboriladi, u erda epixlorgidrin ogir mahsulotlardan haydash bilan ajratib olinadi. Ushbu aralashmani, reaksiyaga kirishmagan xloridrin va trixlorpropanlarni yana kushimcha ravishda ajratiladi, xloridrin gidroliz jarayoniga yuboriladi va mahsulot sifatida trixlorpropan olinadi. Kolonnaning yuqori qismidan epixlorgidrin (98-99% tozalikda) olinadi, u ham qo'shimcha ravishda rektifikasiya usuli bilan tozalanadi va 99,5 % tozalikda epixlorgidrin olinadi.

Ishqor bilan degidroxlorlash usuli bilan xlorolefinlar bajariladi. Propilenoksid olishda suv bilan to'liq aralashtirilgandan so'ng, 2-sovutgichda bug'larni qisman Kondensasiyasi olib boriladi, 3-separator esa Kondensat va bug'larni ajratuvchi vazifasini bajaradi. Kondensat 1-reaktorni sug'orishga, propilen oksidlarin iborat bug'lar esa rektifikatsiyaga yuboriladi.

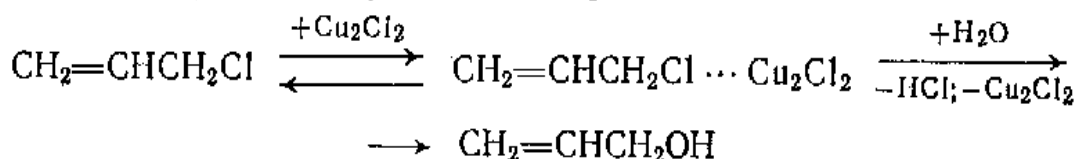
Ishqor bilan gidrolizlash usuli bilan spirtlar ishlab chiqarish.

Spirtlar olishda xlorli birikmalar NaCO_3 yordamida ortiqcha olingan suv muxitida gidroliz qilinadi: Xlorli hosilalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga qarab gidroliz jarayoni $120-125^\circ\text{C}$ dan (allilxlorid gidrolizi) $300-350^\circ$ gacha (xlorbenzol gidrolizi) haroratda olib boriladi. Bosim 0,5-1,0 dan 10 MPa bo'ladi.

Allil spirt olish reaksiyasi:



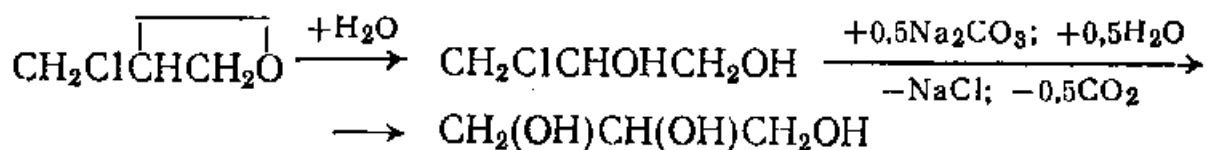
Allil spirti $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ suyuqlik bo'lib, $T_{\text{kay}} = 96,2^\circ\text{C}$ ftal, fosfor va boshqa kislotalarning allil efirlari ishlab chiqarishda qo'llaniladi, allil spirt gliserin olishda oraliq modda sifatida qo'llaniladi. Allil xloridni katalizator ishtrokida (bir valentli mis xlorid) suv bilan gidrolizlash orqali ham allil olish mumkin:



Gidroliz jarayoni 2,0-2,5% li xlorid kislotada olib boriladi. Oraliq diallil efir va propan aldegid hosil bo'ladi.

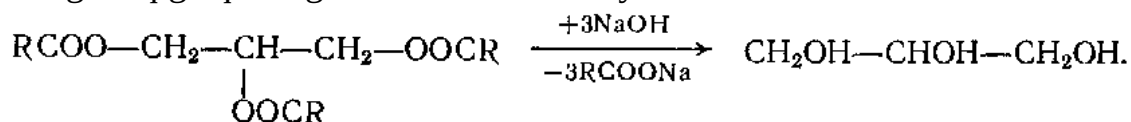
Jarayontexnologiyasi. Gidrolizlovchi agentlar sifatida 5-10%li Na_2CO_3 yoki NaOH eritmasi qo'llaniladi.

Epixlorgidrinini suv bilan Na_2CO_3 yordamida katalizlash orqali gliserin olish mumkin:



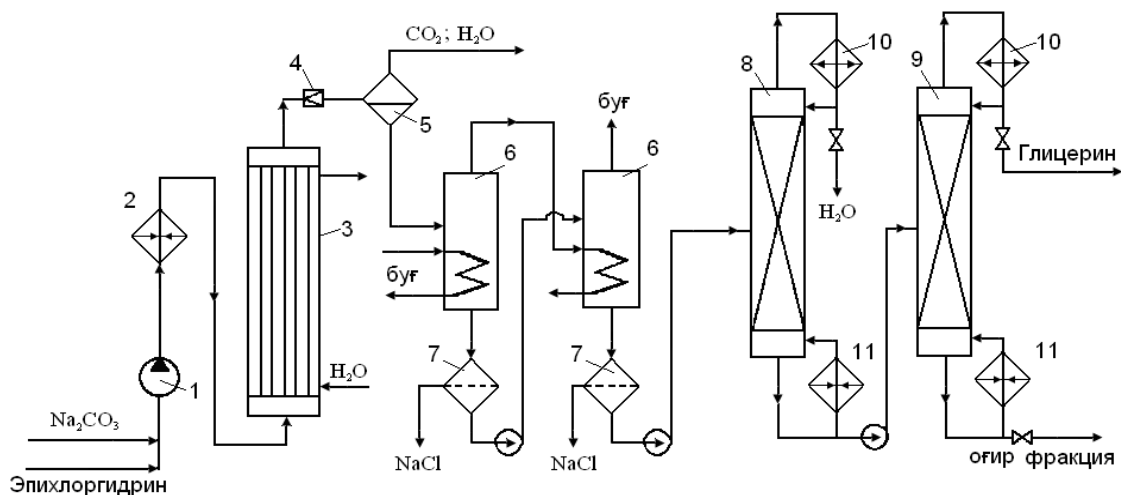
Gliserin-siropsimon shirin mazali suyuqlik ($T_{\text{qay}}=290^\circ\text{C}$). Uni gliftal polimerlari olishda (ftal angidridi bilan polikondensasiya reaksiyalari yordamida) keng qo'llaniladi, shuningdek, undan kosmetik va meditsina preparatlari olinadi.

Gliserin tabiatda murakkab efir ko'rinishda turli xayvohlar va o'simliklar moylari tarkibida bo'ladi. Ularning gidrolizlanishi orqali sovun va gliserin olish usuli xozirgi vaqtga qadar gliserin olishda asosiy usul hisoblanadi:



Sintetik gliserin olish usuli 1948 yili sanoatga tatbi qilinadi. Bunda propilendan allilxlorid, dixloridrin gliserin, epixloridrin va undan sintetik gliserin olinadi.

Epixlorgidrinidan gliserin olish texnologiyasi bilan tanishamiz. (20- rasm).



20-rasm. Xlorlash usuli bilan gliserin olish texnologik sxemasi:

- 1-nasos, 2-isituvchi, 3-reaktor, 4-drossel ventili,
5- separator, 6- bug'latish kublari, 7- filtrlar,
8- suvni haydash kolonnasi, 9-ogir fraksiyani ajratish kolonnasi,
10-Kondensator deflegmator, 11-qaynatgichlar.

Epixlorgidrin va 5-6%li Na_2CO_3 eritmasi 1-nasos yordamida emulsiyalanadi, 0,6-1,0MPa bosimda siqiladi va 2-isitgich orqali 3-trubkali reaktorga yuboriladi. Bu erda yuqorida keltirilgan reaksiya sodir bo'ladi, natijada va uning oddiy efirlari hosil bo'ladi. Reaksiya aralashmasi 4-klapanda faza (CO_2 va suv bug'lari) suyuq fazadan (gliserinning suvli eritmasi, uning efirlari, NaCl) va reaksiyaga kirishmagan Na_2CO_3 ajratiladi. Gliserin va suvning uchuvchanligida katta farq bo'lganligi sababli asosiy massani bug'latish yuli bilan amalga oshiriladi: suyuqlik ketma-ket 6-bug'latish kublaridan o'tadi, ulardan birinchisi tashqaridan yuboriladigan bug', ikkinchisi esa birinchi kubdan keladigan bug' yordamida isitiladi. Xar bir bug'latish apparatidan so'ng cubklik 7-filtrdan o'tkaziladi va u erda Na_2Cl dan ajratiladi.

Taxminan 80% gliserin bug'latilgandan so'ng 8-kolonnada suvdan ajratish uchun rektifikasiyalanadi va 9-kolonnada esa yuqori qaynaydigan gliserin efirlaridan ajratiladi. Kolonnaning oxirgi distillyati 98-99% li gliserindan iborat. Uni ko'pincha aktivlangan kumir yordamida adsorbirlash orqali kushimcha tozalanadi.

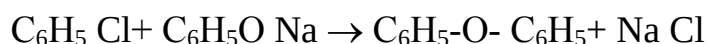
Bosim ostida xlorbenzolni ishqor bilan gidrotozalab fenol olish.

Xlorbenzolni ishqorning suvli eritmasi bilan gidrotozalash 300-400°C da katalizatorsiz, 300 atm bosimda quyidagicha sodir bo'ladi:



Yuqoridagi sharoitdagi gidroliz reasiyasi uchun 15-20%-li NaOH suvli eritmasi qo'llaniladi. Ushbu reaksiya katalizator ishtrokida 350°C va 200 atm bosimda bir necha muxitda sodir bo'ladi. Jarayon trubkasimon reaktorlarda olib boriladi.

Xlorbenzolni gidroliz jarayonida oraliq mahsulot difenil efiri (difeniloksid) hosil bo'ladi:

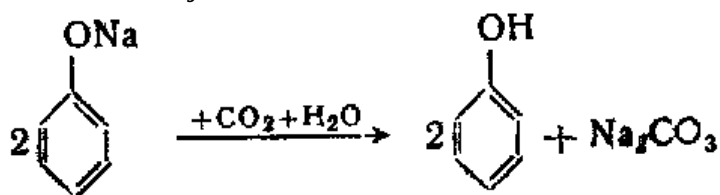


Hosil bo'lgan difenil efiri xlorbenzolga nisbatan olganda 10%ni tashkil qiladi. Agarla xlorbenzolni ishqorning suvli eritmasi bilan gidrolizlash jarayonida reaksiya aralashmasiga 10%dan ortik difenil efir kushilsa, uning ortiqcha miqdori fenolga gidrolizlanadi:



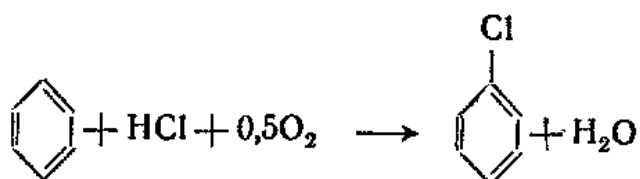
Shuning uchun suvdan ajratilgan difenil efiri gidrolizga yuborilayotgan xlorbenzolga qo'shiladi.

Fenolni sanoatda ishlab chiqarish quyidagicha sodir bo'ladi. Xlorbenzolda eritilgan difenil va ishqorning suvli eritmasi (mol. nisbatan= NaOH: C₆H₅ Cl=2,25:1 dan 2,5:1) yuqori bosimda ishlaydigan nasoslar yordamida trubkasimon reaktorga yuboriladi. U erda aralashma 350°C gacha isitiladi. So'ngra reaktordan chiqayotgan aralashma sovutiladi, drossel ventili yordamida bosimni atmosfera bosimiga pasaytiriladi va aralashma tarkibidagi difenil efiri suv bug'lari bilan birgalikda haydaladi. Fenolyat eritmasiga uglerod ikki oksidi yoki xlorid kislota ta'sir ettirish natijasida fenol ajratib olinadi:



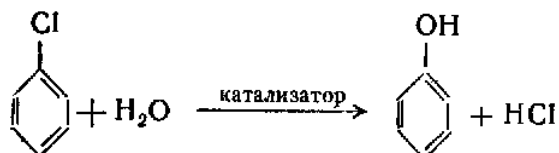
Xlorbenzolni bug' fazasida katalitik gidrolizlash. (Rashing usuli).

Bu usul bilan fenol olish ikki bosqichda olib boriladi. Birinchi bosqichda benzolni katalizator ishtirokida vodorod xlorid bilan oksidlanish xlorlash reaksiyasi sodir bo'ladi:



Xlorlash jarayoni bug' fazasida alyuminiy oksidga shimdirilgan $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3$ katalizatorlari ishtrokida olib boriladi. Reaktordagi harorat 235-245°C tashkil qiladi. Benzol, H Cl va kislorodning miqdor nisbatlari 10:2:3 tashkil qiladi. Xloridlar aralashmasi tarkibidagi benzol, suv va H Cl ni ajratib olingandan so'ng 95-98% xlorbenzol va 2-5% dixlorbenzol olish mumkin.

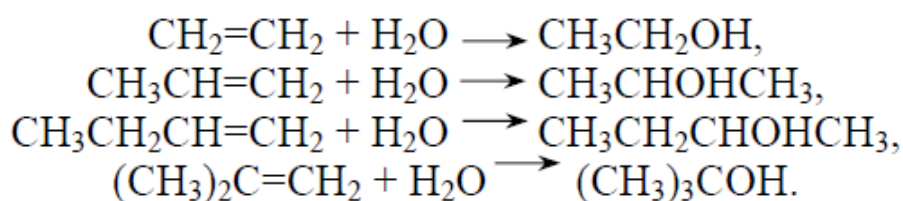
Ikkinchi bosqichda xlobenzol katalitik gidrolizi (Raling reaksiyasi) sodir bo'ladi:



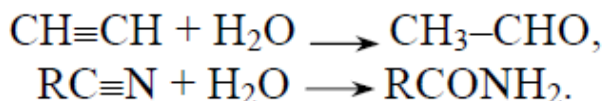
Katalizator sifatida $\text{Ca}_3(\text{RO}_4)_2$ yoki kalsiy fosfat yoki mis fosfatlar aralashmasi qo'llaniladi. Reaksiya natijasida ajrab chiqayotgan H Cl yana oksidlash xlorlash jarayonida qo'llanilishi mumkin. Rashing usuli bilan 1t fenol olish uchun taxminan 0,998 t benzol va 0,172t vodorod xlorid sarf bo'ladi. Raling usulining kamchiliklari: yuqori harorat va korroziyaga chidamli qurilmalarni qo'llash.

Gidratasiya va degidratasiya usullari bilan ko'p miqdorda turli xil moddalar, ayniqsa past (kichik molekulyar) spirtlar, aldegidlar, oddiy efirlar va ko'plab to'yinmagan birikmalar olish mumkin. Ushbu reaksiyalar kislota-katalitik jarayonlar turiga mansubdir.

Olefinlarga suvning birikishi doimo Markovnikov qoidasiga asosan sodir bo'ladi, bunda etilendan etanol, propilendan – izopropanol, n-butendan ikkilamchi-butanol, izobutendan esa – uchlamchi-butanol hosil bo'ladi:

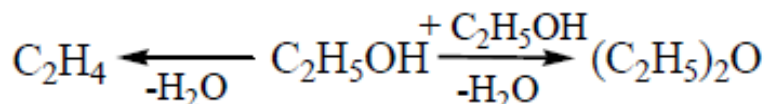


Atsetilenning uchlamchi bog'lari bo'ylab va nitrillar gidratasiyasi natijasida karbonil birikmalar – atsetaldegid va amidlar hosil bo'ladi:



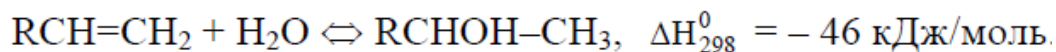
Barcha reaksiyalar qaytar reaksiyadir.

H_2O ning ajralib chiqishi quyidagilarning hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi:



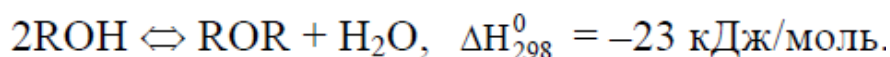
Gidratasiya va ichki molekulyar degidratasiya termodinamikasi.

Gidratasiya issiqlik ajralishi bilan amalga oshadi:



uning muvozanati past harorat va yuqori bosimda o'ng tomonga siljiydi. Masalan, olefinlar gidratasiyasi 250–300 °C da va atmosfera bosimi ostida bor-yo'g'i 0,1–0,2% ni, shu haroratda va 7–8 MPa bosim ostida esa 12–20 % gacha oshadi.

Spirtlarning molekulalararo degidratasiyasi – oddiy efirlarning gidrolizi termodinamikasi:



Gidratasiya issiqlik ajralishi bilan amalga oshadi, uning muvozanati harorat pasaytirilganda o'ng tomonga siljiydi.

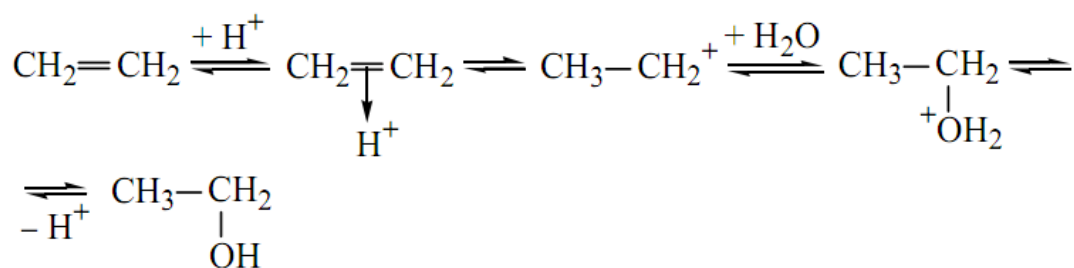
200–400 °C da ichki va molekulalararo degidratasiya raqobatlashadi

Bosim oddiy efir hosil bo'lishiga ta'sir etmaydi, ammo olefin olishda uning pasayishi ijobiy ta'sirga ega

Gidratasiya reaksiyalari elektrofil birikish mexanizmi asosida amalga oshadigan kislota-katalitik jarayonlar jumlasiga kiradi.

Bunda asosiy katalizatorlar bo'lib protonli kislotalar (fosfor, sulfat kislotalari) va sulfokationitlar (stirolni zarralari o'lchami 0,2–0,9 mm bo'lgan divinilbenzol bilan sulfirlangan sopolimeri) xizmat qiladi.

Katalizatorning roli oraliq mahsulot sifatida π - i σ -komplekslar hosil qilib olefinlarni protonlashtirishdir:

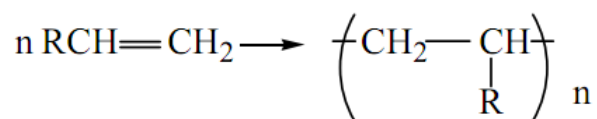


Gidratasiya – degidratasiya muvozanati olefinlar va spirt tuzilishiga juda kam bog'liq, shuning uchun olefinlarning gidratasiyaga reaksiya moyilligi qatori spirtlarning analogik reaksiya moyillik qatoriga o'xshaydi:



Yo'ldosh reaksiyalar sifatida olefinlarning oligomerizatsiyasi, oddiy efirlarning hosil bo'lishi, aldegidlar va ketonlar hosil bo'lishini ko'rsatib o'tish mumkin.

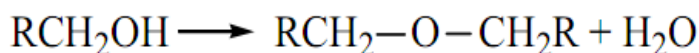
Olefinlarning oligomerizatsiyasi:



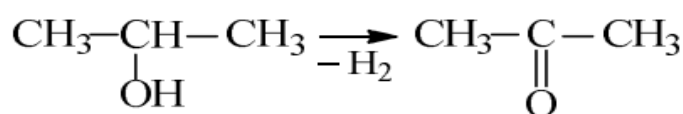
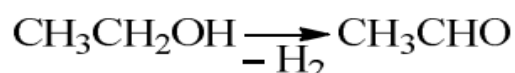
Oligopolimerlar (OP) chiqishini kamaytirish yo'llari quyidagilardir:

1. Suvning olefinga nisbatan ortiqcha miqdori
2. Haroratning pasaytirilishi

Oddiy efirlarning hosil bo'lishi:



Aldegidlar va ketonlar hosil bo'lishi:



Aldegidlar va ketonlar chiqishini kamaytirish uchun protonli kislotalar o'rniga oksidli katalizatorlar (Al_2O_3 yoki ThO_2) dan foydalaniladi.

Gidratasiya va degidratasiya usullari bilan ko'p miqdorda turli xil moddalar, ayniqsa quyi spirtlar va ko'plab to'yinmagan birikmalar olish mumkin. Ushbu reaksiyalar kislota-katalitik jarayonlar turiga mansub. Gidratasiya jarayonining katalizatorlari sifatida kuchli protonli kislotalar: fosfat kislota (tashuvchida), polivolfam kislota, sulfokationitlar qo'llaniladi. Degidratasiya jarayonlarida esa fosfat kislota (tashuvchida) alyuminiy oksid, sulfat kislota, fosfatlar (masalan SnRO_4) v x.k. katalizator sifatida qo'llaniladi.

Olefinlar gidratasiyasi bilan ko'p mahsulotlar olish mumkin. Masalan, etanol, izopropanol, ikkilamchi butanol, dietil efiri.

Etanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ suyuqlik bo'lib, $78,3^\circ\text{C}$ qaynaydi. Havo bilan 3-20% aralashmasi portlashi mumkin. Suv bilan 95,6% etanol azeotrot aralashma qiladi, u $78,1^\circ\text{C}$ da qaynaydi.

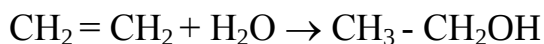
Etanol ko'p miqdorda (tonnada) chiqariladigan mahsulot bo'lib, u erituvchi sifatida qo'llaniladi, ko'p miqdorda oziq-ovqat sanoatida va medisinada qo'llaniladi. Suyuqlik raketa dvigatellarida yokilgi, antifriz sifatida ishlatiladi.

Izopropanol $\text{CH}_3\text{CH(OH)-CH}_3$ suyuqlik (qaynash harorati $82,5^\circ\text{C}$) suv bilan aralashadi. Suv bilan 878% spirt azeotroh aralashma hosil qiladi, uning qaynash harorati $80,3^\circ\text{C}$. Izopropanol, erituvchi sifatida foydalaniladi. Undan murakab efirlar, atseton olinadi.

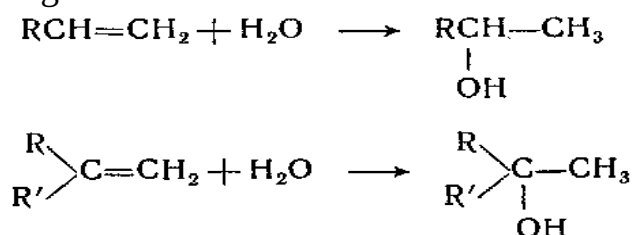
Ikkilamchi butanol $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_3$ ($T_{\text{kay}}=99,5^\circ\text{C}$) va uchlamchi butanol $(\text{CH}_3)_3\text{SOH}$ ($T_{\text{kay}}=82,8^\circ\text{C}$)- rangsiz suyuqliklar.

Ikkilamchi butanol suvda chegarali eriydi, uchlamchi butanol esa suv bilan yaxshi aralashadi va 78% spirt bilan azeotrop aralashma hosil qiladi.

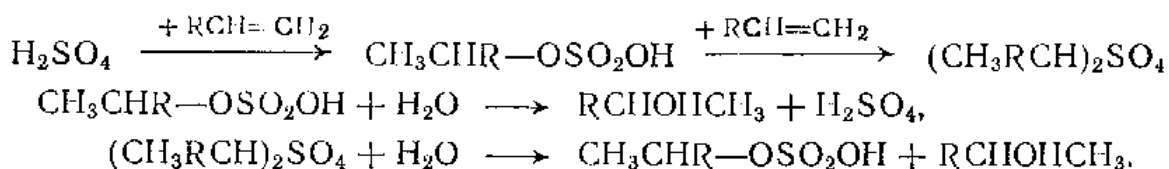
To'yinmagan uglevodorodlarni gidratasiya jarayonlari organik sintez sanoatda keng qo'llaniladi va kislorodli birikmalar olinadi. Bu usul yordamida olefinlardan bir atomli spirtlar, masalan, etilenni gidratasiyasi natijasida etil spirti olinadi:



Etilendan tashqari barcha olefinlar gidratasiyada ikkilamchi va uchlamchi spirtlar hosil qiladi, chunki Markovnikov koidasiga asosan vodorod atomi eng ko'p gidrogenizasiyalangan uglerod atomiga, gidroksil esa eng kam gidrogenizasiyalanganiga birikadi:



Olefinlarni sulfat kislotali gidratasiyalash usuli eng birinchi va xozirgacha qo'llaniladigan usullardan biri hisoblanadi. Bu Jarayonikki bosqichdan iborat bo'lib, birinchi bosqichda olefinlar sulfat kislota bilan o'zaro ta'sir etib mono-, dialkilsulfatlar (sulfat kislota efirlari) hosil bo'ladi: ikkinchi bosqichda hosil bo'lgan mono- va dialkilsulfatlar suv ta'sirida gidrolizlanadi va bir atomli spirtlar hosil bo'ladi:



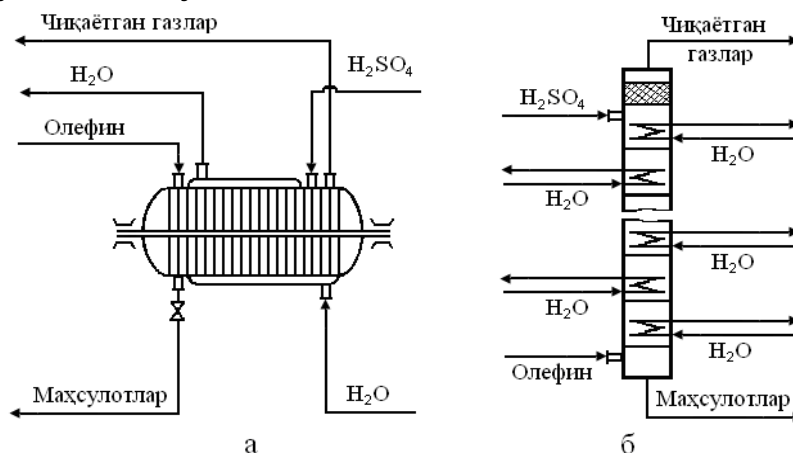
Olefinlarni sulfat kislota bilan gidratasiyalashda jarayonni muvaffakiyatli amalga oshirish uchun etilen boshqa gomologlardan yaxshilab tozalangan bo'lishi lozim, chunki ular (boshqa gomologlar) H_2SO_4 ta'sirida polimerlanish va smolasimon birikmalar hosil bo'lishi mumkin. Polimerlanishni oldini olish uchun absorbsiya o'tkaziladi. Bunda 98%-li sulfat kislota $0\div 70^\circ\text{C}$ harorat va $0,2\div 2$ MPa bosimda turli miqdorining nisbati shunday olinadiki, 1 mol H_2SO_4 1,2-1,3 mol olefinni yutishi lozim.

Etilen va propilenni sulfat kislota yordamida absorbsiyalash uchun 2 xil turdagi apparatdan foydalaniladi (3-rasm).

3-rasmdagi a- turdagi apparat aralashtirgichli gorizontal absorber bo'lib, uning o'qiga ko'plab disklar mahkamlangan. Absorberning ichki tomoniga taxminan 1/3 qism sulfat kislota solinadi, disklar xarakatlanganda undan tuman

hosil bo'ladi, u esa fazalar yuzasida kontakt hosil bo'lishini kuchaytiradi. Reaksiya issiqligi suv yordamida sovutiladi. Bu apparat davriy ravishda ishlaydi.

Rasmdagi b-turdagi apparatlar uzluksiz ravishda ishlaydi, 20-25 tarelkadan iborat kolonnani tashkil qiladi. Xar bir tarelkada trubkasimon sovutgich joylashgan bo'lib, undan sovuq suv utib turadi, sovuq suv ajralayotgan reaksiya issiqligini pasaytirishiga yordam beradi. Kolonnaning yuqoridagi tarelkasiga kerakli konsentrasiyalı toza sulfat kislota yuboriladi, kubdan kerakli tarkibidagi reaksiya massasi ajratiladi. Etilen yoki propilen kolonnaning pastki qismidan suyuqlikka qarama-karshi yo'nalishda yuboriladi.



22-rasm. Etilen va propilenni sulfat kislota bilan gidratlash apparatlari:

- a) diskli aralashtirgichli gorizontaal absorber;
- b) uzluksiz ravishda ishlaydigan tarelkali-kolonnali absorber.

Birinchi bosqichda olingan reaksiya massasi keyingi sulfonatlar gidrolizi bosqichiga yuboriladi. Suyuqlikni suv bilan suyultiriladi va kuchli bug' bilan isitiladi, so'ngra spirt, oddiy efir va polimerlar tindirish va rektifikatsiya yuli bilan ajratiladi. Bunda 90%-li spirt olinadi. Gidrolizdan keyingi sulfat kislolaning konsentrasiyasi 40-50%ni tashkil qiladi. Undan alyuminiy sulfat olinadi yoki uni konsentrlantiriladi, so'ngra absorbsiyaga qaytariladi. Sulfat kislota bilan olefinlarni gidratasiyalash jarayonining asosiy kamchiligidan biri ishlatilgan kislotani utilizatsiya kilinishidir.

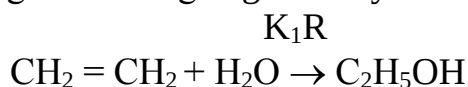
Yuqorida ko'rsatilgan kamchiliklar olefinlarni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash usulining yaratilishiga sabab bo'ldi. Bu usulda kislotali katalizatorlar ishtirokida olefindagi qo'shbog'ga suvni birikishi sodir bo'ladi. Katalizator sifatida kattik tashuvchiga (silikagel, alyumosilikat) shimdirilgan fosfat kislotadan foydalaniladi. Etilen gidratasiyasi 260-300°C 2,5-3,0MPa bosimda olib boriladi. Olefin konsentrasiyasi 97-99% tashkil qilishi kerak. Reaksiya uzluksiz ravishda ishlaydigan apparatlarda olib boriladi, uni gidratator deyiladi. U diametri 1,5 va balandligi 10m bo'lgan pulat kolonnadan iborat. Fosfat kislota ta'sirida

emirilishini oldini olish uchun korpus va tagi tomoni kizil mis bilan qoplanadi. Katalizator reaktorga baland kilib solinadi, olefin va suv bug' i kushimcha isitiladi (reaksiya haroratigacha) va apparatning yuqori qismidan yuboriladi, katalizator qatlamidan utgandan so' ng, u gidratorning pastidan chiqariladi.

Gidratasiya jarayonida katalizator tashuvchi sirtidagi fosfat kislotaning doimiy ravishda chikib ketishi sababli, 400-500^oC dan so'ng katalizator faolligini yukotadi. Shu sababli yangi katalizator tayyorlanadi, bunda tashuvchiga 60-65%-li fosfat kislota shimdiriladi va u 100^oC da quritiladi. Unda 35% erkin fosfat kislota bo'ladi.

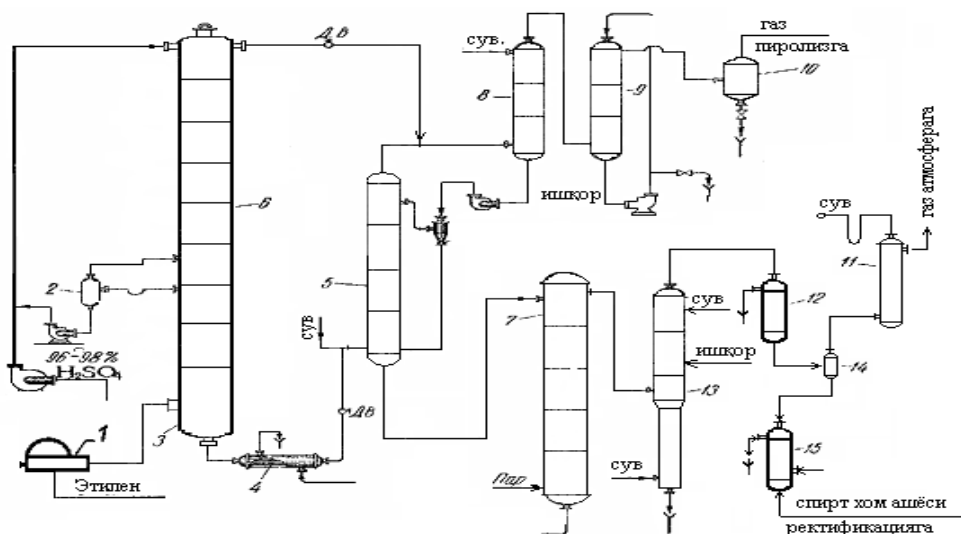
Etanol ishlab chiqarish.

Etanolni etilenni to'g'ridan- to'g'ri gidratasiyalab olish mumkin:



Bu Jarayonkatalizator va bosim ostida yuqori haroratda sodir bo'ladi. Jarayonyuqori harorat va energiyani tejash muhim ahamiyatga ega. Etilen gidratasiyasida suv bug'i va suvdan foydalaniladi, bunda uch xil Jarayon sodir bo'lishi mumkin:

Etanolni olish texnologiyasi 23-rasmda keltirilgan



23-rasm. Etanol olish texnologiyasi:

1,2-kompressorlar, 3-trubkasimon pech, 4- issiqlik almashtirgichlar, 5-reaktor, 6- tuzni ajratgich, 7- sovtugich, 8,10- separatorlar, 9- absorber, 11-engil fraksiyani haydash kolonnasi, 12- etanolni haydash kolonnasi, 13- okava suvlarni ioh-almashinish usuli bilan tozalash qurilmasi, 14-nasos, 15- drossel ventili, 16-Kondensatorlar.

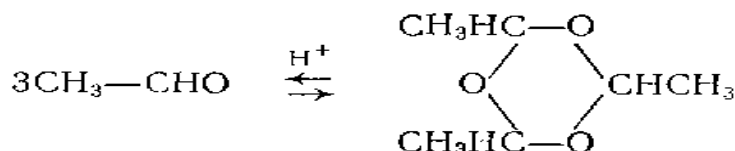
Atsetilen gidratasiyasi

Kucherov reaksiyasi bo'yicha atsetilen gidratasiyasi:



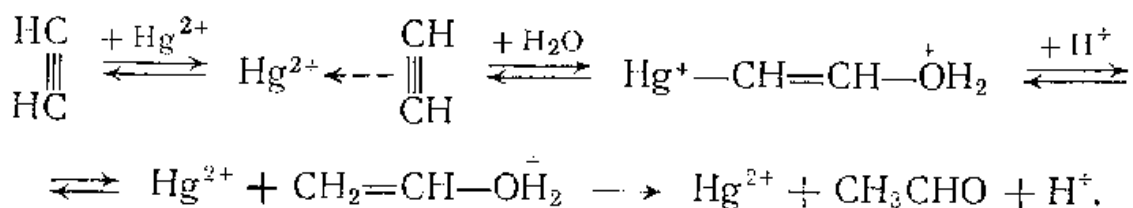
Ushbu reaksiya asosida atsetaldegid uzoq yillar davomida, xozir esa uni etilendan olinadi.

Atsetaldegid uchuvchan suyuqlik ($T_{\text{kay}}=20,8^{\circ}\text{C}$), suv bilan to'liq aralashadi va havo bilan 4-57% konsentrsiyada portlovchi pentaeritrit $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ va boshqa kimmatli mahsulotlar olish uchun qo'llaniladi. Kislota ishtirokida suyuq siklik trimer, paraldegid hosil qiladi:

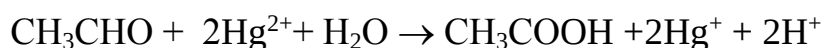


Simobli katalizator bilan gidratasiyalash M.G.Kucherov tomonidan taklif qilingan ushbu reaksiya suyuq fazada tarkibi 10-20%-li sulfat kislota, 0,5-0,6% NgO bo'lgan va eritmada HgSO_4 holida bo'lgan birikma bilan atsetilenni barbotirlash orqali amalga oshiriladi.

Reaksiya deyarli qaytmas holda amalga oshadi va mexanizmi olefinlar gidratasiyasi jarayoniga uxshamaydi. Bunda atsetilen bilan Hg^{2+} kompleks birikma, keyingi bosqichda esa atsetaldegid hosil bo'ladi:

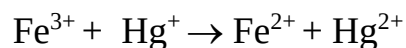


Yuqorida kursatilgan sharoitda atsetilen gidratasiyasidan tashqari oraliq ikki Jarayonsodir bo'ladi—aldegid konsentrsiyasi natijasida kroton aldegid va smolalar, hamda atsetaldegid bilan simob tuzlarini qaytarilishi reaksiyasi va ular nafa'ol shaklga utishi yuz beradi:



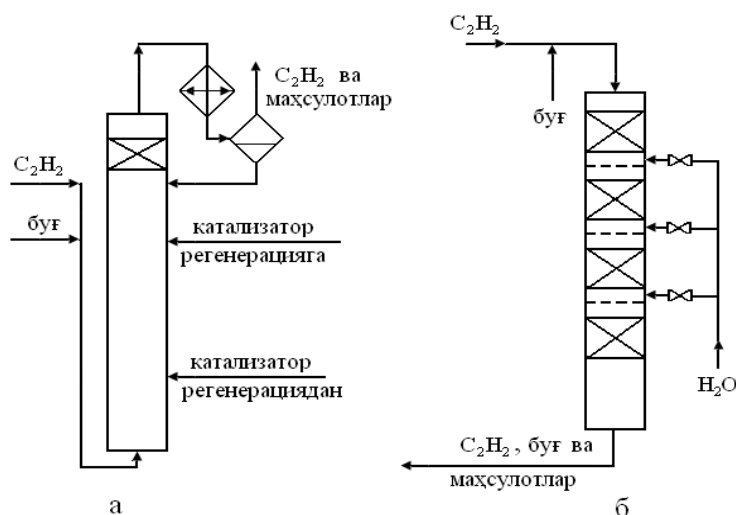
Reaksiya muxitida aldegid konsentrsiyasini kamaytirish bilan oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi reaksiyalarini kamaytirish mumkin.

Simob tuzlarini qaytarilishi jarayonini oldini olish uchun amaliyotda yana bir usuldan foydalaniladi. Reaksiya aralashmasiga uch valentli temir tuzlari qo'shiladi, u qaytarilgan simobni oksidlash xususiyatiga ega, natijada ikki valentli holatga o'tadi:



Bu reaksiyada temir tuzlari simobga nisbatan ortiqcha olinadi, shuning uchun katalizator eritmasi uzoq vaqt ishlaydi. Lekin asta-sekin ikki valentli temir tuzlari bilan qoplanga boshlaydi, shuning uchun eritma regeneratsiya (qayta tiklanish) jarayoniga yuboriladi. O'tkaziladigan barcha tadbirlarga qaramasdan simob smolasimon moddalar bilan chiqindi holida ajraladi. 1t atsetaldegidga 1,0-1,5kg simob tuzlari to'g'ri keladi.

Endi suyuq fazadagi atsetilen gidratatsiyasi reaksiya bo'limining sxemasi bilan tanishamiz. 5-rasm a) dagi reaktor kislotaga chidamli plitkalar bilan qoplangan bo'sh kolonnadan iborat. Kolonnaning yuqori qismiga nasadka joylashtirilgan. U cachragan eritmani yig'uvchi vazifasini bajaradi. Reaktorga katalizator suyuqligi tuldirilgan bo'lib, kolonnaning pastki tomonidan atsetilen yuboriladi. Reaktor 90⁰da avtotermik holda ishlaydi: ajralayotgan issiqlik suvni bug'latish yuli bilan tashqariga chiqariladi va qaytar sovutgich orqali yana reaktorga qaytariladi. Katalizatorning bir qismi uzluksiz ravishda regeneratsiyaga chiqarib turiladi va tiklangan eritma bilan almashtiriladi. Reaksiya tarmog'idan chiqayotgan gaz aralashmasi tarkibidagi atsetaldegid suv bilan absorberlash orqali ajratiladi, atsetilen esa reaksiya jarayoniga qaytariladi, atsetaldegidning suvli eritmasi rektifikatsiyaga yuboriladi.



24-rasm. Atsetilen gidratatsiya reaksiya bo'limining sxemasi:

a) simobli katalizator yordamida suyuq fazada boriladigan jarayon.

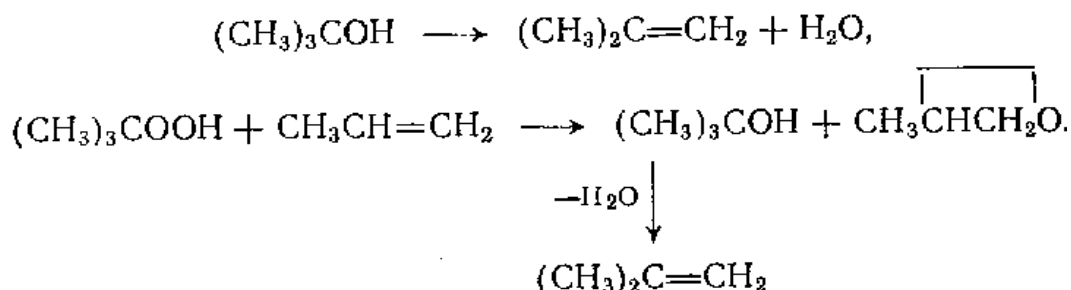
b) simobsiz geterogen katalizator yordamida gaz fazasida sodir bo'ladigan jarayon.

Simobsiz katalizatorlar yordamida gidratatsiya olib borish. Yuqorida kurilgan usulning eng katta kamchiliklaridan biri, katalizator sifatida zaxarli va kimmatli simob tuzlarini qo'llash hisoblanadi. Shuning uchun uzoq vaqtlar davomida simobsiz katalizatorlar qo'llash ustida ishlar olb borildi va natijada fosfat kislota, magniy, rux, kaliy fosfatlar katalizator vazifasini bajarishi mumkinligi aniqlandi.

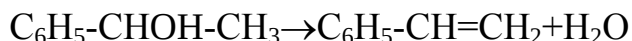
Ushbu katalizatorlarni simob tuzlariga nisbatan faolligi ancha past bo'lib, ular geterogen katalizatorlariga uxshab faqat yuqori haroratda ishlaydi. Ular orasida $\text{CdHPO}_4\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ aralashmasi amaliyotda uzurnini topdi, chunki u davriy sistemada simob qatori metallari qatoriga tegishli bo'lib, kislota xususiyatini namoyon qiladi.

To'yinmagan birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratasiya.

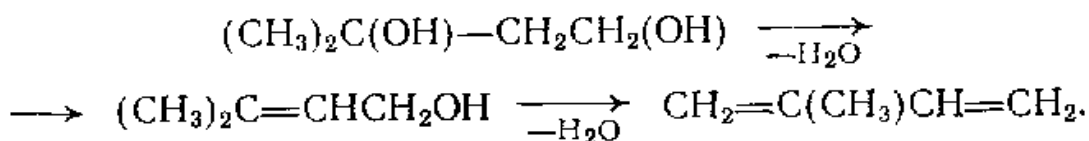
Ilgari bu usul yordamida tegishli spirtlardan past olefinlar olinar edi, bunda suyuq fazada $100-160^\circ\text{C}$ sulfat kislota katalizi qo'llanilar edi yoki Al_2O_3 katalizatori ishtrokida $350-400^\circ\text{C}$ da gaz fazasidagi Jarayon olib borilgan. Kreking va piroliz gazlaridagi C_4 -fraksiyalardan izobutenni ajratishda yuqoridagi usuldan foydalaniladi. Unda bu usulning bir bosqichi sulfat kislota yoki sulfokationlar katalizida uchlamchi butanolni degidratasiyalashdan iborat. Boshqa ko'rinishda esa uchlamchi butanoldan izobuten olinadi:



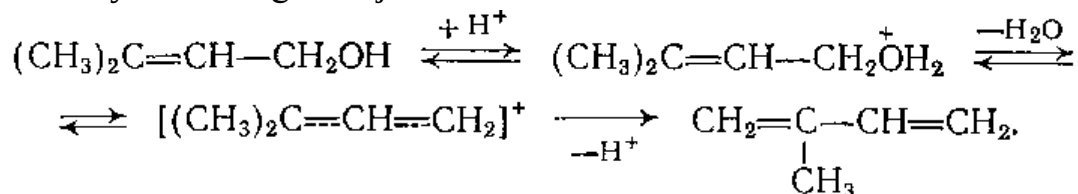
Bu holatda va degidratasiya bilan to'yinmagan moddalar olish usulidan sanoatda ko'pchilik monomerlar olishda foydalaniladi. Masalan, metilfenilkarbinolni degidratasiyalab stirol ishlab chiqarish mumkin:



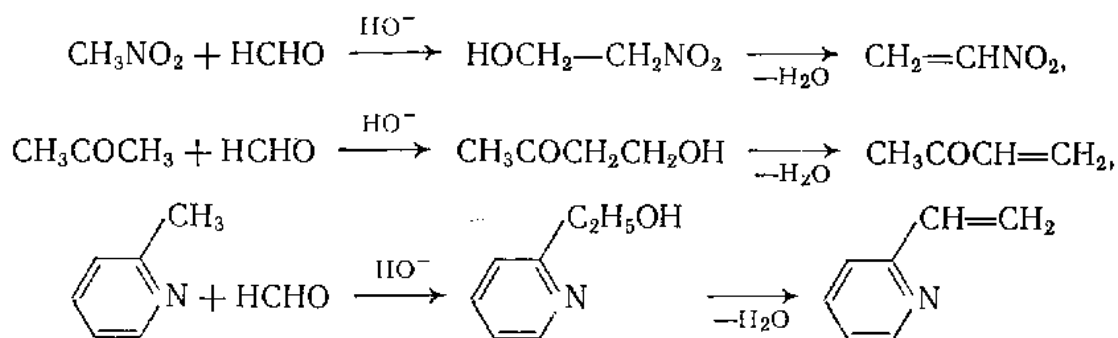
Izobuten va formaldegiddan izopren sintez qilish usuli diol va tuyimagan spirtlarni degidratasiyasi bilan bog'liq:



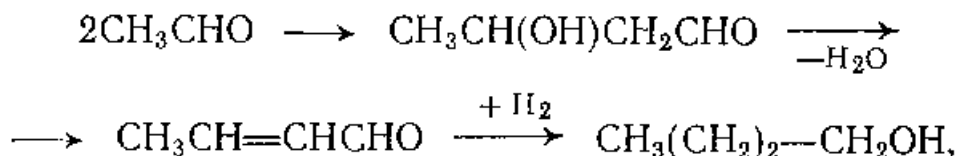
Dioldan suv molekulasi ajralishi natijasida turli xil to'yinmagan spirtlar aralashmasi hosil bo'ladi, lekin ularning degidratasiyasi natijasida izopren olinadi, bunda reaksiya kush bog'ni siljishi bilan sodir bo'ladi:



To'yinmagan birikmalar olishning yana bir usuli aldol Kondensasiyasi va kyingi degidratasiya reaksiyalari bilan vinil guruxi kiritishni quyidagi nitroetilen, vinilmetilketon va 2-vinilpiridin olish jarayonlari misolida ko'ramiz:



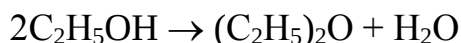
Degidratasiya reaksiyalari bilan metakril kislotasi efirlari, ba'zi bir birlamchi spirtlar, masalan n-butanol:



2-etilgeksanol, metilizobutylketon va ko'pgina boshqa moddalar olish mumkin.

Oddiy efirlar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratasiya.

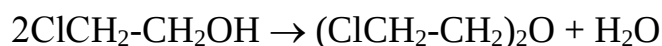
Xlorli birikmalar gidrolizi va olefinlar gidratasiyasi jarayonlari bilan oraliq oddiy efirlar hosil bo'lishi xakida avval kursatilgan edi. Bu usul bilan kerakli miqdorda diizopropil efiri olish mumkin. Birok dietilefiri keng qo'llanilganligi sababli, uni 250°C da geterogen Al_2O_3 katalizatori ishtirokida molekulalararo degidratasiyalash bilan sintez qilinadi:



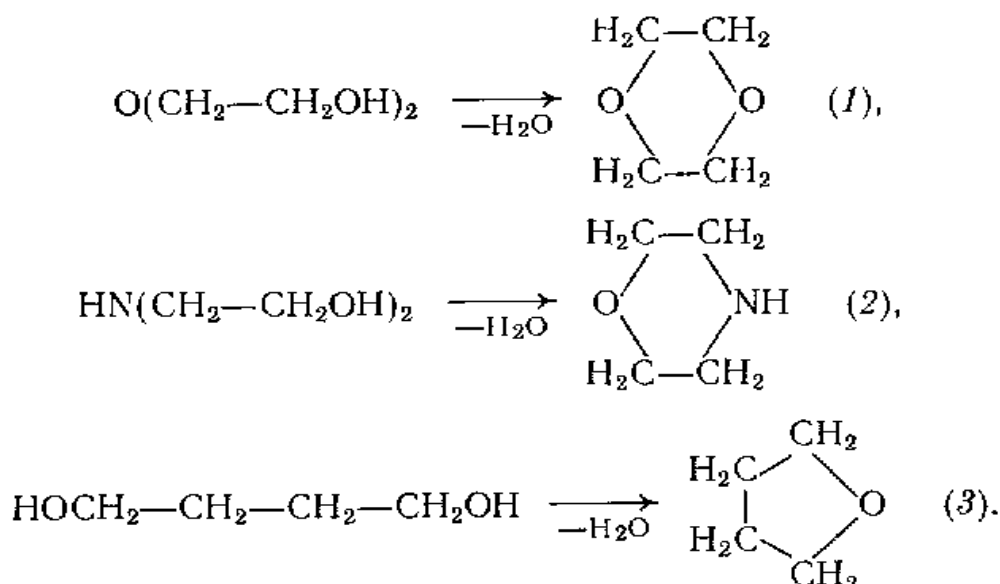
Izopropanol va yuqori spirtlardan oddiy efirlar olishda oraliq olefinlar hosil bo'lishi sababli, yuqoridagi usulni qo'llash cheklangan. Shu sababli ko'pchilik efirlarni suyuq fazada nisbatan past haroratda kislotali katalizatorlardan-sulfat, fosfat kislotalar, arilsulfokislota ishtirokida olib borishadi. Bu usul yordamida asosan, bir xil alkil guruxli simmetrik efirlar sintez qilinadi, ikkita spirt aralashmasini degidratasiyalashda hosil bo'ladigan aralash efirining uncha ko'p bo'lmaydi.:



Uglerod atomlari to'g'ri zanjiridan iborat bo'lgan simmetrik oddiy efirlar orasida β,β' -dixlordietil efiri (xloreks) muhim ahamiyatga ega, chunki u erituvchi, ekstragent sifatida va qo'llaniladi polisulfid polimerlari olishda kerakli xom ashyo hisoblanadi. Uni olish uchun suvsiz etilenxloridrinni kislotali katalizator yordamida degidratasiyalanadi:



Kislotali katalizda ikki atomli spirtlar barkaror besh-yoki olti xalkali birikmalar hosil qiladi: Bu usul bilan dietilenglikoldan dioksan (1), dietanol olinadi—marfolin (2), 1,4-butandioldan - tetragidrofuran (3) olinadi:



Karbon kislotalar degidratasiyasi

Bu jarayonda ichki-va molekulararo degidratasiyalash mahsulotlari sifatida keton va sirka anhidrid hosil bo'ladi:



Bu reaksiyalar endotermik tarzda sodir bo'ladi, yuqori harorat ta'sirida muvozanat o'ng tomonga siljiydi: 500-600°C da anhidrid va 700°C da keton xosl bo'ladi.

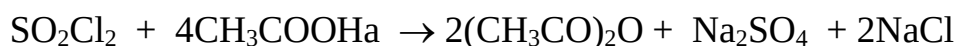
Ikkala reaksiya geterogen katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi (kislotali katalizatorlar metall brot va fosfatlari yoki fosfat kislota bug'lari ta'sirida).

Keton-utkir hidli gaz, 41°C da suyulanadi. U sirka kislota bilan reaksiyaga kirishadi va sirka anhidridga aylanadi:

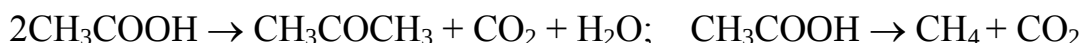


Sirka anhidrid utkir hidli suyuqlik (qaynash harorati 141°C).

Avval sirka anhidridini olish uchun sulfurilxloridga natriy atsetat ta'sir ettirilar edi:



Sirka anhidridini sintez qilishning to'g'ridan-to'g'ri yuli mavjud, unda sirka kislotasini degidrasiyalash usulidan iborat. Buni ikki yul bilan amalga oshirish mumkin: molekulararo degidratasiya yoki oraliq keton hosil bo'lishi orqali. Bu reaksiyalarda oraliq moddalar atseton va metan hosil bo'ladi:



Jarayontexnologiyasi. Degidratasiya jarayonlari ikki xil asosiy usul orqali sodir bo'ladi: suyuq va gaz fazasida.

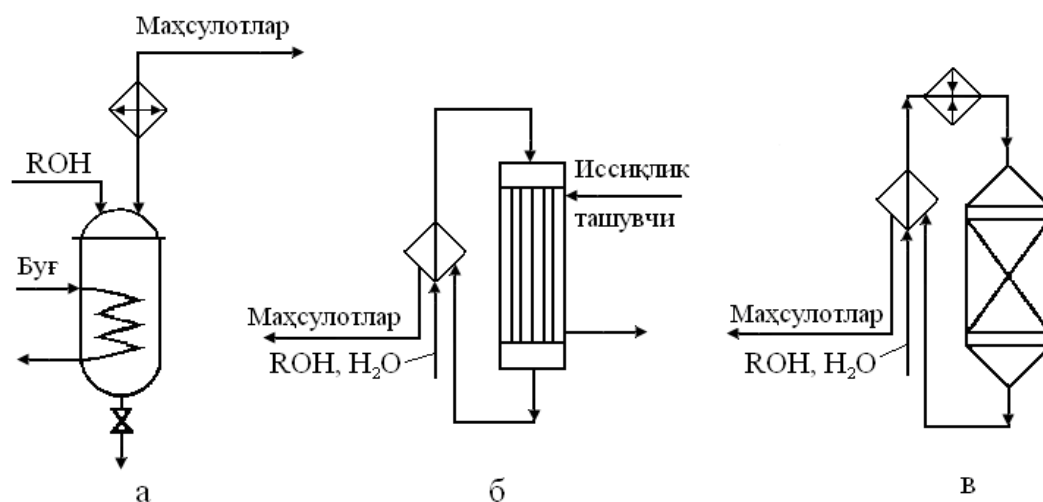
Gaz fazasida degidratasiyada xom-ashyo yoki hosil bo'lgan mahsulotlar yuqori harorat ta'siriga bekaror bo'lganda suyuq fazadagi degidratasiya

jarayonidan foydalaniladi. Bu xloreks, dioksan va morfolin olishga tegishli. Katalizator sifatida sulfat kislota (70%-gacha konsentrasiyalı) fosfat kislotasi, magniy fosfat yoki kaliy fosfat. Jarayon 100 dan 160-200 °C, oddiy bosimda olib boriladi.

Suyuq fazada degidratasiya (6-rasm, a) jarayonlari olib borishning asosan, ikki xil uzluksiz usuli mavjud. Birinchi usulda Jarayonuzluksiz ravishda sodir bo'ladi, bunda katalizatorli eritmadan engil mahsulotlar - to'yinmagan moddalar, yoki oddiy efir va suv haydaladi, bu moddalar ko'pincha azeotrop aralashma hosil qiladi.

Reaktor bug' bilan isitiladi va apparatga uzluksiz ravishda xom-ashyo sifatida organik reagent yuboriladi. Reaktorning tepa qismiga qaytar sovutgich ulangan, uning yordamida Kondensatni qaytishini boshqarish mumkin, bunda katalizator konsentrasiyasi o'zgarmasligi kerak.

Ikkinchi usulni qaytmas va tez suv ajralib nitroolefinlar, to'yinmagan aldegid va ketonlar hosil bo'ladigan reaksiyalarda qo'llaniladi.



25-rasm. Suyuq (a) va gaz fazasida (b, v) degidratasiya jarayonlari olib boradigan reaksiya qurilmalari

Gaz fazasida degidratasiyalash jarayoni bilan metilfenilkarbinoldan stirol, izopentandiollardan izopren, uchlamchi butanoldan izobuten, etanoldan dietilefiri, 1,4-butandioldan tetragidrofuran, sirka kislotadan sirka angidrid va boshqa mahsulotlar olishda qo'llash mumkin. Bunda eng ko'p qo'llaniladigan katalizatorlar sifatida g'ovaksimon tashuvchiga shimdirilgan fosfat kislota, alyuminiy oksidi, kalsiy va magniy fosfatlar qo'llaniladi. Jarayon oddiy yoki 0,02-1,0 MPa bosim ostida va 225-250 °C dan 700-720 °C haroratda olib boriladi.

Gaz fazasidagi degidratasiyalash ham, ikki xil usul yordamida olib boriladi. Birinchi usul endotermik Jarayonuchun ichki molekulyar degidratasiyalash reaksiyalari orqali amalga oshiriladi. Reaktor sifatida isitiladigan trubkali apparatdan foydalaniladi, trubkalar geterogen katalizator bilan to'latiladi (6-rasm

b). Bu apparatlarga ko'p metall sarflanganligi sababli 6-rasm, v turdagi reaktorlar ishlab chikildi. Bu reaktorlarga geterogen katalizatorlar to'ldiriladi, ularning yuzasida issiqlik almashinmaydi. Bu apparatlar kuchsiz ekzotermik reaksiyalar olib borish uchun, oddiy efir sintez qilish uchun mo'ljallangan.

Tayanch so'z va iboralar

Xlorli hosilalar, gidroliz, ishqorli degidroxlorlash, xlorolefinlar, α -oksidlar, ishqor bilan gidrolizlash, spirtlar ishlab chiqarish, gidrolizlovchi agentlar, gliserin olish, allil spirti, gidratasiya, degidratasiya, kislota-katalitik jarayonlar, karbonil birikmalar, gidratasiya – degidratasiya muvozanati, reaksiyon moyillik qatori, oligomerizasiya, oligopolimerlar, oksidli katalizatorlar, olefinlar gidratasiyasi; olefinlarning sulfat kislotali gidratasiyasi; olefinlarning to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyasi; etanol ishlab chiqarish; atsetilen gidratasiyasi; degidratasiya jarayonlari; gaz fazasidagi degidratasiya, suyuq fazadagi degidratasiya, geterogen katalizatorlar.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Gidroliz reaksiyalari.
2. Gidroliz jarayonlarining sinflanishi.
3. Gidroliz jarayoni kimyosi.
4. Gidroliz jarayonining selektivligi.
5. Xlorli birikmalarni ishqoriy degidroxlorlash.
6. Xlorolefinlar olish texnologiyasi.
7. α -oksidlar olish.
8. Spirt ishlab chiqarish.
9. Gliserin ishlab chiqarish texnologiyasi.
10. Gidratasiya reaksiyalarining amaliy ahamiyati
11. Gidratasiyada olefinlarga suvning birikishi qaysi qohuniyatga doimo bo'ycunadi? Ushbu qohuniyatning mohiyati nimada?
12. Gidratasiya reaksiyasining termodinamikasi.
13. Gidratasiya reaksiyalarini amalga oshirish uchun qanday katalizatorlardan foydalaniladi?
14. Xlorli birikmalarni ishqoriy degidroxlorlash.
15. Gidratasiya jarayonida qanday yo'ldosh reaksiyalar sodir bo'lishi mumkin?
16. Gidratasiya jarayonida sodir bo'lishi mumkin bo'lgan yo'ldosh reaksiyalarning oldini olish yo'llari.
17. Olefinlar gidratasiyasi.
18. Olefinlarni sulfat kislotali gidratasiyasi.
19. Olefinlarni to'g'ri gidratasiyasi.
20. Etanol ishlab chiqarish.
21. Atsetilen gidratasiyasi.
22. Degidratasiya jarayonlari:

23. To'yinmagan birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratasiya;
24. Oddiy efirlar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratasiya;
25. Karbon kislotalar degidratasiyasi.

10-MA'RUZA

Eterifikatsiya jarayohlari kimyosi nazariy asoslari. Eterifikatsiya jarayohi sharoitlari va reaksiyalarining kinetika asoslari. Karbohidrot kislotalari efirlarining sintezi.

Ma'ruza rejasi:

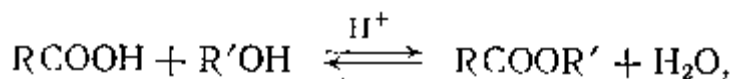
1. Eterifikatsiya reaksiyalari, ularning ahamiyati va tavsifi
2. Eterifikatsiya agentlari, ularning faolligi.
3. Eterifikatsiya jarayoni sharoitlari.
4. Eterifikatsiya reaksiyalarining kinetika asoslari.
5. Karbon kislotalari murakkab efirlarining amaliy ahamiyati.
6. Sanoatda qo'llaniladigan eng muhim murakkab efirlar, ularning tavsifi.
7. Karbon kislotalari efirlarining sintezi jarayoni texnologiyalari:
8. a) gomogen katalitik jarayonlar;
9. b) geterogen katalitik jarayonlar.

Murakkab efirlar hosil bo'lishiga olib keluvchi barcha jarayonlarga eterifikatsiya reaksiyalari deyiladi. Murakkab efirlar moylovchi tarkiblar, plastifikatorlar, monomerlar, turli sintezlar uchun yarim tayyor mahsulotlar sifatida qo'llaniladi.

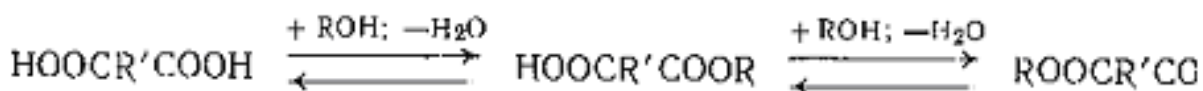
Eterifikatsiyani quyidagicha tavsiflash mumkin:

- kislota va spirtlarning molekulalararo degidratasiyasi jarayoni;
- spirtlarning karbon kislotalari xlorangidridlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi;
- karbon kislota va olefinlar asosida murakkab efirlar sintezi;
- CO (II)ning spirt va olefin bilan ta'sirlashuvi;
- ikki molekula aldegidning Kondensasiyasi (Tishenko reaksiyasi);
- ketenning spirtlar bilan ta'sirlashuvi;
- reaksiya qobiliyati past spirtlarning ularga karbon kislotalarining angidridlarini ta'sir ettirib murakkab efirlar olish;

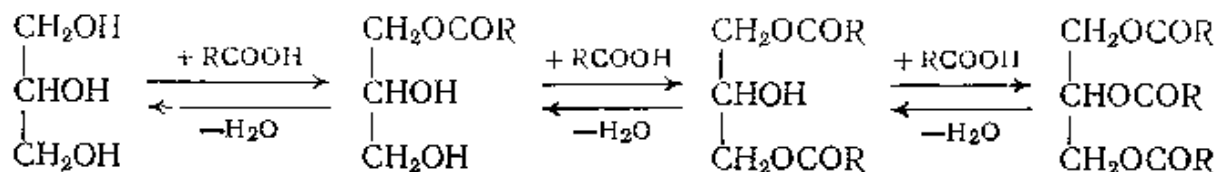
Eterifikatsiya reaksiyalaridan eng muhimlaridan biri organik va hoorganik kislotalarni spirtlar bilan o'zaro ta'siri natijasida murakkab efirlar va suv hosil bo'lishi jarayonlari hisoblanadi.



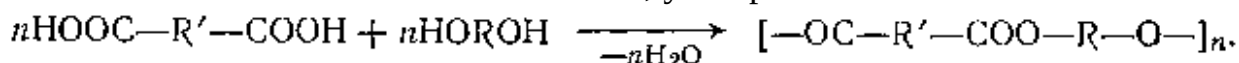
Ikki asosli kislotalar ishtirokida ikki qator hordoh va o'rtacha efirlar hosil bo'ladi, ularning chiqimi ta'sir etayotgan reagentlar nisbatiga bog'liq:



Ikki va ko'p atomli spirtlar uchun to'liq va to'liq bo'lmagan efirlar hosil bo'ladi, bu hol ham reaksiya reagentlari nisbatiga bog'liq:



Kislota va spirt bifunksional bo'lganda, Jarayon yuqori molekulali birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni poliefirlar hosil bo'ladi:

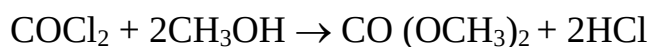


Yuqoridagi reaksiyalar muvozanatda sodir bo'ladi, qaytar jarayonlarda murakkab efirlar gidrolizga uchraydi.

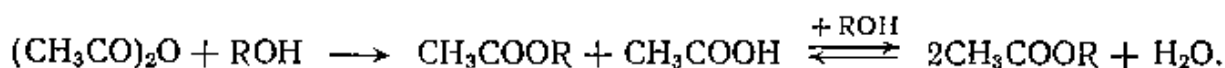
Spirtlarni karbon kislotalar bilan eterifikasiyasini katalizatorlarsiz olib borish mumkin, lekin bu hol juda sekin ketadi, reaksiyani etarli tezlikda olib borilishi uchun yuqori harorat kerak bo'ladi.

Kislota katalizatorlar (H_2SO_4 , HCl , ionalmashinuvchi smolalar) ishtirokida murakkab efirlar eterifikasiya va gidroliz jarayoni $70-150^\circ\text{C}$ da suyuq fazada olib boriladi. Katalizator sifatida geterogen kislota turidagilari (Al_2O_3 , alyumosilikatlar, fosfatlar) ham qo'llaniladi. Bunda esa eterifikasiya jarayoni gaz fazasida olib boriladi, lekin bu usul juda keng qo'llaniladi.

BA'zi hollarda, masalan kumir va fosfat kislota bilan spirtlar asosida murakkab efirlar olishda kerakli natijalar olinmaydi, shuning uchun ularning xlorangidridlaridan foydalaniladi:



Karbon kislota xlorangidridlarining harxi ancha kimmat bo'lganligi sababli, ularning o'rniga kislota angidridlaridan foydalanish mumkin. Ularning spirtlar bilan reaksiyalari ikki bosqichda sodir bo'ladi. Dastlab murakkab efir va kislota hosil bo'ladi va Jarayonshu bilan tugaydi. Lekin, sharoit o'zgartirilsa ajralib chiqayotgan kislota bilan spirt eterifikasiya reaksiyasiga kirishadi:



Ozgina qizdirishi natijasida birinchi bosqich sodir bo'ladi va kuchli mineral kislotalar ta'sirida tezlashadi. Ikki bosqich ham erkin kislotalar ishtirokida eterifikasiyaga uxshaydi, kilotali katalizatorlar talab qiladi.

Kislota anhidridlari ishtirokidaga eterifikasiya kislotaga nisbatan ancha kimmat bo'lganligi sababli, kam qo'llaniladi.

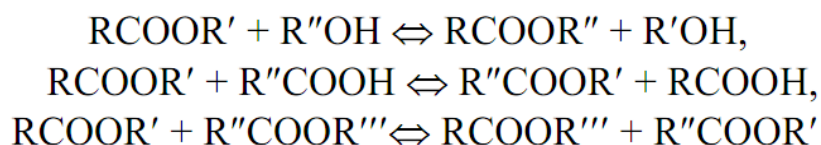
Yuqorida ko'rib chiqilgan eterifikasiya agentlaridan eng faol xlorangidridlar, pasti anhidridlar va eng pasti karbon kislotalar hisoblanadi:



Eterifikasiya jarayoni sharoitlarini quyidagicha tavsiflash mumkin:

- oddiy sharoitlarda Jarayon 15 yildan ortiq davom etadi;
- harorat yuqori bo'lganda va birmuncha mineral kislotalar qo'shilganda reaksiya tezligi oshadi;
- $T=200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Jarayon katalizatorsiz ham samarali amalga oshadi;
- H_2SO_4 , HCl , arilsulfokislotalar, ionalmashinish smolalari ishtirokida va $T=70-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ haroratda Jarayon suyuq fazada amalga oshiriladi;
- Al_2O_3 , alyumosilikatlar, fosfatlar ishtirokida, Jarayon gaz fazasida amalga oshiriladi (juda kam hollarda!).

Eterifikasiya jarayoni bilan birgalikda quyidagi qayta eterifikatsiyalanish yo'ldosh reaksiyalari ham amalga oshishi mumkin:



Suyuq fazada boradigan Jarayon sharoitlari:

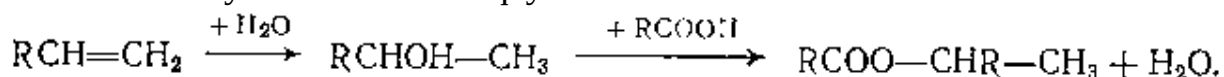
- spirtlarning karbon kislotalari bilan suyuq fazadagi ta'sirlashuvi deyarli hech qanday issiqlik yutilmasdan yoki ajralib chiqmasdan amalga oshadi ($\Delta H = 0$);
- spirtlarning kislotalar xlorangidridlari bilan eterifikatsiyasi ekzotermik jarayondir;
- kislota molekulasida uglerod zanjirining tarmoqlanishi va uning uzunligi oshishi bilan muvozanat konstantasi birmuncha oshadi;
- spirt molekulasidagi uglerod zanjiri uzunligining oshishi muvozanat konstantasining birmuncha kamayishiga olib keladi.

Gaz-fazali karbon kislotalarining spirtlar bilan eterifikatsiyasi ekzotermik bo'lib, haroratga bog'liq bo'lgan yuqoriroq muvozanat konstantasiga ega. Masalan, gaz fazasida etilatsetat olishda muvozanat konstantasi $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ da 30 ga, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ da 9 ga teng; suyuq fazada esa – 4 ga teng.

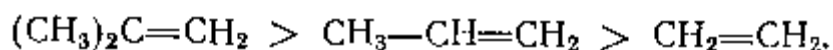
Eterifikasiya reaksiyalarining kinetika asoslari:

- spirt molekulasidagi alkil guruhining uzunligi oshishi yoki tarmoqlanishi reaksiya tezligining kamayishiga olib keladi (uchlamchi spirtlar va fenollar uchun – reaksiya tezligi minimal).
- karbon kislota uglerod zanjirining uzayishi yoki tarmoqlanishi ham reaksiya tezligini kamaytiradi (uchlamchi bog'langan sirka va aromatik kislotalar sust reaksiya berishadi).

Olefinlardan efirlar olish. Olefinlar asosida murakkab efirlar sintez qilish mumkin. Reaksiya ekzotermik va qaytar tarzda sodir bo'ladi:



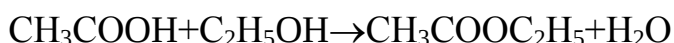
Olefinlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini quyidagi qatorga kuyish mumkin:



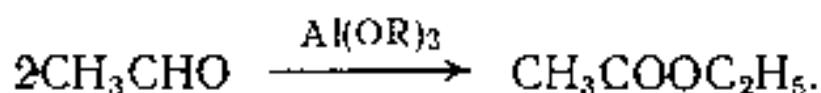
Karbon kislotalar murakkab efirlari muhim amaliy ahamiyatga ega, ular erituvchi, gidravlik suyuqlik, moylovchi moylar, plastifikator va monomerlar sifatida qo'llaniladi.

Sirka kislota va past spirtlar asosida olingan murakkab efirlar ancha arzon bo'lganligi sababli erituvchi sifatida qo'llaniladi. Ushbu barcha efirlar rangsiz bo'lib, ular suvda yomon eriydi. Ular yohish va portlash xususiyatiga ega.

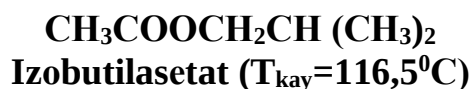
Etilatsetat $CH_3COOC_2H_5$ ($T_{kay}=77,1^0C$). Uni etanolni sirka kislota bilan eterifikasiyalab olinadi:



Sanoatda Tishenko reaksiyasi asosida, ya'ni alyuminiy alkogolyat ishtirokida atsetaldegidan etilatsetat olinadi:



Bir atomli spirtlar-etanol gomologlari bilan sirka kislota asosida olingan murakkab efirlar orasida eng muhimi quyidagilar hisoblanadi:

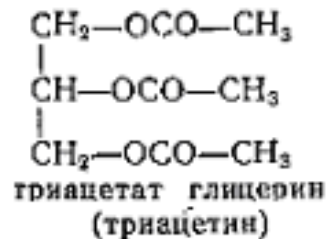
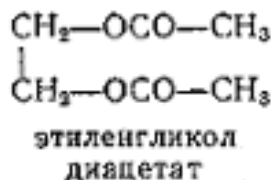
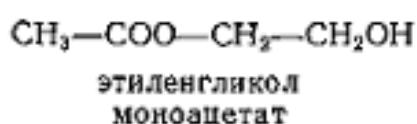


$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ - pentilasetat

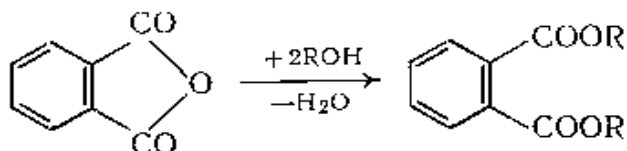
Izopropil va ikkilamchi butilatsetat olish uchun propil yoki n-butenni sirka kislota bilan eterifikasiyalanadi:



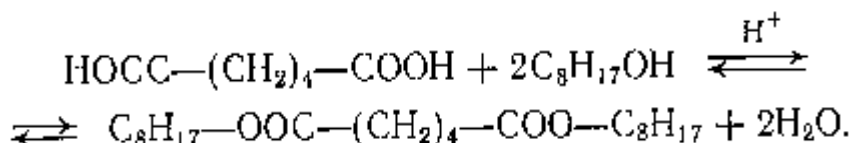
Ko'p atomli spirtlar-etilenglikol va gliserin bilan sirka kislota asosida ham murakkab efirlar olish mumkin, ularni erituvchi sifatida qo'llaniladi:



Ftal angidridi va $\text{C}_4\text{-C}_8$ spirtlar asosida olingan murakkab efirlar plastifikator sifatida muhim ahamiyatga ega, ayniqsa izooktanol va 2-etilgeksanoldan sintez qilinganlari:



Ko'pincha murakkab efirli plastifikatorlar tarkibi jihatidan murakkab efirli surkov moylariga o'xshaydi. Bunday plastifikatorlarga misol kilib, ikki asosli alifatik kislotalarni (adipin, metiadin, cebasin kislotalar) yuqori bir atomli spirtlar (n-oktanol, izooktanol, 2-etilgeksanol, izohonal, izodekanol, butilsellozolv) bilan efirlarini olish mumkin. Ular kislotali katalizatorlar ishtirokida spirtlarni kislotalar bilan eterifikasiyalash orqali olinadi:



Eterifikasiya jarayoni texnologiyasi

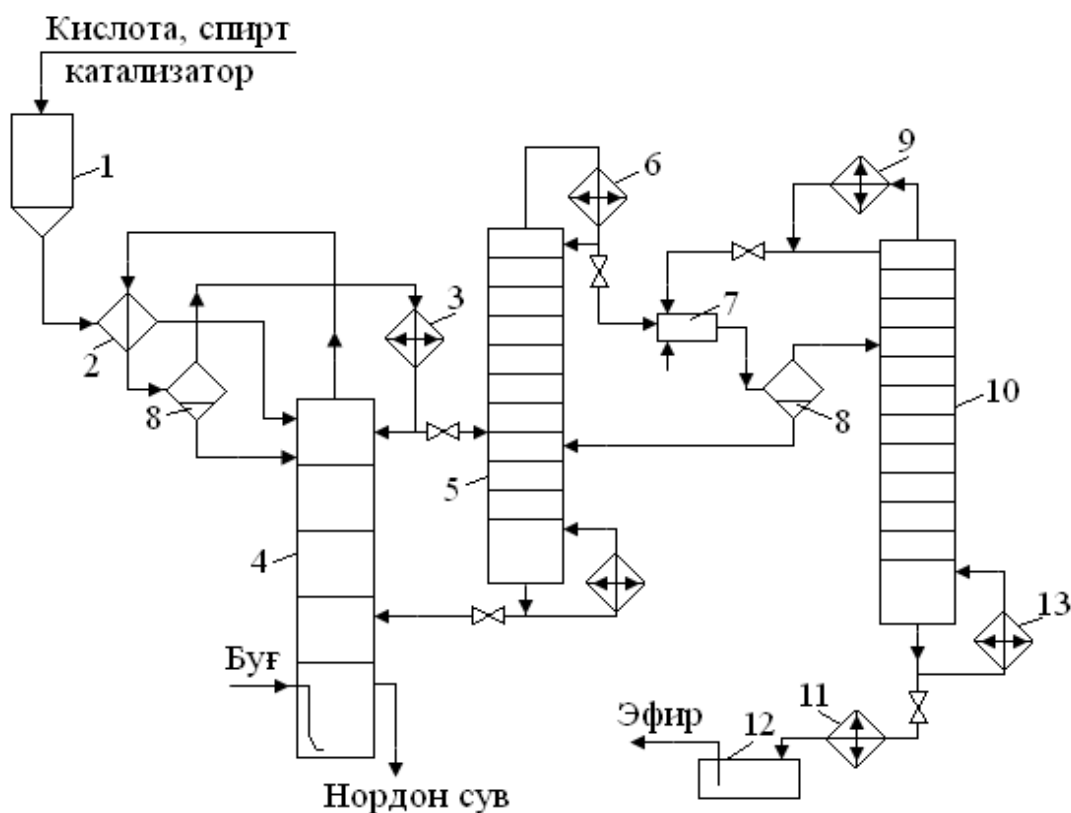
Murakkab efirlar olish jarayonini ikki katta guruxga ajratish mumkin:

1) Katalizatorsiz suyuq fazada boruvchi yoki gomogen katalitik jarayonlar, bunda kimyoviy reaksiya ajratish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi;

2) Suyuq yoki gaz fazasida boruvchi geterogen katalitik reaksiyalar, bu reaksiyalar ajratish jarayonisiz alohida apparatlarda olib boriladi.

birinchi turdagi jarayonlar eterifikasiya texnologiyasida keng tarqalgan.

Etilatsetat olishning texnologik sxemasi 26- rasmda keltirilgan.



26 - rasm. Uzluksiz usul bilan etilatsetat olish texnologiyasi
 1-bak; 2-issiqlik almashtirgich; 3-Kondensator; 4-efirizator;
 5,10-rektifikatsiya kolonnalari; 6,9-Kondensator-deflegmatorlar;
 7-aralashtirgich; 8-ceperator; 11-sovutgich; 12-yig'gich; 13-qaynatgich.

1-bakdan sirka kislota, etanol, katalizator-sulfat kislotadan iborat reagentlar aralashmasi 2-chi isitgichda isigandan so'ng 4-efirizatorning tepa qismiga yuboriladi.

Kolonnaning bug' bilan isishi natijasida hosil bo'lgan etilatsetat spirt va suv bug'lari bilan birgalikda kolonnadan haydaladi, tarelkalardan pastga xarakat kilayotgan suyuqlik esa suv bilan to'yinadi. Reaksiya massasining efirizatorida bo'lish vaqtini va xom-ashyo reagentlar nisbatini shunday olish kerakki, bunda kub suyuqligi tarkibida oz miqdorda reaksiyaga kirishmagan sirka kislota (H_2SO_4 ham) bo'lishi kerak. Bu suyuqlik kubdan tashqariga chiqariladi va neytrallangandan so'ng kanalizasiyaga yuboriladi.

Reaktorning tepa tomonidan chiqayotgan gazlar tarkibi 70% spirt va 20% efirdan iborat. Bu gazlar sovutish va Kondensasiyalanish uchun dastlab 2-issiqlik-almashtirgichga keladi, u erda isigandan so'ng 3-Kondensatga yuboriladi, 2-apparatdagi Kondensat va 3-apparatdagi Kondensatning bir qismi 4-reaktoring tepa tomoniga yuboriladi. Qolgan qismi 5-rektifikatsiya kolonnasiga keladi, u erda azeotrop aralashma suvli spirtidan ajratiladi. 5-kolonna kubi 13-qaynatgich yordamida isitiladi, 6-apparatda esa flegma hosil qilinadi, uning bir qismi sug'orish uchun ishlatiladi. 5-kolonna suyuqligi spirtidan va suvdan iborat. U kolonnadan

chiqariladi va 4-eterizatorning pastki tarelkalariga kelib tushadi, shu bilan kolonnaning pastki qismi kerakli miqdordagi spirt bilan ta'minlanadi.

5-kolonnadan keladigan bug'lar 6-apparatda Kondensasiyalanadi, hosil bo'lgan Kondensatning bir qismi u erdan sug'orishga, qolgan qismi esa 7-aralashtirgichga keladi va teng miqdordagi suv bilan aralashtiriladi.

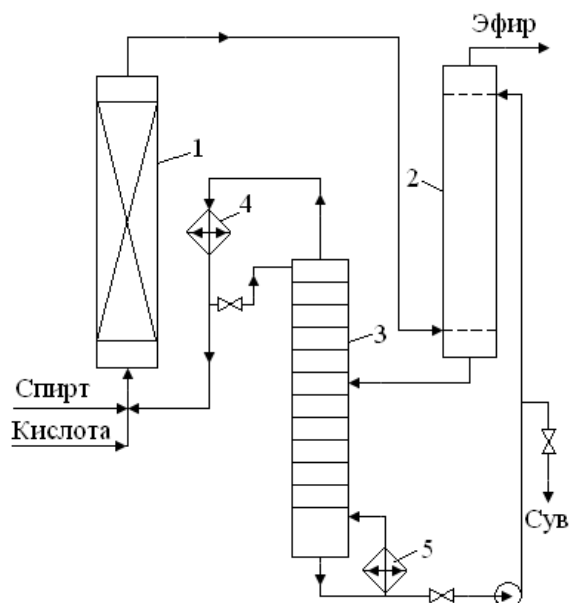
Hosil bo'lgan emulsiya 8-ceperatorda ajratiladi, ikkita Qatlam hosil bo'ladi, yuqori qismi efir va unda erigan spirt, suvdan iborat, pastki qismi esa spirt va efirning suvli eritmasidan iborat. Pastki qismini 5-kolonnaning o'rta tomonidagi tarelkalariga yuboriladi. 8-ceperatoridagi efir suv va spirtidan tozalash uchun yuboriladi. Bu Jarayon10-rektifikasiya kolonnasida olib boriladi, bunda efir, spirt va suvdan iborat azeotrop aralashma bir-biridan haydash orqali ajratiladi. Aralashmaning bir qismi 9-Kondensatordan utgandan so'ng 10-kolonnani sug'orish uchun yuboriladi, qolgan qismi esa 7-aralashtirgichga qaytariladi. Etilatsetat 10-kolonna kubidan sovutish uchun 11-sovutgichga yuboriladi, u erdan esa 12-yig'gichda yig'iladi.

Geterogen kataliz yordamida eterifikasiyalash.

Proton kislotalar ishtirokida eterifikasiyalash jarayonida albatta mahsulotni neytrallash bosqichini amalga oshirish lozim. Bunda ko'pincha efir kub kolonnasida qoladi. kislota neytrallangandan so'ng efirni yuvish jarayoni sodir bo'ladi. Bu jarayonlar ko'p miqdordagi reagentlarni sarflashga, okava suvlarning hosil bo'lishiga olib keladi Shuning uchun oxirgi yillarda eterifikasiya jarayoni geterogen kataliz usuli bilan amalga oshirilmoqda, katalizator sifatida sulfokationitlardan foydalanilmoqda, reaksiya 150-160⁰ C haroratda olib boriladi.

Sulfokationitlar ishtirokidagi eterifikasiya jarayoni katalizator qatlamli kolonna turidagi reaktorlarda olib boriladi. Reaksiya suyuq fazada ortiqcha miqdorda olingan spirt muxitida sodir bo'ladi.

27-rasmda nasadkali adiabatik reaktor, ekstraktsiya kolonnasi, bug'latish kolonnasidan iborat eterifikasiya qurilmasi ifodalangan. Ushbu qurilmada olingan efir ekstraktsiya kolonnasining yuqori qismidan rektifikasiya jarayoniga yuboriladi.



27-rasm. Sulfokationitlar ishtirokidagi sodir bo'ladigan eterifikasiya jarayonining texnologik sxemasi:
1-reaktor; 2- ekstraksiya kolonnasi; 3-spirtni rekuperasiyalash kolonnasi;
4-Kondensator; 5-qaynatgich.

Sulfokationitlar ishtirokida olefinlardan ham murakkab efirlar olish mumkin. Masalan, 110-120⁰ C harorat va 1,5-2,0 MPa bosim ostida n-buten va sirka kislotadan ikkilamchi butilakrilat olish mumkin.

Tayanch so'z va iboralar:

Eterifikasiya, sintez, murakkab efirlar, karbon kislotalari, spirtlar, angidridlar, xlorangidridlar, olefinlar, eterifikasiya agentlari, yo'ldosh reaksiyalar, qayta eterifikasiyalanish, eterifikasiya sharoitlari, Jarayonkinetikasi, tishenko reaksiyasi, etilatsetat, gomologlar, katalizatorsiz suyuq fazada boruvchi gomogen katalitik jarayonlar, suyuq yoki gaz fazasida boruvchi geterogen katalitik reaksiyalar, proton kislotalar ishtirokida eterifikasiyalash, sulfokationitlar ishtirokidagi sodir bo'ladigan eterifikasiya

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Eterifikasiya jarayonlarining tavsifi.
2. Murakkab efirlarning qo'llanilishi.
3. Eng muhim eterifikasiya reaksiyalari.
4. Eterifikasiya agentlari, ularning faolligi.
5. Eterifikasiya jarayoni sharoitlari.
6. Eterifikasiya reaksiyalarining kinetikasi
7. Olefinlar asosida murakkab efirlar sintez qilish
8. Kaboh kislota efirlarini sintez qilish.
9. Sanoatda qo'llaniladigan eng muhim murakkab efirlar, ularning tavsifi.

10. Tishenko reaksiyasi asosida etilatsetat olish.
11. Etanol gomologlari bilan sirka kislota asosida olingan murakkab efirlar.
12. Ko'p atomli spirtlar va sirka kislota asosida murakkab efirlar olish.
13. Karbon kislotalari ishtirokidagi gomogen katalitik eterifikasiyalanish.
14. Karbon kislotalari ishtirokidagi geterogen katalitik eterifikasiyalanish.

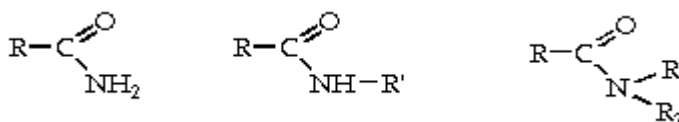
11-MA'RUZA.

Amidlash jarayohi, amidlarning olinishi va kimyoviy xossalari

Ma'ruza rejasi:

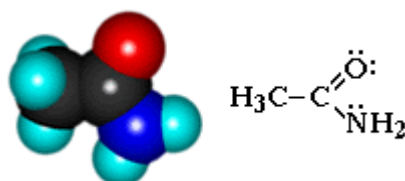
1. Amidlarning tuzilishi va olinishi (hosil qilinishi), kimyoviy xossalari
2. Alkillash reaksiyalarning guruxlanishi.
3. Alkillovchi reagentlar va katalizatorlar.
4. Uglerod atomi bo'yicha alkillash.
5. Kislorod, oltingugurt va azot atomlari bo'yicha alkillash.
6. Vinillash.

Amidlar karbon kislotalardagi gidroksil guruhining ammiak yoki birlamchi, ikkilamchi aminlar bilan almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalardir:



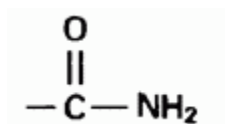
Amidlarning umumiy formulasi: $\text{R}-\text{CONH}_2$.

Misol: sirka kislotasining amidi (atsetamid) $\text{CH}_3-\text{CONH}_2$

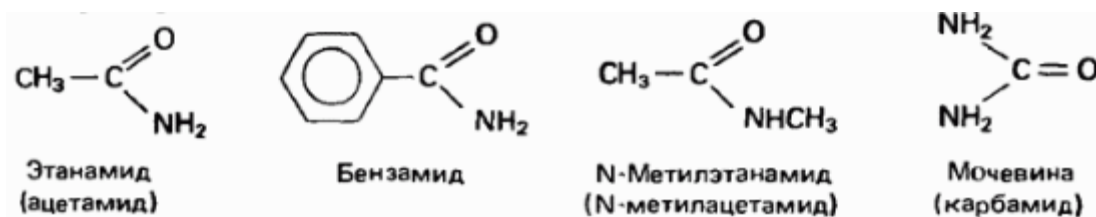


Atsetamid molekulasi modelini

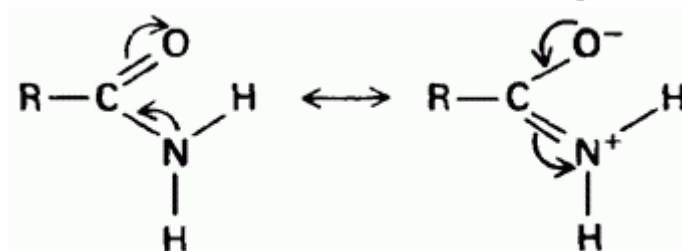
Oddiy amidlar quyidagi funksional guruhga ega:



Masalan:



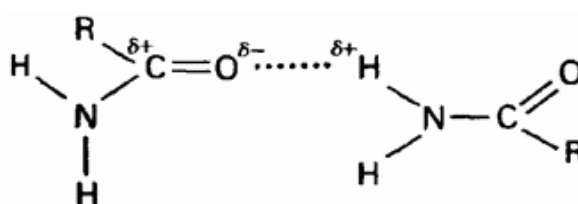
Аmid guruhini ikki xil rezohanc shaklda tacavvur qilish mumkin:



Shuning uchun azot atomidagi elektrohlarning bo'linmagan jufti aminlarning azot atomidagi elektrohl juftiga nisbatan pastroq dohorlik qobiliyatiga ega.

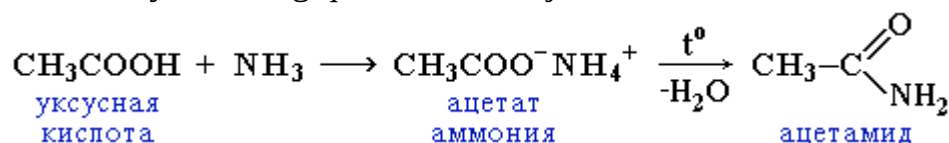
Bir yoki ikkita vodorod atomining o'rnini alkil guruhlari egallagan amidlar o'rin almashgan amidlar deb ataladi. Mochevina (karbamid) diamidlarga misol bo'ladi.

Oddiy uy sharoitida suyuqlik bo'lgan metanamiddan (formamiddan) tashqari boshqa barcha amidlar oq kristallik moddalardir. Bu ularning suyuqlanish va qaynash haroratlari karbon kislotalarining boshqa hosilalariga nisbatan anchagina yuqori ekanligini ko'rsatadi. Amidlarning bunday o'ziga xos xususiyati ular molekulalarining vodorod bog'lari yordamida accosiasiyalanishi bilan tushuntirilishi mumkin:

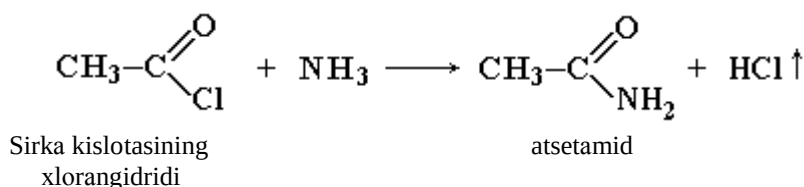


Barcha oddiy amidlar suvda eruvchan, odatdagi organik erituvchilarda ham barcha amidlar eriydi.

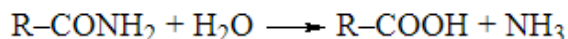
Amidlar karbon kislotalarining ammiak bilan ta'sirlashuvi va hosil bo'ladigan ammoniyli tuzning qizdirilishi natijasida hosil bo'ladi:



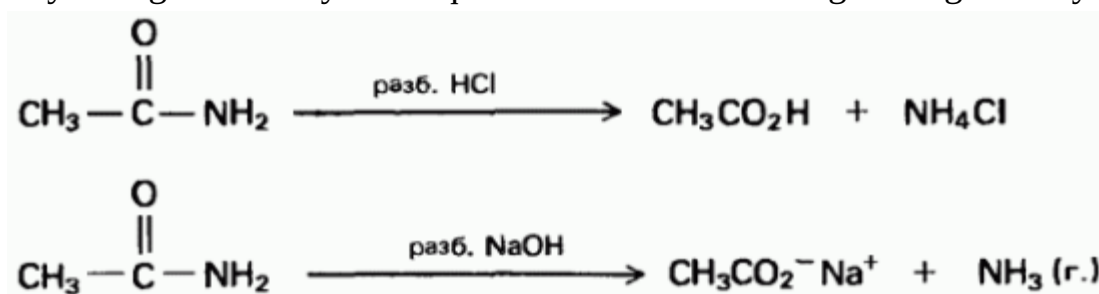
Karbon kislotalari o'rniga ko'pincha galogenangidridlar qo'llaniladi:



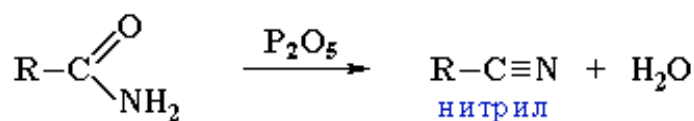
Amidlar gidrolizga uchrab karbon kislotalari hosil qiladi:



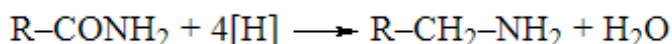
Suyultirilgan kislota yoki ishqor ta'sirida ham amidlar gidrolizga uchraydi:



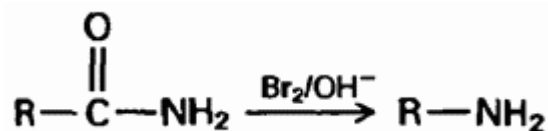
Suvni tortib oluvchi reagentlar (masalan, fosfor angidridi P_2O_5) ta'sirida amidlardan nitrillar hosil bo'ladi (degidratasiya):



Qaytarilganda amidlar aminlarga aylanadi:



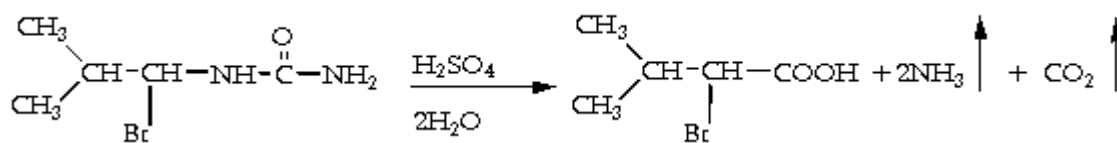
Oddiy amidlarning brom va natriy giroksidining eritmasi bilan ta'sirlashuvi natijasida birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Ushbu reaksiyaga Goffman bo'yicha amidlarning parchalanishi reaksiyasi deyiladi.

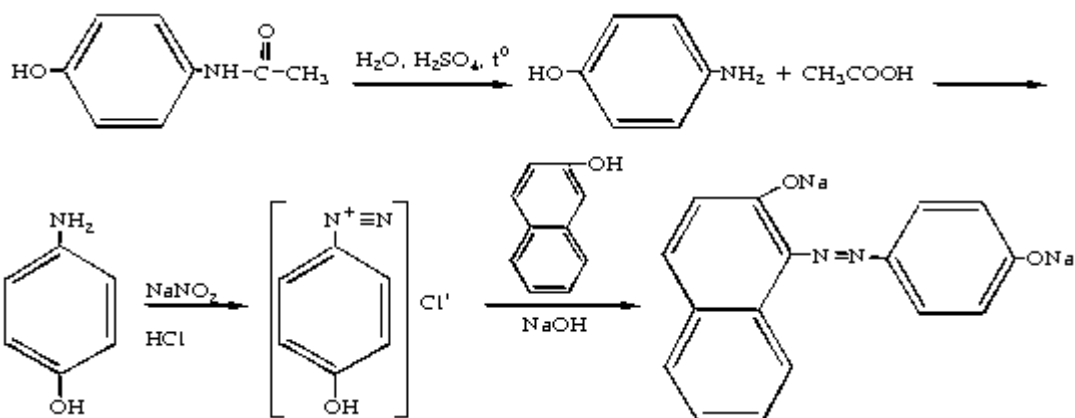
Yuqorida ta'kidlab o'tilganiday, amidlar uchun xos bo'lgan sifat reaksiyalari kislotalar yoki ishqorlar ishtirokida boradigan gidrolizlanish reaksiyasidir. Agar amid ammiak yoki boshqa uchuvchan amin qoldig'idan tarkib topgan bo'lsa, reaksiya natijasida ajralib chiqqan ammiak yoki amin hidiga ko'ra yoki qizil lakmus qog'ozining ko'k rangga o'tishi orqali aniqlanadi.

Alifatik organik kislotalar (dastlabki vakillarining) amidi kislotali gidroliz natijasida dastlabki kislotani hosil qiladi:

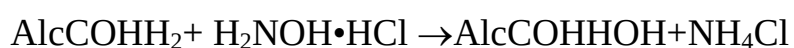
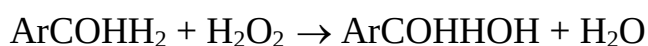


α - bromizovalerian kislota

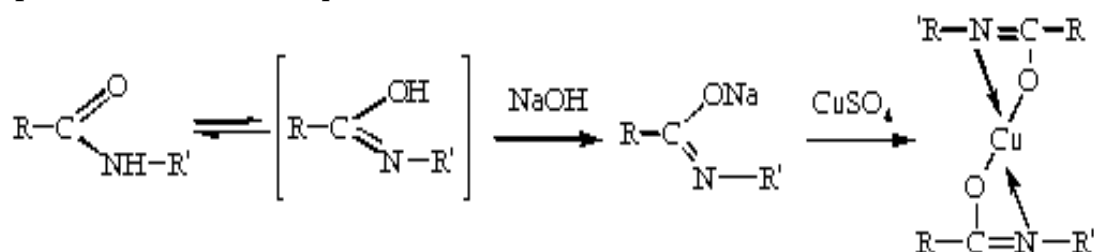
Kislotali gidroliz yordamida amidlarning amin qismini ham aniqlash mumkin.



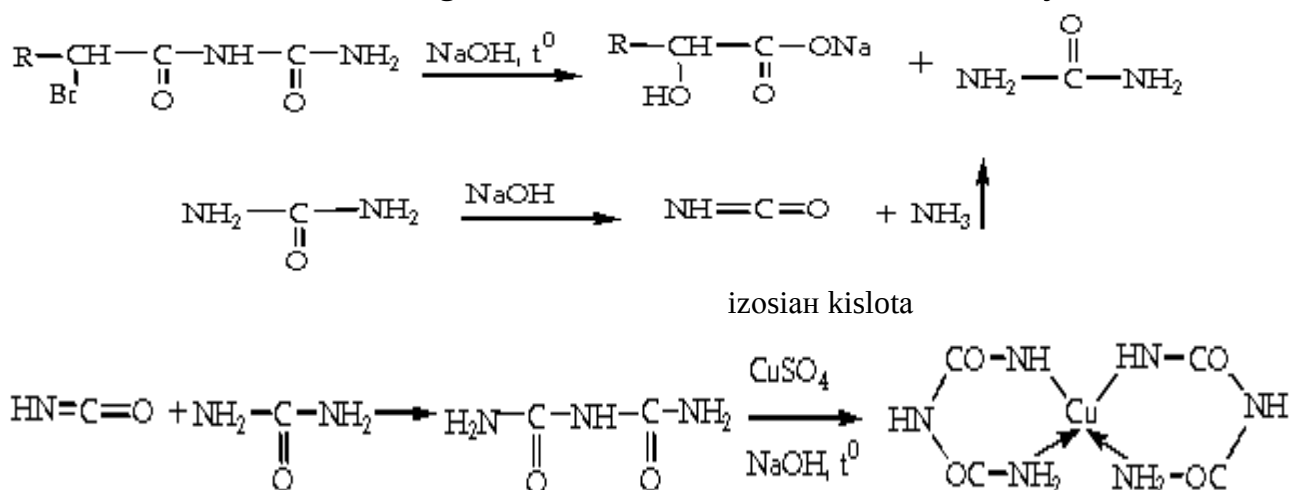
Aromatik amidlarni alifatik amidlardan farqlash uchun ular vodorod peroksid eritmasi bilan gidroksom kislotasigacha oksidlanadi. Alifatik amidlarni gidroksom kislotasiga o'tkazish uchun ularga gidroksilamin gidroxloridning suvli yoki spirtli eritmasi taʼsir ettiriladi.



Ammiak yoki aminlardan hosil bo'lgan amidlar amid-imidol tautometriyaga uchrab, kuchsiz kislotali xoscani namoyon etgani sababli og'ir metall tuzlari bilan kompleks birikma hosil qiladi.



Asil va ureid holidagi amidlar biuret hosil bo'lish reaksiyasini beradi.



Biuret hosil bo'lish reaksiyasini guanidin guruhi saqlagan birikmalar bilan ham o'tkazish mumkin. Guanidin birikmalari uchun xos bo'lgan sifat reaksiyasi - Cakaguchi reaksiyasidir. (qizil-binafsha rang hosil bo'lishi bilan boradigan sifat reaksiyasi)

Organik va bA'zi bir noorganik moddalar molekulalariga alkil guruxlarni kiritish jarayonlariga alkillash deyiladi. Alkillash jarayonlari ko'pincha oraliq bosqich bo'lib, ular asosida monomerlar va yuvish vositalari olinadi. Alkillash mahsulotlari juda katta miqdorda ishlab chiqariladi.

Alkillash reaksiyalari quyidagi guruxlarga bo'linadi:

- a. Uglerod atomi bo'yicha alkillash;
- b. Kislorod va oltingugurt atomlari bo'yicha alkillash;
- v. Azot atomi bo'yicha alkillash;
- g. Boshqa elementlar atomlari bo'yicha alkillash.

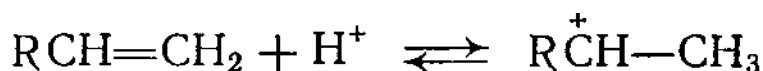
Alkillovchi reagentlar va katalizatorlar

Barcha alkillovchi reagentlarni alkillashda uziladigan bog' turi bo'yicha quyidagi guruxlarga ajratish mumkin:

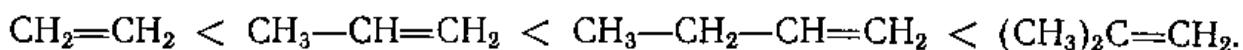
- a) to'yinmagan birikmalar (olefinlar va atsetilen), ularda uglerod atomlari orasida P-elektroh bog'ni uzilish sodir bo'ladi;
- b) xarakatchan xlor atomi bo'lgan xlorli hosilalar, ular turli agentlar ta'sirida urin almashinish qobiliyatiga ega;
- v) spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, umuman olganda olefin oksidlari, alkillashda ulardagi uglerod-kislorod bog' uziladi.

Olefinlar (etilen, propilen, butenlar va x.k.) alkillovchi vosita sifatida muhim ahamiyatga ega. Arzonligi tufayli doimo ulardan foydalanishga xarakat qilinadi. Asosan ular parafin va aromatik birikmalarni C-alkillash reaksiyalarida qo'llaniladi. Ularni N-alkillash, S-va o-alkillashda va metallorganik birikmalar

olishda qo'llash yaxshi camara bermaydi. Olefinlar yordamida alkillash jarayonlari ko'pincha iohli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Bu reaksiyalarda karboniy kationi hosil bo'ladi:



Olefinlardagi uglerod atomi zanjirining uzayishi va tarmoqlanishi uning alkillashga bo'lgan qobiliyatini kuchaytiradi:



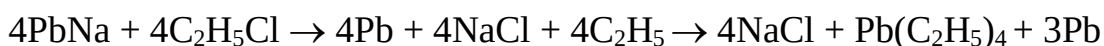
Ko'pchilik hollarda olefinlar bilan alkillash reaksiyalari inisiatorlar ishtirokida, yoruglik va harorat ta'sirida sodir bo'ladi.

Xlorli birikmalar eng ko'p tarqalgan alkillash vositalari hisoblanadi. Ular C-, O-, S- va N- alkillash reaksiyalarida va element va metallorganik birikmalar sintez qilishda qo'llaniladi.

Xlorli birikmalarni reaksiyaga kirishishi qobiliyatini quyidagi qatarga kuyishi mumkin:

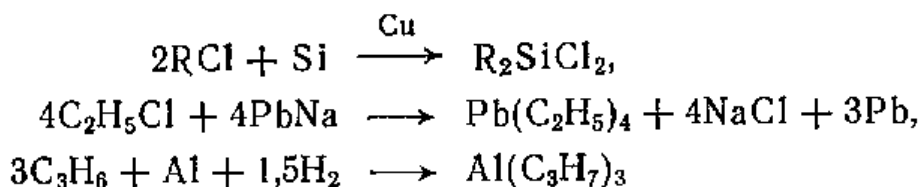


Xlorli birikmalar bilan alkillash jarayonlarining ko'pchiligi erkin radikal mexanizmi asosida sodir bo'ladi. Bu asosan element va metallorganik birikmalar sintez qilishda qo'llaniladi, bunda metallar bilan o'zaro ta'sirlanishi hisobiga erkin radikallar hosil bo'ladi:

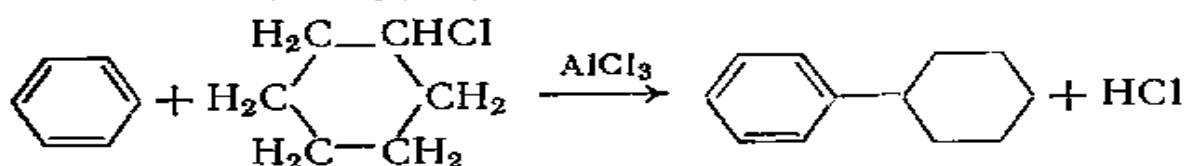


Spirt va oddiy efirlar C-, O-, N va S-alkillash reaksiyalarida alkillovchi vosita sifatida foydalaniladi. Oddiy efirlar sifatida olefin oksidlaridan ham foydalanish mumkin.

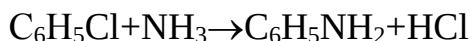
Boshqa element atomlari bo'yicha alkillash. Bu reaksiyalar element va metallorganik birikmalar olishda qo'llaniladi, bunda alkil guruxi geteroatom bilan bog'lanadi:



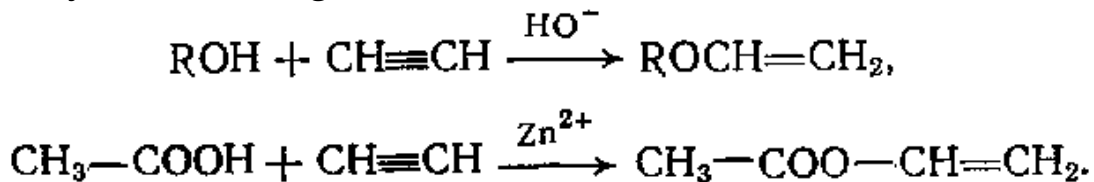
Sikloalkillash reaksiyalari quyidagicha sodir bo'ladi:



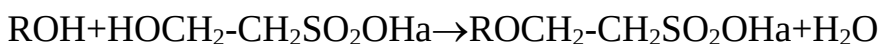
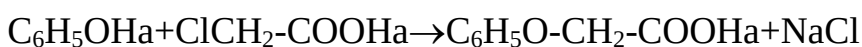
Fenil yoki aril guruxi kiritilganda aromatik yadrodagı uglerod atomi bilan bog'lanish hosil bo'ladi, bu reaksiyani arillash deyiladi.



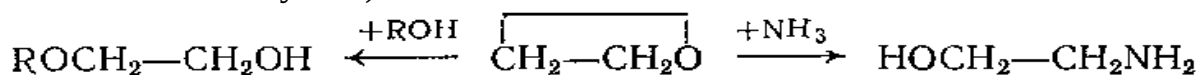
Vinil guruxi kiritish muhim ahamiyatga ega bo'lib, bu reaksiya asosan atsetilen yordamida amalga oshiriladi:



Va nixoyat guruxlari tarkibida turli urınbosarlar bo'lishi mumkin, masalan xlor, gidroksi-, karboksi, sulfokislota guruxlari:

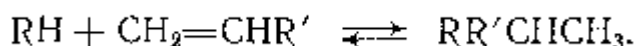


Ushbu reaksiyalar orasida eng muhimi β -oksialkillash jarayoni hisoblanadi (oksietillash ham deyiladi):



Parafinlarni alkillash jarayoni yuqori oktanli motor yoqilg'ilari sintez qilish uchun qo'llaniladi.

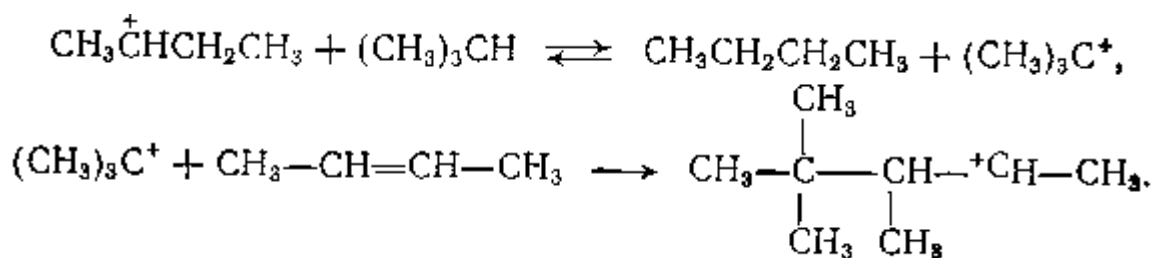
Parafinlarni olefinlar bilan alkillash ekzotermik Jarayon bo'lib, uglevodorodlar krekingining tekarisidir:



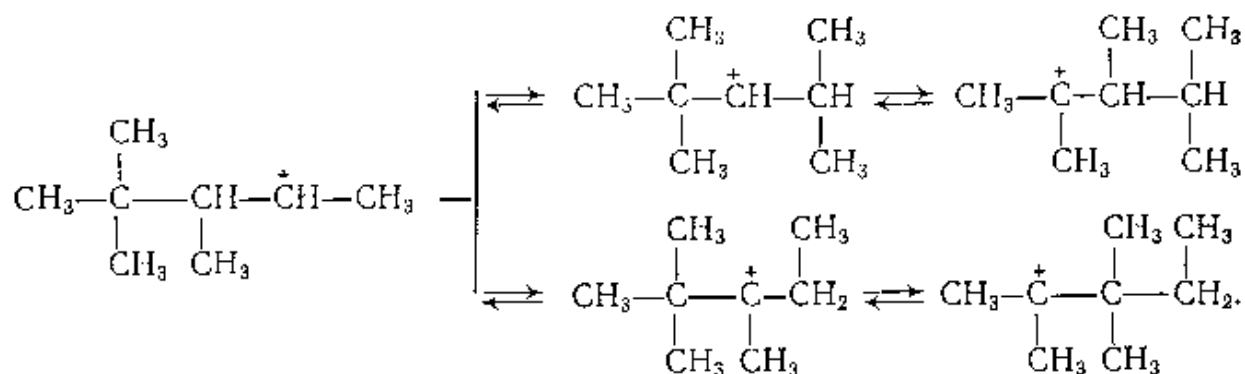
Alkillash katalizatorlari sifatida kislotali katalizatorlar qo'llaniladi - AlCl_3 , HF , H_2SO_4 va x.k.

Izoparafinlar katalitik alkillash reaksiyalariga kirishadi. Olefinlar turli xil bo'lishi mumkin (etilen ham), lekin ko'pincha H -butenlardan foydalaniladi, ular izobutanni alkillab C_8H_{18} uglevodorodi hosil qiladi. H -butenni izobutan bilan o'zaro birikish natijasida 2,2,4-, 2,3,4- va 2,3,3- uchmetilpentanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Birinchi izomerni izooktan deyiladi, u oktan sohi shkalasida etaloh hisoblanadi-uning uchun oktan sohi 100 teng deb qabul qilingan.

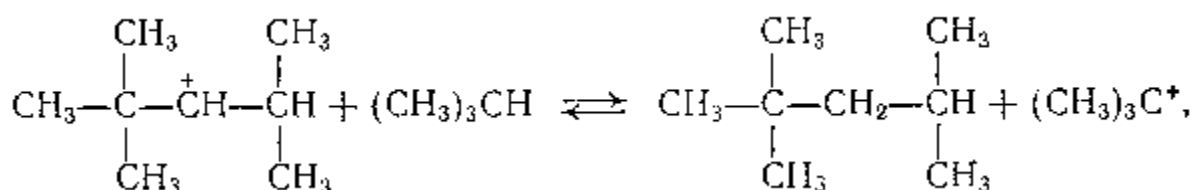
Reaksiya iohli mexanizm asosida sodir bo'ladi. H -olefindan hosil bo'lgan ikkilamchi karbokation uchlamchiga nisbatan beqaror bo'lganligi sababli, gidrid-iohning izoparafin bilan tez almashinishi sodir bo'ladi, bunda hosil bo'ladigan uchlamchi butil kation keyinchalik olefin bilan o'zaro ta'sir etadi:



Hosil bo'lgan karbakation ichki molekulyar o'zgarishlarda ishtirok etadi, bunda vodorod va metil guruxlarining migrasiyasi yuz beradi.

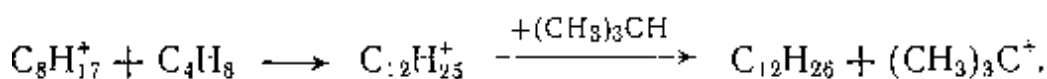


Ushbu karbakationlar izobutan bilan reaksiyaga kirishadi, natijada C_8H_{18} uglevodorodi va uchlamchi butil kationi hosil bo'ladi.



u esa ioh-zanjirli Jarayonborishini ta'minlaydi. Izomerlar tarkibi oraliq karbokationlar barqarorligi va izobutan bilan almashinish reaksiya tezligi bilan bog'liq.

Shubxasiz, hosil bo'ladigan oraliq izooktil kationi ham olefinlar bilan reaksiyaga kirishishga qodir.

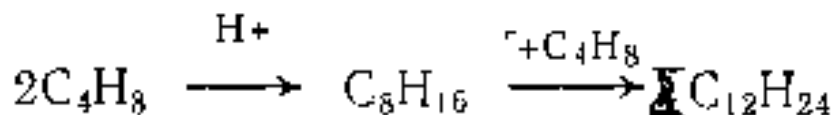


Xuddi shundek, alkillashning ketma-ket parallel reaksiyalari sodir bo'ladi, yuqori uglevodorodlar miqdorini kamaytirish uchun olefinga nisbatan izoparafin miqdorni ko'proq olish kerak.

Izobutanni butenlar bilan alkillashda hosil bo'lgan alkilat tarkibida 6-10%. C_5 - C_7 uglevodorodlar, 5-10% C_9 va undan yuqori uglevodorodlar bo'ladi. Ular yuqori harorat ta'sirida ro'y beradigan destruksiya jarayonlari natijasida hosil bo'ladi.

Yana bir oraliq reaksiya-olefinlarning kationli polimerlanishi

reaksiyasi natijasida past molekularli to'yinmagan polimerlar hosil bo'ladi, ular alkilat sifatini birmuncha yomonlashtiradi va katalizator sarfining ko'payishiga olib keladi.



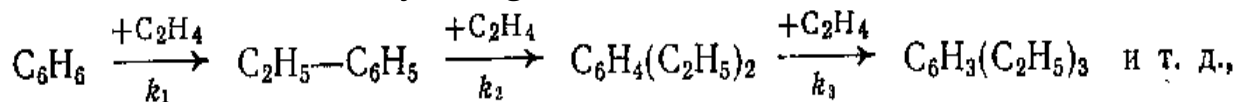
Sulfat kislotasi katalizatorligida alkilash reaksiyasini 0-10° C haroratda, suvsiz vodorod ftorid bilan 20-30°, bosim ostida olib boriladi. Izobutanning etilen bilan AlCl₃ ishtirokida alkilash jarayoni bosim ostida 50-60° C da sodir bo'ladi.

3. Uglerod atomi bo'yicha alkilash. Bunday jarayonlar turiga aromatik birikmalar va parafinlarni alkilash reaksiyalarini olish mumkin. Umumiy holda ularni quyidagicha ajratish mumkin:

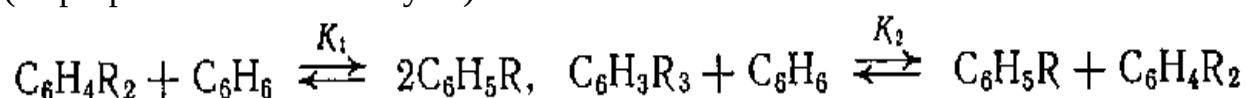
- a) aromatik uglerod atomi bo'yicha alkilash;
- b) to'yingan uglerod atomi bo'yicha alkilash.

Sanoatda aromatik uglevodorodlarni (benzol, toluol va x.k) xlorli birikmalar bilan alkilash reaksiyalarida katalizator sifatida alyuminiy xloriddan foydalaniladi, chunki u barcha aproton kislotalarga nisbatan arzon turadi. Uglevodorodlarni olefinlar bilan alkilashda ham AlCl₃ qo'llaniladi, lekin bu jarayonda boshqa katalizatorlardan foydalanish mumkin (kislotali katalizatorlardan H₂SO₄, HF, BF₃, H₃PO₄, seolitlar va x.k.)

Aromatik birikmalarni istalgan katalizatorlar ishtirokida alkilash jarayonida vodorod atomining navbatma navbat almashinish natijasida turli alkilash darajasiga ega bo'lgan mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan benzolni metillash va etillash reaksiyasida geksaalkilbenzollar hosil bo'lishi mumkin:



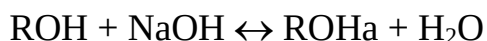
propillash reaksiyalarida tetrapropilbenzol va x.k hosil bo'ladi. Past haroratda yuqoridagi barcha reaksiyalar qaytmas tarzda sodir bo'ladi. Lekin AlCl₃ katalizatori ishtirokida maxsus shart sharoitda reaksiya qaytar bo'ladi (disproporsionirlash reaksiyasi):



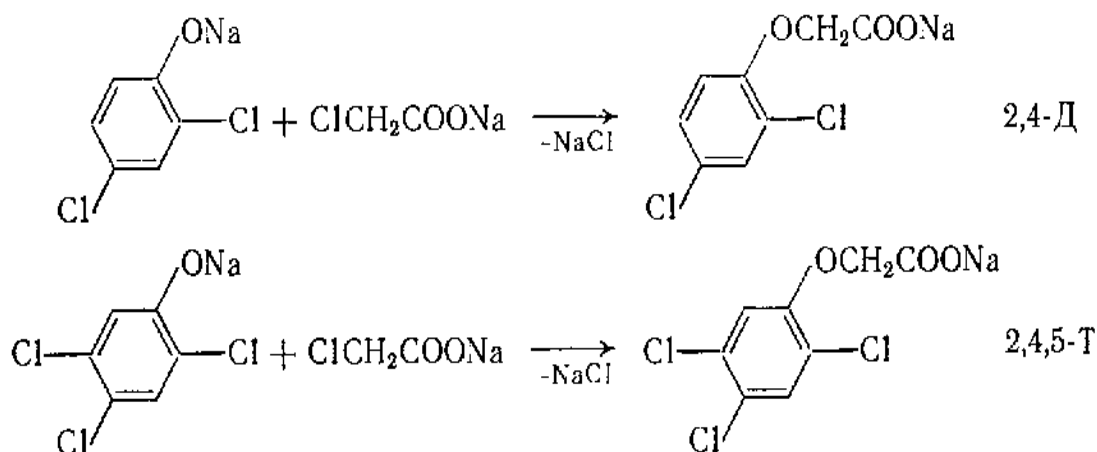
4. Kislorod, oltingugurt va azot atomlari bo'yicha alkilash

O, S va N atomlari bo'yicha alkillash jarayoni merkaptan va aminlarni sintez qilishda asosiy usullardan biri hisoblanadi. o- alkillash jarayonlaridan amaliyotda qo'llaniladiganlar ikkita: 1) spirt va fenollarni xlorli birikmalar bilan alkillash, g) spirtlarni olefinlar bilan alkillash.

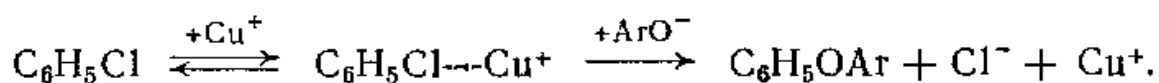
Xlorli birikmalar bilan o- alkillash. Xlorli birikmalarni spirtlar bilan o'zaro ta'siri qaytar va sekin Jarayonhisoblanadi, shuning uchun bu reaksiyani ishqorlar yordamida olib boriladi, bunda spirt va fenollar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchaygan alkogolyat yoki fenolyatlarga aylanadi:



O-alkillash oddiy efir bog'li birikmalar olishda muhim ahamiyatga ega, masalan sirka kislotaning xlorfenoksituzlarini olishda, ular gerbisid sifatida qo'llaniladi. Ular tegishli fenollarga monoxloratsetat natriy ta'sir ettirib olinadi. 2,4- dixlorfenoksisirka kislota (2,4D preparati) muhim ahamiyatga ega:

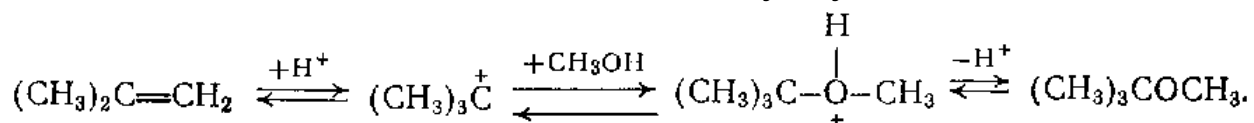


xudi shunday reaksiyalardan xlorbenzolni arillash jarayoni 200-250°C da mis yoki mis tuzlari katalizatorlari ishtirokida sodir bo'ladi:



Ushbu usul bilan difenil efiri (C₆H₅)₂O, shuningdek, polifenil efiri C₆H₅-(OC₆H₄)_n-H olinadi.

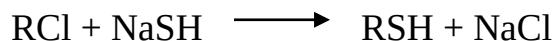
Olefinlar bilan o-alkillash. Bunday alkillash usuli bilan uchlamchi butilmetil efirlari-motor yokilgilarining yuqori oktanli komponentini sintez qilish mumkin. Uni metanol va izobutendan kislotali kataliz reaksiyasi yordamida olinadi:



Reaksiya natijasida issiqlik ajraladi, bosim ortishi va harorat pasayishi bilan muvozanat o'ng tomonga siljiydi. Eng samarali katalizator sifatida kation almashinuvchi smolalar 50-100°C da qo'llaniladi.

S-alkillash

Xlorli birikmalar bilan S-alkillash. Xlorli birikmalar natriy gidrosulfid NaSH bilan birikishi natijasida merkaptanlar hosil bo'ladi:

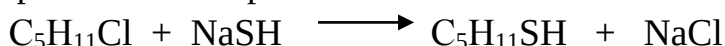


Reaksiya gidroliz jarayoniga uxshaydi va qaytmas tarzda sodir bo'ladi. Gomogen muxitda olib borish uchun reaksiya ikkala reagent eriydigan metanol, metanol yoki spirtning suvdagi eritmasida olib boriladi. Jarayon 60-160 °C haroratda olib boriladi, bunda ba'zi hollarda bosimni kutarishni talab qilinadi, chunki reaksiya massasi suyuq holda bo'lishni talab qilinadi. Reaksiya davriy ravishda aralashtirgichli avtoklavlarda olib boriladi. Ba'zi hollada esa, Jarayon NaHS ning suvli eritmasi bilan geterofazada olib boriladi.

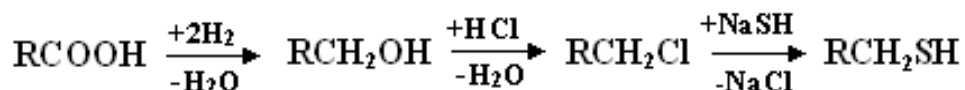
Etilmerkaptan etilxloriddan olinadi:



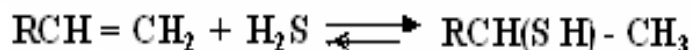
Pentilmerkaptanlar esa xlorpentanlardan olinadi:



Yuqori birlamchi merkaptanlar (C₁₀-C₁₅) oraliq mahsulot sifatida etilenoksid asosida noiohogen yuvish moddalari olishda, shuningdek, sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda polimerlanish reaksiyalari regulyatorlari sifatida ishlatiladi. Ularni tegishli karbon kislotalarni gidrirlash natijasida hosil bo'ladigan birlamchi spirtlardan olinadi. Spirtidan xlorli birikma, so'ngra merkaptanlar olinadi:



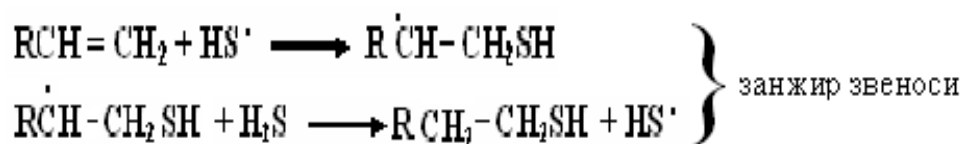
Olefinlar va vodorod sulfid asosida merkaptanlar olish. Bu Jarayonolefinlarni to'g'ri gidratasiyalash reaksiyasiga o'xshash bo'lib, u qaytar tarzda sodir bo'ladi:



biroq, reaksiya muvozanati o'ng tomonga siljigan bo'ladi, vodorod sulfidning reaksiyaga kirishish qobiliyati esa suvga nisbatan yuqori bo'ladi. Buning natijasida merkaptanlar sintez qilish sharoitlarini boshqarish imkoniyati paydo bo'ladi.

Vodorod sulfidning olefinlarga radikal-zanjirli birikishi reaksiyasi quyidagicha sodir bo'ladi:





N- alkillash

Ammiak yoki aminlarni azot atomi bo'yicha alkillashda alkillovchi vosita sifatida xlorli birikmalar va spirtlar olinadi.

Ammikni spirtlar bilan alkillash natijasida past alifatik aminlar sintez qilinadi.

Metil amin CH_3NH_2 dimetilamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ va uchlamchimetilamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, ular oddiy sharoitda gazsimon modda.

Etilamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, dietilamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, trietilamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ suyuqlik. Ushbu moddalar suv bilan yaxshi aralashadi.

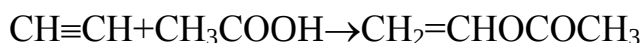
Aminlar sintezi gaz fazasida $380-450^\circ\text{C}$ va $2-5\text{ MPa}$ bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida faol alyuminiy oksid yoki alyumosilikat va ba'zan promotorlar ham qo'shiladi.

5. Vinillash.

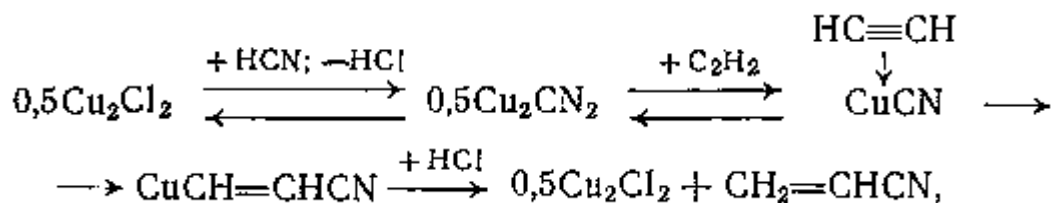
Vinillash, ya'ni turli birikmalar tarkibiga vinil guruxini kiritishni to'g'ri va tekkari usullari mavjud. To'g'ri usul bilan vinil guruxi kiritishda atsetilendan foydalaniladi, uni ham ikki guruxga ajratish mumkin:

- 1) o'zgaruvchan metallar (Zn va Cu) tuzlari katalizatorlari ishtirokidagi vinillash;
- 2) ishqor bilan katalizlangan vinillash reaksiyalari.

1) O'zgaruvchan metallar tuzlari katalizatorligi ishtirokidagi vinillash. Bu usul bilan sanoatda vinilatsetat, vinilatsetilen va akrilonitril olinadi:

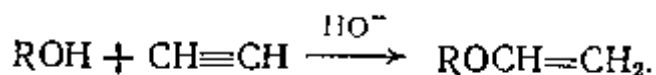


Akrilonitril olish texnologiyasi. Atsetilendan akrilonitril olishda nyuklend katalitik sistemasidan foydalaniladi. Uning tarkibida 35-40% suvli eritmadagi Cu_2Cl_2 , NH_4Cl va NaCl yoki KCl bo'ladi. Bu sistemada mis ammiakli kompleks hosil bo'ladi, u atsetilen bilan koordinasion kompleks hosil qilish va ligandalarni almashtirish xususiyatiga ega. Ushbu katalizator ishtirokidagi sintez quyidagi mexanizm asosida sodir bo'ladi:

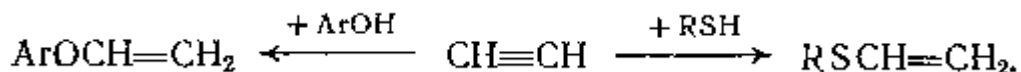


Ishqor katalizatorlari ishtirokida vinillash.

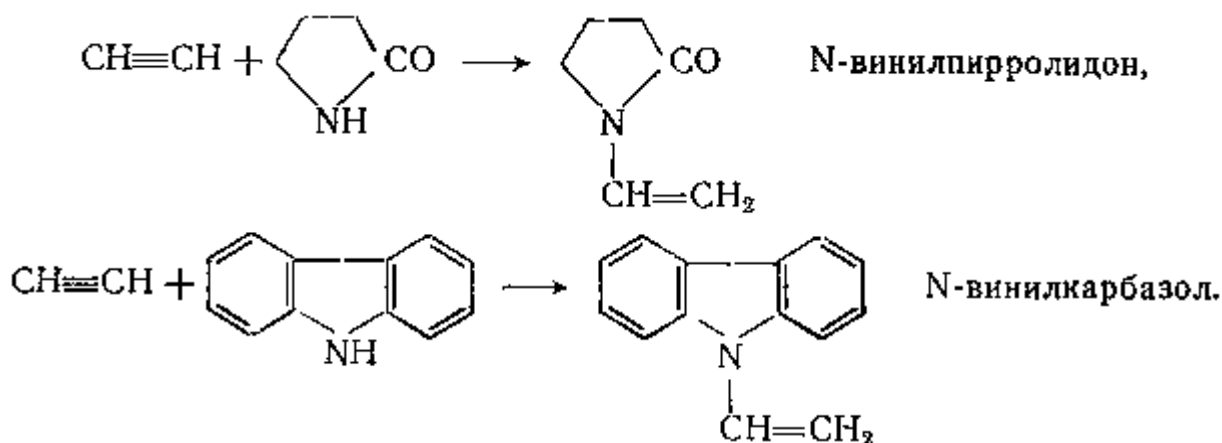
Spirtlarni ishqorlar ishtirokida vinillash orqali oddiy vinil efirlari sintez qilish A.E.Favorckiy tomonidan taklif qilingan:



Spirtlardan tashqari fenolmerkaptanlar ham xudi shunday reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega:



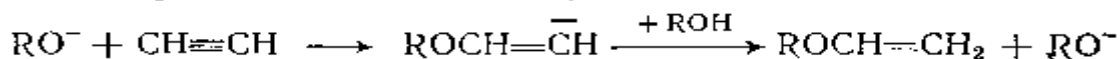
Atsetilen bilan vinillash aminlarda yoki amidlarda azot atomi bo'yicha sodir bo'lishi mumkin:



Vinillashda spirtlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati ularning kislotalik xususiyati ortishi bilan kamayib boradi. Shuning uchun to'yingan bir atomli spirtlardan metanol eng sekin reaksiyaga kirishadi, uni vinillashda haroratni 160-170 °C ushlab turish kerak (boshqa spirtlar uchun 130-140 °C).

Spirtlarni atsetilen bilan vinillashda katalizator sifatida alkogolyatlar, fenollarda esa fenolyatlar qo'llaniladi, lekin ko'pincha ishqoriy metallar gidroksidlardan foydalaniladi, eng yaxshi natija KOH bilan olinadi. KOH kislota xususiyatiga ega bo'lgan organik reagent bilan metal hosilasi hosil qiladi:

$ROH + KOH \rightleftharpoons ROK + H_2O$, $\text{>NH} + KOH \rightleftharpoons \text{>NK} + H_2O$,
uning anioni kuchli asos xossasini namoyon qiladi. Reaksiya davomida atsetilen bog' orqali nukleofil birikish sodir bo'ladi; Jarayonaniyohning hujumi bilan boshlanadi va proton almashinish bilan tugallanadi:



Reaksiyaning tezligi reagentlarning nukleofil faolligiga bog'liq. Atsetilen va spirtlar asosida olinadigan oddiy vinil efirlari monomer sifatida amaliy ahamiyatga ega, chunki ular asosida muhim polimer materiallar olinadi. Masalan, N-vinilpirrolidon polimerlanganda polivinilpirrolidon olinadi, u medisinada koh urnini bosuvchi plazma, parfyumeriya sanoatida kosmetik preparatlarni kuyultiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi. N-vinilkarbazol polimerlanganda

polivinilkarbazol hosil bo'ladi. U yuqori mexanik va dielektrik ko'rsatkichlarga va issiqlik o'tkazuvchanlik xususiyatiga ega, shuning uchun uni issiqlikka chidamli dielektrik (asbestning o'rniga) va televizor va radioqurilmalarda izolyator sifatida qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar:

Goffman reaksiyasi, amidlar, diamidlar, mochevina (karbamid), atsetamid, accosiasiyalanish, elektrohlarning bo'linmagan jufti, gidroksilamin gidroxlorid, degidratasiya, nitrillar, biuret, alifatik amidlar, aromatik amidlar, sifat reaksiyalari, alkillash, uglerod, kislorod, oltingugurt va azot atomlari bo'yicha alkillash, alkillovchi vositalar, katalizator, sikloalkillash reaksiyalari, aromatik uglevodorodlarni alkillash, fenollarni alkillash, parafinlarni alkillash, izobutan, uchlamchibutimetil efir, metilamin olish, vinillash, o'zgaruvchan metallar tuzlari katalizatorligidagi vinillash, akrilonitril, ishqor katalizatorligidagi vinillash, vinilpirrolidoh.

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Amidlarning molekulyar tuzilishi va buning ular xossalriga qanday ta'sir etishini tushuntiring.
2. Amidlarning fizikaviy xossalari.
3. Amidlarning hosil qilib olinishi
4. Amidlarning kimyoviy xossalari.
5. Amidlarning gidrolizlanishi.
6. Amidlarning degidratasiyasi.
7. Goffman bo'yicha amidlarning parchalanish reaksiyasi
8. Amidlarni aniqlashning sifat reaksiyalari.
9. Biuret hosil bo'lish reaksiyasi.
10. Alkillash jarayonlari xakida umumiy tushuncha.
11. Alkillovchi vositalar va katalizatorlar.
12. Uglerod atomi bo'yicha alkillash.
13. Aromatik uglevodorodlarni alkillash.
14. Kislorod atomi bo'yicha xlorli birikmalar bilan alkillash.
15. Olefinlar bilan kislorod atomi bo'yicha alkillash.
16. N-alkillash.
17. Vinillash reaksiyalari va ularning sinflanishi.
18. O'zgaruvchan valentli metallar tuzlari katalizatorligidagi vinillash.
19. Ishqor bilan katalizatorlangan vinillash reaksiyalari.

12-MA'RUZA

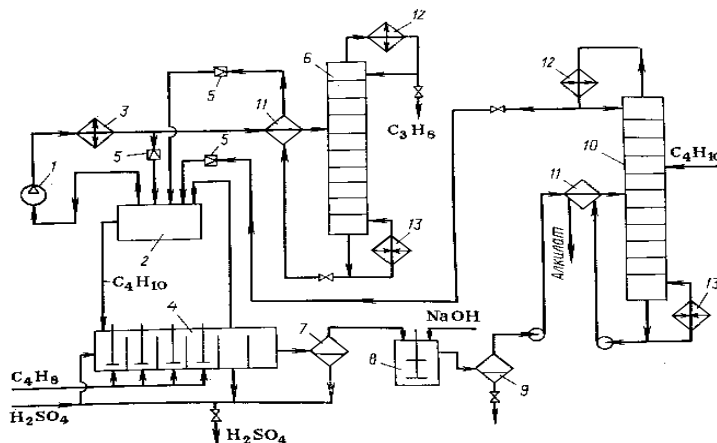
Alkillash nazariy asoslari, vinillash jarayohi. Alkillashni amalga oshirish usullari.

Ma'ruza rejasi:

1. Izobutanni H-buten bilan alkillash usuli
2. Aromatik uglevodorodlarni alkillash
3. Etilbenzol ishlab chiqarish
4. Benzolni propilen bilan alkillash orqali izopropilbenzol (kumol) olish.
5. Uchlamchi butilmetil efirini olish usullari
6. Metilamin ishlab chiqarish texnologiyasi
7. Atsetilen va vodorod sianiddan akrilonitril olish texnologiyasi.

Sanoatda olefinlardan alkillovchi vosita sifatida H-butenlar (1 va 2 izomerlar aralashmasi) eng ko'p qo'llaniladi, ular izobutan bilan alkilat hosil qiladi. Alkilat C_8 uglevodorodlari, ya'ni izooktan bilan to'yingan bo'ladi. Ko'pincha xom-ashyo sifatida kreking gazlarning butan-buten fraksiyasidan foydalaniladi, ularning tarkibi barcha kerakli reagentlardan iborat va ular 1,3-butadiendan tozalangan bo'ladi.

Jarayon uchun ikki turdagi apparatlar qo'llaniladi, ular ajralayotgan issiqlikni tashqariga chiqarish usuli bilan bir-biridan farq qiladi: suyuq ammiak (yoki propan) bilan ichki sovutish yoki ortiqcha izobutanni bug'latish bilan amalga oshiriladi.



27-rasm. Izobutanni H-buten bilan alkillash texnologik sxemasi.

1-kompressor, 2-idish, 3-Kondensator, 4-reaktor, 5-drocel ventil, 6-depropanizator, 7,9-separatorlar, 8-neytralizator, 10-debutanizator, 11-issiqlik almashtirgich, 12-Kondensator deflegmatorlar, 13-qaynatgichlar.

Eng samarali usullardan biri, bu ortiqcha izobutanni bug'latish bilan issiqlikni chiqarish hisoblanadi, bunda haroratni boshqarish osohlashadi.

Izobutanni H- buten bilan alkillash texnologik sxemasi 27-rasmda ko'rsatilgan. 4-chi alkilatorga (birinchi chap seksiya) suyuq izobutan, toza sulfat

kislota keladi, xar bir seksiyaga suyuq H- buten yuboriladi. Ajralayotgan issiqlik hisobiga ortiqcha izobutanning bir qismi bug'lanadi, uning bug'lari 2- idishga yig'iladi, u bir vaqtning gaz uzluksiz ravishda 1-kompressor yordamida 0.6 MPa bosim bilan siqiladi, va shu bosimda 3- chi suv sovutgichda Kondensasiyalanadi 5- chi drossel ventilida bosim 0,2 MPa gacha kamayadi, bunda izobutanni bir qismi drossellanganda bug'lanadi va 2-chi idishda ajratiladi. U erdan suyuqizobutan yana alkilatorga qaytariladi. Qurilmani uzluksiz ishlash mobaynida izobutanda uglevodorodlar destruksiyasi hisobiga hosil bo'lgan miqdori ko'payadi. Shuning uchun izobutan sovutgich sikliga depropanizator- 6 chi rektifikasiya kolonnasi qo'shiladi. Rektifikasiya kolonnasida izobutan propandan tozalanadi va 2-chi idishga yuboriladi.

4- alkilatorning oxirgi seksiyasidan chiqayotgan aralashma tarkibida ortiqcha izobutan, oktanlar, C_5H_7 uglevodorodlar bo'ladi. Aralashmani 7-separatorga sulfat kislota qoldiqlaridan tozalash uchun yuboriladi. Kislotani alkilatorga qaytariladi, lekin uning bir qismini reaksiya muxitidan chiqariladi, uning o'rniga tozasi yuboriladi 7-chi separatordan kelayotgan uglevodorod qatlami 8-chi apparatda 10%-li ishqor eritmasi bilan neytrallanadi va hosil bo'lgan emulsiyani 9- chi separatorda ajratilavdi. Neytrallangan uglevodorodlar aralashmasini ajratish uchun 10-rektifikasiya kolonnasiga yuboriladi.

Izobutan Kondensasiya uchun arzon sovutish vositasi suvdan foydalanish uchun, kolonnadagi bosim ~60 MPa ortmasligi kerak. Kolonnaga toza izobutan fraksiyasi yuboriladi. Izobutanning bir qismi 10-chi kolonnaga yuboriladi, qolgan qismi drossellangandan so'ng 2-chi idishga keladi, u erdan yana reaksiyaga qaytadi. Shunday qilib, izobutan sirkulyasiyasi sodir bo'ladi. 10-kolonna kubidan tayyor alkilat olinadi.

Aromatik uglevodorodlarni alkillash texnologiyasi

Aromatik uglevodorodlarni alkillash orqali etil- va izopropilbenzol olinadi.

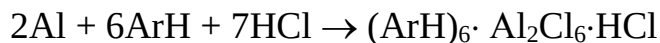
Etilbenzol $C_6H_5C_2H_5$ rangsiz o'ziga xos hidli suyuqlik bo'lib, $136,2^{\circ}C$ qaynaydi.

Etilbenzol stirol olishda muhim ahamiyatga ega. Riforing yoki pirolidagi ksilol fraksiyasidan 10-15% etil benzol ajratib olish eng arzon usullardan biri hisoblanadi. Asosan, benzolni etilen bilan alkillash orqali kerakli miqdordagi etil benzol olish mumkin.

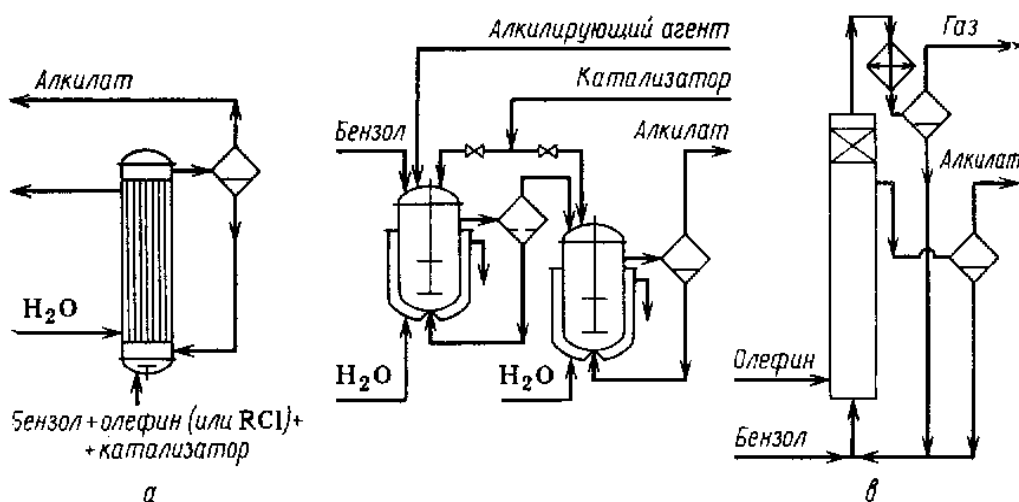
Xom-ashyolar. Alkillash reaksiyalarida qo'llaniladigan benzol yoki boshqa aromatik uglevodorodlar quritiladi. Buning uchun aromatik uglevodorod bilan suvdan azeotrop aralashma hosil qilinadi va undagi suv haydaladi. Bunday azeotrop haydash natijasida aromatik uglevodorod tarkibidagi hamlik 0,002-0,005% gacha kamayadi.

Alyuminiy xlorid reaksiyaga suyuq katalitik kompleks holida yuboriladi. Uni tayyorlash uchun texnik AlCl_3 , dietil benzol yoki teng miqdordagi benzol va dialkilbenzol, ozgina miqdorda xlorli birikmalar (masalan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) yoki ba'zi hollarda suvdan foydalaniladi.

Oxirgi paytlarda kompleksni tayyorlash markazlashtirilgan holda olib boriladi. Bunda alyuminiy metali chiqindisi, aromatik uglevodrodlar va suvsiz HCl qo'llanidi.



Aromatik uglevodorodlarni olefinlar bilan alkillash jarayoni barbotaj kolonnalarda olib boriladi (28-rasm)



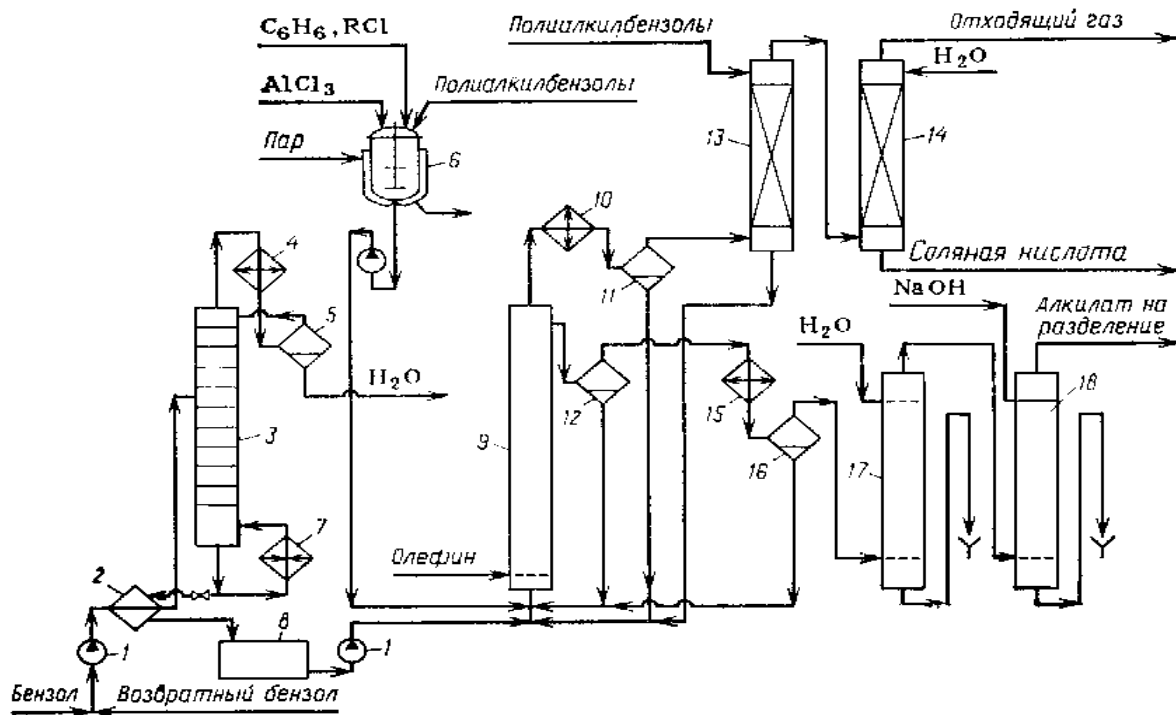
28-rasm. Alyuminiy xlorid ishtirokida aromatik uglevodorodlarni alkillash reaksiya reaktori:

a) trubkasimon reaktor; b) aralashtirgichli reaktori;
v) kolonna ko'rinishdagi reaktori.

10a-rasmda trubkasimon aralashtirgichli reaktor ifodalangan. Reaktorning pastki tomonidan benzol, olefin va 10-20% katalitik kompleks yuboriladi, aralashtirgich yordamida aralashtiriladi, hosil bo'lgan emulsiya trubalar orqali yuqoriga kutariladi va suv bilan sovutiladi. Separatorda uglevodorod qatlami katalitik kompleksdan ajratiladi va qayta ishlashga yuboriladi. Bu alkillash jarayonini uzluksiz ravishda olib borish uchun boshqa alkillash uskunalaridan foydalaniladi (10,b-rasm) Birinchi reaktorga reaksiya uchun kerakli xom ashyolar yuboriladi, yoh moslama yordamida separator orqali reaksiya massasi keyingi reaktorga keladi. Separatorda ajratilgan katalitik kompleks yana 1-chi reaktorga qaytariladi. Reaksiya massasi 2-chi reaktorda $40-60^\circ\text{C}$ da 50 min turadi, bunda monoalkil birikmalar hosil bo'ladi. 10-a,b-reaktorlarda alkillash jarayoni suyuq alkillash vositalari yordamida olib boriladi.

Aromatik uglevodorodlarni gazsimon olefinlar bilan alkillash reaksiyalari barbotajli kolonnalarda olib boriladi (29 -rasm).

Kolonnaning ichki qismi kislotaga chidamli plitkalar bilan qoplanadi. Kolonna suyuq reaksiya massasi katalitik kompleks va u erimaydigan aromatik uglevodorodlarlar aralashmasi bilan tuldirliladi. Kolonnaning pasti tomonidan quruq benzol va olefin fraksiyasi yuboriladi.



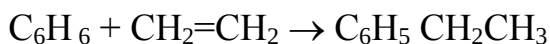
29-rasm. Etilbenzol ishlab chiqarish texnologik sxemasi:

1-nasoslar, 2- issiqlik almashtirgich, 3- benzolni kuritish kolonnasi,
4,10- Kondensaptorlar, 5- separator, 6- katalitik kompleks hosil kiluvchi apparat:
7- qaynatgich, 8- yig'gich, 9- alkillator, 11- gaz ajratgich, 12,16-separatorlar,
13- absorber, 14- suv skrubberi 15- sovutgich 17,18-yuvish kolonnlari.

Etilbenzol ishlab chiqarish sanoatda eng muhim alkillash jarayonlaridan biri. Benzolning etilen bilan alyuminiy xlorid ishtirokida o'zaro ta'siri natijasida etilbenzol hosil bo'ladi. Bu jarayonda xom ashyohing sifati katta ahamiyatga ega: texnik benzol aralashmadan tozalangan va kuritilgan bo'lishi kerak, benzoldagi suv miqdori 0,005%, oltingugurtli birikmalar miqdori 0,1% dan ortmasligi lozim. Etilenning tozaligi 99,8-99,9% bo'lishi kerak.

Etilbenzolni olishning texnologik sxemasi quyidagi bosqichlardan iborat:

- katalizatorni tayyorlash;
- benzolni etilen bilan alkillash:



- katalizatorni ajratish va alkillatni yuvish;
- rektifikasiya usuli bilan etilbenzolni ajratish.

AlCl_3 - kattik modda bo'lib, u benzolda erimaydi, uni to'g'ridan- to'g'ri katalizator sifatida qo'llash qulay emas. Shu sababli, uni suyuq katalitik kompleks holiga keltiriladi. Buning uchun AlCl_3 , etilxlorid, dietilbenzol va ozgina miqdordagi benzol bilan aralashtiriladi. Komponentlarni 60-70°C aralashtirgichli apparatda aralashtiriladi. Bunda etilxlorid benzol bilan reaksiyaga kirishadi, natijada etilbenzol i vodorod xlorid hosil bo'ladi. HCl katalizatorni faollashtiruvchi sifatida qo'llaniladi.

3-kolonnaga azeotrop rektifikasiya uchun benzol yuboriladi. Past haroratda qaynaydigan benzol bilan suvdan iborat azeotrop ikki qatlamga ajraladi. Suv va unda erigan benzol ajratib olinadi, suvsiz benzol esa 3- kolonnaning tepa tarelkasiga yuboriladi. Kuritilgan benzol 3-kolonna kubidan 2- issiqlik almashtirgich orqali 8- yig'gich keladi, u erdan nasos yordamida alkillatorga yuboriladi.

Katalitik kompleks 6- apparatda tayyorlanadi. 6- apparatga polialkilbenzol (PAB) yoki benzol va PAB aralashmasi taxminan 1:1 nisbatda, hamda alyuminiy xlorid (1 mol 2,5-3,0 mol aromatik uglevodorodga nisbatan) solinadi, isitib aralashtirilgandan so'ng xlorli birikma yuboriladi. Tayyorlangan katalitik kompleks davriy ravishda alkilatning pastki qismiga yuboriladi. 10- Kondensatordan keladigan gazlar tarkibida benzol bo'lgani sababli, bu gazlarni 13- absorberga yuboriladi, absorber polialkilbenzollar bilan cugoriladi. Absorberning pastki qismida yig'iladigan polialkilbenzoldagi benzol 9-chi reaksiya apparatiga qayta alkillashga keladi. 13- absorberdan chikkan gazlarni 14- skrubberda suv bilan yuviladi (HCl dan tozalash uchun), so'ngra atmosferaga chiqariladi yoki yokilgi sifatida foydalaniladi.

12-separatordan chikkan uglevodorod qatlami tarkibi benzol, mono- va polialkilbenzoldan iborat. Uning tarkibida boshqa benzol gomologlari ham bo'lishi mumkin, ular AlCl_3 ta'sirida qisman destruksiyaga uchraydi.

Alkilatning tarkibi 45-55% benzol, 35-40% etilbenzol, 8-10% dietilbenzol va 2-3% oraliq moddalardan iborat. Ushbu aralashma rektifikasiya jarayoniga yuboriladi.

Benzolni propilen bilan alkillash orqali izopropilbenzol (kumol) olish.

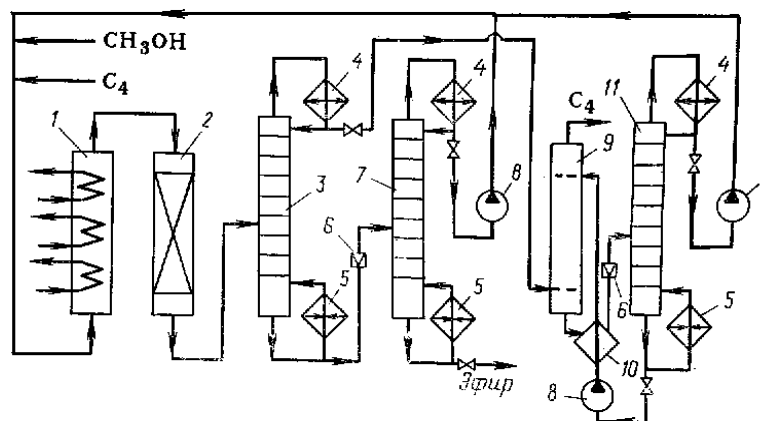
Sanoatda izopropilbenzol olishni ikki xil yul bilan amalga oshirish mumkin. Birinchi holatda izopropilbenzol olish texnologik sxemasi etilbenzol olishdan farq qilmaydi (11-rasm). Alyuminiy xlorid ishtirokida benzolni propilen bilan alkillash jarayoni 80-90°C olib boriladi. Hosil bo'lgan alkilat tarkibida 64% benzol, 30% izopropilbenzol va 5% gacha polialkilbenzol va smolalar bo'ladi.

Benzolni propilen bilan fosfat kislota ishtirokid alkillab izopropil benzol olishning ikkinchi usulida trubkasimon reaktorlardan foydalaniladi. (10-a rasm).

Trubkalar katalizator bilan tuldiriladi. Benzol bilan propilen 1- aralashtirgichda aralashtiriladi, 2-issiqlik almashtirgichda isitiladi va nasos yordamida 3-reaktorning pastki qismiga yuboriladi. Reaksiya 2,5 MPa bosim va 250°C da olib boriladi. Hosil bo'lgan alkilat tarkibi 75% benzol, 21-22%-izopropilbenzol va 3-4 % oraliq mahsulotlardan iborat.

Izopropilbenzol $C_6H_5-CH-(CH_3)_2$ -rangsiz suyuqlik, qaynash harorati 152,4°C, zichligi 861 kg/m³ (20°C).

Uchlamchi butilmetil efirini olishning texnologik sxemasi quyida keltirilgan (30- rasm).



30-rasm. Uchlamchi butilmetil efir ishlab chiqarishning texnologik sxemasi:

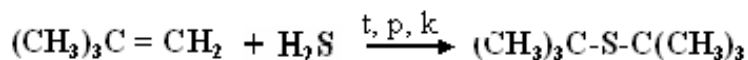
1,2- reaktorlar, 3- birlamchi ajratish kolonnasi, 4- deflegmatorlar, 5- qaynatgichlar, 6- drossel klapanlari, 7,11- rektifikasiya kolonnalari 8- nasoslar, 9- ekstraksiya kolonnasi, 10- issiqlik almashtirgich.

Buten fraksiyasi (1,3- butadiendan tozalangan), toza metanol 1,2 reaktorlarga yuboriladi. Birinchi reaktorga kuzgaluvchan qatlamli katalizator (kationt) solinadi, reaktor suv bilan sovutiladi, ikkinchi reaktor kuzgalmas qatlamli katalizator bilan tuldiriladi va u sovutilmaydi. Reaksiya massasi 3- rektifikasiya kolonnasiga keladi, u erda engil fraksiya ogiridan ajratiladi (C_4 uglevodorodlar, uchlamchi- butilmetilefir, metanol) Uchlamchi-butilmetil efir 7- rektifikasiya kolonnasiga keladi, kolonnaning yuqori qismidan esa metanol reaksiyaga qaytadan yuboriladi. 3- kolonnadan kelayotgan engil fraksiya 9- ekstraksiya kolonnasida suv bilan yuviladi, natijada C_4 uglevodorodlardan metanol qoldiqlari ajratiladi, 9- kolonna pstidan metanol ekstrakti 10- issiqlik almashtirgichda isitiladi va 11- kolonnada undagi metanol haydab olinadi va sintez jarayoniga yuboriladi. 11- kolonnaning pastidan kelayotgan suv 10- apparatda sovutiladi. Sintez jarayonida metanol izobutenga nisbatan ortiqcha miqdorda olinadi.

Bu jarayonni olib borishning ikki xil usuli mavjud:

- 1) katalitik;
- 2) radikal-zanjirli.

Birinchi usulda kislotali katalizatorlar qo'llaniladi (masalan, protonli kislotalar, alyuminiy oksidi va boshqalar). Alyuminiy oksidi ishtirokida reaksiya 100-150 °C va 7 MPa bosimda suyuq fazada olib boriladi. Bunda reaksiya parametrlari olefinlarni reaksiyaga kirishish qobiliyatiga bog'liq bo'ladi, u quyidagi qator bo'yicha o'zgaradi: izoolefinlar > H-olefinlar > etilen. Birikish Markovnikov koidasi bo'yicha amalga oshadi, natijada izoolefinlardan uchlamchi-alkilmerkaptanlar hosil bo'ladi:



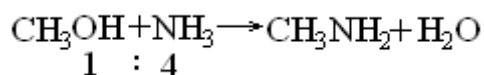
Culfidlar hosil bo'lishining oldini olish uchun reaksiyada vodorod sulfid miqdorini olefinga nisbatan ortiqcha olish talab qilinadi (1,5:1,0 mol nisbatida). Ushbu usul bilan izobuten yoki past molekulali propilen yoki izobuten polimerlari asosida uchlamchi alkilmerkaptanlar olinadi.

Vodorod sulfidning olefinlarga radikal-zanjirli birikishi suyuq fazada xoha yoki pastrok haroratda va ultrabinafsha nurlar ta'sirida olib boriladi. Bunda H₂S Markovnikov koidasi bo'yicha birikmaydi, albatta bu hol erkin-radikal reaksiyalar uchun



Ushbu reaksiya asosida 5 minutda 90% mahsulot olinadi.

Metilamin ishlab chiqarish texnologiyasi bilan tanishamiz (13-rasm).

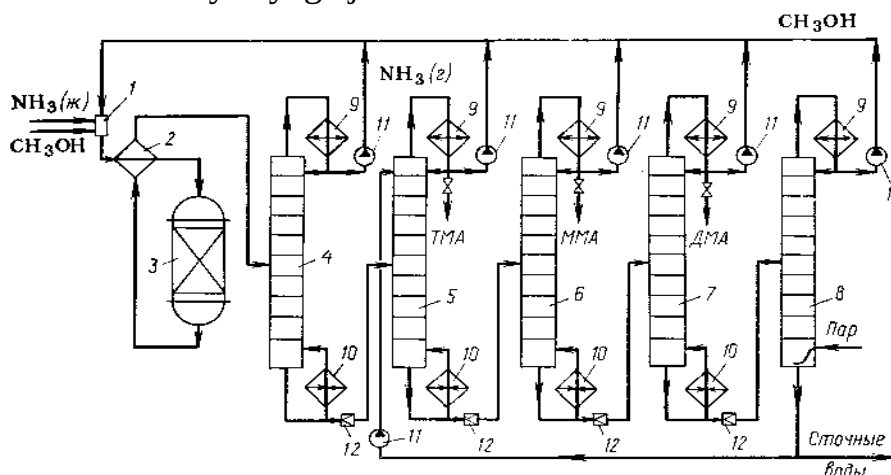


Toza metanol, ammiak va resirkulyat 2-5MPa bosim ostida 1- aralashtirgichda aralashtiriladi va 2- chi issiqlik almashtirgichga yuboriladi, u erda ular bog'lanadi va issiq reaksiya gazlari bilan isitiladi. 3- reaktorda yuqorida bayoh qilingan reaksiya sodir bo'ladi va aminlar hosil bo'ladi. Issiq gazlar o'zining issiqligini 2- issiqlik almashtirgichda xom ashyoga beradi va keyingi qayta ishlash jarayoniga yuboriladi.

Olingan mahsulotlar ko'p bosqichli rektifikasiya usuli bilan ajraladi, xar bir bosqichda bosim hosil qilinadi, suv bilan sovutish orqali flegma olinadi. Dastlab 4-kolonnada eng uchuvchan ammiak haydaladi va uni resirkulyasiyaga yuboriladi. Kub suyuqligi 5- kolonnaga suv bilan ekstraktiv distillyasiga keladi (suv ishtirokida uchmetilamin boshqa metilaminlarga nisbatan yuqori uchuvchanlikka ega bo'ladi).

Haydalgan trimetilamin oxirgi mahsulot sifatida ajratib olinadi, lekin uning asosiy miqdori resirkulyasiyaga yuboriladi. Qolgan boshqa aminlarni qaynash harorati bir-biridan katta farq kilganligi sababli (-6,8 va 7,4°C), ularni rektifikasiya yuli

bilan 6,7 kolonnada ajratiladi. Ularning xar biri kolonnalarning tepa qismidan ajratib olinadi va resirkulyasiyaga junatiladi.



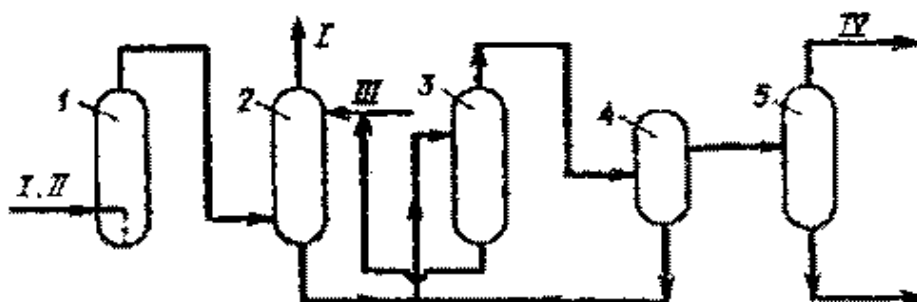
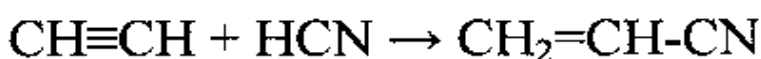
31- rasm. Metilamin ishlab chiqarish texnologiyasi:

1- aralashtirgich, 2- issiqlik almashtirgich; 3- reaktor, 4-8- rektifikatsiya kolonnalari, 9- deflegmatorlar, 10- qaynatgichlar, 11- nasoslar, 12- drossel klapanlar.

8- kolonnada reaksiyaga kirishmagan metanol okova suvlardan ajratiladi. Hosil bo'lgan aminlarning umumiy yigindisi 95% teng.

Mis xlorid suvda yomon eriydi. Ammoniy xlorid kushilish natijasida suvda eriydigan kompleks hosil bo'ladi, masalan $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. Katalizator tarkibida 40% gacha bir valentli mis xlorid bo'ladi. Katalizator faolligini kuchaytirish uchun eritmaga $rH=1$ teng bo'lguncha xlorid kislota qo'shiladi. Atsetilen suvda erimaydi, lekin uni katalizator qatlamidan o'tkazilganda mis bilan faol kompleks hosil qiladi, u esa vodorod sianid bilan reaksiyaga kirishadi.

Atsetilen va vodorod sianiddan akrilonitril olish texnologiyasi 32- rasmda ifodalangan.



32- rasm. Atsetilen va vodorod sianiddan akrilonitril olish texnologiyasi:

1-reaktor, 2- absorber, 3- bug'latish kolonnasi; 4- separator, 5- akrilonitrilni tozalovchi rektifikatsiya kolonnasi.

10:1 nisbatda olingan atsetilen va vodorod sianid katalizator bilan tuldirilganning pastki qismiga yuboriladi. 1- reaktordan chiqayotgan reaksiya

gazlari yutiladi. Hosil bo'lgan eritmani (2% yaqin akrilonitril, qolganlari vodorod sianid, atsetaldegid va boshqa suvda eriydigan aralashmalardan iborat) 3-bug'latish kolonnasiga yuboriladi, u erda akrilonitril va past qaynovchi aralashmalar haydaladi. Haydalgan mahsulot sovutiladi va ajratish uchun 4-separatorga yuboriladi, kub koldigi esa sug'orish uchun 2- absorberga junatiladi. Separatoridagi suyuqlikning pastki qismi, ya'ni akrilonitrilni suvga to'yinmagan eritmasini 3- kolonnaga, tepa qismi, ya'ni akrilonitrilni (unda 3% gacha erigan suv, uglevodorodlar koldigi, atsetildegid va boshqa aralashmalar bo'ladi) 5- rektifikasiya kolonnasiga yuboriladi. Tozalangan akrilonitrilni tozaligi 99,5% kerakli yo'nalishga yuboriladi.

Tayanch so'z va iboralar.

Etilbenzol, kumol, izobutan, arenlarni alkillash, alkilmerkaptanlar , butilmetil efiri, kataliz, radikal, metilamin, faol kompleks, katalitik kompleks, akrilonitril, alyuminiy xlorid, polialkilbenzol.

Mavzu bo'yicha savollar.

1. Izobutanni H-buten bilan alkillash usuli
2. Aromatik uglevodorodlarni alkillash
3. Etilbenzol ishlab chiqarish
4. Benzolni propilen bilan alkillash orqali izopropilbenzol (kumol) olish.
5. Uchlamchi butilmetil efirini olishning katalitik va radikal-zanjirli usullari
6. Metilamin ishlab chiqarish

13-MA'RUZA

Oksidlash jarayohlarining nazariy asoslari. Parafinlarning oksidlanishi. To'yingan aldegid va spirtlarning oksidlanishi.

Ma'ruza rejasi:

1. Oksidlash jaryohlari tavsifi va Oksidlash jarayonlarining agentlari.
2. Radikal zanjirli oksidlash.
3. Parafinlarning oksidlanishi.
4. Quyi parafinlarning gaz fazasida oksidlanishi.
5. Suyuq fazali n-parafinlarni oksidlab spirtlar olish.
6. Aldegidlarning oksidlanishi
7. Sirka kislotasi, sirka angidridining birgalikdagi sintezi
8. Ikkilamchi spirtlarning oksidlanishi

Asosiy organik sintez sanoatida oksidlash jarayonlarini amaliy ahamiyati kattadir. Ularning birlamchi vazifalari quyidagi sabablarga asoslangan:

- oksidlanish natijasida olinadigan birikmalar katta ahamiyatga ega (spirtlar, aldegid va ketonlar, karbon kislotalar va ularning angidridlari, α -oksidlar, nitrillar), ular organik sintezda oraliq mahsulotlar, erituvchilar, monomer va polimer materiallari ishlab chiqarishda xom ashyo, plastifikatorlar vazifasini bajaradi.

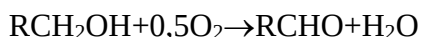
- oksidlanish reaksiyalarining turli tumanligi ko'p organik moddalar, shuningdek uglevodorodlarning barcha sinflarining ushbu reaksiyalarga moyil ekanligini kursatadi. Bu esa oksidlanish jarayonlarini uglevodorod xom ashyolarini birlamchi qayta ishlash va ular asosida ko'p sohli kerakli moddalar olish imkoniyatini yaratadi.

- ko'pchilik oksidlovchi vositalar, ular orasida ayniqsa, havo kislorodi arzon va qulaydir. Shuning uchun, boshqa usullar bilan ishlab chiqarishga nisbatan oksidlash usuli bilan ba'zi bir mahsulotlar olish ancha arzonga tushishini ta'minlaydi.

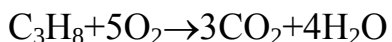
Yuqoridagi sabablarga ko'ra oksidlanish jarayonlari organik sintezda keng tarqalgan va iktisodiy camarasiz mahsulotlar olishning ko'p usullarini siqib chiqargan.

Oksidlanish jarayonlari tavsifi

Organik kimyoda oksidlanish reaksiyalariga yullanma (tavsif) berish ancha qiyin, chunki hoorganik moddalar singari ularda elementlarning valent o'zgarishi sodir bo'lmaydi. Shuningdek, ularning umumiy belgisi molekulaga kislorod atomini kiritish emas; oxirgi oksidlanishga aloqasi bo'lmagan boshqa reaksiyalar natijasida sodir bo'ladi (gidroliz, gidratasiya), undan tashqari shunday oksidlanish reaksiyalari borki, reaksiya natijasida molekuladagi kislorod atomlari sohi o'zgarmaydi, masalan:



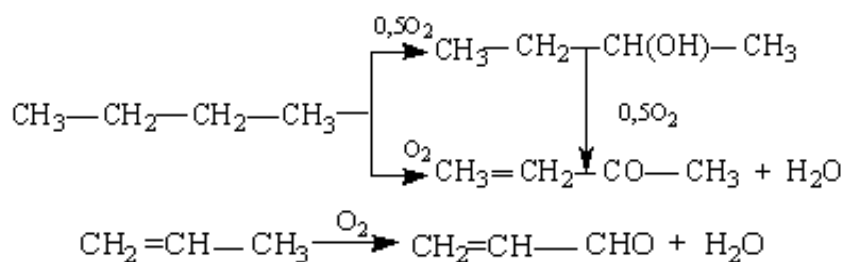
Shunday qilib, organik kimyoda va texnologiyasida oksidlanish jarayonlari deganda moddalarni oksidlovchi vositalar ta'sirida oksidlanish tushuniladi. Oksidlanishda to'liq va to'liq bo'lmagan oksidlanish reaksiyalari mavjud. Birinchi usulda moddalarni yohishda uglerod ikki va suv hosil bo'ladi:



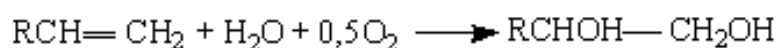
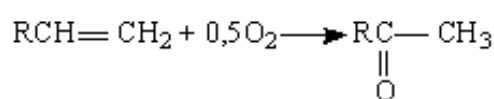
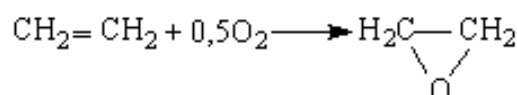
Organi kimyoda to'liq oksidlanish jarayonida hoxush (hoo'rin, kerakmas) oraliq reaksiyalar sodir bo'ladi. Sintez uchun to'liq bo'lmagan oksidlanish muhim hisoblanadi, ularni uchta asosiy guruxga ajratish mumkin:

1) Uglerod zanjiri uzilmasdan sodir bo'ladigan oksidlanish, bunda uglerod atomlari sohi reaksiyaga kirishayotgan uglerod atomlari sohi bilan bir xil bo'ladi. Bu reaksiyalarni ham uz navbatda 2 ga ajratish mumkin:

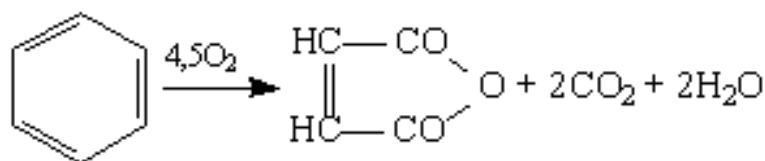
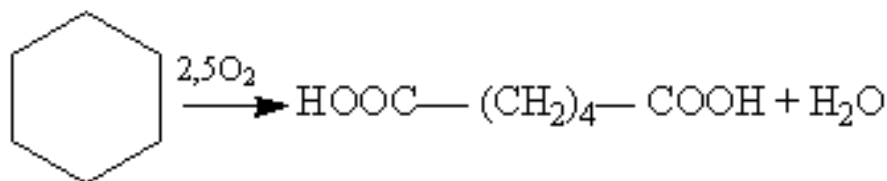
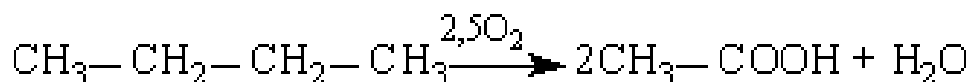
a) *parafin naften, olefin va alkilaromatik uglevodorodlar va ularning hosilalaridagi, ayniqsa spirt va aldegidlardagi to'yingan uglerod atomi bo'yicha alkillash:*



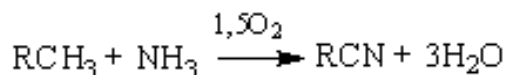
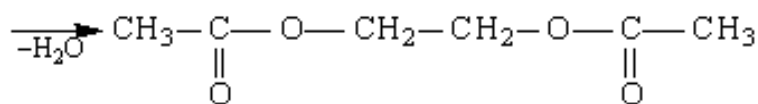
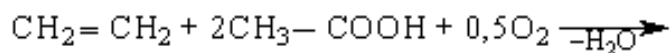
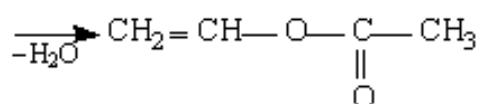
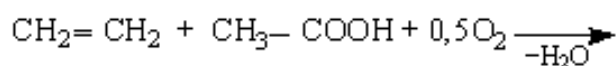
b) *qo'shbog'ning α -oksidlar (epoksidlar), karbonil birikmalar yoki glikollar hosil qilib oksidlanishi:*



2) Destruktiv oksidlanish. Bu Jarayon uglerod-uglerod bog'larni parchalanish bilan sodir bo'ladi. Bu Jarayon parafinlar, naftenlar, olefin va aromatik uglevodorodlar ishtirokida sodir bo'ladi. Destruksiya C-C, C=C yoki C_{ar}-C_{ar} bog'larda ketadi:



3) Reaksiyaga kirishayotgan reagent molekularining bog'lanishi bilan sodir bo'ladigan oksidlanish (oksidlanish Kondensasiyasi)



Oxirgi reaksiyani oksidlanish ammonolizi deyiladi.

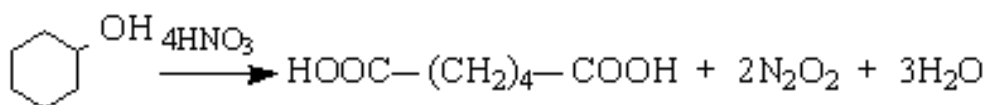
Oksidlash jarayonlarining agentlari. Asosiy va hozirgi organik sintezda laboratoriya sharoitida oksidlovchi sifatida permanganatlar (ishqoriy, neytral yoki kislotali muxitda), dixromat, xrom uch oksidi, ba'zi metallarning peroksidlari (marganes, natriy, kalay) qo'llaniladi, lekin asosiy organik sintez sanoatida arzon oksidlovchi vositalardan foydalaniladi. Ular qatoriga molekulyar kislorodni, nitrat kislotalarni, peroksidli birikmalarni misol kilib olish mumkin.

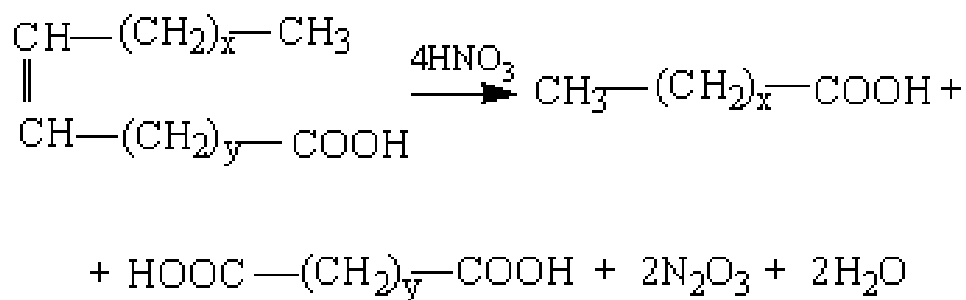
Molekulyar kislorod (havo, texnik kislorod, yoki azotkislorod aralashmasi tarkibida ozgina O_2) oksidlovchi vositalar orasida eng muhimi hisoblanadi. U, yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, kuchli oksidlash ta'siriga ega, lekin uni havoni parchalash natijasida hosil qilish kushimcha sarf xarajatlar bilan bog'liq.

Gaz fazasida oksidlash jarayonida texnik kislorod ham qo'llaniladi.

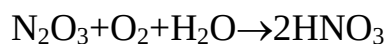
Nitrat kislota (ba'zida esa azot oksidi ham) qo'llanilishi bo'yicha ikkinchi o'rinda turadi. Uning ta'siri ko'pincha organik birikmani oraliq nitrolash bilan ruy beradi, bu Jarayonkislota konsentratsiyasining ortishi bilan kuchayadi. Shu sababli oksidlash reaksiyalari uchun 40-60%-li HNO_3 dan foydalaniladi. Parafinlarni oksidlashda HNO_3 dan oksidlovchi sifatida foydalaniladi.

Siklik va to'yinmagan birikmalarni destruktiv oksidlashda nitrat kislotalardan foydalaniladi, bunda kislorod bilan oksidlashga nisbatan yaxshi natija olinadi:

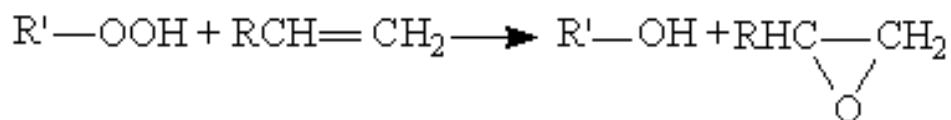




Nitrat kislota bilan oksidlanganda ular azot oksidlarigacha parchalanadi (NO va N_2O_3). Sanoatda bu usulni tejamkorligi hosil bo'lgan oksidlarning utilizatsiyasi va reaksiyaga kirishmagan HNO_3 ning regeneratsiyasi bilan bog'liq. Birinchi masalani echish uchun suv yoki nitrat kislota muxitida azot oksidlari havo bilan oksidlanadi, bunda nitrat kislota hosil bo'ladi:



Peroksidli birikmalar. Asosan vodorod peroksidi va persirka kislota (oxirgi paytlarda gidroperoksidlar) oksidlovchi vosita sifatida asosiy organik va neftkimyosi sintezida yaqindan boshlab keng qo'llanilmoqda. Harxi ancha kimmat bo'lgani sababli, ularni molekulyar kislorod yoki nitrat kislotasi bilan oksidlashning iloji bo'lmaydigan jarayonlar uchun qo'llaniladi. Bu asosan to'yinmagan birikmalarni epoksidlash jarayonlariga ta'alukli:



Oksidlash jarayonlarida oksidlovchi vositalar organik moddalar bilan portlovchi aralashmalar yoki parchalanishi mumkin bo'lgan birikmalar hosil qiladi.

Suyuq fazadagi oksidlash reaksiyalarda organik moddalarning parsial bosimi qancha yuqori bo'lsa portlash xavfi shuncha kuchli bo'ladi, bunda havo yoki kislorod bilan portlovchi aralashmalar hosil bo'ladi.

Nitrat kislota va boshqa oksidlovchilar ham organik moddalar bilan portlovchi aralashmalar hosil qiladi.

Vodorod peroksid va persirka kislota ishtirokida xavf bo'lishining sababi shundan iboratki, ularning parchalanishi natijasida suv va sirka kislota hosil bo'lishi ekzotermik tarzda sodir bo'ladi:



Kursatilgan peroksid birikmalarning parchalanishi o'zgaruvchan valentli metallar ($\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cr}$) va ularning tuzlari ishtirokida katalizlanadi. Shuning uchun konsentrlangan vodorod peroksid va ayniqsa peroksid kislotalar organik

moddalarsiz ham portlash xususiyatiga ega. Ularni eritmalarda va boshqariladigan harorat sharoitida ko'llash bunday qiyinchiliklarning oldini olishga imkoniyat yaratadi.

Oksidlash vositalari va ularning aralashmalarini organik moddalar bilan portlashi mumkinligini bilgan holda oksidlash texnologik jarayonlarini yaratishda e'tibor berish lozim.

Radikal zanjirli oksidlash.

Bunday reaksiyalar to'yingan uglerod atomi bo'yicha oksidlash uchun bo'lib, uch gurux jarayonlardan iborat:

- a) parafin va ularning hosilalarini oksidlash;
- b) sikloparafin va ularning hosilalarini oksidlash;
- v) alkilaromatik uglevodorodlar yoh zanjirlarini oksidlash.

Ushbu jarayonlarda gidroperoksidlar, spirtlar, aldegidlar, karbon kislotalar va ularning angidridlari hosil bo'ladi.

Radikal-zanjirli oksidlash asosan suyuq fazada gomogen sharoitda sodir bo'ladi. Uning ikki xili mavjud: termik (avtooksidlash) va o'zgaruvchan valentli metall tuzlari katalizatorligida (CO, Mn va x.k) boradigani.

Uglevodorodlarning oksidlanishi natijasida bir qator molekulyar mahsulotlar: gidroperoksidlar, spirtlar, ketonlar, aldegidlar, karbon kislotalar, murakkab efirlar va murakkab polifunksiyali birikmalar hosil bo'ladi. Oraliq faol zarrachalar bu uglerod atomidagi (R·) yoki kislorodlar atomidagi (ROO·, RCOOO·) erkin valentlik radikallar hisoblanadi.

Parafinlarning oksidlanishi

Metan qatori uglevodorodlarining oksidlanishi molekulyar kislorod ishtirokida borganda uglevodorod zanjiri tuzilishi va uzunligiga bog'liq bo'ladi. Bundan tashqari bu jarayonlarga gaz yoki suyuq fazada katalizatorlar, ingibitorlar hamda reaksiyalar mexanizmi (radikal – halqa – zanjir) ham o'z ta'sirini ko'rsatadi.

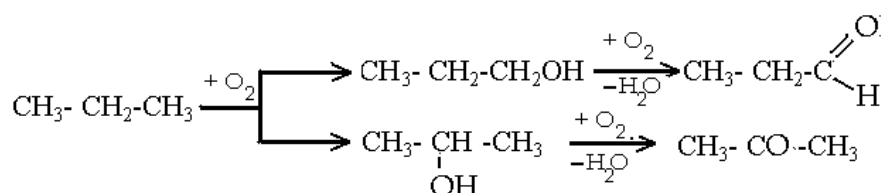
Normal tuzilishli alkanlarning molekulyar kislorod ishtirokida oksidlanishi zanjir uzayishi bilan ortib boradi. Masalan, atmosfera bosimida katalizator ishtirokisiz metan 420 ° C da oksidlanishi boshlansa, etan 285 ° C da, propan 270 ° C da, qattiq parafinlar 140 – 150 ° C da oksidlanadi. Shu bilan birga bosim ortishi ham oksidlanish tezligiga o'z ta'sirini ko'rsatadi.

Masalan, metan 100 atm. bosimda 330 ° C da oksidlana boshlaydi. Gomogen inisiatorlar (azot oksidlari, vodorod bromid), gomogen katalizatorlar suyuq fazada (marganes va kobalt tuzlari) va shuningdek, geterogen

katalizda qo'llaniladigan moddalar ham oksidlanish jarayonini oshirib, reaksiyaning ancha past temperaturada sodir bo'lishiga olib keladi.

Turli xil uglevodorod atomlarining oksidlanishga ta'siri quyidagicha o'zgaradi: uchlamchi uglerod > ikkilamchi uglerod > birlamchi uglerod. Bu radikal barqarorligiga bog'liq bo'ladi. Aniqlanishicha, 300 °C da oksidlanish nisbati 10:2:1 bo'ladi. Past temperaturada suyuq fazada reaksiya qobiliyat ortadi va bu nisbat 120:10:1 ga teng bo'ladi.

Parafinlar gomogen oksidlanishi uglerod zanjir destruksiya sodir bo'lmasdan, quyidagicha sodir bo'ladi va bu jarayonda aldegid va ketonlar olinadi.



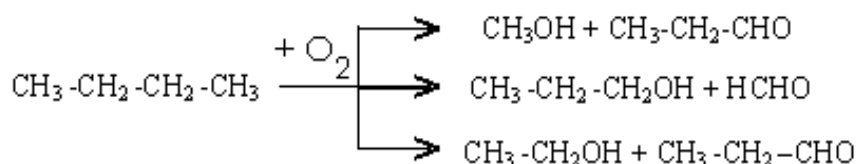
Uglerod zanjiri qancha uzun va ikkilamchi uglerod atomlari sohi qancha ko'proq bo'lsa, ikkilamchi spirt va ketonlar miqdori ham shuncha ko'p bo'ladi.

Hosil bo'ladigan spirt va karboksil birikmalar miqdoriy nisbati uglerod zanjiri destruksiyasiz sodir bo'lganda kislorod parsial bosimiga bog'liq bo'ladi. Masalan, metanning gaz fazadagi (100 atm va 360 °C) metanolning unumi va kislorod parsial bosimiga nisbatan quyidagicha bo'ladi.

O ₂ kons. hajmi %	10,0	7,5	5,0	1,8	1,6
CH ₃ OH unumi %	2,4	5,8	12,9	35,0	60,0

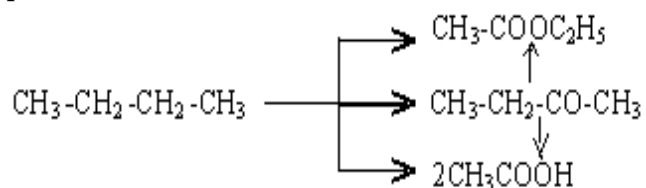
Barcha parafinlar (metandan tashqari) oksidlanishda gaz fazada uglerod zanjiri qancha o'zgarsa, past temperaturada shuncha ko'p mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan; propanning havo bilan oksidlanish nisbati 1:3,6 va propil spirt bilan atseton unumi 24% - 250° va 373 °C da 2 % ni tashkil qiladi.

Uglevodorodlar destruktiv oksidlanishdan spirtlar va aldegidlar hosil bo'lishi reaksiya sharoitiga bog'liq. Masalan, n-butan destruktiv oksidlanishdan olti xil birlamchi mahsulotlar hosil bo'ladi.



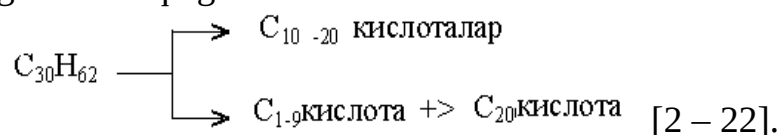
Bu jarayonda 400 °C da 34% metanol, 20% propion aldegid; 290° C da esa 18% metanol va 29% propion aldegid hosil bo'ladi. Ancha past temperaturada ikkilamchi uglerodlar orasidagi bog'lar uziladi.

Parafinlarning oksidlanish yo'nalishlaridan eng muhimi ularni karbon kislotagacha oksidlashdir. Masalan, n-butan oksidlanganda osohlik sirka kislota hosil bo'ladi va bunda qo'shimcha mahsulot sifatida metiletilketon, etilatsetat va boshqa mahsulotlar olinadi:



Ushbu jarayonda hosil bo'ladigan mahsulotlar temperaturaga va n-butanning chuqur oksidlanishiga bog'liq.

Parafinlarning suyuq fazada oksidlanishidan yanada murakkab aralashmalar hosil bo'ladi. Olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, barcha uglerodning uzilish ehtimolligi deyarli bir xil. Masalan, tarkibida 30 ta uglerod bor qattiq parafin oksidlansa 60% C_{10} – C_{20} fraksiya hosil bo'ladi. Bir vaqtning o'zida quyi kislotalar (chumoli, sirka, propion, moy kislotalar) va yuqori 20 ta uglerod saqlagan kislotalar hosil bo'ladi.



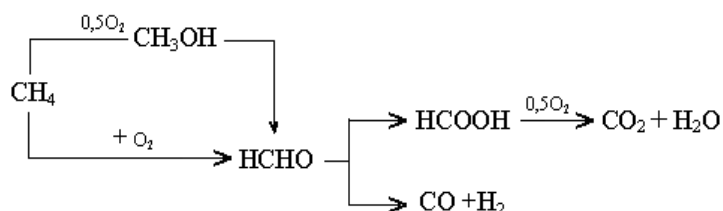
Quyi parafinlarning gaz fazasida oksidlanishi

Sanoat miqyosida quyi parafinlarning oksidlanishi asosan formaldegid, metilspirt va atsetaldegid olish uchun qo'llaniladi. Hosil bo'lgan mahsulotlar ko'p komponentli bo'lgani uchun va ularni ajratish qiyin bo'lishiga qaramasdan, uglevodorod xomashyosining arzonligi va bir bosqichda yaxshi unum berishi ushbu usulning iqtisodiy jihatdan qulayligi ma'lum bo'ldi.

Jarayonda kislorod etishmasligi va qisqa vaqtdagi kontakt 0,5-15 sek.gaz fazada yuqori unum bilan oksidlanish mahsulotlarini olishga imkon beradi. Bundan tashqari jarayonda temperatura va bosimni tanlash ham muhimdir.

Shuningdek jarayonda suv bug'i bilan suyultirilgan gazlar, gomogen inisiatorlar (HNO_3 , NO_2) va ayrim hollarda geterogen katalizatorlar qo'llaniladi.

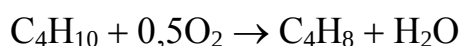
Metanning formaldegidgacha oksidlanish reaksiyasi muhim ahammiyatga ega. Amaliyotda bu jarayonda hosil bo'lgan formaldegidning yana oksidlanishga moyilligi juda katta qiyinchilik tug'diradi. Buning natijasida esa uglerod oksidlari hosil bo'ladi.



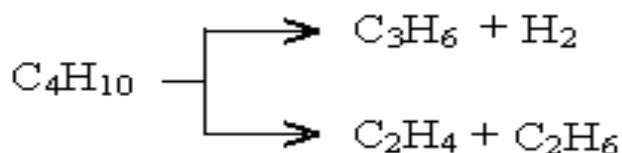
Ushbu holatdan kelib chiqqan holda, turli katalizator va inisiatorlar qo'llanilishidan qat'iy nazar yuqori unum bilan formaldegid olishga uzoq yillar davomida erishilmadi. Kislorodga nisbatan metan unumini oshirish orqali nihoyat ulkan yutuqqa erishildi.

Bir trubchat sanoat qurilmasi reaktoriga metan va kislorod 3,7:1 nisbatda yuboriladi va qo'shimcha o'n marta ko'p sirkulyasion gaz bilan aralashtiriladi. 400-600°C da inisiator sifatida azot oksidlari qo'llanilganda formaldegid unumi 35%ni tashkil etadi.

Propan, butan yoki ular aralashmasini gaz fazada oksidlash katta bo'lmagan miqdorda qo'llanilishi yaratildi. Bu jarayonda metanoldan tashqari formaldegid va atsetaldegiddan boshqa spirtlar, aldegidlar, ketonlar, atsetallar, murakkab efirlar, karbon kislotalar, uglerod (IV) oksid va suv hosil bo'ladi. Oksidlanish chuqur bo'lmasligi uchun havo va uglevodorod nisbatini 1:3,5 dan 1:4 gacha hajmiy nisbatda olish zarur. Temperatura va bosimning ortishi oksidlanish jarayonini oshiradi, qurulmaning ish unumini ko'taradi. Ma'lum bo'lishicha, bosimning ortishi parafinlar gaz fazada oksidlanishidan spirt va aldegidlar hosil bo'lish unumi ortadi. Ko'p hollarda oksidlanish 7-10 atm ayrim hollarda esa 20 atm bosimda olib boriladi. Gaz fazali oksidlanishda temperaturaning yuqori oralig'i uglevodorodlar degidratlanishi va krekiningiga sabab bo'lishi mumkin. Masalan, n-butan 450-500°C oksidlanishda qisman degidratlanadi.



Natijada hosil bo'lgan alkenning qayta o'zgarishi natijasida hatto 400°C da ham qo'shimcha reaksiyalardan quyi parafinlar, olefinlar hosil bo'ladi.



Parafinlarni gaz fazada oksidlashda minimal temperatura intervali 250 - 280°C amaliyotda esa 350 - 430°C da olib boriladi. Ko'p hollarda bu Jarayonkatalizatorsiz boradi. Hatto yumshoq katalizatorlar ham spirt va aldegid unumini pasaytirish mumkin.

Toza uglevodorod yoki kislorod aralashmasi 350-370°C da sirkulyasiyaga kiritilib kohtak apparatiga yuboriladi. Oksidlanishda hosil bo'ladigan issiqlik natijasida temperatura 430- 450°C ga ko'tariladi va atcorberga tushib suv bilan

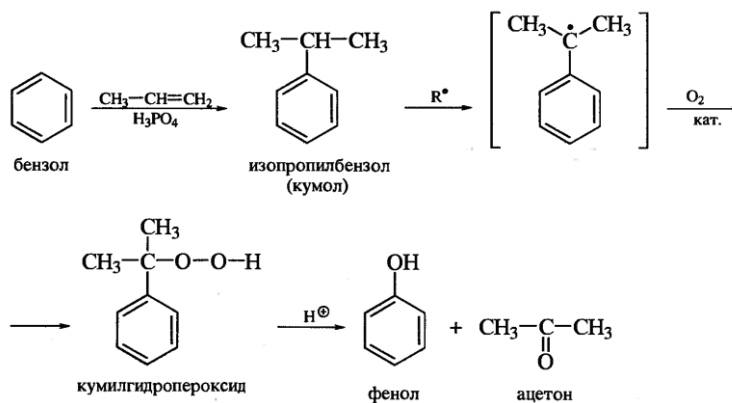
yuviladi va temperatura 70-80°C ga tushadi. Bir vaqtning o'zida gaz bilan birga formaldegid va kam uchuvchan birikmalar ushlab qolinadi. Bunda gaz sovuq suv bilan yuviladi va metanol, atsetaldegid, keton, atsetallar birga ajraladi, qolgan gazlar reaksiyaga kirishmagan parafinlar, CO, CO₂, N₂ va quyi uglevodorodlar (metan, etan, etilen) kreking natijasida hosil bo'lgan gazlar hisoblanadi. Birinchi absorbsion kolohkada olingan formaldegid 15 - 25% ni tashkil qiladi. Undan uchuvchan aralashmalarni haydash orqali yuqori uchuvchan mahsulot ajratib olinca 35-40%li formalin olinadi. U kam almashinuvchi smolalar yoki erituvchilar yordamida aralashmalardan ekstraksiya qilinib tozalanadi.

Bir kg uglevodoroddan (C₃-C₄) 200 – 300g atsetaldegid, 200 – 300g formaldegid, 150 – 220g metanol, 30 – 60 g atseton va 200 – 250g ularga aralashgan eritmalar olinadi.

Suyuq fazali oksidlanishda suyuq holdagi n – butan ishlatiladi va undan sirka kislota olinadi. Tarkibida 0,3% kobalt atsetat yoki marganes atsetat saqlagan katalizator ishtirokida Jarayon60 atm bosim va 165 - 170° C temperaturada amalga oshiriladi. Reaksion kolonnadagi katalizatorli eritmaga uzluksiz n – butan yuboriladi. 100 kg n – butandan 80 kg sirka kislota, 5 – 7 kg metiletilketon, 10 – 20 kg murakkab efirlar olinadi.

Bundan tashqari uchuvchan engil benzin fraksiyasi (30 - 90°C) arzon hamda qulay fraksiyadir, unda uglerod C₅ – C₇ oralig'ida bo'lishi kerak.

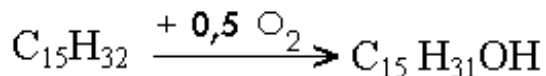
Kumol usulida izopropil benzol oksidlansa fenol va atseton hosil bo'ladi, bu kumol usuli deyiladi.



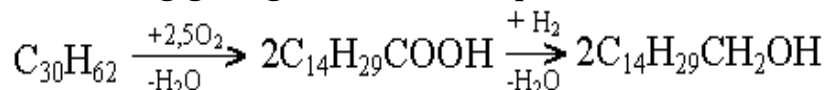
Bu usulning afzalligi shundaki, bunda biror qo'shimcha maxculot hosil bo'lmaydi. Bugungi kunda fenol shu usulda minglab tonnalab ishlab chiqariladi. Bu usul 1949 yil R.YU. Undris, B.D. Krupalov, M.C. Hemsov va P.G. Cergeevlar tomonidan cobiq ittifoqda yaratilgan. Kumol o'rniga etil benzol olinca, atsetofenoh va metiletilkarbinol hosil bo'ladi. [1 – 9]

Suyuq fazali n-parafinlarni oksidlab spirtlar olish

C₁₀C₂₀ tarkibli yuqori spirtlar amilsulfatlar tipidagi sirt– faol moddalar va yuvuvchi vositalar olish uchun muhim xomashyo hisoblanadi. Ular uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab olinadi.



Bu jarayonni quyidagicha ham olib borish mumkin. Bunda dastlab kislota hosil bo'ladi va uning gidrogenlanishidan spirt hosil bo'ladi.



N-parafinlar asosida yuqori spirtlar (C₁₀-C₂₀) olish usulini A.H.Bashkirov yo'lga qo'ygan. Bashkirov usulida yuqori spirtlar olish uchun xomashyo vazifasini 275 – 320 °C dagi gazoyil fraksiyasi (karbamidli deparafinizasiya qilib olingan) ya'ni yumshoq parafin fraksiyasi o'taydi. Yumshoq parafin tarkibidagi oksidlanish jarayonini tormozlovchi aromatik uglevodorodlar miqdori 0,5 % dan oshmasligi kerak.

Oksidlash jarayoni uzluksiz barbatajlovchi kolohkada olib boriladi. Avval kolohkaga n-parafin va unga 4-5% borat kislotasi quyiladi va kislorod azot aralashmasi (3-4,5 hajmi O₂) bilan barbatirlanadi. Bu Jarayon uglevodorodlarning 35-40% i oksidlanguncha davom ettiriladi va buning uchun 3 coat vaqt sarflanadi.

Bunda texnik spirt 71% (bir atomli), glikollar 14 ketospirtlar 4 %, ketonlar 7% va 2% uglevodorodlar olinadi. Qattiq parafinlarni suyuq fazali oksidlab yuqori molekulyar (C₁₀ - 20) yog' kislotalarini sintez qilish ko'p tonnali oksidlash muhim jarayonlardan biridir. Bu reaksiya uchun eng yaxshi xomashyo 350 – 450 °C qaynovchi tozalangan neft parafinidir, unda uglerod sohi C₂₅ –C₃₅ gacha bo'ladi.

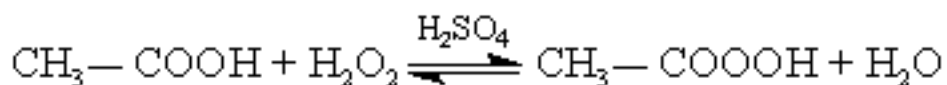
Katalizatorsiz parafinlarning suyuq fazali oksidlanishi 150-170 °C da boradi va bunda past navli kislotalar olinadi. Nisbatan selektiv jarayonlar uchun katalizatorlar sifatida kaliy permanganat suvli eritmasi, marganes tuzlari, marganes peroksidlar qo'llaniladi.

Ushbu bo'limda aldegid guruhi va ikkilamchi spirtlarning gidroksil guruhi kabi funksional guruhlarga ega bo'lgan molekulalar ishtirokida sodir bo'ladigan oksidlanishning radikal-zanjirli reaksiyalari (oksikislotalar, karbon kislotalari va anidridlari, ketonlar va vodorod peroksidi hosil bo'lishi) ko'rib chiqiladi.

Aldegidlarning oksidlanishi.

Oksikislotalar sintezi α-oksidlar ishlab chiqarishda qo'llanilishi munocabati bilan tobora muhim ahamiyatga ega bo'lmoqda; shuningdek oksikislotalar yordamida kaprolaktam olish usuli ham mavjud. Oksikislotalardan sanoatda

ahamiyatga ega bo'lganlaridan biri bu sirka oksikislotasidir ($T_{\text{qayn}} 105\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{suyuql}} -0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Uni olishning klacsik usuli katalizator sifatida sulfat kislotasini qo'llab sirka kislotasini vodorod peroksidi bilan eterifikasiyalashga asoslangan:



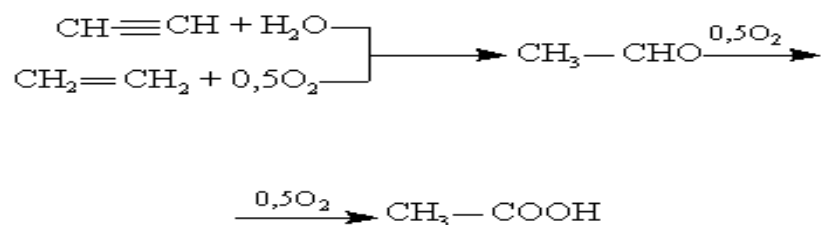
Kohversiya darajasini oshirish uchun sirka kislotasi ortiqcha miqdorda qo'llaniladi va bunda suvning bir qismi vakuumda haydalib turiladi. Vodorod peroksidi birmuncha qimmat turadigan modda bo'lganligi sababli atsetaldegidni oksidlab oksikislota olish samaraliroqdir (yo'ldosh modda sirka kislotasi bo'ladi):



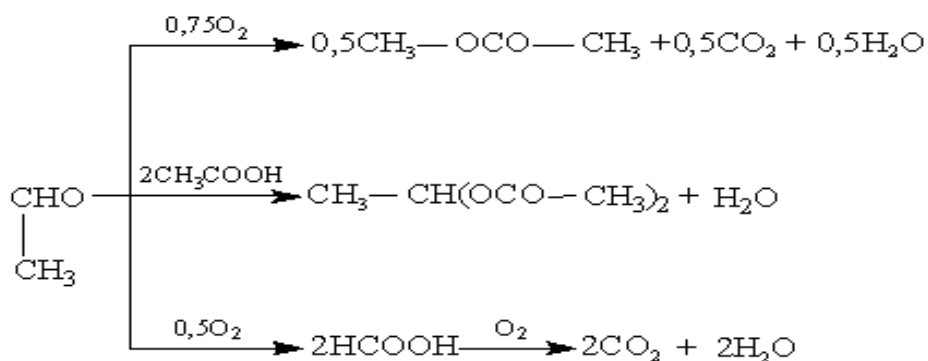
Bu jarayonni sanoat miqyosida amalga oshirishning bir necha usullari mavjud. Bu usullarning birida ozon reaksiyasini inisirlab turib, atseton va etilatsetat eritmasida 0°C haroratda kislorod bilan oksidlash amalga oshiriladi. Boshqa bir usulda esa etilatsetat eritmasida $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ harorat va $2,5\text{--}4\text{ MPa}$ bosim ostida, katalizator sifatida kobalt atsetati ($0,0003\%$) qo'llab turib havo bilan oksidlash amalga oshiriladi. Selektivlik 90% bo'lgani holda atsetaldegidning kohversiyalanishi darajasi 28% ni tashkil etadi. Reaksion eritma rektifikasiyalanadi. Bundan tashqari gaz fazasida $160\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ da va reaktorning bir necha qismi bo'ylab kiritib turiladigan kislorod etishmovchiligini ta'minlab turib ham sintez amalga oshiriladi. Bunda selektivlik 80% bo'lgani holda atsetaldegidning kohversiyalanishi darajasi $15\text{--}20\%$ ni tashkil etadi.

Sirka kislotasi sintezi. Sirka kislotasi CH_3COOH ($T_{\text{qayn}} 118\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{suyuql}} 16,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) suv va boshqa ko'pchilik organik erituvchilar bilan to'liq aralashadi. U alifatik qator kislotalarining eng muhimlaridan hisoblanib, oziq-ovqat sanoatida, erituvchi, monoxlorsirka kislotasi sintezining oraliq mahsuloti sifatida, sirka kislotasining murakkab efirlari (etilatsetat, butilatsetat va boshq.) , monomerlar (vinilatsetat) va boshqa qimmatli moddalar sintezi uchun qo'llaniladi. Dunyoda ishlab chiqarish hajmi - 3 mln t. dan ortiq.

Ilgarilari sirka kislotasi yog'ochni quruq haydash va etil spirtini biokimyoviy oksidlantirish yo'li bilan olingan. Sun'iy usullardan n-butan yoki engil benzinning oksidlanishi tavsiflangan. AQSHda metanolni karbonillash reaksiyasi asosidagi sintez usuli sanoat miqyosida «BASF» firmasi tomonidan qo'llanilgan. Atsetaldegidni oksidlash ko'proq amaliy ahamiyatga ega (Jarayon AQSH ning «Shawinigan» firmasi tomonidan ishlab chiqilgan):



Aldegidni suyuq fazada sirka kislotasigacha oksidlashda katalizator sifatida ko'pincha marganes atsetati (atsetaldegidga nisbatan 0,05–0,10 mass. %) qo'llaniladi, bunda reaksiya 50–80 °C ostida amalga oshiriladi. Harorat va katalizator miqdorini tanlashda zanjirli Jarayonalohida bosqichlari tezliklari o'rtasida maqbul nisbatlarni ta'minlash katta ahamiyatga ega. Masalan, boshqa katalizatorlar (kobalt, mis, temir tuzlari) va haroratning tushirilishi oksikislotalarning haddan ortiq to'planishiga olib keladi, bu esa ishlab chiqarishda portlash xavfini kuchaytiradi. Haroratning ijozat berilgan yuqori chegarasi atsetaldegidning juda ham uchuvchanligi hamda sirka kislota chiqishini kamaytiradigan yo'ldosh reaksiyalarning rivojlanishi bilan cheklanadi. Atsetaldegid oksidlanishidagi yo'ldosh reaksiyalar mahsulotlari bu – metilatsetat, etilendiatsetat, chumoli kislotasi va uglerod dioksididir:

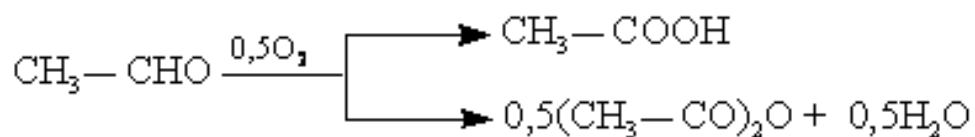


Atsetaldegidning yuqori uchuvchanligi sababli ($T_{\text{qayn}} 21\text{ }^{\circ}\text{C}$), uni oksidlantirishni oddiy yoki kislorod bilan to'yintirilgan havo yoxud 65–70 °C harorat hamda 0,4–0,5 MPa bosim ostidagi texnik kislorod dan foydalanib, sirka kislotasi eritmasida olib boriladi.

Reaktor sifatida iloh izli sovutish qurilmasiga ega barbotajli kolonnadan foydalaniladi, bunda oksidlovchi gaz bo'ylamasiga kolonnaning bir necha joyidan yuboriladi. Kislota reaktorning yoh tomonida joylashgan quyib olish moslamasi orqali rektifikasiyaga yuboriladi: avval engil (oson) uchuvchan moddalar (metilatsetat, reaksiyaga kirishmay qolgan atsetaldegid), so'ngra esa sirka kislotasi haydaladi, kubning ostki qismida og'ir qoldiq (etilendiatsetat va smolalar) qoladi. Yuqori sifatli kislota olish uchun permanganatlar aralashmasi bilan oksidlantiriladi va yakuniy rektifikasiya amalga oshiriladi.

Sirka kislotasi va sirka angidridining birgalikdagi sintezi

Ma'lum sharoitlarda aldegidning karbon kislotasi bilan parallel holda oksidlanishi natijasida angidrid hosil bo'ladi:

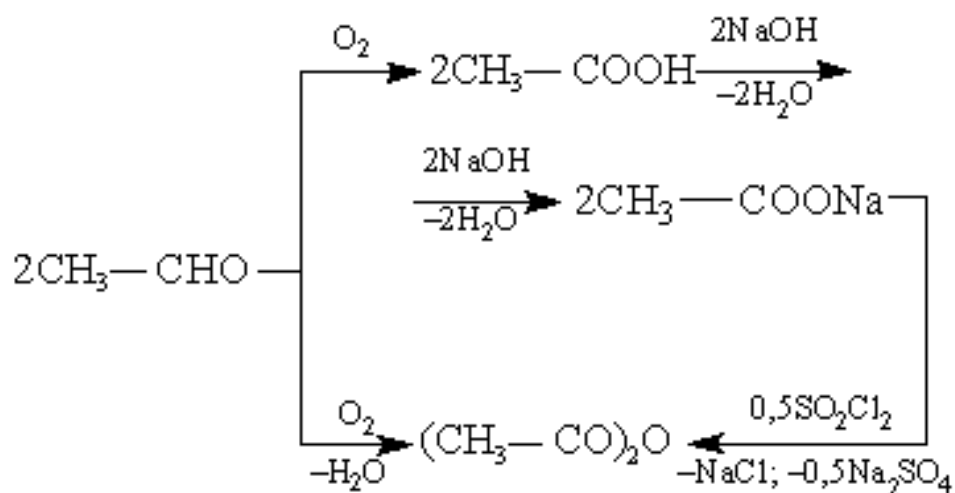


Madomiki angidrid hosil bo'lishida uni kislotagacha girolizlaydigan suv albatta ajralib chiqar ekan, angidrid va kislotaning birgalikdagi sintezining shartlaridan biri suvni reaksiya muhitidan tez chiqarib turishdir. Azeotrop qo'shimchalar (etilatsetat, diizopropil efiri) qo'llanilishi shart emas. Kislotaga va angidridning nisbiy chiqishini boshqaruvchi asosiy omillar quyidagilar ekanligi aniqlangan:

1. kobalt yoki marganesning mis tuzlari bilan taxminan 1 : (1÷3) nisbatdagi aralashmasidan iborat tarkibli gomogen katalizator, shuningdek, uning reaksiya eritmadagi yuqori konsentratsiyasi;
2. Siyraklashtirilgan (past konsentratsiyali) oksidlovchi gazning (O_2 ning miqdori 7–9 hajmiy %) qo'llanilishi hamda jarayonning diffuzioh yoki o'shanga yaqin sohada amalga oshirilishi (bu suyuqlikdagi kislorod konsentratsiyasining pasayishi va angidridlar hosil bo'lishiga sabab bo'ladigan $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{O}$ radikallari konsentratsiyasining oshishiga olib keladi)

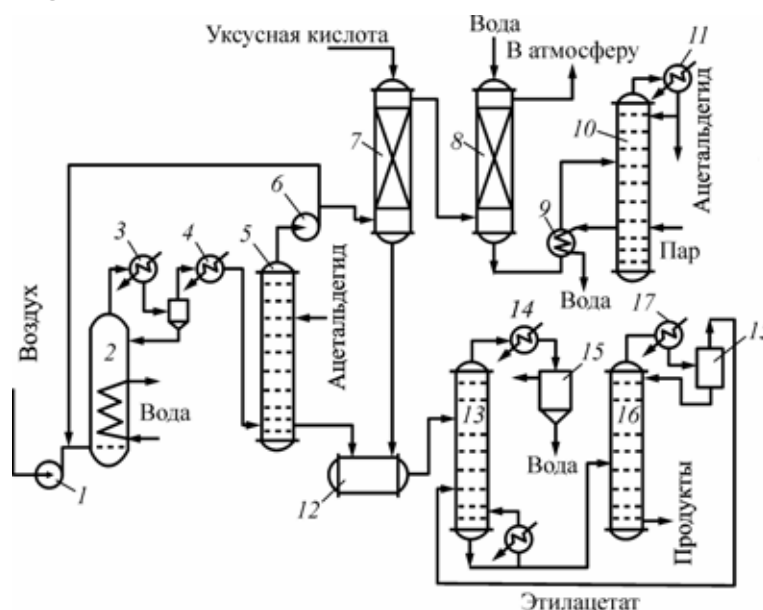
Ushbu tavsiflangan sharoitlarda hosil bo'ladigan kislotaga va angidrid nisbati 3,5 : 7,5 gacha etkazilishi mumkin.

Atsetaldegidning sirka angidridi va kislotasi aralashmasigacha oksidlash usuli eng samarali to'g'ridan-to'g'ri oksidlash usulidir:



Ushbu moddalarni birgalikda sintez qilishning ikkita usulidan qo'proq foydalanishadi.

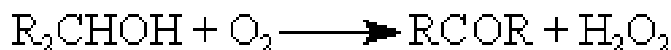
Sirka kislotasi va sirka angidridining birgalikdagi sintezi texnologik sxemasi 33- rasmda keltirilgan.



1 — havopuflagich; 2 — reaktor; 3, 4 — sovutgichlar; 5 — caturator; 6 — gazpuflagich; 7 — skrubber; 8 — absorber; 9 — issiqlik almashuv qurilmasi; 10, 16 — rektifikasion kolonnalar; 11, 14, 17 — deflegmatorlar; 12 — yig'gich; 13 — azeotrop quritish kolonnasi; 15 — separator

Ikkilamchi spirtlarning oksidlanishi

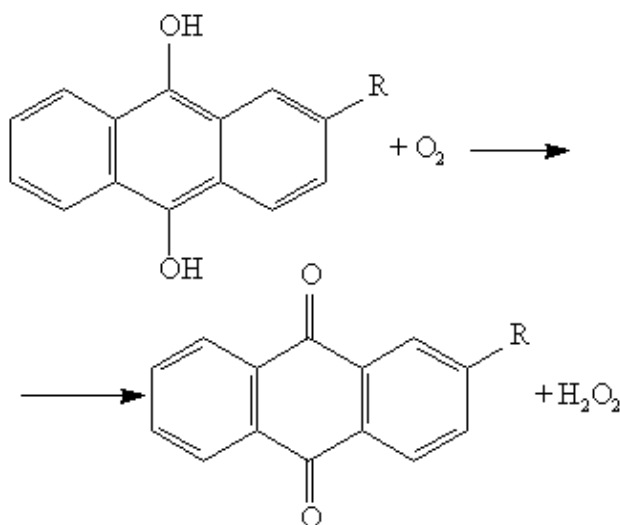
Ikkilamchi spirtlarning oksidlanishi natijasida ketonlar hosil bo'ladi, ular ham yana oksidlanib karbon kislotalari hosil qilinadi (zanjir destruksiya). Ikkilamchi spirtlarning katalizatorlarsiz oksidlanishi 90-140 °C da keton va vodorod peroksidi hosil bo'lishiga olib keladi:



Reaksiya mahsulotlarining asta-sekinlik bilan to'planishi natijasida karbon kislotalari hosil bo'lishiga olib keladigan destruktiv jarayonlar rivojlanadi. Karbon kislotalari vodorod peroksidining parchalanishiga katalitik ta'sir ko'rsatadi. Shu sababli Jarayonkichik darajadagi kohversiya sharoitida olib boriladi va mahsulotlarning spirdagi suyultirilgan eritmasi olinadi, spirt esa oksidlash jarayoniga qaytib yuboriladi.

Sanoatda shunday qilib izopropil spirti oksidlantiriladi va bunda atseton hamda vodorod peroksidi hosil qilib olinadi. Jarayonbarbotajli kolonnada 90-140°C harorat va 1,4-2,1 MPa bosim ostida olib boriladi. Spirtga 0,5-1% konsentrsiyada qo'shiladigan vodorod peroksidining o'zi jarayonning inisiatori bo'lib xizmat qiladi. Hosil bo'lgan aralashma suv yordamida suyultirilib, peroksidning ingibitori qo'shiladi va qayta haydaladi, bunda atseton, o'zgarishga uchramagan spirt hamda vodorod peroksidining suvli eritmasi ajratib olinadi. Bu Jarayonasosan vodorod peroksidi olish manbai sifatida ko'rib chiqiladi. Ushbu jarayonning afzallik tomoqlaridan biri shuki, bunda vodorod peroksidi bilan birga yana bir muhim mahsulot – atseton hosil bo'ladi.

Vodorod peroksidi ishlab chiqarishning boshqa usulida 2- alkilantirigidroksinol va 2-oktanol eritmasida oksidlantiriladi:



Oksidlash kolonnali reaktorlarda 40-80°C haroratda va 0,7 MPa gacha bosim ostida o'tkaziladi. Hosil bo'lgan vodorod peroksidi suv bilan ekstraksiyalanadi, 2-alkilantraxinoh esa nikelli katalizator ishtirokida gidrogenlash uchun yuboriladi. Gidrogenlash to'xinoh kohversiyasi 50% ni tashkil etgunicha o'tkaziladi, bunda yaxshi eruvchanlikka ega xingidroh hosil bo'ladi. Shundan so'ng eritma yana oksidlashga yuboriladi.

Ushbu usulda molekulyar kislorod va vodoroddan vodorod peroksidi hosil bo'lishiga olib keluvchi oksidlanish-qaytarilish sikli amalga oshiriladi. Vodorod peroksidining elektrokimyoviy sinteziga nisbatan uni organik usullarda ishlab chiqarishda anchagina kam elektroenergiya sarflanadi.

Vodorod peroksidi medisinada, oqlovchi modda sifatida, organik sintezning oraliq mahsuloti sifatida (organik peroksidlar, epoksid birikmalari, glikollar va h.k. olishda), shuningdek, raketa tizimlari suyuqliklari uchun oksidlovchi sifatida keng qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar.

Oksidlanish jarayonlari, oksidlovchi vositalar, oksidlash agentlari, to'liq va to'liqsiz oksidlanish reaksiyalari, α -oksidlar, epoksidlar, destruksiya, destruktiv oksidlanish, oksidlanish Kondensasiyasi, peroksidlar, angidridlar, radikal zanjirli oksidlanish, alkanlar, gomogen oksidlanish, gaz fazasida oksidlanish, suyuq fazali oksidlanish, geterogen kataliz, parsial bosim, metanol, propioh aldegid, kumol usuli, izopropil benzol, fenol, inisiatorlar, ikkilamchi spirt, aldegid, atsetaldegid, oksikislota, karbon angidridi, keton, vodorod peroksidi, oksidlash, etilatsetat, vinilatsetat, atseton, alkilantragidroxinon, alkilantraxinon, ksilol, oktanol, elektrokimyoviy sintez, organik sintez.

Mavzu bo'yicha savollar.

1. Oksidlanish jarayonlari organik sintezda keng tarqalganligini nima bilan izohlaysiz?
2. Uglerod zanjiri uzilmasdan sodir bo'ladigan oksidlanish tavsifi
3. Destruktiv oksidlanish tavsifi
4. Oksidlanish Kondensasiyasi tavsifi
5. Oksidlash jarayonlarining agentlari
6. Radikal zanjirli oksidlashning tavsifi
7. Parafinlarning oksidlanishiga ta'sir etuvchi omillar
8. Turli xil uglevodorod atomlarining oksidlanishga ta'siri
9. Parafinlar gomogen oksidlanishi
10. Parafinlarni karbon kislota gacha oksidlash
11. Kumol usulida izopropil benzolni oksidlash. Usulning afzalligi
12. Parafinlarni suyuq fazada oksidlash
13. Sirka oksikislotasini ishlab chiqarish nimaga asoslangan?

14. Atsetaldegidni oksidlab oksikislota olishning necha xil sanoat usulini bilasiz?
15. Atsetaldegid oksidlanishidagi yo'ldosh reaksiyalar
16. Sirka kislotasi va sirka anhidridining birgalikdagi sintezida kislota va anhidridning nisbiy chiqishini boshqaruvchi asosiy omillar
17. Ikkilamchi spirtlarning katalizatorlarsiz oksidlanishini tavsiflab bering.
18. Sanoatda vodorod peroksidi ishlab chiqarishning qanday usullarini bilasiz?

14-MA'RUZA

Sulfolash jarayohining nazariy asoslari. Spirt va olefinlarni sulfatlash. Sirt faol moddalari. Alken va arensulfatlarni sulfirlash.

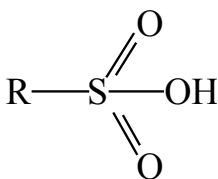
Ma'ruza rejasi:

1. Sulfatlash va Sulfirlashning mohiyati
2. Sulfirlash agentlari, Sulfirlash usullari
3. Alifatik va aromatik qator sulfokislotalarini olishning o'ziga xos tomohlari.
4. Spirtlarni va olefinlarni sulfatlash.
5. Alkilsulfatlar turidagi sirt-faol moddalari.
6. Sulfat kislota bilan sulfatlash.
7. Spirtlarni xlorosulfon kislota bilan sulfatlash.
8. Olefinlarni, aromatik birikmalarni Sulfirlash

Sulfat kislotaning murakkab efirlari - alkilsulfatlar ROSO_2OH hosil qilish reaksiyalariga sulfatlash deyiladi. Sulfatlash jarayoni eterifikasiya reaksiyalarining ma'lum bir ko'rinishi hisoblanadi, lekin bir qator afzalliklarga ega bo'lib, uni organik moddalarni Sulfirlashga yaqinlashtiradi.

Sulfirlashda sulfokislotalar (RSO_2OH yoki ArSO_2OH), shuningdek ularning hosilalari hosil bo'ladi, ularda oltingugurt atomi bevosita uglerod atomi bilan bog'langan bo'ladi.

Boshqacha qilib aytganda Sulfirlash jarayonida organik birikma molekulasiga sulfogruppa $\text{—SO}_3\text{H}$ kiritiladi. Bunda reaksiya mahsulotlari sifatida sulfon kislotalari (odatda sulfokislotalar deb ataladigan) hosil bo'ladi.



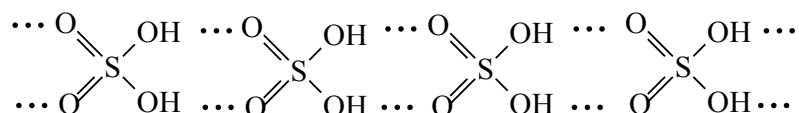
Sulfirlash organik sintezning muhim reaksiyalaridan hisoblanib, ulardan tajriba amaliyotlarida va ishlab chiqarishda alifatik va aromatik uglevodorodlarni

qayta ishlab turli tuzilishdagi oraliq mahsulotlari olish, shuningdek, sintezning yakuniy mahsulotlariga kislotalilik va suvda eruvchanlik xususiyatlarini berish maqsadida juda keng foydalaniladi.

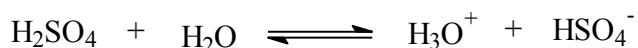
Sulfogruppani kiritish uchun turli sulfirlovchi agentlar qo'llaniladi. Alifatik va aromatik uglevodorodlar hamda ularning hosilalarini bevosita Sulfirlash turli konsentrasiyadagi sulfat kislota, oleum (sulfat angidridining sulfat kislotasi monogidratidagi eritmasi), sulfat angidridi yoki uning xlorosulfon kislotasi, xlorli sulfuril kabilar bilan bog'langan kompleksi, shuningdek, kislorod va xlor ishtirokidagi sulfit angidridi yordamida amalga oshiriladi.

Sulfirlash agentlari:

Sulfat kislota (turli konsentrasiyalarda) - ko'pincha tarkibida 92-93% H_2SO_4 bo'lgan ko'poroc moyi yoki monogidrat - 100%-li H_2SO_4 . Suvsiz sulfat kislota uy haroratida molekullari vodorod bog'lari bilan bog'langan kuchli darajada accosiasiyalangan birikmadir (accosiat):

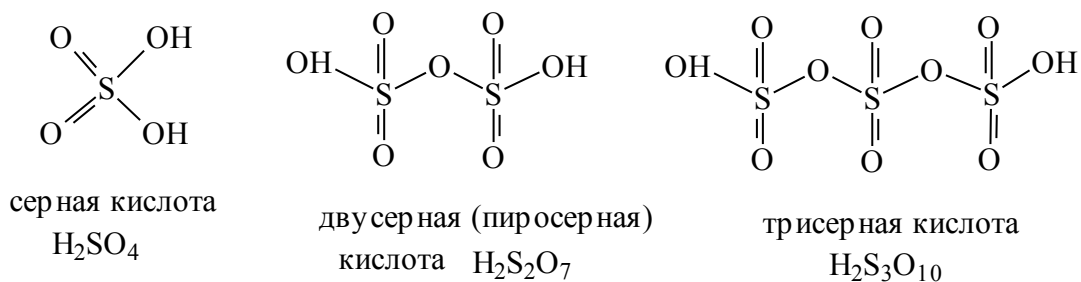


Harorat ko'tarilganda bu zanjirlar uziladi. Suvsiz sulfat kislota qaynab ($338,8^\circ C$ da) parchalanadi va tarkibi 98,3% H_2SO_4 hamda 1,7% H_2O iborat azeotrop aralashma hosil bo'ladi. Sulfat kislota H_2O va SO_3 bilan har qanday nisbatlarda aralashadi. Suvli eritmalarida u to'la discosiasiyalangan bo'ladi:



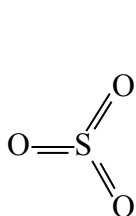
Shuni ham hazarda tutish kerakki, konsentrlangan sulfat kislotasi kuchli oksidlovchi hisoblanadi, xususan qizdirilganda.

Oleum - SO_3 ning 100%-li H_2SO_4 dagi eritmasi. SO_3 ni konsentrlangan sulfat kislotasida eritilganda bir qator polimer kislotalar hosil bo'ladi:

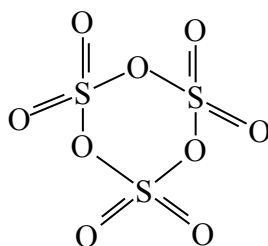


H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ dan iborat aralashma – quyuq moysimon, havoda dudlanadigan suyuqlik – *oleum* deb ataladi. Oleum ustidagi bug’lar asosan SO_3 dan iboratdir. Amaliyotda ko’pincha oleumning shunday navlari ishlatiladiki, ularda sulfat angidridi konsentrasiyasi (25% SO_3 gacha) uy harorati sharoitida suyuq holatda bo’lishini ta’minlaydi. Tarkibida 40% SO_3 bo’lgan oleum oddiy sharoit haroratlarida kristallanadi va qo’llashga noqulaydir.

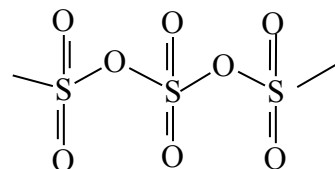
Sulfat angidridi – juda ham kuchli sulfirlovchi agent hisoblanadi, faollik darajasi past bo’lgan birikmalarni Sulfirlashga yaroqli. Kamchiligi – yo’ldosh reaksiyalarning (oksidlanish, sulfonlar hosil bo’lishi va boshqalar) ham amalga oshishi mumkinligidir. Oltingugurt uchoksidi (trioksid) molekulasida bir necha xil modifikatsiyalarda - monomer, trimer va polimer formalarda mavjud bo’ladi:



SO_3 мономер



$(\text{SO}_3)_3$ тример



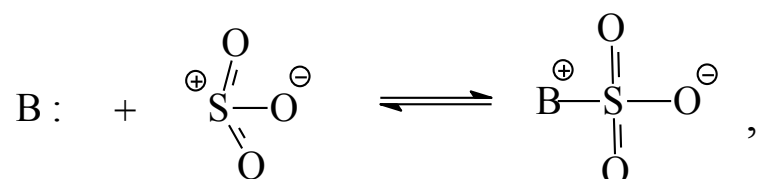
$(\text{SO}_3)_n$ полимер

Bug’larda oltingugurt trioksidi monomer holatda bo’ladi, SO_3 bug’lari Kondensasiyalanganda esa qaynash harorati $T_{\text{kip.}} 44,8^\circ\text{C}$ bo’lgan uchuvchan rangsiz suyuqlik hosil bo’ladiki, u monomer SO_3 va trimer $(\text{SO}_3)_3$ formalar aralashmasidan iboratdir (bu aralashmada trimer molekulari miqdori ko’proq bo’ladi). $16,8^\circ\text{C}$ gacha sovutilganda bu aralashma tiniq kristallar hosil qilib qotadi. SO_3 ning bu formasi turg’un emas va saqlashda yoki hamlikning izlari ta’sirida sulfirlovchi ta’sirga ega bo’lmagan polimer modifikatsiyaga aylanadi. SO_3 ning polimerizatsiyasini oldini olish uchun B_2O_3 , P_2O_5 va boshqa ushbu Jarayoningibitorlari qo’llaniladi.

Gaz fazasida va suyultirilgan suvsiz eritmalarda SO_3 monomer formada uchraydi.

Kompleks birikkan sulfat angidridi. Elektrohodohor erituvchilarning (aminlar, efirlar, alkilfosfatlar va boshqalar) ko’pchiligi bilan oltingugurt trioksidi kompleks birikmalar hosil qiladi, ular juda qulay va “yumshoq” sulfirlovchi agentlar hisoblanadi. Oltingugurt trioksidi yordamida birikish mahsulotlari (adduktlar) hosil bo’lishi osohligi oltingugurt atomida elektrohlarni etishmovchiligi (vakant orbitallar borligi) bilan bog’liqdir. Bu sulfat angidridi molekulasi uchun kuchli Lyuis kislotasi xususiyatini beradi, geteroatom kompleks

hosil qiluvchilardagi ortiqcha elektrohlr esa Lyuis asoslari xususiyatini ta'minlaydi. Sulfat angidridining kompleks birikmalari hosil bo'lishini quyidagicha sxema yordamida tavsirlash mumkin:



bunda sulfat angidrid Lyuis kislotasi sifatida ishtirok etadi, V (*inglizcha* basic) esa – asos sifatida (elektrohlr dohori).

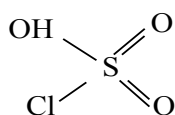
Bunday komplekslar turli darajadagi turg'unlik va reaksiya qobiliyatlari bilan xarakterlanadi. Bu kompleks hosil qiluvchilarning asos xususiyatlari va tuzilishiga bog'liq. Turg'unligi va tajriba amaliyotida qo'llash osonligi bilan SO₃ ning piridin va dioksan bilan hosil qilgan kompleks birikmalari - piridinsulfotrioksid i dioksansulfotrioksid keng qo'llaniladi:



Piridinsulfotrioksid ko'pgina geterosiklik va aromatik qator birikmalarini "silliqlik" Sulflash imkoniyatini beradi.

Ishqoriy metallarning sulfidlari (Me₂SO₃) va bisulfidlari (MenSO₃). Sulfid- iohda oltingugurt atomi nukleofil markaz bo'lib xizmat qiladi va shuning uchun to'yinmagan bog'larga birikish hamda nukleofil tarzda galogen o'rnini olish yo'li bilan bu reagentdan sulfogruppani organik substratga kiritishda foydalanish mumkin.

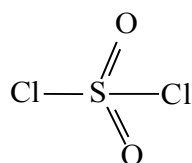
Xlorosulfon kislotasi sulfat kislotasining chala xlorangidridi bo'lib, formulasi quyidagi ko'rinishga ega:



Xlorsulfon kislota – rangsiz, kuchli o'yuvchan, havoda dudlanadigan suyuqlik.

Zichligi 18°C da - 1,766 g/sm³. Suyuqlanish harorati – 80°C, qaynash harorati 158°C. Turg'un emas, suv bilan shiddatli reaksiyaga kirishib, sulfat va xlorid kislotalarini hosil qiladi. Xlorsulfon kislota sulfat kislotadan ko'ra kuchliroq kislota.

Xlorli sulfuril (sulfat kislotasining dixlorangidridi):



Xlorli sulfuril – Juda o'tkir hidli, havoda salgina dudlaydigan suyuqlik. Zichligi 20°C da - 1,6674 g/sm³.; T.suyuql. –54,1°C; T.qayn. 69,1°C. Sovuq suv ta'sirida sekin parchalanib, sulfat va xlorid kislotalarini hosil qiladi, issiq suv ta'sirida tezroq parchalanadi; shuningdek kislotalar va etil spirti ta'sirida ham parchalanadi.

Sulfit angidridi (oltingugurt ikkioksidi) – o'ziga xos bo'g'uvchi hidga ega rangsiz gaz. Normal sharoitlarda 1 l gazning vazni 2,9266 g ga teng; 0°C va 760 mm simob. ust. sharoitida havodagi zichligi - 2,2638. Sulfit angidridi o'congina quyushib zichligi -20° C da va qaynash harorati T. qayn. -10°C bo'lgan harakatchan rangsiz suyuqlikka aylanadi.

Sulfit angidridi suvda o'congina erib sulfit kislota hosil qiladi, organik erituvchilarda (etil spirti, dietil efiri, uglerod sulfidi kabilarda) ham yaxshi eriydi. Sulfit angidridi yohuvchan emas, yohg'inga xavfli emas, zaharli.

Shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, Sulfilash jarayoni bevosita (to'g'ridan-to'g'ri) va bilvosita yo'llar bilan amalga oshirilishi mumkin. Bevosita (to'g'ridan-to'g'ri) Sulfilashga sulfogruppaning vodorod atomi o'rnini olishi (o'rin olish reaksiyasi) yoki sulfirlovchi agentlarning to'yinmagan kimyoviy bog'larga birikishi reaksiyalari misol bo'la oladi. Bilvosita Sulfilashga esa boshqa atomlar yoki atom guruhlarining sulfoguruh bilan almashinishi reaksiyalari misol bo'la oladi.

Sulfit kislotasining ishqorli tuzlari (sulfitlar yoki bisulfitlar) bilan to'yinmagan birikmalarga ta'sir ettirilganda to'yingan sulfokislotalar hosil

bo'ladi, sulfat angidridining kompleks birikmalari bilan ta'sir ettirilganda esa – to'yinmagan sulfokislotalar hosil bo'ladi.

Bilvosita Sulfirlash, masalan, sulfitlar yoki bisulfitlar ta'sir ettirilib, sulfogruppa galogenning o'rnini olishi, shuningdek, merkaptanlar, sulfidlar, disulfidlar, sulfoksidlar va sulfonlarning oksidlantirilishi bilan amalga oshiriladi.

Organik birikmalarni Sulfirlashda nafaqat monosulfokislotalar, balki di- va trisulfokislotalar ham hosil qilinishi mumkin. Alifatik qatorda tarkibida ikki yoki uch sulfogruppasi faqat birta uglerod atomi bilan bog'langan polisulfokislotalar ma'lum, masalan, metantrisulfokislota $\text{HC}-(\text{SO}_3\text{H})_3$.

C-, N- va O-Sulfirlashlarni farqlash zarur. Strukturasi va kimyoviy xususiyatlari bo'yicha sulfokislotalar $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ sulfat kislotasining efirlari-alkilsulfatlar ($\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$) dan keskin farq qiladi. Alkilsulfatlarda, yuqorida aytib o'tilganidek, sulfogruppa kislorod atomi bilan bog'langan. Sulfat kislotasi efirlarining sulfokislotalardan keskin farq qiluvchi xususiyati, bu ularning kislotalar suvli suyultirilgan eritmaları yordamida qizdirilganda, ishqorlar va ammiak bilan esa hattoki sovuqda ham o'zina gidrolizlanishidir. Sulfokislotalar bunday sharoitlarda (bunday ta'sirlarga) odatda nisbatan turg'un bo'ladi.

Sulfogruppa organik birikmaning azot atomiga ham $\text{N}-\text{S}$ bog'lanish hosil bo'lishi bilan birlashtirilishi mumkin. Bundoq $\text{R}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$ turdagi birikmalar sulfamin kislotalari deb ataladi va, misol uchun, aromatik aminlarni Sulfirlashda oraliq moddalar sifatida hosil bo'ladi.

Alifatik va aromatik qator sulfokislotalarini olish (hosil qilish) jarayonida aromatik va parafin uglevodorodlari orasidagi o'ziga xos farqlanish namoyon bo'ladi. Bu farqlanish konsentrasiyasi yuqori bo'lmagan sulfat kislotasi ta'sirida aromatik uglevodorodlar nechog'lik osoh sulfokislotalar hosil qila olishi va aksincha, parafin qatori uglevodorodlariga sulfogruppani kiritishning qanchalik qiyin ekanligini ko'rsatadi.

Ushbu reaksiyalar katta amaliy ahamiyatga ega. Alkilsulfatlar, alkan- va arensulfonatlar eng keng tarqalgan sintetik sirt-faol moddalari jumlasiga kiradi.

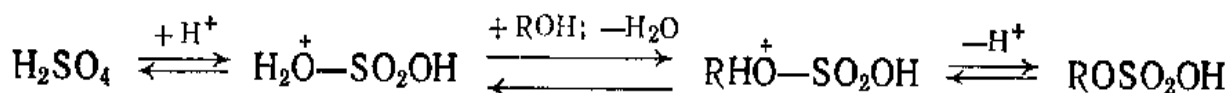
Spirtlarni sulfatlash. Ushbu jarayon, asosan alkilsulfatlar turidagi sirt-faol moddalar (c.f.m.) olishda qo'llaniladi, bu reaksiyani sulfat kislota, xlorosulfon va amidosulfon (sulfamin) kislotalar, shuningdek oltingugurt uch oksidi yordamida amalga oshiriladi.

Spirtlarni sulfat kislota bilan o'zaro ta'sir etish reaksiyasi eterifikasiya reaksiyasining tekkarisidan iborat:



Termodinamik ko'rsatgichlarga ko'ra 1-reaksiya karbon kislotalar eterifikasiyasiga o'xshaydi, lekin farq qiladigan tomoni shundan iboratki, sulfatlash reaksiyasi yuqori ekzotermik tarzda sodir bo'ladi, lekin bu issiqlik sulfat kislota spirt bilan suyultirish va suvning hosil bo'lishi hisobiga ajralib chiqadi. Shuning uchun issiqlik effekti sulfat kislota konsentratsiyasiga va uning spirtga bo'lgan mol nisbatiga bog'liq. Masalan, 1 mol spirt 1,9 mol 100%-li sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishganda 117 kDj/mol issiqlik ajralib chiqadi.

Spirtlarni sulfat kislota bilan sulfatlash reaksiyasining mexanizmi eterifikasiya jarayonlariga uxshaydi. Bunda kislota ham reagent va ham katalizator vazifasini bajaradi, reaksiya S-O bog'ning uzilishi hisobiga sodir bo'ladi, bu esa alkil guruhida izomerlanishning bo'lmasligini ta'minlaydi:



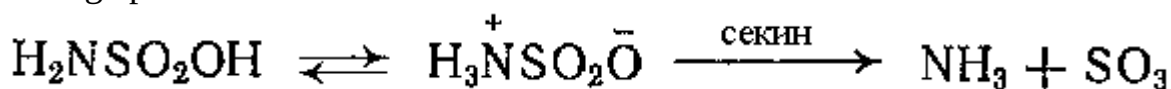
Kuchli kislotali muxit bo'lishiga qaramasdan reaksiya nisbatan sekin(1-3 coat) amalga oshadi va hosil bo'lgan suv hisobiga tuxtaydi. Yuqori spirtlarni sulfatlashda uzluksiz aralashtirish talab etiladi, chunki ular sulfat kislota kam eriydi.

Sulfatlashda bir qator oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan, sulfat kislota degidratlash ta'siri hisobiga olefinlar hosil bo'ladi, ikkilamchi va ayniqsa uchlamchi spirtlarda ularning miqdori ko'payadi. Sulfat kislota oksidlash xususiyatiga ega reagentlardan bo'lganligi sababli sulfatlashda aldegid va ketonlar ham hosil bo'ladi, ular ham smolalanishi va kondensasiyalanishi mumkin. Ushbu oraliq reaksiyalarni oldini olish uchun sulfatlash reaksiyalarini 20-40°C da olib borish kuzlagan natijani beradi.

Boshqa sulfatlovchi vositalar ishtirokida reaksiya qaytmas tarzda sodir bo'ladi: Sulfon kislota amidi ishtirokida reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha sodir bo'ladi:



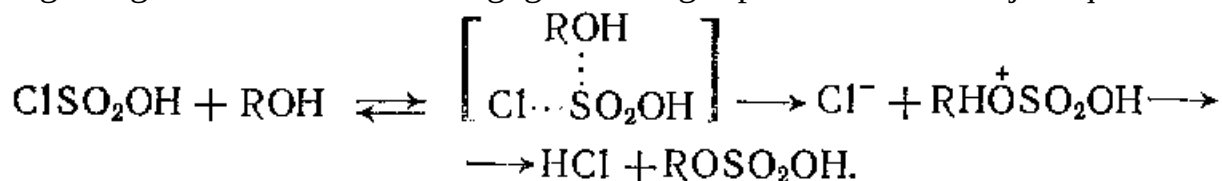
reaksiya tartibi sulfon kislota amidi bo'yicha birinchi tartibli, spirt bo'yicha esa holga teng. Bundan ko'rinib turibdiki, reaksiyaning dastlabki bosqichida kislota molekulasida kandaydir o'zgarish bo'lishi, balki ammiak va oltingugurt uch oksidiga parchalanishi mumkin:



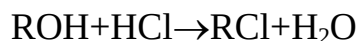
Sulfon kislota amidi sulfatlovchi vosita sifatida faolligi sekin bo'lgani uchun «yumshoq» ta'sir etadi: uning spirtlar bilan reaksiyasi 110-125°C da sodir bo'ladi.

Sulfon kislota amidining harxi baland bo'lganligi sababli, undan maxsus hollarda foydalaniladi, ya'ni boshqa sulfatlovchi vositalar kerakli natija bermaganda.

Spirtlarni sulfatlashda xlorosulfon kislota ham qo'llaniladi. Boshqa xlorangidridlar singari, u ham yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega-reaksiya katta tezlikda xoha haroratida ro'y beradi, kislota va spirt bo'yicha reaksiya tartibi birga teng bo'ladi va bunda oltingugurt atomiga spirt molekulasini hujum qiladi:

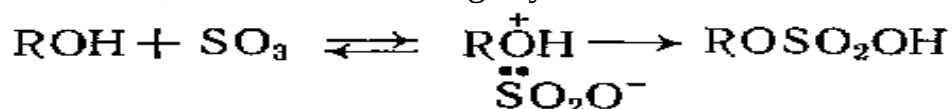


Yuqori faolikka ega bo'lishiga qaramasdan xlorosulfon kislota «yumshoq» ta'sir etish qobiliyatiga ega va reaksiya deyarli nazariy chiqim bilan hosil bo'ladi. Harorat ortishi natijasida va ayniqsa ikkilamchi spirtlarni sulfatlashda xlorli birikmalarning hosil bo'lishi ko'payadi:



Haroratni pasaytirish va HCl ni reaksiya muxitidan tez chiqarish hisobiga yuqoridagi reaksiyani tuxtatish mumkin.

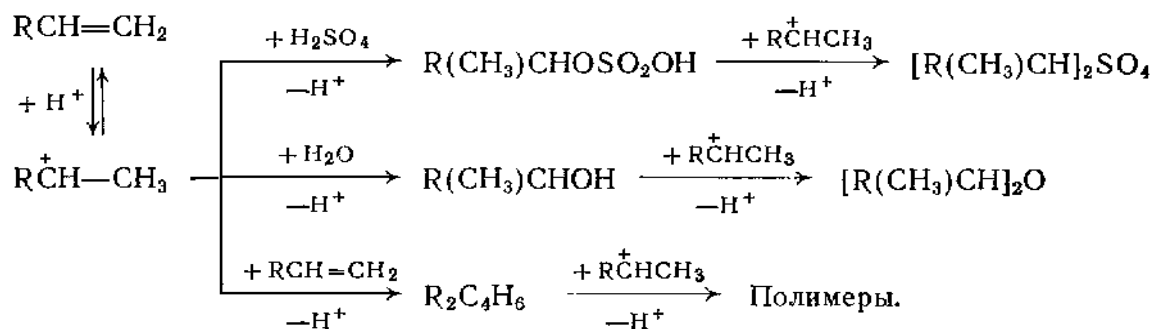
Oxirgi vaqtlarda sulfatlovchi vosita sifatida oltingugurt uch oksidi qo'llanilmoqda. Vakant orbitallar mavjudligi sababli, u elektrofil xususiyatga ega, shuning uchun u spirtidagi kislorod atomi bilan bog'lanish natijasida kompleks hosil qilishi mumkin, u alkilsulfat kislotaga aylanadi:



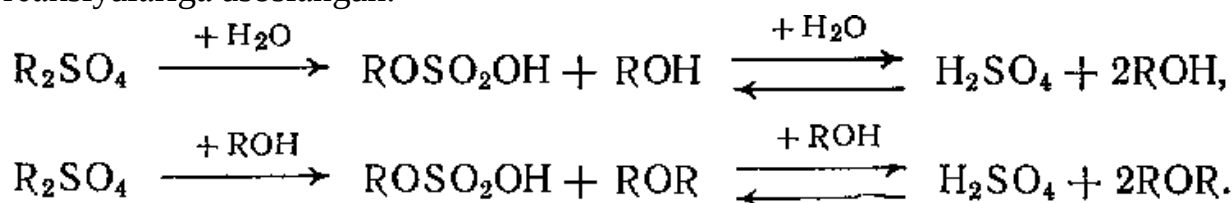
Reaksiya ekzotermik tarzda sodir bo'lganligi sababli oraliq mahsulotlar (olefin, karbonilli birikmalar, smolalar) hosil bo'ladi, ular CFM xiralanishi va sifatining yomonlashuviga olib keladi. Shuning uchun reaksiya haroratini boshqargan holda, hosil bo'ladigan issiqlikni tashqariga chiqaruvchi usulni tanlash maqsadga muvofik..

Olefinlarni sulfatlash. Bu reaksiyani amalga oshirish uchun faqat sulfat kislotadan foydalaniladi, chunki boshqa vositalar faol emas yoki sulfatlar hosil kilmasdan boshqa moddalar hosil qiladi.

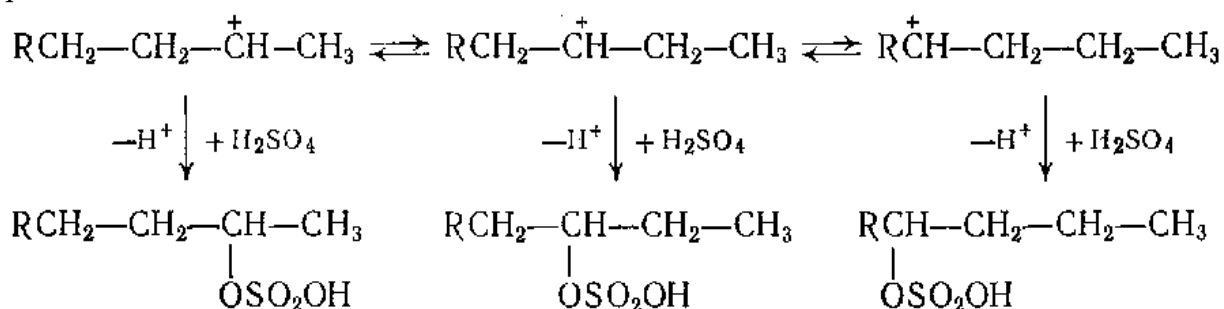
Olefinlarni H₂SO₄ bilan reaksiyasi bosqichli tarzda mono- va dialkilsulfatlar, olefin polimerlari hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi, agarda sulfat kislota tarkibida suv bo'lsa spirt va oddiy efir ham hosil bo'ladi. Reaksiya oraliq karbkation hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi:



Bundan tashqari, spirt va oddiy efir hosil bo'lishi kuchli alkillovchi xossaga ega bo'lgan mono va ayniqsa dialkilsulfatlarning qaytar gidroliz va alkogoliz reaksiyalariga asoslangan:



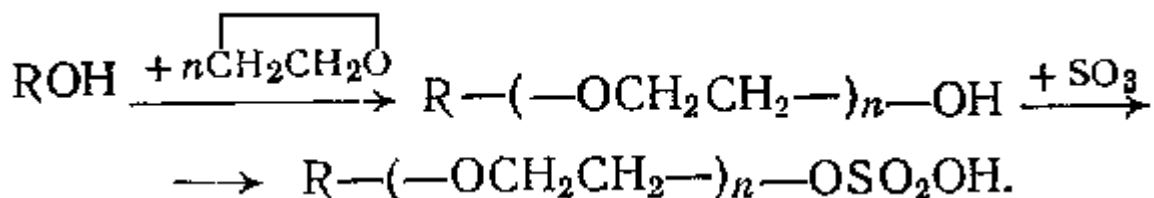
Reaksiyada olefin va H_2SO_4 nisbatini 1:1 olish kerak. Sulfat kislotani olefinlarga birikishi Markovnikov koidasi asosida ro'y beradi, bunda normal olefinlardan ikkilamchi alkilsulfatlar hosil bo'ladi. Yuqori n-olefinlar sulfoefir guruxi turli holatlar joylashgan ikkilamchi alkilsulfatlar aralashmalarini hosil qiladi:



n-olefinlarni sulfat kislota bilan reaksiyasi nisbatan past haroratda qaytmas holda va yuqori ekzotermik tarzda sodir bo'ladi ($-\Delta H_{298}^0 = k\text{Dj/mol}$).

Alkilsulfatlar turidagi sirt-faol moddalarini uch guruxga ajratish mumkin:

1. Birlamchi alkilsulfatlar, chiziqli uglerod zanjirli birlamchi spirtlardan olinadi. Bu spirtlar qisman tabiiy yoglarni gidrolizlanishi mahsulotlari hisoblanadi (masalan, lauril spirti $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OH}$, miristil spirti $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$), lekin ko'pincha ularni yuqori yog kislotalarini gidrirlash bilan sintez qilinadi.
2. Ikkilamchi alkilsulfatlar (tipollar), ular H_2SO_4 va chiziksimon tuzilishli olefinlar (α -olefinlar), hamda yumshoq parafinni to'g'ridan- to'g'ri oksidlash natijasida olinadigan ikkilamchi spirtlardan olinadi.
3. Efirsulfatlar, 2-3 mol etilen oksidini spirt yoki alkilfenollarga birikishi natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarni sulfatlash orqali olinadi:



Alkilsulfatlarning sirt-faol xossalari alkil guruxining tuzilishi va uzunligiga, shuningdek undagi sulfat koldigining holatiga (joylashishiga) bog'liq.

Sulfoefir guruxi zanjirining oxirida joylashgan alkilsulfatlar yuqori yuvish xususiyatiga ega bo'ladi, desilsulfat $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OSO}_2\text{Na}$ uchun bu bog'liqlik quyidagicha ifodalanadi:

OSO ₂ Na-guruhidan boshlab C atomining homeri	1	2	4	6	8
YUvish xususiyati (qobiliyati), %	120	100	80	50	30

Birlamchi alkilsulfatlarda maksimal yuvish qobiliyati zanjiridagi 12-16 uglerod atomlarida, ikkilamchi alkilsulfonatlarida 15-18 erishiladi. 1-alkilsulfatlarda yuvish qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:

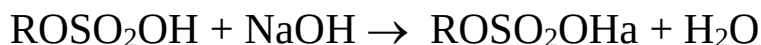
C atomlari sohi	11	13	15	17	19
Yuvish qobiliyati, %	20	40	120	140	130

Shunday kilib, alkilsulfatlar turidagi yuvish vositalari sintez qilishda $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ to'g'ri uglerod zanjirli birlamchi spirtlar va α -olefinlarni qo'llash yaxshi natija beradi.

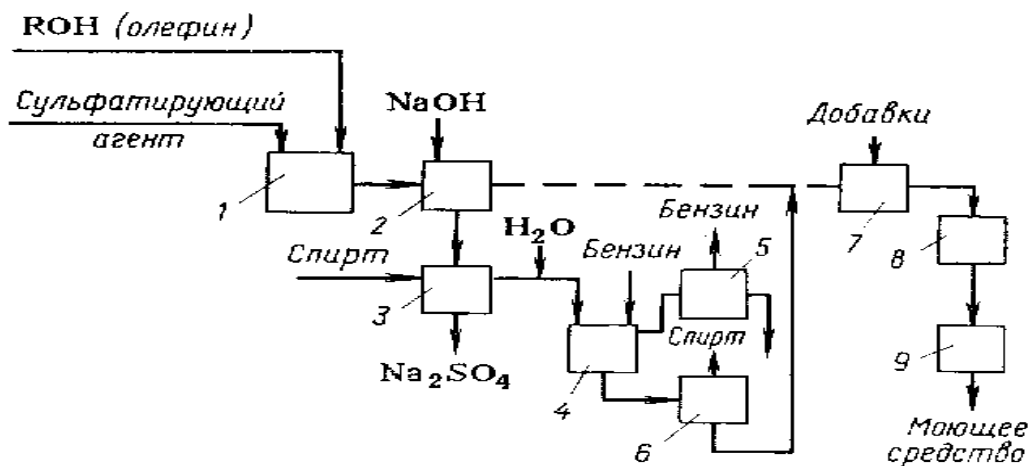
Yuvish xossalari bo'yicha birlamchi alkilsulfatlar eng yaxshi sirt-faol moddalari hisoblanadi; sifati bo'yicha ikkilamchi alkilsulfatlar keyingi o'rinda turadi.

Sulfat kislota bilan sulfatlash. Spirt va olefinlarni H_2SO_4 bilan sulfatlab sirt-faol moddalari olish jarayonlarining bir-biriga o'xshash tomohlari mavjud. Ikkala reaksiya ham pastroq haroratda ($0\text{--}40^\circ\text{C}$), namoqob bilan sovutish va aralashtirish orqali olib boriladi. Davriy usulda aralashtirgichli reaktordan foydalaniladi, bunda kislotaga spirt yoki olefin qo'shib turiladi. Bunda, reaksiya aralashmasi quyuglashib borganligi sababli, uni aralashtirish va sovutish qiyinlashadi. Uzluksiz sintez jarayonida aralashtirgichli reaktorlar kackadi, shnekli apparatlar va x.k. qo'llaniladi.

Spirtlarni sulfatlashda hosil bo'lgan massa asosan, alkilsulfat kislotadan iborot bo'ladi, shuningdek, reaksiyaga kirishmagan spirt va H_2SO_4 ham bo'ladi. Olefinlarni sulfatlashda aralashma tarkibida undan tashqari, reaksiyaga kirishmagan olefin va oz miqdorda dialkilsulfat kislotasi, oddiy efir va polimerlar ham bo'ladi. Bu massani qayta ishlashning blok-sxemasi 34-rasmda keltirilgan. Massa konsentrsiyalangan ishqor bilan 2-blokda neytrallanadi, bunda haroratni 60°C dan oshirmaslik kerak. Bunda alkilsulfat kislota tuz holiga o'tadi, dialkilsulfat usha tuzni va spirtni hosil qiladi:



sulfat kislota natriy sulfatga aylanadi. Aralashmani ajratish 3-blokda etanol yoki izopropanol bilan ekstraksiyalash orqali amalga oshiriladi, ular organik moddalar va sanoat chiqindisi sifatida ajratiladi.) Shundan so'ng moddalarning spirtli eritmasi suv bilan suyultiriladi va 4-blokda reaksiyaga kirishmagan organik reagentlar va oraliq mahsulotlar benzin bilan ekstraksiyalanadi.



34-rasm. Alkilsulfat turidagi CFM ishlab chiqarishdagi asosiy jarayonlar sxemasi:

1- sulfatlash; 2- neytrallash; 3- natriy sulfatni ajratish bo'limi; 4- ekstraksiya; 5- benzinni regenerasiyalash va reaksiyaga kirishmagan organik reagentlarni ajratish; 6- spirt-erituvchini regenerasiyalash; 7- yuvish vositalarini boshqa komponentlar bilan aralashtirish; 8- kuritish; 9- maydalash va qadoqlash.

Usha ekstraktdan 5-blokda benzin haydaladi (qoldiq sulfatlash jarayoniga yuboriladi). 4-blokda kelayotgan alkilsulfatning suv-spirtli eritmasi 6- blokka spirtni haydash bo'limiga keladi, qolgan alkilsulfatning konsentrlangan suvli eritmasi 7- blokka keladi, u erda yuvish vositasining boshqa komponentlari (fosfatlar, coda, karboksimetilsellyuloza, okartiruvchi) bilan aralashtiriladi. Aralashmani 8- kuritish blokiga, so'ngra maydalash va qadoqlash uchun 9-chi blokka yuboriladi.

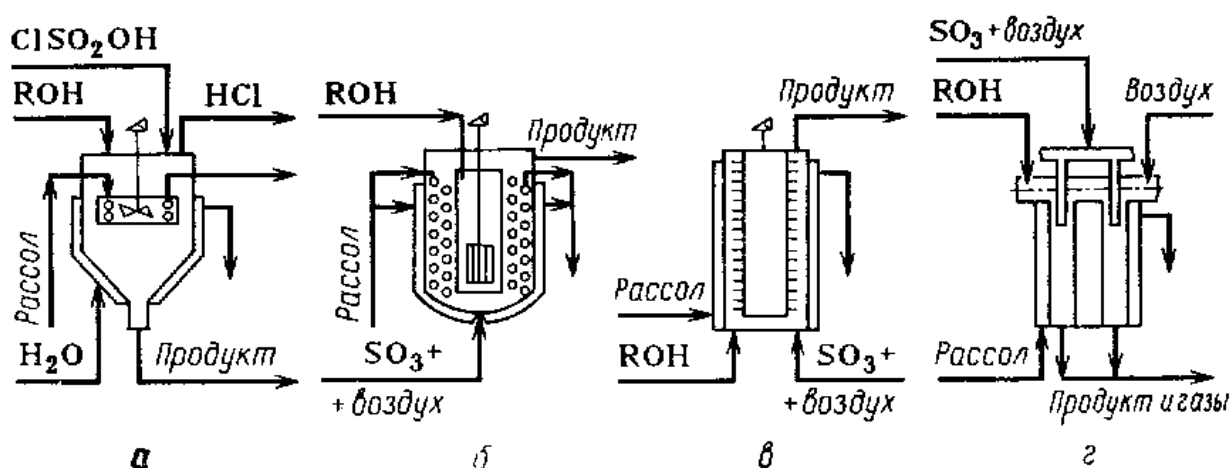
Pastroq sifatli yuvish vositalari olishda esa coddalashtirilgan cxemadan foydalaniladi, bunda 3,4,5 va 6-bloklar bo'lmaydi, neytrallangan aralashma to'g'ridan-to'g'ri aralashtirish va qadoqlash bloklariga yuboriladi. Bunday cxema bilan sintez qilingan yuvish vositasining tarkibidagi sulfatning miqdori ko'p bo'ladi.

Ko'rib chiqilgan ishlab chiqarishning kamchiliklari: xom ashyo reagentlardan to'lik foydalanilmaydi, sanoat chiqindisi yoki Na_2SO_4 hosil bo'ladi, shuningdek ishlab chiqarish texnologiyasining murakkabligi sababli, spirtlarni

H_2SO_4 yordamida sulfatlash bilan alkilsulfatlar olish boshqa sintez usullariga almashtirilmoqda.

Spirtlarni xlorsulfon kislota bilan sulfatlash. Ushbu reaksiyani yuqori tezlikda olib borish uchun xom ashyo reagentlarni ekvimol nisbatida olish lozim. Bu spirt va sulfatlovchi vositalar sarfini ancha kamaytiradi. Oraliq reaksiyalar deyarli sodir bo'lmaydi, hosil bo'ladigan yuldosh mahsulotni (gazsimon HCl) 20-30%-li xlorid kislota ko'rinishda ajratib olish mumkin. Natijada, reaksiya massasining tarkibi faqat alkilsulfat kislotadan iborat bo'ladi, bu esa uni qayta ishlashni osohlashtiradi va cfm tarkibida neorganik tuzlar bo'lmasligini ta'minlaydi. Bu afzalliklar tufayli spirtlarni xlorsulfon kislota bilan sulfatlash usuli sanoatda keng qo'llaniladi.

Shunday apparatlarning sxemasi 35- rasmda ifodalangan.



35-rasm. Sulfatlash va Sulfirlash jarayonlari uchun qo'llaniladigan reaktorlar:

a-tarelkali (stakan) reaktor; *b*- turbinali aralashtirgichli reaktor;
v- ichki aylanma barabanli reaktor; *2*- plenkali reaktor

Spirtlarni xlorsulfon kislotasi bilan sulfatlash jarayonida gazsimon HCl ni reaksiya muxitidan ajratish ancha qiyinlashadi. Bu jarayonni osohlashtirish uchun reaksiyani shunday apparatlarda olib borish kerakki, u suyuqlik nisbiy yuzasining kattalashuviga olib kelishi lozim.

35 a-rasmdagi bortikli reaktorda (stakansimon) tarelka mavjud bo'lib, ilonsimon trubalar va aralashtirgich bilan sovutiladi. Tarelkaning markaziga xlorsulfon kislota va spirt yuboriladi, ular o'zaro reaksiyaga kirishadi. Qisman reaksiyaga kirishgan aralashma bortik orqali korpus devorlariga okadi, suv yordamida sovutiladi. Bu erda okib tushayotgan yupka suyuqlik qatlamida reaksiya tugallanadi i HCl qoldiqlari ajratiladi. Hosil bo'lgan reaksiya massasi ishqor bilan neytrallash jarayoniga yuboriladi.

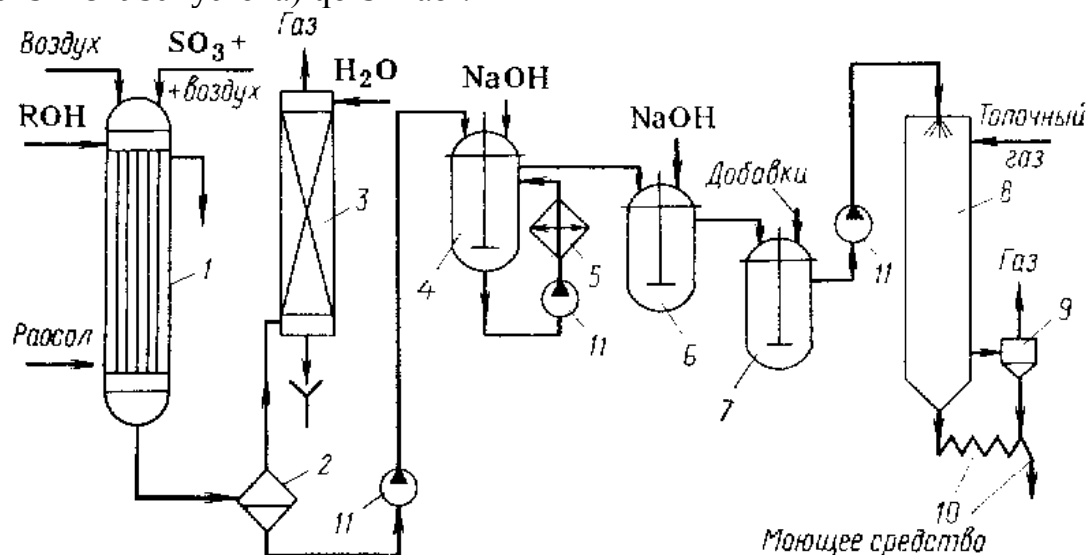
35-b,v,g-rasmlarda spirtlarni oltingugurt uch oksidi ishtirokida sulfatlash uchun qo'llaniladigan reaktorlar ifodalangan.

35-b-rasmda turbinali aralashtirgichli ikki-uch reaktorlar kackadi ifodalangan bo'lib, ular turli sovutish moslamalari bilan ta'mirlangan.

35-v-rasmdagi reaktor tashqaridan sovutiladi va u ichki aylanma aralashtirgichli barbanga ega, uning tashki sirtida (yuzasida) teshikchalar majud bo'lib, ular reagentlar okimini yaxshi aralashishi va turbulizasiyalanishini ta'minlaydi. Bu konstruksiya ancha murakkab bo'lganligi sababli, xozirgi vaqtda asosan plenkali reaktorlardan foydalaniladi (35,g-rasm). Bu reaktorlar bir va ko'p trubali bo'ladi. Organik reagentlar reaktorning yuqori qismidan maxsus tortuvchi moslama orqali yuboriladi, u reaktor devorlarida bir tekisda okuvchi suyuqlik plenkasini hosil bo'lishini ta'minlaydi. Havo bilan aralashtirilgan SO_3 ni ham reaktorning yuqori tomonidan to'g'ri suyuqlikka tomoh yuboriladi, bunda SO_3 reaktorning yuqori qismiga tushmasligi kerak, u erga havo yuboriladi, suyultirilgan SO_3 esa maxsus trubalar orqali keladi.

Alkilsulfatlar asosida olinadigan yuvish vositalari olish texnologiyasini ko'rib chiqamiz (36- rasm).

1-reaktorga uzluksiz ravishda spirt, havo va havo bilan suyultirilgan SO_3 bug'lari yuboriladi 1-reaktordan chiqayotgan gazlar 2-separatorda suyuqlikdan ajratiladi va 3-absorberga SO_3 qoldiqlaridan tozalash uchun yuboriladi. Hosil bo'lgan alkilsulfat kislota konsentrlangan ishqor eritmasi bilan aralashtirgich va 5-sovutgich bilan ulangan 4- apparatda neytrallanadi. Neytrallash harorati 60°C dan ortmasligi kerak. Shundan so'ng aralashtirgichli 6- apparatda eritma rH 7 bo'lguncha yana neytrallanadi. Neytrallangan, tarkibi alkilsulfat va suvdan iborat reaksiya massasi 7- aralashtirgichga yuboriladi, u erda kir yuvish vositasining boshqa komponentlari (fosfatlar yoki difosfatlar, coda, okartiruvchi, karboksimentisellyuloza) qo'shiladi.

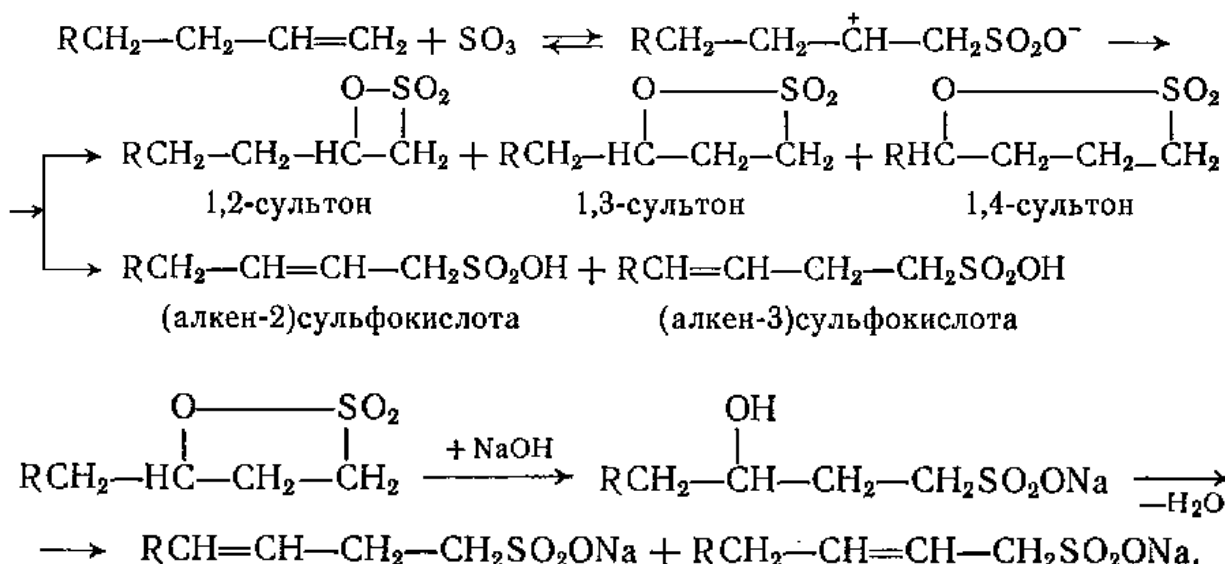


36-rasm. Alkilsulfatlar asosida olinadigan yuvish vosialari ishlab chiqarish texnologiyasi:

1-reaktor; 2- separator; 3- absorber; 4,6-neytralizatorlar; 5- sovutgich;
7-aralashtirgich; 8-kuritgich; 9-sikloh; 10-shnek; 11-nasoslar.

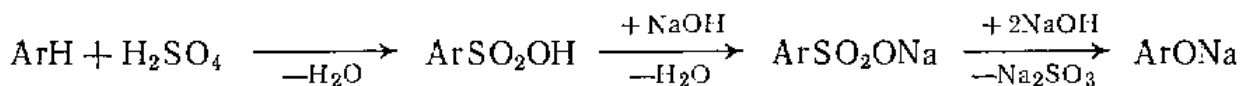
Hosil bo'lgan aralashma nasos orqali 8- chi purkagichli kuritgichga yuboriladi, uni maxsus purkagich bilan issiq yokilgi gaz okimiga purkaladi. Gaz bilan birgalikda olib ketilgan kattik zarrachalar 9-chi sikloh yordamida tutiladi. Kukunsimon kir yuvish mahsuloti kuritish apparatining pastidan va siklohdan 10-shnek orqali qadoqlash bo'limiga yuboriladi.

Olefinlarni Sulfirlash. Yuqorida ko'rib utilgan olefinlarni H_2SO_4 bilan sulfatlash jarayonidan farqli ravishda, olefinlarga oleum yoki SO_2 ta'sir ettirilganda Sulfirlash reaksiyalari sodir bo'ladi va bunda C-S bog'lar hosil bo'ladi. SO_3 ning elektrofili xossasi tufayli birlamchi bipolyar kompleks hosil bo'ladi, u gidrid-ionni migrasiyalanishi bilan izomerlanishi va arensulfokislotalar va sulfonlar aralashmasi hosil qilish mumkin:



Aromatik birikmalarni Sulfirlash.

Bu reaksiya organik sintez sanoatida tatbiq qilingan usullardan biri hisoblanadi. Bu usul bilan xozirga qadar fenollar olinadi (β -naftol, krezol). Buning uchun sulfokislotalar va ularning tuzlari ishqor bilan suyuqlantiriladi:



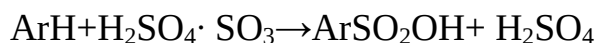
Aromatik birikmalarni Sulfirlash uchun asosan H_2SO_4 , oleum va SO_3 qo'llaniladi.

H_2SO_4 bilan Sulfirlash jarayoni qaytar reaksiyalardir:



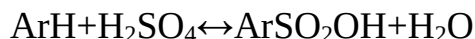
Reaksiya natijasida issiqlik ajraladi. Oddiy sharoitda muvozanat o'ng tomonga siljigan bo'ladi, haroratning ko'tarilishi va uglevodorodlarning haydalashi hisobiga bA'zi hollarda muvozanat chap tomonga siljiydi.

Oleum bilan sulfirlash jarayoni ikki bosqichda sodir bo'ladi birinchi bosqichda

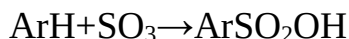


Bu reaksiya qaytmas va yuqori ekzotermik tarzda ro'y beradi, uning issiqlik effekti oleumning konsentrasiyasiga bog'liq bo'lib, 20%-li oleum uchun 180 kDj/molga teng.

Ikkinchi bosqichda Sulfirlash reaksiyasida H_2SO_4 ishtirok etadi:



Oltinugurt uch oksidi bilan Sulfirlash:

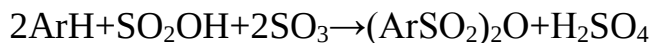


Bu Jarayonham qaytmas tarzda ekzotermik holda ro'y beradi.

Oleum va SO_3 bilan sulfirlash reaksiyalarida oraliq mahsulotlar ham hosil bo'ladi, masalan, sulfonlar:



yana bir oraliq mahsulot– sulfokislota angidridlari ham hosil bo'ladi, SO_3 ortiqcha olinganda uning miqdori ko'payadi:



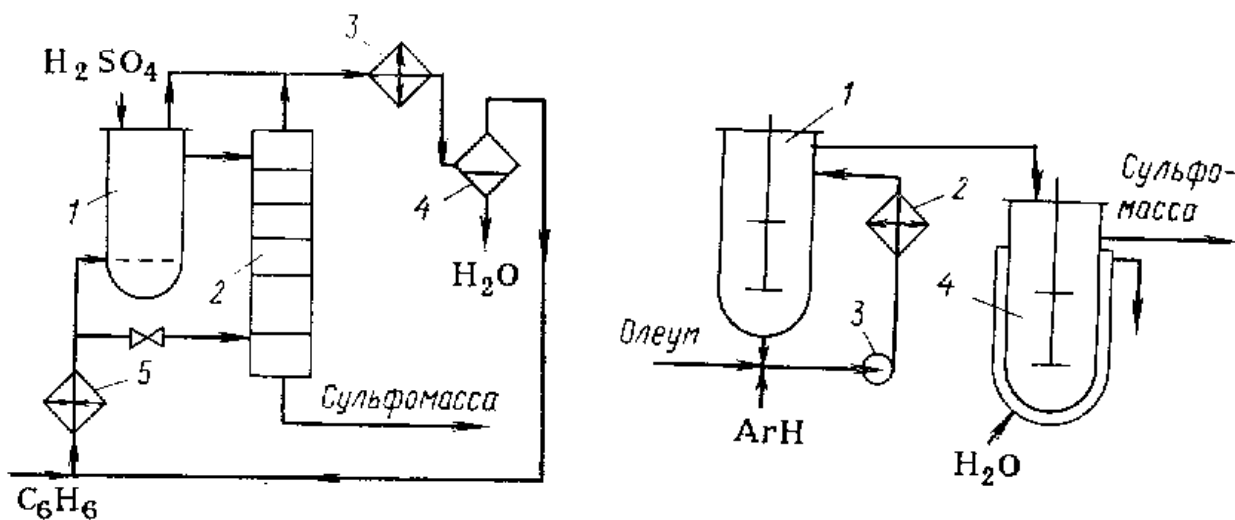
Ozgina suv ta'sir ettirish natijasida oraliq mahsulotlar hosil bo'lishining oldini olish mumkin.

Jarayontexnologiyasi. Aromatik birikmalarni Sulfirlashda paydo bo'ladigan muommolardan biri Sulfirlash vositasidan chiqindi hosil kilmasdan to'liq foydalanishdir. H_2SO_4 bilan Sulfirlashda uchuvchan uglevodorodlar uchun bu muammoni echish ancha osoh hisoblanadi, chunki hosil bo'lgan suvni reaksiyaga kirishmagan uglevodorod bilan azeotrop aralashma holiday haydash mumkin. Shuning uchun bu usulni «bug'dagi sulfirlash» deyiladi va u benzol va toluolni Sulfirlashda qo'llaniladi.

Sulfat kislota bilan «bug'da sulfirlash» jarayoni suvni tamoman yukotish uchun ancha yuqori haroratda 160-180°C olib boriladi. Bu usulni davriy va uzluksiz ravishda olib borish mumkin. Benzolni «bug'da» uzluksiz Sulfirlash reaksiya sxemasi 4-rasmda ifodalangan.

Toza benzol 5-apparatda bug'latiladi, isitiladi va 1-reaktorga yuboriladi.

Sulfat kislota ham (90-93% H_2SO_4 ko'poroc yog'i ko'rinishida) uzluksiz ravishda shu reaktorga keladi. 1-chi reaktor isitilmaydi, aralashtirgich ham bo'lmaydi (ularning vazifasini 4-5 marta ortiqcha yuboriladigan benzol bug'lari bajaradi).



38-rasm. Benzolni «bug'da Sulfirlash» sxemasi:
1,2-reaktorlar; 3-Kondensator-sovutgich, 4-separator, 5-bug'latgich.

1-chi reaktordagi suyuqlik 2-chi reaktorga keladi, shu reaktorning pastki tomoniga benzol bug'lari yuboriladi.

Kolonna qalpoqsimon tarelkalar bilan jixozlangan bo'lib, u erdagi reaksiya massasi qatlamida sulfirlash sodir bo'ladi. Sulfomassa yuqoridan pastga xarakatlanishi natijasida uning tarkibi o'zgaradi; u benzolsulfokislota bilan to'yinib boradi. 2-reaktor kubidan sulfomassa keyingi qayta ishlash jarayoniga yuboriladi. 1 va 2 apparatlardagi benzol bug'lari o'zi bilan olib ketilgan suv bug'i bilan 3-Kondensator-sovutgichda Kondensasiyalanadi, Kondensat 4-separatorda ajratiladi, natijada suv va benzol qatlami hosil bo'ladi. Benzol neytrallangandan so'ng jarayonga qaytariladi.

Aromatik birikmalarni oleum ishtirokida Sulfirlash uzluksiz ravishda aralashtirgichli reaktorlar kackadida olib boriladi.

Reaktor hamoqopli sovutgich bilan ulangan bo'lib, unda birinchi ekzotermik Jarayonortiqcha olingan SO_3 reaksiyaga kirishguncha olib boriladi, so'ngra sovutilgan reaksiya massasi oleum bilan nasos yordamida aralashtiriladi. Qolgan reaktorlar suv bilan sovutiladi.

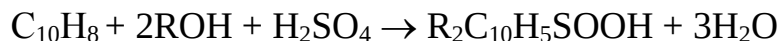
Alkilarensulfonatlar turidagi CFM tarkibi aromatik yadro (gidrofob qism) bilan bog'langan alkil guruxi va gidrofil sulfonat guruxi SO_2OHa dan iborat. Ularni ikki guruxga ajratish mumkin:

- 1) neft sulfonatlar. Ularni neft fraksiyalarini Sulfirlash bilan olinadi.
- 2) sintetik sulfonatlar.

Neft alkilarensulfonatlarini turli neft fraksiyalariga oleum bilan ishlov berish orqali olinadi. Neft sulfonatlarining sirt faolligi sintetik sulfonatlariga nisbatan ancha past bo'ladi, lekin harxi arzon. Ular utkir hidli, rangli bo'lganligi sababli, kir

yuvish vositalari tayyorlashda juda kam foydalaniladi, lekin ular moylarga kovushkok prisadkalar, neft sanoatida emulgator va deemulgator flotasiya agentlari sifatida qo'llaniladi.

Sintetik alkilarensulfonatlar (sulfonollar) asosiy sintetik yuvish moddalari hisoblanadi. Eng birinchi yuvish vositasi hekalni olishda naftalinni izopropanol (yoki izobutanol) va H_2SO_4 bilan ta'sirlashtirib yadroga ikkita alkil guruxi kiritiladi:



Alkilarensulfonatlar sintez qilish uchun alkil guruxi $C_{10}-C_{15}$ bo'lgan alkilbenzollar qo'llaniladi. Xozirgi vaqtda alkil guruxi man'bai sifatida parafinli neftlarning kerosin fraksiyasi, yumshoq parafinlar, n -olefinlar (α -olefinlar) yoki kushbog'i ichki holatda bo'lgan olefinlar qo'llaniladi.

Alkilarensulfonatlar-kattik kristall moddalardir. Alkil guruxi tarmoqlanganda, ular suvda yaxshi eriydi, to'g'ri zanjirli va alkil guruxi uzoqlashgan sulfonatlarini suvda va spirtida eruvchanligi yomonlashib boradi. Ular rangsiz va hidsiz bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar

Sulfatlash, Sulfirlash, sulfogruppa, Sulfirlash agentlari, sulfat kislota, oleum, xlorosulfon kislota, sulfat angidridi, sulfit angidridi, xlorli sulfuril, sulfitlar, bisulfitlar, sirt faol moddalari, spirtlar, olefinlar, alkilsulfatlar, dialkilsulfatlar, karbkation, oraliq reaksiyalar, smolalanish, Kondensasiyalanish, aromatik birikmalar, sulfoefir guruxi, ekzotermik jarayon, birlamchi va ikkilamchi alkilsulfatlar, efirsulfatlar, alkilfenollar, CFMlar, CFM larning yuvish qobiliyati, uzluksiz sintez jarayoni, reaktorlar kackadi, polimerlar, ekstraktsiyalash, komponentlar, turbulizasiya, bipolyar kompleks, migrasiya, sulfonlar, jarayoni,

Mavzu bo'yicha savollar

1. Sulfatlash reaksiyasi deganda nimani tushunasiz?
2. Sulfirlash reaksiyasi deganda nimani tushunasiz?
3. Sulfirlash jarayonini amalga oshirishning qanday yo'llarini bilasiz?.
4. Sulfirlovchi agentlar
5. Kimyoviy xususiyatlari bo'yicha sulfokislotalar alkilsulfatlardan qanday farq qiladi?
6. Aromatik va parafin qatori uglevodorodlarini Sulfirlash nimasi bilan farq qiladi?
7. Sulfatlash va sulfirlash reaksiyalarining amaliy ahamiyati
8. Spirtlarni sulfatlash reaksiyalari qanday sulfatlash vositalari yordamida amalga oshiriladi?

9. Spirtlarni sulfatlash reaksiyalarining issiqlik effekti nimaga bog'liq?
10. Sulfatlashda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan oraliq mahsulotlar.
11. Sulfon kislota amidi ishtirokida spirtlarni sulfatlash reaksiyasi qanday sodir bo'ladi?
12. Xlorsulfon kislotasi yordamida spirtlarni sulfatlash reaksiyasiga haroratning ta'siri qanday?
13. Oltingugurt uch oksidining sulfatlovchi vosita sifatidagi ta'sirini qanday tushuntira olasiz?
14. Olefinlarni sulfatlash uchun qanday sulfatlash vositasidan foydalaniladi? Nima uchun?
15. Olefinlarni sulfatlashda sulfatlash vositasi qancha miqdorda bo'lishi kerak?
16. Olefinlarning sulfatlanishida birikish reaksiyasi qanday qohuniyat asosida amalga oshadi?
17. Alkilsulfatlarning sirt-faol xossalari nimalarga bog'liq?
18. Alkilsulfatlar turidagi yuvish vositalari sintez qilishda uglerod zanjirida uglerod atomlari sohi qanchaga teng bo'lgan spirtlarni qo'llash maqsadga muvofiq?
19. Spirt va olefinlarni sulfatlashning farqli tomohlari.
20. Sulfat kislota bilan sulfatlab CFMlar ishlab chiqarishning kamchilik tomohlari nimada?
21. Xlorsulfon kislotasi bilan sulfatlashning afzallik tomohlari.
22. Aromatik birikmalarni Sulfirlash uchun asosan qanday vositalardan foydalaniladi?
23. Aromatik birikmalarni «bug'da Sulfirlash» usuli.
24. Alkilarensulfonatlar turidagi CFMlarning odatdagi tarkibi, ularning xossalari.

15-MA'RUZA

Nitrolashning nazariy asoslari. Nitrolashning nazariy asoslari. Parafinni nitrolash. Aromatik birikmalarni nitrolash.

Ma'ruza rejasi:

1. Nitrobirikmalar va nitrolash reaksiyasi haqida qisqacha tushuncha.
2. Nitrobirikmalarning sinflanishi va o'ziga xosligi
3. Alkil- va arilnitrobirikmalar olinishi, ularning fizikaviy xossalaridagi umumiylik va farq
4. Nitrobirikmalar kimyoviy xossalari va ahamiyati
5. Nitrolash jarayoniga ta'sir ko'rsatuvchi asosiy omillar
6. Parafinlarni nitrolash.
7. Aromatik birikmalarni nitrolash.

Nitrobirikmalar biologik faol moddalar hisoblanadi. Ularning barchasi ozmi-ko'pmi zararli ta'sir etuvchi vositalardir. Molekulaga gidroksil yoki karboksil guruxi kiritilganda zararlilik xususiyati kamayadi. Nitrogurux markaziy acab sistemasi va jigarga salbiy ta'sir kursatadi. Lekin nitroguruxli moddalarning ko'pchiligi biologik xususiyatni ham namoyon qilishi sababli, turli mikroblar va xasharotlarga karshi preparatlar sifatida qo'llaniladi. Masalan, antibiotiklardan levomesitin, p-nitrobenzilpenisillin bo'nga misol bo'la oladi. Dorivor vositalar va vitaminlar olishda aromatik va geteroaromatik, alifatik nitrobirikmalar oraliq mahsulot sifatida muhim ahamiyatga ega.

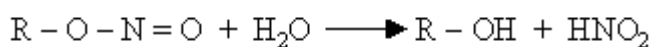
Nitrobirikmalar erituvchi sifatida, aldegid, kislota, keton va boshqalar olishda, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

To'yingan nitrobirikmalar $C_nH_{2n+1}NO_2$ yoki $R-NO_2$ umumiy formula bilan ifodalanadi. Ular nitril kislota efirlari $R-O-N=O$ bilan izomer bo'lib, ulardan quyidagi hususiyatlari bilan farq qilishadi:

1. Nitrit kislota efirlari (alkilnitritlar) nitrobirikmalarga qaraganda past haroratda qaynaydi.

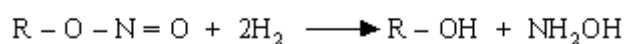
2. Nitrobirikmalar alkilnitritlarga qaraganda kuchli qutblanganlar va ularning dipol momentlari katta.

3. Alkilnitritlar osoh gidrolizlanadi:

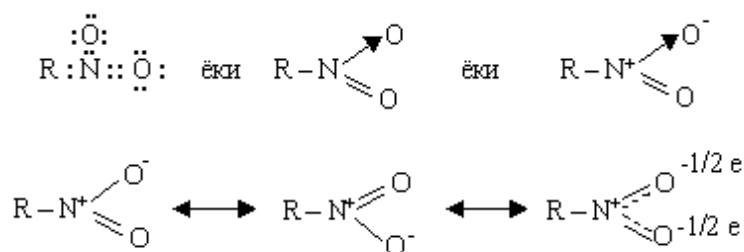


Nitrobirikmalar esa gidrolizga uchramaydi.

4. Nitrobirikmalar qaytarilganda aminobirikmalar, alkil nitritlardan esa spirtlar va gidroksilamin hosil bo'ladi:

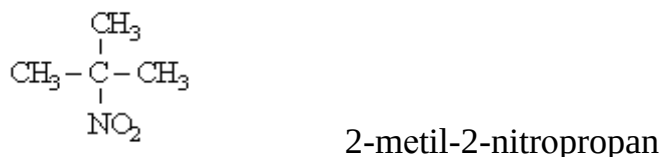
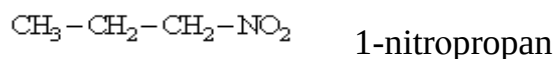


Nitrobirikmalar yarim qutblangan bog'lanish hosil qilib tuzilgan bo'lib, ularning tuzilishini quyidagi oktet formulalar bilan ifodalash mumkin:



Nitrobirikmalar yana quyidagi formulalar ko'rinishida ifodalaniladi:





Izomeriyasi va homlanishi. Nitrobirikmalarning gomologik qatori nitrometan CH_3NO_2 dan boshlanadi. Nitroguruhining qanday uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitrobirikmalarga bo'linadi va yuqorida ko'rsatilgandek homlanishadi.

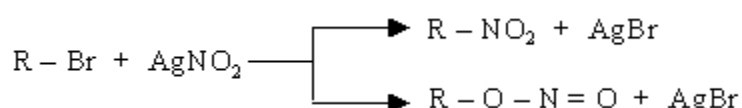
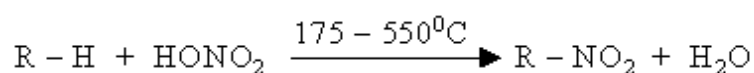
Organik birikmalar tarkibidagi vodorod atomi o'rniga NO_2 guruxi almashinish jarayoniga nitrolash reaksiyasi deyiladi. Nitrolash vositalari sifatida nitrat kislota, nitrat va sulfat kislota aralashmasi (melanj), nitrat va sirka kislota aralashmasi, azot oksidlaridan foydalaniladi. Nitrolash reaksiyasi tez sodir bo'luvchi, qaytmas va ekzotermik jarayondir. Nitrolashda aromatik uglevodorodlar, ularning hosilalari, to'yinmagan birikmalar va alkanlar xom-ashyo sifatida qo'llaniladi.

Organik birikmalarga nitrogurux turli usullar yordamida kiritilishi mumkin. Sanoatda eng muhim ahamiyatga ega bo'lganlari quyidagilar hisoblanadi: 1) aromatik yadroda nitrolash; 2) to'yingan uglevodorodlarni nitrolash.

Nitrolovchi vositalar tabiati nitrolash jarayoni sharoitiga katta ta'sir ko'rsatadi. Konsentrlangan nitrat kislota yoki nitrolash aralashmasi ishtirokida reaksiyani past haroratda va reaksiya massasini doimo sovutish orqali olib boriladi.

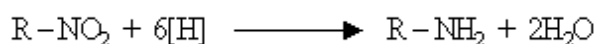
Suyultirilgan HNO_3 yoki azot oksidlari ishtirokida esa Jarayonreaksiya massasini isitish bilan yuqori haroratda olib boriladi.

Nitrobirikmalar alkanlarga suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirib (Kohovalov reaksiyasi) va galoidalkillarga kumush nitrat ta'sir ettirib olinadi:

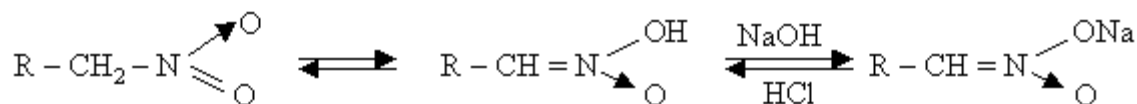


Fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari. Nitrobirikmalar yoqimli hidga ega bo'lgan, suvda kam eriydigan suyuqliklardir. Yuqorida ta'kidlanganiday zaharli, parchalanmasdan haydaladi. Tuzilishida to'rttagacha uglerod bo'lgan nitrobirikmalarning zichligi birdan kichik.

1. Nitrobirikmalarning eng muhim xossalaridan biri ularni qaytarganda aminobirikmalarga aylanishi hisoblanadi:

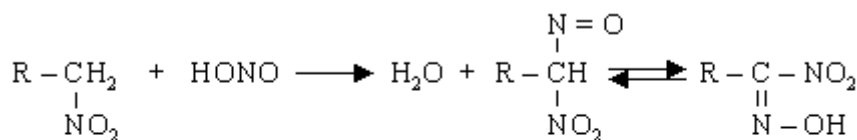


2. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar ishqorlarda tuz hosil qilib eriydi. Buning sababi ularning ikki xil tautomer shakl – neytral va pcevdokislota shaklida mavjud bo’la olishligi hisoblanadi:



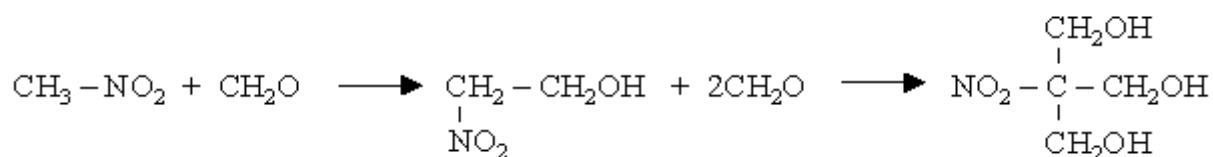
Pcevdokislotalar discosiasiyaga uchraydi, lekin ishqoriy metallar bilan tuz hosil qilishadi.

3. Nitrogrupp bilan bevosita bog’langan ugleroddagi vodorod atomlari o’ta qo’zg’aluvchan bo’ladi. Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit kislota, aldegidlar va boshqalar bilan reaksiyaga kirisha olishadi:



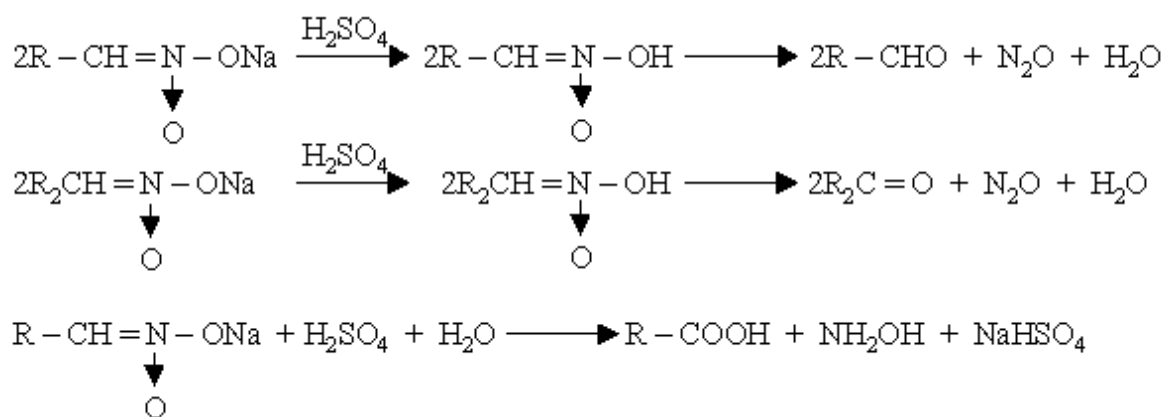
- b) Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar aldegidlar bilan reaksiyaga kirishib, nitrospirtlarni hosil qilishadi.

Nitrometan formaldegid bilan reaksiyaga kirishib, trimetilol nitrometanni hosil qiladi:



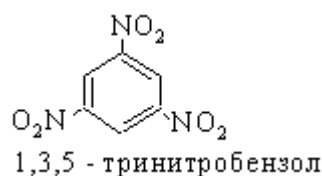
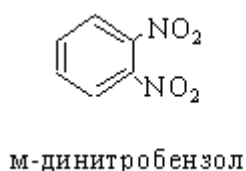
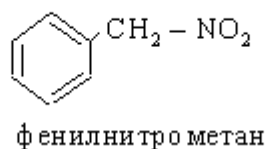
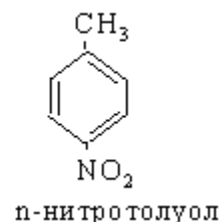
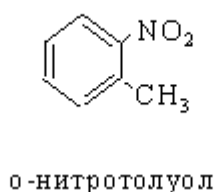
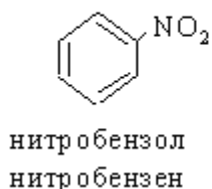
Trimetilolnitrometan emulgatorlar, portlovchi va yuvuvchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

4. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalarga kislota ta’sir etirilganda aldegidlar, ketonlar va kislotalarni hosil qiladi:



Aromatik nitrobirikmalar

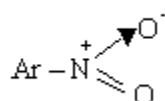
Tuzilishida benzol halqasi bilan birgalikda $-NO_2$ - nitroguruhi ishtirok etadigan birikmalarga aromatik nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkiga: nitroguruhi benzol halqasida joylashgan va nitroguruhi yoh zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linishadi va quyidagicha nomlanishadi:



Nitroguruhning sohiga qarab nitrobirikmalar mono-, dinitro- va trinitrobirikmalarga bo'linishadi.

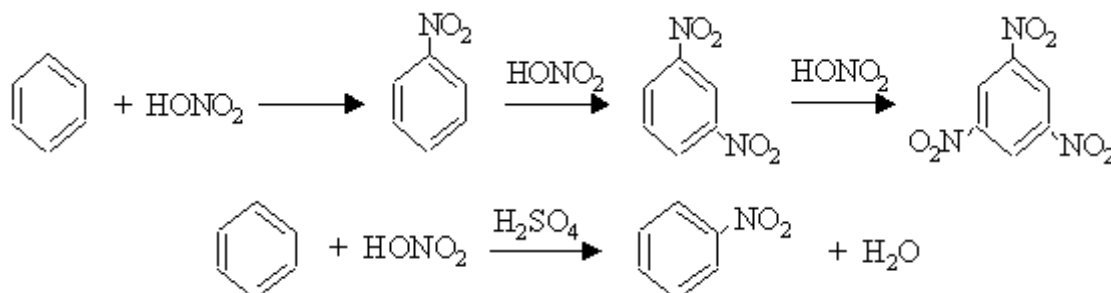
Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar katta ahamiyatga ega. Ular bo'yoqlar, portlovchi moddalar, erituvchilar, hid beruvchi moddalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

YOg' qator nitrobirikmalari kabi aromatik nitro-birikmalar ham yarim qutblangan tuzilishga egadir:

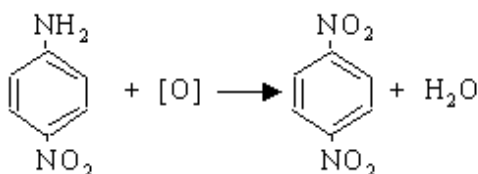


Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar.

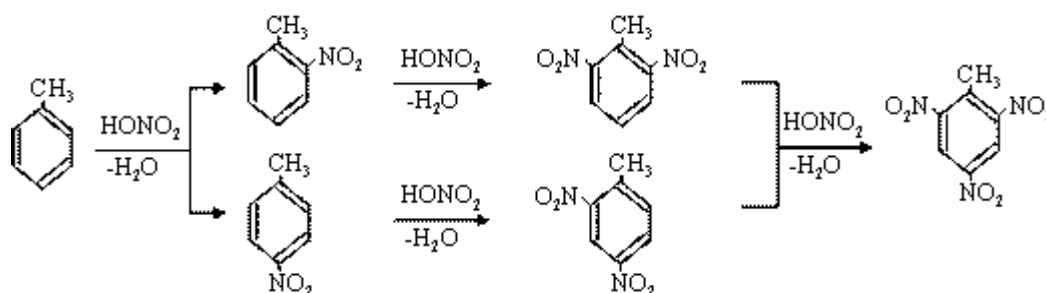
Olinish usullari. Nitroguruhi halqada joylashgan nitrobirikmalar benzol va uning gomologlariga konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) ta'sir ettirib olinadi. Bunda birinchi nitroguruh 50-60°C da halqadagi vodorod bilan osoh almashadi, ikkinchi nitroguruh qiyinlik bilan almashinadi. Almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga boradi. Uchinchi nitroguruh halqaga juda qiyinchilik bilan kiritiladi. Dinitrobenzol tutovchi nitrat va sulfat kislota aralashmasi bilan qo'shib 5 kun qizdirilganda 45% unum bilan 1,3,5-trinitrobenzol hosil bo'ladi:



δ - yoki π - holatdagi di- yoki trinitrobirikmalar tegishli nitroanilinlarni oksidlab olinadi:



Benzolning gomologlari benzolga qaraganda osoh nitrolanishadi. Masalan, toluolni nitrolaganda mono-, di- va trinitrotoluollar aralashmasi hosil bo'ladi:

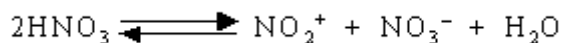


Nitrolash reaksiyasining tezligi nitrolovchi aralashma tarkibiga va nitrolanayotgan uglevodorodlarning tuzilishiga bog'liq, benzolni nitrolash uchun 90% li sulfat kislota ishlatiladi. Sulfat kislota konsentrasiyasining 90% dan 80% ga kamayishi nitrolash reaksiyasi tezligini 3000 marta kamayishiga sabab bo'ladi.

Nitrolash reaksiyasining mexanizmi quyidagicha. Sulfat kislota eritmasida nitrat kislota quyidagicha discosiyalanadi:

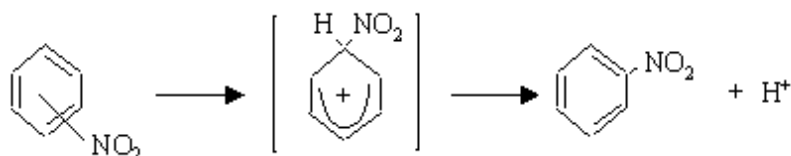


Toza nitrat kislota nitrolash sharoitida quyidagicha discosiyalanadi:



Aralashmada NO_2^+ - nitroniy ionining bo'lishligi ko'pchilik usullar bilan isbotlangan.

Hosil bo'lgan nitroniy ioni benzol halqasi bilan dastlab π - so'ngra δ - kompleks hosil qiladi va proton (vodorod ioni) ajralishi bilan nitrobenzolni hosil qiladi.



Ajralgan proton bisulfat ioni bilan birikib sulfat kislotani hosil qiladi.

Fizik xususiyatlari. Tuzilishida bitta nitroguruhi bo'lgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, rangsiz yoki och sariq rangli bo'ladi. Suvda erimaydi. Suvdan og'ir. Achchiq danak hidiga ega, zaharli. Nitrobenzol ayniqcha zaharli. Organizmdan juda qiyinchilik bilan chiqib ketadi.

Nitroguruhining qutblanganligi va uning molekula o'rtasidagi kuchli ta'siri sababli nitrobirikmalar yuqori haroratda qaynaydilar.

Nitrobirikmalar kuchli qutblanganligi sababli boshqa erituvchilarda erimaydigan birikmalarni erita oladilar.

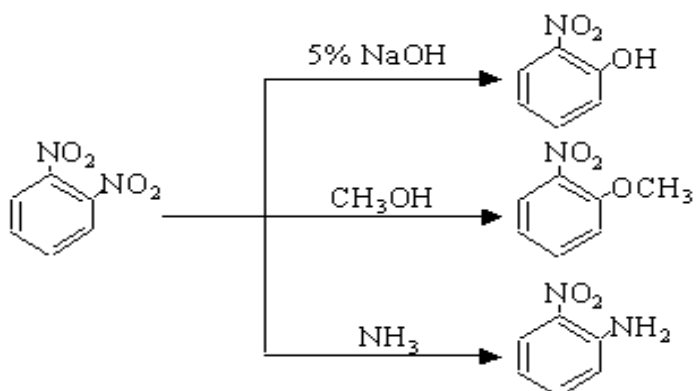
Kimyoviy xossalari. Aromatik qator nitrobirikmalarining tuzilishida nitroguruhi va benzol halqasining bo'lishi va ularning o'zaro ta'siri nitrobirikmalarining kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

1. Nitrobirikmalarni eng muhim xususiyatlaridan biri ularning nitroguruhini qaytarib aminoguruh hosil qilishi hisoblanadi. Bu reaksiya 1842 yilda rus olimi H.H. Zinin tomonidan kashf etilgan. Birinchi marta nitrobenzol ammoniy sulfit bilan qaytarilib anilin hosil qilingan. Bu reaksiyaning ochilishi kimyo sanoatidagi yirik kashfiyotlardan biri hisoblanadi. Chunki aromatik aminobirikmalar bo'yoq, tibbiy dori –darmohlar, fotoximikatlar tayyorlashda katta ahamiyatga ega.

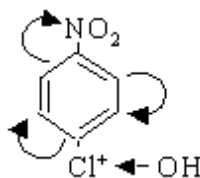
Aromatik nitrobirikmalarni qaytarilganda reaksiya sharoitiga qarab, turli birikmalar hosil bo'ladi. Aromatik aminobirikmalar qaytarilish jarayonining oxirgi mahsuloti hisoblanadi. Ular, asosan, nitrobirikmalarni kislotali sharoitda qaytarib olinadi.

Neytral, ishqoriy va kuchsiz kislotali muhitlarda reaksiyani turli oraliq mahsulotlar hosil bo'lish bosqichlarida to'xtatib qolish mumkin. Nitrobirikmalarining qaytarilish mexanizmini Gaber va V.O. Lukashevichlar o'rganganlar.

Nitrobenzolning qaytarilish sxemasini quyidagicha tacavvur etish mumkin:



Nitroguruhga nisbatan o- yoki p- holatlardagi o'rinbocarlarning qo'zg'aluvchanligiga sabab, nitroguruh ta'sirida bu holatlarda elektroh bulutining zichligi kamayadi va nisbatan musbat zaryad to'tadi. Bu esa hujum qilayotgan elektrofil agentni o- yoki p- holatlardagi o'rinbocarl bilan almashinishini osohlashtiradi.



Alohida vakillari. Nitrobenzol ko'p miqdorda benzolni nitrolab olinadi. Toza nitrobenzol achchiq danak hidiga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik. Suvda erimaydi. Zaharli. Asosan anilin ishlab chiqarishiga sarflanadi.

Trinitrobenzol benzoldan qiyin hosil bo'ladi. Asosan, trinitrotoluolni oksidlab va dekarboksillab olinadi. 172°C da suyuqlanadi, kuchli portlovchi modda.

Nitrotoluollar. Toluollarni nitrolab olinadi. Ular bo'yoqlar uchun xom ashyo bo'lgan taloidinlarni olishda ishlatiladi.

Trinitrotoluol (trotil). Toluolni nitrolab olinadi. 80,6°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall, portlovchi modda.

Nitroguruhi yoh zanjirda joylashgan nitrobirikmalar.

Olinish usullari. Nitroguruhi yoh zanjirda joylashgan nitrobirikmalarni olishda yog' qatori nitrobirikmalarni olishdagi usullardan foydalanish mumkin.

1. Benzol gamologlarini yuqori haroratda suyultirilgan nitrat kislota bilan nitrolash (Kohovalov reaksiyasi).



Reaksiya quyidagi mexanizm orqali boradi:

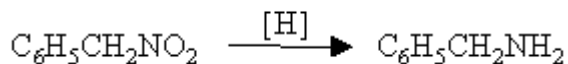


2. Yoh zanjirda gologen tutgan aromatik birikmalarga kumush nitrit ta'sir ettirib olinadi:

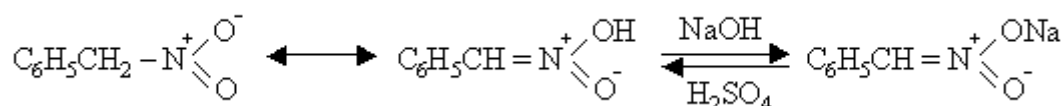


Fizik va kimyoviy xossalari. Nitroguruhi yoh zanjirda joylashgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, suvda yomon eriydi.

1. Ular qaytarilganida aminobirikmalarni hosil qilishadi:



2. Ishqorlar bilan ta'sir etilganda tuz hosil qiladilar:



Bu reaksiya nitroguruhi yoh zanjirda joylashgan birkmalarni nitrguruhi halqada joylashgan birkmalardan farqlash uchun ishlatiladi.

Nitroguruhi yoh zanjirda joylashggan nitrobirikmalar chumoli aldegid, nitrat kislota va boshqa birikmalar bilan reaksiyaga kirisha oladilar (yog' qator nitrobirikmalari misolida ko'rib chiqish mumkin).

Nitrolash jarayoniga quyidagi omillar ta'sir ko'rsatadi:

- 1) kislota konsentrasiyasi;
- 2) aralashtirish tezligi;
- 3) Harorat.

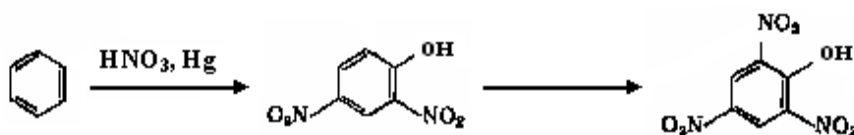
Kislota konsentrasiyasi ta'siri. Nitrolash jarayonini muvaffakiyatli amalga oshirishda eng muhim omillardan biri kislota konsentrasiyasi hisoblanadi. Reaksiya muhitida suv konsentrasiyasining ortishi nitrat kislotaning kislotali discosiasiyasiga va nitroniy-kationlarining kamayishiga sabab bo'ladi. Suvsiz nitrat kislota tarkibida taxminan 1% nitroniy-iohlari mavjud bo'ladi, lekin 5% suv qo'shilishi natijasida NO_2^+ konsentrasiyasi holga tushadi.

Sulfat va azot kislota aralashmalarida nitroniy-ioni miqdori nisbatan ancha yuqori.

Nitrolash jarayoniga harorat ham katta ta'sir kursatadi. Haroratning 10°C ga ko'tarilishi natijasida reaksiya tezligi uch marta ortadi.

Nitrolash reaksiyasida aralashtirish tezligi ortishi bilan reaksiya tezlashadi. Nitrolash asosan kislota qatlamida sodir bo'ladi, chunki uglevodorodlarning kislota aralashmasidagi eruvchanligi NO_2^+ ning uglevodorodda eruvchanligiga nisbatan ancha yuqori bo'ladi.

Nitrolash jarayonida katalizatorlar deyarli qo'llanilmaydi. Birok, simob va uning tuzlari ishtirokida benzolni nitrat kislota bilan nitrolash natijasida pikrin kislota sintez qilish mumkin.

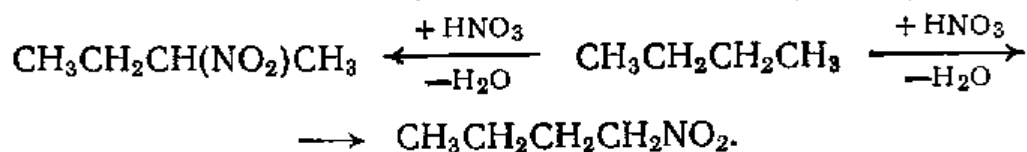


Parafinlarni nitrolash

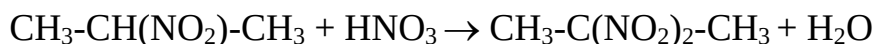
Parafinlarni oksidlashni birinchi marta M.I. Kohovalov XIX asrning oxirlarida kashf qildi. Keyinchalik parafinlarni nitrolashning quyidagi usullari yaratildi:

- 1) 350-500°C da gaz fazasida 40-70%-li HNO₃ yordamida
- 2) Suyuq fazada 100-200°C da 50-70%- li HNO₃ bilan
- 3) Suyuq yoki gaz fazasida azot ikki oksidi bilan.

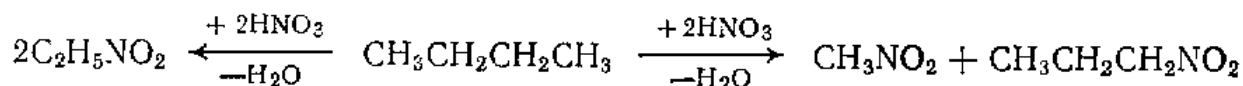
Parafinlarni nitrolashda nitroguruh turli uglerod atomlaridagi vodorod atomi bilan o'rin almashadi; ularning reaksiyaga kirishish qobiliyatini parafinlarni xlorlashdagi kabi quyidagi tartibda joylashtirish mumkin: *uchlamchi* > *ikkilamchi* > *birlamchi*. Haroratning ko'tarilishi bilan ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati tenglashadi, lekin doimo nitroparafinlar izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi, bunda uglerod skeleti izomerizasiyasi ro'y bermaydi:



Nitroguruh keyingi o'rin almashinish reaksiyalariga to'cquinlik qiladi, shuning uchun gaz fazasidagi nitrolashda dinitrohosilalar hosil bo'lmaydi, chunki reaksiyada uglevodorod ortiqcha miqdorda olinadi (3:1 dan 10:1). Lekin suyuq fazadagi nitrolashda monohitrobirikmalar nitrat kislotada reaksiyada ishlatiladigan uglevodorodlarga nisbatan yaxshirok eriydi, natijada dinitrohosilalar hosil bo'ladi. Bunda ikkinchi nitrogurux birinchi nitroguruxdan uzoq holatga yoki nitroguruxi mavjud bo'lgan uglerodga birikadi. Buning natijasida 2-nitropropandan 2,2-dinitropropan olish mumkin:



Parafinlarni yuqori haroratda gaz fazasida nitrolash jarayonlarida uglerod zanjiri destruksiya uchrashi natijasida doimo past nitroparafinlar ham hosil bo'ladi:

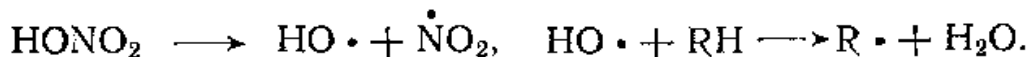


Bu Jarayondestruktiv nitrolash deyiladi.

Nitrolash jarayonlarida sodir bo'ladigan oraliq, hoxush reaksiyalardan biri, bu parafinlarning nitrat yoki azot ikki oksidi bilan oksidlanishi hisoblanadi. Shuning uchun hosil bo'ladigan mahsulot unumi 50-80% ni tashkil qiladi.

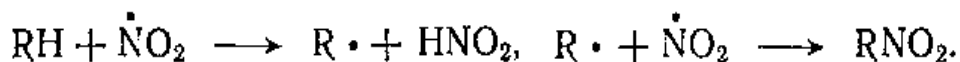
Oksidlash mahsulotlari tarkibida aldegid va ketonlar, karbon kislotalar, uglerod oksidlari borligi aniqlandi. Oksidlash jarayonlari harorat ko'tarilish bilan kuchayadi. Shuning uchun har bir uglevodorodni nitrolash uchun o'zining optimal harorati mavjud bo'lib, unda mahsulotning chiqimi eng yuqori bo'ladi.

Nitrolash reaksiyalari erkin-radikal mexanizmi asosida sodir bo'ladi. Nitrat kislotasining gomolitik parchalanishi va hosil bo'lgan radikallarning uglevodorod bilan o'zaro ta'siri natijasida radikallar hosil bo'ladi.

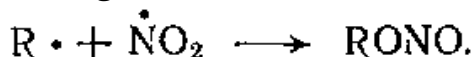


(1) reaksiya natijasida hosil bo'lgan azot ikki oksidi radikali uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishishi natijasida undagi vodorod atomini tortib oladi (chunki NO_2 da juftlashmagan elektrohlr mavjud).

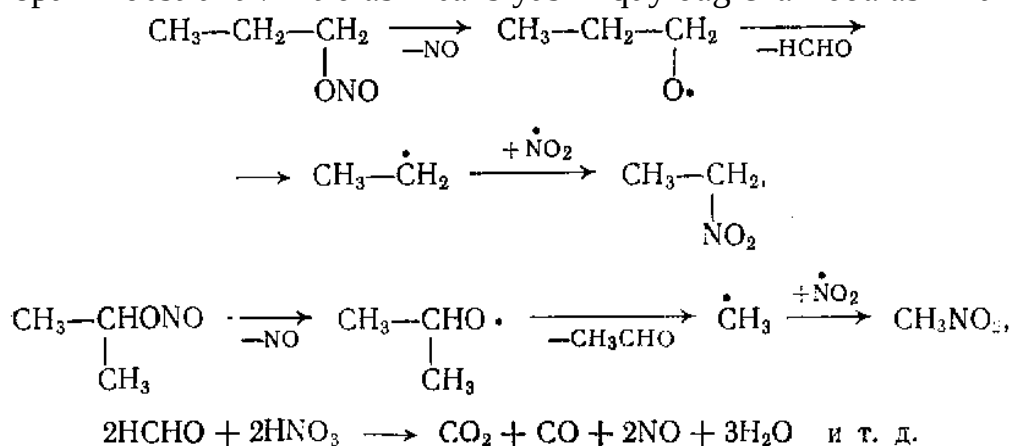
Nitrolashdagi asosiy reaksiya erkin radikallarning azot ikki oksidi bilan o'zaro ta'siridir, bu reaksiya zanjirli jarayonni rivojlantiradi:



Destruktiv nitrolash va oksidlash jarayonlari nitrat kislota, shuningdek nitratlar hosil bo'lishiga asoslangan:

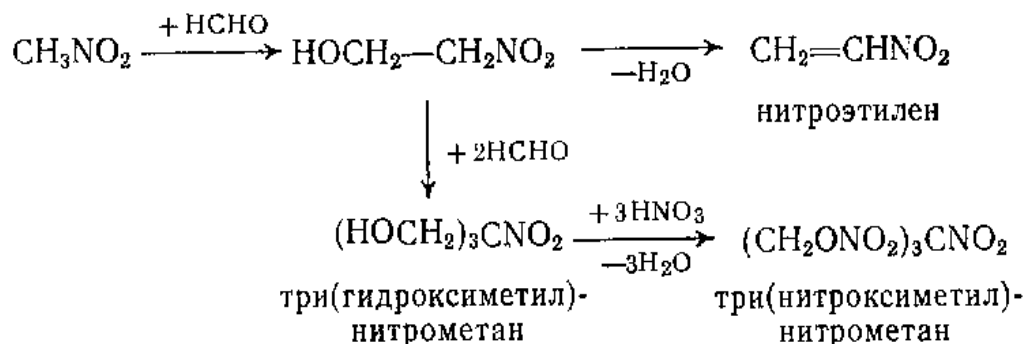


Propanni destruktiv nitrolash reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:

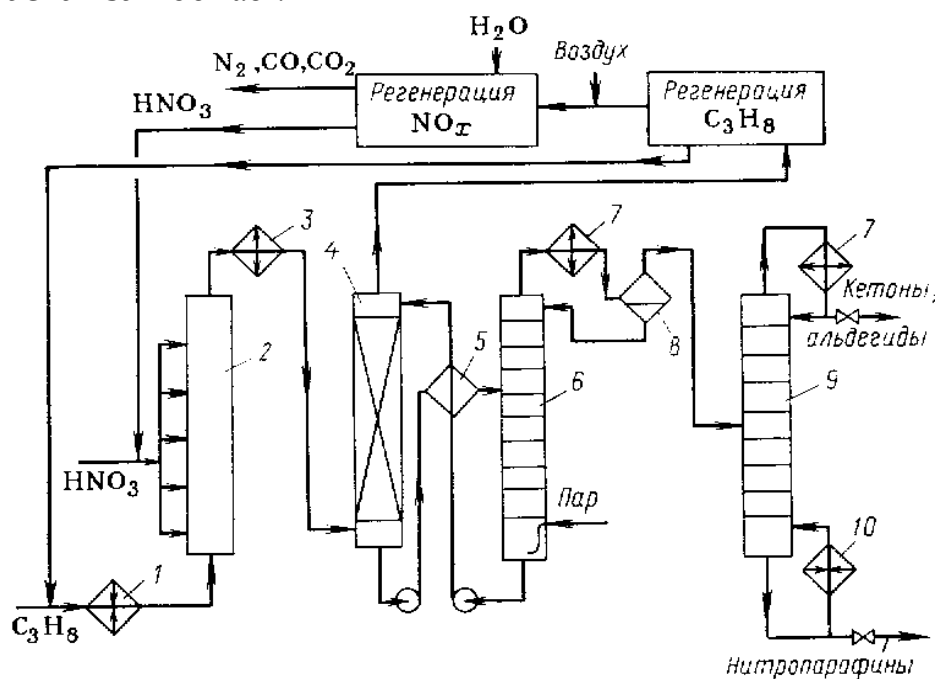


Jarayonning texnologiyasi. Parafinlarni gaz fazasida nitrolash reaksiyalari orasida propanni 40-70%-li nitrat kislota bilan nitrolash jarayoni sanoatga tatbik qilingan usullardan biri hisoblanadi. Bu Jarayon 400-450°C, 0,5-1 MPa bosim ostida olib boriladi, bunda propan nitrat kislotaga nisbatan 5:1 mol nisbatda olinadi. Hosil bo'ladigan nitroparafinlar tarkibi quyidagi mahsulotlardan iborat: 25% nitrometan (qaynash harorati 101,2°C), 10% nitroetan (qaynash harorati 131,6°C) va 40% 2- nitropropan (qaynash harorati 120,3°C). Ularni rektifikatsiya usuli bilan bir biridan ajratish mumkin.

Nitroparafinlar rangsiz suyuqlik bo'lib, uncha o'tkir bo'lmagan hidga ega. Ular erituvchi sifatida keng qo'llaniladi va organik sintezning muhim oraliq mahsulotlari hisoblanadi. Ulardan nitrospirtlar, aminospirtlar, nitrofenollar va bir qator portlovchi moddalar (masalan, uch (nitroksimetil) nitrometan) va boshqa qimmatbaxo moddalar olinadi:



Endi gaz fazasida propanni nitrat kislota bilan nitrolash texnologiyasi bilan tanishamiz (38- rasm). Jarayon adiabat turidagi silindsimon 2-chi apparatda olib boriladi, unda isitish moslamalari mavjud bo'lmaydi. Reaksiya natijasida ajralayotgan issiqlik, xom ashyo uglevodorodlarni isitish va nitrat kislota bug'latish uchun sarf bo'ladi.



38-rasm. Propanni nitrolash texnologik sxemasi.

1-isitgich, 2-reaktor, 3-sovutgich, 4-absorber, 5- issiqlik almashtirgich, 6- bug'latish kolonnasi, 7- Kondensator, 8-separator, 9-rektifikasiya kolonnasi, 10- qaynatgichlar.

Isitilgan propan 2-reaktorning pastki tomoniga keladi. Nitrolash va oksidlash mahsulotlari reaksiyaga kirishmagan propan bilan birgalikda 3-sovutgichda sovutiladi va oksidlanish hamda nitrobirikmalarning ko'ndancasiyalangan mahsulotlarini yig'ish uchun 4-absorberga yuboriladi. Absorber gidroksilamin xloridning suvli eritmasi bilan sug'oriladi. Absorber kubidagi suyuqlik 6-

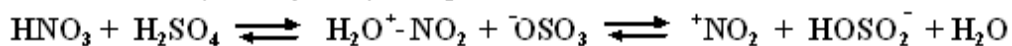
bug'latish kolonnasiga keladi. U erda nitroparafinlar gidrolizida hosil bo'lgan aldegid va ketonlar absorbentdan haydab ajratiladi va 5- sovutgichda sovutilgandan so'ng absorberga qaytariladi, 6- bug'latish kolonnasiga keladi. U erda nitroparafinlar oksimlar gidrolizida hosil bo'lgan aldegid va ketonlar absorbentdan haydab ajratiladi va 5-sovutgichda sovutilgandan so'ng absorberga qaytariladi. 6-bug'latish kolonnasidagi bug'lar 7- Kondensatorda Kondensasiyalanadi, 8-separatorda ikkita qatlamga ajraladi. Hosil bo'lgan pastki suv qatlami bug'latish kolonnasining yuqori qismiga, yuqori organik qatlam esa 9- rektifikasiya kolonnasiga yuboriladi. Nitroparafinlar qayta ishlash jarayoniga, ya'ni tozalash va rektifikasiyalashga yuboriladi.

Jarayonning tejamkorligi absorberdan ketayotgan gazlar tarkibidagi propan va azot oksidlarining regenerasiyasi bilan bog'lik. Ushbu gazlarda $\approx 85\%$ C_3H_8 va 10% NO bo'ladi. Regenerasiya bo'limida aralashmadagi propan sovutish yoki kerosin bilan absorbsiyalash orqali ajratiladi, chunki kerosinda boshqa N_2, CO, CO_2 komponentlari erimaydi. Qolgan gazga havo aralashtiriladi, hosil bo'lgan azot dioksidi suv yoki suyultirilgan nitrat kislotasi yordamida ushlanadi. Bunda azot oksidlari nitrat kislotaga aylanadi, qolgan gaz esa atmosferaga chiqariladi. Regenerasiyalangan propan va nitrat kislotasi toza xom ashyo bilan aralashtiriladi va nitratorga yuboriladi.

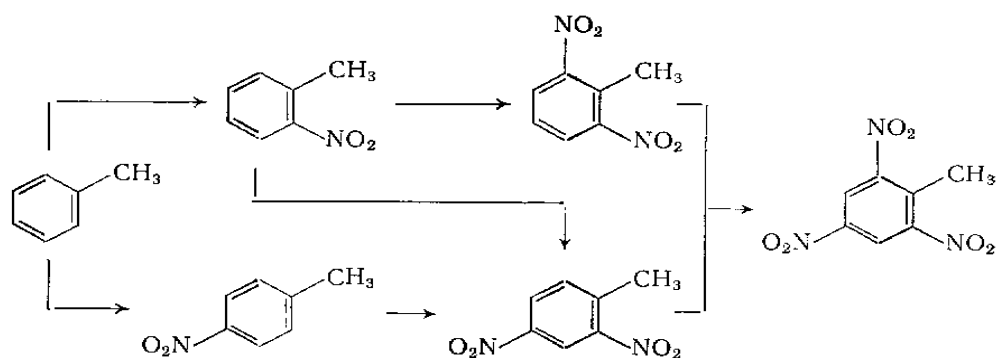
Nitroparafinlar ishlab chiqarish sanoati portlash xavfiga esa, undan tashqari, kuchli nitrat kislotasi va yuqori harorat ta'siriga uchraydi. Shuning uchun ko'llaniladigan acbob-uskunalar legirlangan po'latdan, ferrosimid, titan yoki tantaldan yasalishi lozim.

2. Aromatik birikmalarni nitrolash

Bu usul ko'pincha nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi yordamida amalga oshiriladi. H_2SO_4 ham katalizator, ham suvni tortib oluvchi vosita sifatida qo'llaniladi, u HNO_3 ning to'liq sarflanishiga va oksidlanish jarayonining sodir bo'lmasligiga yordam beradi. Nitrolovchi aralashmada kislotasi-asosli ta'sir sodir bo'ladi, bu esa juda faol nitrolovchi agent nitroniy ioni $^+NO_2$ hosil bo'lishiga olib keladi, u aromatik yadroga hujum qiladi:



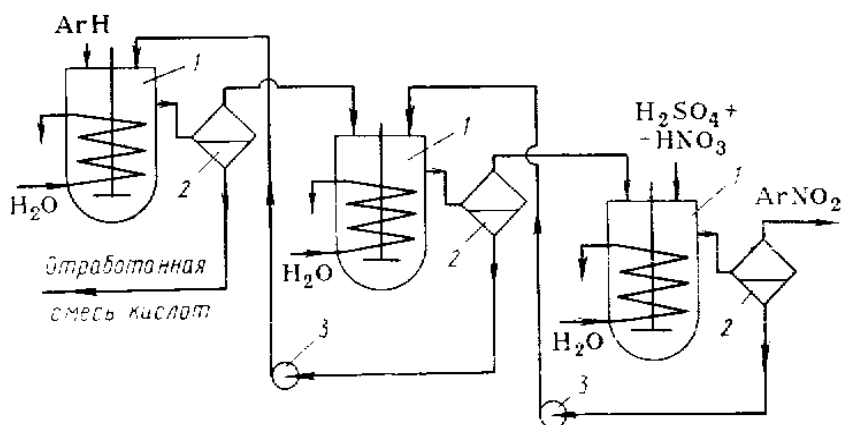
Masalan, toluol nitrolanganda ($40^\circ C$), dastlab monohitrotoluol ($58-59\%$ orto, $4-5\%$ -meta va $36-39\%$ para izomer) hosil bo'ladi, so'ngra ular $70-80^\circ C$ da dinitrotoluollarga aylanadi ($2,4$ va $2,6$ -izomerlari), oxirida esa trinitrotoluollar hosil bo'ladi:



Bu reaksiya asosan harorat va $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ aralashmasining nitrolash xususiyatiga va aromatik birikmaning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga bog'lik.

Aromatik birikmalarni nitrolash qaytmaydigan va ekzotermik tarzda sodir bo'ladigan reaksiya hisoblanadi (≈ 151 kDj bir nitroguruxga). Sulfirlash kabi, issiqlik effekti nitrolovchi aralashmaning reaksiya natijasida ajralayotgan suv bilan suyulishi hisobiga sulfat kislotaning konsentratsiyasiga bog'lik holda o'zgaradi.

Uglevodorodlar yoki xlorli birikmalarni nitrolashda reaksiya massasi bir-biri bilan aralashmaydigan ikki xil suyuqlikdan iborat bo'ladi. Reaksiya massasi isib ketishining va oraliq qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmasligining oldini olish uchun eritma doimo sovutilishi va yaxshilab aralashtirilishi lozim. Jarayonasosan aralashtirgichli reaktorlar to'plamida olib boriladi; har bir apparatdan so'ng organik fazani nitrolovchi aralashmadan ajratish uchun separator qo'yiladi. Bunda toza nitrolash aralashmasi (yoki uglevodorod) oxirgi reaktorga beriladi, chunki u erda xom-ashyohi yaxshilab nitrolash uchun kerakli shart-sharoit ta'minlanishi lozim. Bu reaktorda foydalanilgan kislotalar ajratiladi va oldingi apparatga yuboriladi va h.k. (39-rasm).

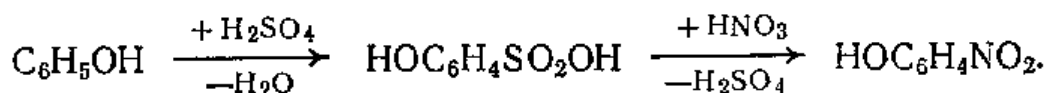


39-rasm. Aromatik birikmalarni nitrolash reaksiya qurilmasi:

1-nitratorlar; 2-separatorlar; 3-nasoslar.

Aromatik nitrobirikmalar portlovchi moddalar va oraliq mahsulotlar sifatida muhim ahamiyatga ega (nitrobenzoldan anilin, monohitrotoluoldan toluidin, m-fenilendiamin va dinitrobenzoldan m- toluilendiamin olishda). Nitrofenollar asosan

Sulfirlash bosqichi orqali olinadi (fenollar nitrat kislota ishtirokida osoh oksidlanadi):



Nitrofenollar bir qator sintezlarda, shu qatorda o'simliklarni himoya qilish vositalari ishlab chiqarishda ko'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

Nitrobirikmalar, oktet formula, nitrobirikmalarning qaytarilishi, tautomer o'zgarish, nitroarenlar, Aromatik birikmalarni nitrolash, parafinlarni nitrolash, nitroparafin, propanni nitrolash, nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi, gaz fazasida nitrolash, erkin radikallar, ekzotermik reaksiya, nitrofenollar, legirlangan po'lat, regenerasiya

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Nitrobirikmalarning sinflanishi va tuzilishining o'ziga xosligi.
2. Nitrolash reaksiyasini qanday fazada o'tkazgan yaxshi?
3. Qanday nitrolash vositalari ishlatiladi?
4. Nitrobirikmalar qaytarilishining ahamiyati qanday?
5. Tautomeriya xodisasi qanday nitrobirikmalarda sodir bo'ladi?
6. Nitrolash jarayoniga ta'sir etuvchi omillar.
7. Alkil- va arilnitrobirikmalarning fizikaviy xossalardagi umumiylik va farqni izohlang.
8. Nitrobirikmalarning kimyoviy xossalari va ahamiyati
9. Aromatik birikmalarni nitrolash.
10. Aromatik birikmalarni nitrolashda qo'llaniladigan reaktorlar.
11. Parafinlarni nitrolash usullari.
12. Destruktiv nitrolashning mohiyati
13. Parafinlarni nitrolash texnologiyasi.
14. Nitrolash jarayonlarida sodir bo'ladigan oraliq reaksiyalar
15. Propanni nitrolash jarayoni.

1.2. Amaliy mashg'ulotlar mavzulari, asosiy matn, topshiriqlar. variantlari, masala va misollar, ko'rsatmalar

№	Amaliy mashg'ulotlar mavzulari	Ajratilgan soatlar
1.	Neft kimyo sintezi jarayohlari uchun xom ashyohing sarf ko'rsatkichlarni hisoblash	2
2.	Parafin uglevodorodlarni qayta ishlashning kimyoviy jarayohlarini hisoblash	2
3.	Olefin uglevodorodlarni qayta ishlashning kimyoviy jarayohlarini hisoblash	4
4.	Katalitik riforming jarayohini hisoblash	2
5.	Atsetilen ishlab chiqarish jarayohini hisoblash	2
6.	Ko'mirni gazifikatsiyalash jarayohlarini hisoblash	4
7.	Galogenlash jarayohlarini hisoblash	2
8.	Gidratatsiya jarayohlarini hisoblash	4
9.	Eterifikatsiya jarayohlarini hisoblash	2
10.	Alkillash jarayohlarini hisoblash	2
11.	Oksidlash jarayohlarini hisoblash	2
12.	Nitrolash jarayohlarini hisoblash	2
	Jami:	30 coat

1.Amaliy mashg'ulot.

Neft kimyo sintezi jarayohlari uchun xom ashyohing sarf ko'rsatkichlarni hisoblash

Zichlik. Zichlik neft va neft maxsulotlari uchun muhim fizik kattalik bo'lib, modda massasini uni hajmiga nisbati bilan aniqlanadi. Xalqaro birliklar tizimi (SI) da zichlikni birligi sifatida kilogrammni metr kubga (kg/m^3) nisbati qabul qilingan. Amaliyotda ko'proq nisbiy zichlik qo'llaniladi. Suyuq neft maxsulotlari nisbiy zichligi – bu o'lchamsiz kattalik bo'lib, ma'lum temperaturalarda uning haqiqiy zichligini distillangan suv zichligiga nisbati bilan ifodalaniladi. Shuning uchun nisbiy zichlik $\rho_{t_1}^{t_2}$ simvoli bilan belgilanadi. Bunda t_1 – suvni temepaturas. $^0S (K)$, t_2 – neft maxsuloti temperaturasi, $^0S (K)$, MDH davlatlarida quyidagi temperatura standarti qabul qilingan: suv uchun 4^0S ,

neft maxsuloti uchun 20^0S , (ρ_4^{20}). AQSH, Angliya va bir necha davlatlarda temperatura standarti neft maxsuloti va suv uchun bir xil – $15,6^0\text{S}$ (ρ_{15}^{15}).

Ma'lumki, temperatura oshishi bilan zichlik kamayadi. Ko'pgina neft va neft maxsulotlari uchun bu chiziqli xarakterga ega ekanligi bog'liq bo'lib, D.I. Mendeleev formulasi bilan aniqlanadi.

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

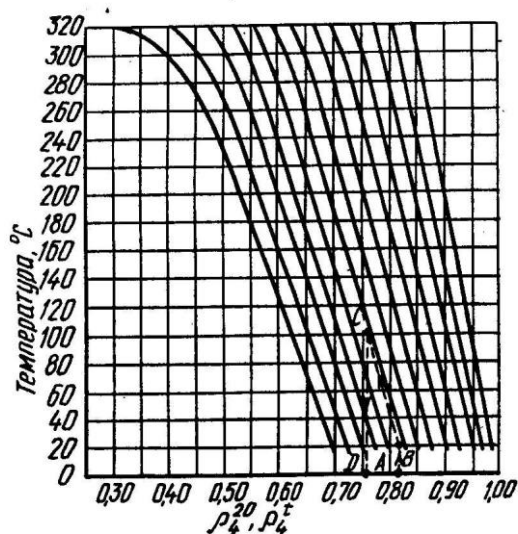
bu erda

ρ_4^t - temperatura nisbiy zichligi;

ρ_4^{20} - 20^0S dagi nisbiy zichlik;

a - nisbiy zichlikni bir gradusdagi o'rtacha temperaturasi tuzatmasi.

Temperatura tuzatmasi qiymatlari 1-chi ilovada keltirilgan. Mendeleev formulasi o'zida nisbatan ko'p bo'lmagan qattiq parafinlar va aromatik uglevodorodlar saqlagan neft maxsulotlari uchun nisbatan qisqa temperatura intervali 0 dan 50^0S gacha qabul qilingan. Yuqori temperaturalarda suyuq neft maxsulotlar zichligini grafik bo'yicha (1.1. rasm) va nomogramma (2 va 3 ilova)lar orqali aniqlash mumkin. Keltirilgan nomogrammalar 1,5 MPa bosimgacha yaxshi natijalar beradi.



Rasm 1.1. Suyuq neft maxsulotlari nisbiy zichligini temperaturaga bog'liqligi.

Misol 1.4. Suyuq neft fraktsiyasini 100^0S dagi nisbiy zichligi topilsin. Agar uning zichligi $\rho_4^{20} = 0,811$ bo'lsa.

Echish. Grafik (1.1. rasmga qarang)dan foydalangan holda ma'lum zichlik bo'yicha xohlagan boshqa zichlikni topish imkonini beradi. Abtsissa o'qiga 0,811 zichlik qiymatini qo'yamiz. Olingan A nuqtani perpendikulyar utqazib gorizontalar bilan kesishguncha, 20^0S temperaturaga mos keluvchi zichlik (V nuqta) aniqlanadi. V nuqta paralel ravishda gorizontalar bilan kesishguncha qiya egri chiziqli o'tqazib, topilgan mos temperatura (S nuqta) aniqlanadi. S nuqtadan abtsissa o'qiga perpendikulyar tushirib, izlanayotgan zichlik (D nuqta) $\rho_4^{20} = 0,755$ topiladi. Neftni qayta ishlash jarayonlaridagi amaliy hisoblashlarda qo'llaniladigan ayrim formulalarda ρ_{15}^{15} zichlik qiymati kiritiladi. Uni quyidagi ko'rinishda qayta hisoblash mumkin:

$$\rho_{20}^{20} = \rho_{15}^{15} - 5a \quad (1.2.)$$

Zichlik additiv xususiyatli hisoblanadi, shuning uchun turli neft maxsulotlari qo`shilgan aralashma zichligi oson aniqlanishi mumkin. Aralashma tarkibi ifodalash usuliga bog`liq holda hisoblashlar uchun quyidagi tenglamalar qo`llaniladi:

$$\text{Komponentlar massalari bo'yicha } \rho_{apa} = \frac{m}{\sum(m_i / p_i)};$$

$$\text{Massa ulushlari bo'yicha } \rho_{ap} = \frac{1}{\sum(x_i / p_i)};$$

$$\text{Hajmiy ulushlari bo'yicha } \rho_{ap} = \sum x_{vi} p_i.$$

Agar tarkib molyar ulushlarda ifodalansa, ularni avval massa ulushga utqazib, so`ngra aralashma zichligi aniqlanadi.

2. Amaliy mashg'ulot.

Parafin uglevodorodlarni qayta ishlashning kimyoviy jarayohlarini hisoblash

M o l y a r m a s s a. Si dagi o`lchamsiz kattalik Mr nisbiy molekulyar massa va o`lchamli katalik M molyar massani aniq ajrata olish zarur. Qayd etilgan nisbiy molekulyar massa va molyar massa gramm/molda (kilogramm/kilomol) ifodalanishi bilan mos keladi. Amaliyotdagi hisoblashlarda odatda molyar massani o`lchashda kilogrammni kilomolga nisbati (kg/kmol) birligidan foydalaniladi.

Neft, neft fraktsiyalari va neft maxsulotlari uchun “molyar massa” ostidagi tushuchadan uning o`rtacha qiymati anglanib, u eksperimental yoki empirik hisoblashlarda bog`liq holda bo`ladi. Neft fraktsiyasini qaynash temperaturasi oshishi bilan molyar massasini M ni aniqlash uchun B.M. Voinova [2,3] formulasi asosida yotadi.

Parafinli uglevodorodlar va qisqa benzin fraktsiyalari uchun u quyidagi ko`rinishda yoziladi: $M = 60 + 0,3t_{\dot{y}p..M} + 0,001t_{\dot{y}p..M}^2$

$$\text{yoki } M = 52,63 - 0,246T_{\dot{y}p..M} + 0,001T_{\dot{y}p..M}^2$$

Bu formulaga tavsiflovchi (xarakter) omil K hisobga olinsa, yanada aniq natija beradi:

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

ëku

(1.3)

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

(1.3) formula orqali qaynash temperaturasi 350⁰ S gacha o`rtacha nisbiy xatosi 5% gacha bo`lgan fraktsiyani molyar massasini aniqlash mumkin.

Misol 1.5. Katalitik riformingda ksilol olish uchun xom – ashyo sifatida zichligi $\rho_4^{20} = 0,7513$, temperaturasi $120^0 - 140^0$ S dagi qisqa benzin fraktsiyasidan foydalanilmoqda. Xom ashyodagi fraktsiyalarni xar 5-gradusdagi miqdori (molyar ulushlarida) ma'lum:

$$120 - 125^0 \text{ S} - 0,20; \quad 130 - 135^0 \text{ S} - 0,30;$$

$$125 - 130^0 \text{ S} - 0,24; \quad 135 - 140^0 \text{ S} - 0,26;$$

Xom ashyohi o'rtacha molyar massasini toping.

Echish. Avvalo har 5-gradusdagi qaynashni o'rtacha arifmetik temperaturalarini aniqlaymiz:

$$t_1 = \frac{120+125}{2} = 122,5^0 \text{ C}; \quad t_2 = \frac{125+130}{2} = 127,5^0 \text{ C}$$

$$t_3 = 132,5^0 \text{ C} \quad t_4 = 137,5^0 \text{ C}$$

Xom ashyohi o'rtacha molyar qaynash temperaturasini topamiz.

$$t_{y.p.m} = \sum x_i' t_i' = 0,20 \cdot 122,5 + 0,24 \cdot 127,5 + 0,30 \cdot 132,5 + 0,26 \cdot 137,5 = 130,6^0 \text{ C}$$

ρ_4^{20} nu ρ_{15}^{15} ga utkazamiz. (1.2 formula)

$$\rho_{15}^{15} = 0,7513 + 5 \cdot 0,000831 = 0,7554$$

(1.1) formuladan foydalanib tavsiflovchi omilni aniqlaymiz.

$$K = \frac{1,216 \sqrt{130,6 + 273}}{0,7554} = 11,9$$

Endi (1.3) formula ko'ra xom ashyohi o'rtacha molyar massasini hisoblaymiz:

$$M = (7 \cdot 11,9 - 21,5) + (0,76 - 0,04 \cdot 11,9)130,6 + (0,0003 \cdot 11,9 - 0,00245)(130,6)^2 = 117,99 \approx 118 \text{ кг} / \text{моль}.$$

Molyar massa va zichlik orasidagi bog'liqlikni Krega formulasi ifoda etadi:

$$M = \frac{44,29 \rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}$$

Komponentlarni molyar massasi va ma'lum tarkibidan additivlik qoidasiga ko'ra aralashmani molyar massasi hisoblanadi.

$$M = \sum M_i X_i', \quad M = \frac{1}{\sum (X_i' / M_i)}.$$

Misol 1.6 I-chi moy fraktsiyadan ($\rho_4^{20} = 0,8647$) 27 kg va II-chi moy fraktsiyadan ($\rho_4^{20} = 0,8795$) 63 kg aralashtirildi. Aralashmani molyar massasini aniqlang.

Echish. I fraktsiya uchun ρ_{15}^{15} dagi zichlikni topamiz:

$$\rho_{15}^{15} = 0,8647 + 5 \cdot 0,000686 = 0,8681.$$

II fraktsiya uchun: $\rho_{15}^{15} = 0,8795 + 5 \cdot 0,000673 = 0,8829$

(1.4) formulaga ko'ra har bir fraktsiyani molyar massasini aniqlaymiz:

$$M_1 = \frac{44,29 \cdot 0,8681}{1,03 - 0,8681} = 237,5 \text{ кг} / \text{моль}; \quad M_2 = \frac{44,29 \cdot 0,8829}{1,03 - 0,8829} = 265,8 \text{ кг} / \text{моль}$$

Fraktsiyani sonini bilgan holda ularning massa ulushlarini aniqlaymiz.

$$x_1 = \frac{27}{27+63} = 0,3; \quad x_2 = \frac{63}{27+63} = 0,7$$

Aralashma molyar massasi

$$M = \frac{1}{\frac{0,3}{237,5} + \frac{0,7}{265,8}} = 256,6 \text{ кг / моль}$$

3. Amaliy mashg'ulot.

Olefin uglevodorodlarni qayta ishlashning kimyoviy jarayohlarini hisoblash

Masalalar.

1.11. Neft rezervuarda 12° S temperaturada saqlanmoqda. Berilgan sharoitda agar $\rho_4^{20} = 0,8675$ bo'lsa, uning nisbiy zichligini aniqlang.

1.12. Neftni quvur orqali haydash vaqtida uning temperaturasi 8° S dan 15° S gacha o'zgarayapti. Agar $\rho_4^{20} = 0,851$ bo'lsa neftni boshlang'ich va oxirgi haydash nuqtalaridan nisbiy zichlikni toping.

1.13. Neft 15°S temperaturada rezervuarga haydaldi, zichligi neftdensimetr bilan aniqlanganda 0,845 tashkil etdi. Keyingi kun rezervuardagi neftni temperaturasi 25° S gacha ko'tarildi. Neftni shu temperaturadagi zichligini aniqlang.

1.14. Atmosfera – vakuum qurilmasi (AVT) sovutgichidan 180 – 230° S dizel fraktsiyasi chiqishda 30° S temperaturaga ega. Agar $\rho_4^{20} = 0,8364$ bo'lsa shu temperaturadagi uning nisbiy zichligi topilsin.

1.15. Samotlorsk nefti 20° S da 85,5 kg/m³ zichlikka ega. Uning ρ_{15}^{15} dagi nisbiy zichligi aniqlasin.

1.16. Kerosin distilyati (fraktsiya 120 – 230° S) 27° S dagi zichligi 805 kg/m³ ga teng. Uni ρ_{15}^{15} zichligini toping.

1.17. Benzin fraktsiyasi ($\rho_4^{20} = 0,7486$) issiqlik almashtirgichda 30° S dan 52° S gacha qizdirilmoqda. Bu fraktsiyadagi nisbiy zichlikni o'zgarishini aniqlang.

1.18. Avtomobil yoqilg'i bakiga 5° S temperaturada A-76 ($\rho_4^{20} = 0,7650$) benzindan 30l quyuldi. Ushbu sharoitda quyulgan benzinni massasini aniqlang.

1.19. Engil neft fraktsiyasini o'rtacha molyar qaynash temperaturasi 97° S ga teng, tavsiflovchi omil – 12,3. Uning ρ_4^{20} nisbiy zichligi aniqlansin.

1.20. Neft maxsulotini 50% li haydalishidagi temperaturasi 145° S ga teng. K= 11,3 bo'lsa uning ρ_{15}^{15} ni toping.

1.21. Atmosfera quvurli (AT) qurilmasi K-2 kolonnadan 330° S temperatura bilan mazut chiqadi. Agar $\rho_4^{20} = 0,961 \text{ kg/m}^3$ va K= 10,1 ma'lum bo'lsa, uning shu temperaturadagi zichligini aniqlang.

1.22. Dizel fraktsiyasi ($\rho_4^{20} = 0,845$, K= 11,3) oraliq issiqlik almashtirgichda 210° S gacha qizdiriladi. Uning shu temperaturadagi zichligi topilsin.

1.23. Benzin namunasini sinashni o'tkazish uchun 5 kg to'g'ri haydashdan olingan benzin fraktsiyasi ($\rho_4^{20} = 0,7369$) va 15 kg katalitik kreking benzini ($\rho_4^{20} = 0,7623$) aralashmasi tayyorlandi. Olingan aralashmani nisbiy zichligi (ρ_4^{20}) aniqlansin.

1.24. Tayyor moy tayyorlash uchun moyni ikki fraktsiyasi 1 : 3 (hajmiy) nisbatda aralashtirildi. Ularni nisbiy zichliklari (ρ_4^{20}) 0,8793 va 0,8576 teng. Aralashma ρ_4^{20} zichligi topilsin.

1.25. O'rtacha qaynash temperaturalar $t_{o.r.m.} 115^\circ \text{ S}$ va 132° S teng bo'lgan to'g'ri haydashdan olingan benzin fraktsiyalarni molyar massalari topilsin.

1.26. Dizel yoqilg'isini komponenti 274° S o'rtacha molyar qaynash temperaturasiga ega bo'lib, tavsiflovchi omil 10,8 teng. Komponentni molyar massasi hisoblansin.

1.27. BR – 1 “Galosha” benzin – erituvchi $t_{o.r.m.} = 97^\circ \text{C}$ va K=12,5 bilan tavsiflanadi. Uning molyar massasi qanday buladi?

1.28. Aviokerosinni 20° S dagi zichligi 776 kg/m^3 ni tashkil etadi. Uning o'rtacha molyar massasi aniqlansin.

1.29. Yozgi dizel yoqilg'isi uchun $\rho_4^{20} = 0,8546$ teng. Uning molyar massasi qanday?

1.30. Etalon aralashmani izo-oktan va n–geptanni massalari bo'yicha 9 : 1 nisbatda tayyorlandi. Aralashmani o'rtacha molyar massasini toping.

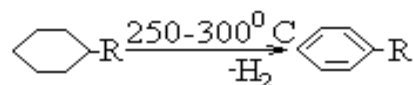
4.Amaliy mashg'ulot.

Katalitik riforming jarayohini hisoblash

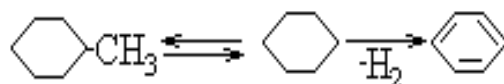
Riforming jarayoni, xaydalgan benzinni oktan sonini oshirish va aromatik uglevodorodlar olish uchun kullaniladi. Katalitik kreking jarayonida alyumosilikat katalizatorlar kullanilsa, katalitik riformingda esa bifunksiyali katalizatorlar kullaniladi. Ular orasida govaksim on alyuminiy oksidga shimdirilgan platina katalizatori platformingda muxim axamiyatga ega, oxirgi vaqtlarda esa kislota turidagi tashuvchiga shimdirilgan platinoreniy katalizatorlari kullanilmoqda. Ushbu ikki Jarayon $470-540^\circ \text{S}$ da bosim ostida, vodorod ishtirokida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar katalitik riforming sharoitida izomerlanish va dealkillash reaksiyalariga uchraydi. Bosim ortishi bilan Ushbu reaksiyalar tezlashadi.

Katalitik riforming jarayonida sodir bulayotgan kimyoviy uzgarishlar katalizatorning bifunksionallik xususiyati bilan bog'lik. Kislota markazlarida,

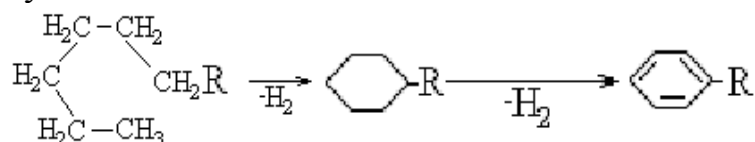
asosan izomerlanish reaksiyalari sodir bulishi xisobiga parafinlar izoparafinlarga, besh xalkali naftenlar siklogeksan gomologlariga aylanadi. Boshqa tomondan olganda, Rt yoki Pt + Re metallida bir qator gomolitik uzgarishlar rivojlanadi, ular orasida olti xalkali naftenlarni degidrirlash reaksiyasi muxim ahamiyatga ega.



Olti xalkali naftenlar dastlab siklogeksan va uning gomologlariga aylanadi, keyingi degidrirlash natijasida aromatik uglevodorodlar xosil bo'ladi:



Siklik birikmalar xosil bulishida parafinlarni degidrosiklanish reaksiyasi muxim urinni egallaydi.



Beshta S atomidan tashkil topgan izoparafinlar xam aromatlashish xususiyatiga ega.

Riforming jarayohida qo'llaniladigan katalizatorlar. Ushbu katalizatorlar ikkita asosiy: degidrirlash-gidrirlash va kislota vazifasini bajaradi. Katalizatordagi degidrirlash-gidrirlash vazifasini VIII gurux metallari bajaradi. Platina komponenti degidrirlash –gidrirlash reaksiyalari tezligini eng kup oshiradi, chunki reaksiya tezligining ortishi aromatik uglevodorodlar xosil bulishiga olib keladi, koks xosil bulishiga sabab buluvchi oralik maxsulotlarni kisman yukotadi. Katalizatordagi platina mikdori 0,3-0,6% tashkil kiladi. Platina mikdori kam bulsa zaxarga bardoshlilik xususiyati kamayadi, platina kup bulsa demitillash reaksiyalari kuchayishiga sabab bo'ladi.

Kislota funksiyasini katalizator tashuvchi– alyuminiy oksid bajaradi. Kislota funksiyasini kuchaytirish uchun katalizator tarkibiga galogen kiritiladi, asosan xlor, fluor. Katalizatordagi platinani boshqa metallarga (Re, Ge, Pb va x.k) almashtirish aromatik uglevodorodlar olish unumdorligini ancha kutaradi. Bu katalizatorlar kullanilganda kokslanish jarayoni sekinlashadi, oralik reaksiyalar kamayadi, parafinlarni degidrosikllanish reaksiyasi ortadi, aromatik uglevodorodlar chikimi kupayadi.

4. Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar.

Katalitik riformingda temperatura bosim va xomashyohi kelish tezligi jarayonga katta ta'sir kursatadi. Shuningdek, tanlangan Katalizatorni xossalari va Jarayonkimyosi xam xisobga olinadi. Katalitik riformingni uziga xos xususiyatlaridan biri shundaki, naftenlarni degidrirlash reaksiyalari issiqlik yutilishi xisobiga sodir bo'ladi.

Bosimni kutarish Katalizatorni tez zaxarlanishini oldini oladi, lekin aromatik uglevodorodlarni xosil bulishini kamaytiradi va gidrokreking va dealkillash reaksiyalarini tezlashtiradi.

Bosimni pasayishi natijasida aromatik uglevodorodlar xosil bulishi tezlashadi, lekin katalizatorni kokslanishi tezlashadi. Shuning uchun riformingni polimetall katalizatorlari ishtrokida 1,5 MPa bosimda olib borish Jarayontemperaturasini 20 °C pasaytirish va aromatik uglevodorodlar mikdorini kupaytirish imkoniyatini yaratadi.

Temperaturani ortishi katalitik riformingda katalizatda aromatik uglevodorodlar xosil bulishini kupaytiradi, shuningdek katalizatorda koks xosil bulishi xam tezlashadi.

Xomashyohi kelish tezligi ortishi bilan aromatik uglevodorodlar xosil bulish kamayadi, benzinni oktan soni xam kamayadi. Shuning uchun aniq bir temperatura va bosimda xomashyohi kerakli tezlikda berish uchun shart-sharoitni aniqlash kerak.

Yuqorida kurilgan faktorlardan kurinib turibdiki, rifoming jarayonida bosim va temperatura muxim rol uynar ekan.

5. Katalitik riforming texnologiyasi

Xozirgi vaqtda sanoatda riforming jarayoni ikkita asosiy maqsad uchun kullaniladi: 1) motor yokilgilarini oktan sonini oshirish va 2) individual aromatik uglevodorodlar olish uchun

1) Birinchi xolatda xom ashyo sifatida ligroin fraksiya yoki ogir benzinlar kullaniladi. Ularni oktan soni 35-40 tashkil kiladi, riforming natijasida 80-90 ga etadi.

2) Aromatik uglevodorodlar olish uchun xomashyo manbai tarkibida S₆ va undan yuqori uglerod atomi bo'lgan parafin va naftenli neft fraksiyalari xisoblanadi.

Benzol olish uchun 60-85 °C kaynovchi neft fraksiyalari,

Toluol olish uchun 85 dan 105-110 °C da kaynovchi, ksilollar uchun esa 110 dan 130-135 °C da kaynovchi neft fraksiyalari olinadi.

Katalitik riforming jarayoni texnologiyasi takomillashib borishni bir nechta boskichga ajratish mumkin:

1) Alyumoplatina katalizatorini turli turlari bilan (AP-56, AP-64) ishlaydigankurilmalar;

2) Leningrad neftexim tomonidan 2 turdagi kurilmalan ishlandi. Birinchi turdagilari 62-85 va 62-105 °C olingan benzinlardan benzol, toluol olish uchun kurilgan bulib, 2MPa bosimda ishlaydi; ikkinchi turdagi kurilmalar 4MPa bosimda ishlaydi; unda oktan soni 78-80 teng bo'lgan avtomobil benzinlari olinadi. Xomashyosi 85-180 va 105-180 °C kaynaydigan neft fraksiyalari.

3) Modifikasiyalangan alyumoplatina katalizatori AP-64 (promtor xlor) bilan ishlaydigan kurilma. Bu kurilmada oktan soni 95 bo'lgan avtomobil benzinlari olinadi.

4) Reniy katalizatori ishtrokida 1MPa bosimda ishlaydigan kurilmalar.

5. Amaliy mashg'ulot

Atsetilen ishlab chiqarish jarayonini hisoblash

Atsetilen-rangsiz gaz bulib, toza xolda efir xidiga ega; $-83,8^{\circ}\text{C}$ temperaturada ($0,102\text{ MPa}$ bosimda) kondensatsiyalanadi. Atsetilen xavo bilan $2,0-8,1\%$ aralashmasi; kislorod bilan $2,8-78\%$ portlash xavfiga ega;

Atsetilen parchalanish natijasida katta mikdorda issiqlik ajraladi:



Ushbu parchalanish kislorodsiz muxitda kerakli inisiatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. $0,2\text{ MPa}$ bosimda sodir bo'ladigan parchalanish uncha xavfli bulmaydi. Yuqori bosimdagi parchalanish reaksiyasi 1000 m/s tezlikdagi detonasiya tulkinida portlash bilan sodir bo'ladi. Portlashni oldini olish uchun reaksiyani $0,2\text{ MPa}$ bosim ostida olib boriladi. Bosim ostida ishlash vaqtida Atsetilen azot bilan suyultiriladi. Atsetilenni sikish uchun maxsus Atsetilen kompressorlari kullaniladi.

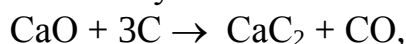
Atsetilenni yana bir muxim texnik xossalaridan biri, uning boshqa uglevodorod gazlariga nisbatan yaxshi erish xususiyati xisoblanadi. Masalan, 20°S xaroratda 1 xajm suvda 1 xajmga yaqin Atsetilen eriydi, 60°C da esa $0,37\text{ xajm}$ eriydi. Atmosfera bosimi va 20°C da Atsetilenning eruvchanligi quyidagicha, %: metanolda $11,2$ atsetonda 23 , dimetilformamidida 32 ; N-metilpirrolidonda 37 . Atsetilenni olish va boshqa gazlar aralashmasidan ajratishda Atsetilenning eruvchanligi muxim ahamiyatga ega.

Atsetilen ishlab chiqarishning ikki usuli mavjud:

- 1) kal'siy karbiddan;
- 2) uglevodorodlardan.

2. Kal'siy karbiddan Atsetilen olish.

Bizga ma'lumki, kal'siy karbidi kal'siy oksidi va koksdan olinadi:



Kal'siy karbidga suv ta'sir ettirilsa Atsetilen xosil bo'ladi (reaksiya ekzotermik tarzda sodir bo'ladi):



1 kg texnik Atsetilendan $230-280\text{ l}$ atsetilen olinadi. Nazariy jihatdan olganda esa, 1 kg toza CaC_2 dan 380 l Atsetilen olish mumkin.

Kal'siy karbidni parchalanish reaksiyasida jarayonni yaxshi sodir bulishi uchun ma'lum bir shart-sharoitlarga amal qilish kerak. Reaksiya geterogen bo'lganligi sababli, uning tezligi kal'siy karbidning yirik yoki maydaligiga bog'lik. Kal'siy karbid kancha mayda bulsa, reaksiya tezligi shuncha katta bo'ladi. Reaksiya aralashmasini aralashtirib turish kerak, chunki karbidning sirtida oxak katlami xosil bulishi mumkin; u esa CaC_2 ni tulik parchalanishiga xalakit beradi. Reaksiya muxitida xosil bo'lgan issiqlikni tashkariga chikarib turish kerak, chunki Atsetilen polimerlanishi yoki parchalanish mumkin.

Atsetilen generatorlari

Kal'siy karbidni suv ta'sirida parchalanishi sodir bo'ladigan apparatlarni Atsetilen genratorlari deyiladi. Issiqlikni chiqarish buyicha generatorlar 2 turga bulinadi:

1. **«Xul» turdagi generatorlar**, bu generatorlardagi reaksiya issiqligi ortikcha suv yordamida sovitiladi. Generatorlarda 1kg CaC_2 ga 10kg suv sarflanadi, bunda kal'siy gidroksid suvda suspenziya xosil kiladi, uni tiklash mumkin emas.

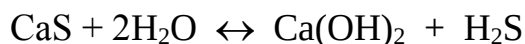
2. **«Kuruk» turdagi generatorlar**. Ulardagi issiqlik ortikcha olingan suvning buglanishi natijasida reaksiya muxitidan chikariladi. Bu usulda Ca(ON)_2 kuruk xolda xosil bo'ladi, uni kurilish materiallari tayyorlashda kullash osonlashadi.

«Xul» turdagi generatorlar reagentlarni solish buyicha kuyidagi sistemalarga bulinadi: «suvga karbid», «karbidga suv» va kontaktli (suv va karbid uzaro ta'sirda).

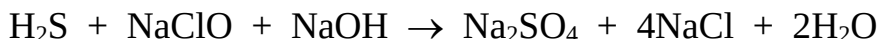
Sanoatda kup mikdorda Atsetilen olish uchun «Suvga karbid» turidagi generatorlarni kullash xavfsiz xisoblanadi. Bu apparatlarda karbid bulaklari ortikcha olingan suvga solinadi. Bu apparatni kizib ketishini oldini oladi va reaksiya issiqligini chiqarish uchun shart-sharoit yaratadi. «Suvga karbid» turidagi Atsetilen generatorlari bilan tanishamiz .

Atsetilen aralashmalari va ularni tozalash

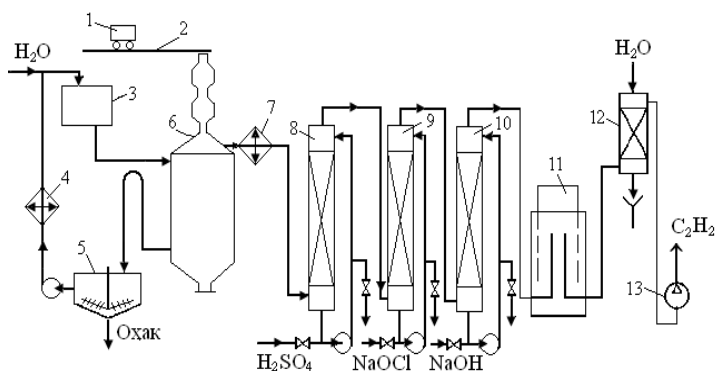
Generatoridan chikayotgan Atsetilen yuqori konsentrasiyaga ega (99%) bulib, uning tarkibida 1% kuyidagi aralashmalar mavjud: NH_3 , H_2S va x.k. Bu moddalar kal'siy karbid tarkibidagi birikmalarni suvda parchalanish natijasida xosil bo'ladi:



Bu moddalar (NH_3 , H_2S) zararli bulib, Atsetilenni qayta ishlash jarayonida qo'llaniladigan katalizatorni zaxarlash kobiliyatiga ega. shuning uchun karbid usuli bilan olingan Atsetilenni tozalash jarayoni eng zarur boskichlardan biri xisoblanadi. Buning uchun, ya'ni Atsetilenni tozalash uchun natriy gipoxloridning suvli eritmasidan foydalaniladi, u aralashmadagi birikmalarni kerakli kislotalarga oksidlaydi, masalan:



Endi «xul» usul yordamida kal'siy karbiddan Atsetilen olish texnologiyasi bilan tanishasiz (1-rasm)



1-rasm. Kal'siy karbiddan Atsetilen olish texnologiyasi.

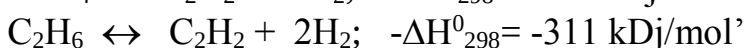
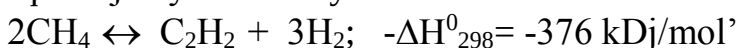
1-vagonetkalar, 2- monorel's, 3- bak, 4-7- sovutgich, 5- tindirgich, 6-Atsetilen generatori, 8-10- skrubberlar, 11-gazgol'der, 12- yohginni tusuvchi apparat, 13-kompressor.

Kal'siy karbid 1-vagonetkalarda 2-monorel'sdan «xul» turdagi 6- generator bunkeriga tushiriladi. Kal'siy karbidni parchalanishi natijasida xosil bo'lgan oxakli sut uzluksiz xarakatlanuvchi aralashtirgichli 5-tindirgichga yuboriladi. Aralashtirgich xosil bo'lgan oxak loykasini markaziy tushirilish shtuseri tomonga suradi. Oxak loykasi maxsus nasoslar yordamida tindirish uralariga yuboriladi. Tindirilgan kal'siy gidroksidning suvli eritmasi 5-chi tindirgichdan 4-sovutgich orqali 3- bakka kaytib keladi, u erda unga kerakli mikdorda suv kushiladi va 6-generatorga yuboriladi. Generatorda xosil bo'lgan Atsetilenning temperaturasi 50-60⁰S bo'lgani sababli, uni 7- chi sovutgichda sovutiladi, kondensatdan ajratiladi va sul'fat kislotasi eritmasi 8-nasadkali skrubberdan utkaziladi. U erda Atsetilen ammiak koldiklaridan tozalanadi, sungra Atsetilen gazi natriy gipoxlorid solingan 9- skrubberga yuboriladi. Oxirida Atsetilen 10 ishkor solingan skrubberga yuboriladi, u erda gipoxlorlash kolonnasidan ilashgan xlordan tozalanadi. Barcha eritmalarni sirkulyasiyasi nasoslar yordamida bajariladi; ishlatilib bulingan eritmaning bir kismi sistemadan chikariladi va tozasi bilan aralashtiriladi. Tozalangan Atsetilen 11- xul gazgol'derda yigiladi, 12- chi yohginni oldini oluvchi tusikdan utadi va 13 kompressor yordamida istemol uchun yuboriladi.

Atsetilenni «kuruk» usuldagi generatorlar yordamida olish texnologiyasida 5 tindirgich va 4 sovutgich bulmaydi.

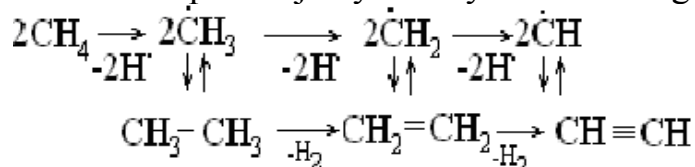
2. Uglevodorodlardan Atsetilen olish

Metan va boshqa parafinlardan Atsetilen olish uchun yuqori temperaturada piroliz qilish jarayonidan foydalaniladi:



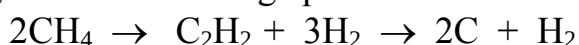
Ushbu reaksiyalar endotermik bulib, ularning muvozanati faqat 1000-1300⁰S temperaturada ung tomonga siljiydi. Birok, sanoatga tatbik qilishda jarayonni tezlashtirish uchun undan xam yuqori temperatura kerak bo'ladi: metan uchun 1500-1600⁰S; suyuq uglevodorodlar uchun 1200⁰S.

Atsetilenning xosil bulish reaksiyasi radikal – zanjirli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Metan va etanni piroliz jarayoni kuyidai kurinishga ega:



Xosil bo'lgan Atsetilen tarkibida kuyi parafinlar va olefinlardan tashkari, ozgina mikdorda benzol va Atsetilen uglevodorodlari-metilAtsetilen $\text{CH}_3-\text{S}\equiv\text{CH}$, vinilAtsetilen- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, diAtsetilen $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ va x.k. bo'ladi.

Yuqoridagi usul bilan Atsetilen olishda oralik reaksiyalar sodir bulishi natijasida Atsetilen uglerod va vodorodga parchalanadi:





Parchalanishi kamaytirish uchun, 50% Atsetilen xosil bo'lganda reaksiya kamerasidagi gazlarni suv bilan purkash kerak, natijada xarorat kerakli temperaturagacha pasayadi.

Uglevodorodlardan Atsetilen olishdagi piroliz usullari

Uglevodorodlardan Atsetilen olishda yuqori endotermik piroliz reaksiyalarining 4 turi mavjud:

1. Regenerativ piroliz. Bu Jarayonolovga chidamli nasadkali pechlarda olib boriladi. Pechlar avval yokilgi gazlar bilan isitiladi, sungra kizitilgan nasadkalarga piroliz xom ashyosi yuboriladi.
2. Elektrokreking. Bu Jarayonvol't yoyli pechlarida olib boriladi, elektrodlar orasidagi kuchlanish 1000V. 1 t Atsetilen olish uchun 13000 kVt soat elektr energiyasi sarf bo'ladi.
3. Gomogen piroliz. Bu piroliz jarayonida metanni kislorodli muxitda yohishi natijasida 2000 °C temperaturagacha kizdirilgan yokilgi gazlar okimiga xomashyo kiritiladi.
4. Oksidlanish pirolizi. Bu Jarayonuglevodorodlarni ekzotermik yohishi reaksiyalari va endotermik piroliz reaksiyalari birgalikda bitta apparatda olib boriladi.

Uglevodorodlar pirolizining ushbu usullari sanoatda keng kullaniladi, lekin ular orasida eng tejamlisi oksidlanish pirolizi xisoblanadi. Bu usulni bafurja kurib chikamiz.

Kislorod etishmaganda va yuqori temperaturada metanning yohishi kuyidagi reaksiya asosida sodir bo'ladi:



U juda tez sodir bo'ladi va Atsetilenni xosil bulishini kislorodsiz muxitda sodir bo'ladi. Shu erda uglerod oksidi konversiyalanadi:



Tajribada taxminan 1/3 kislorod suv; 10-15% CO₂ va 50-55% SO xosil bulishda sarflanadi.

Jarayonavtotermik sharoitda sodir bo'lgani sababli, metanni parchalanishi uchun kerakli ≈1500°S temperaturani ushlab turishi uchun CH₄ va O₂ boshlangich xajmlari nisbati 100 : (60÷65) bulishi kerak. Metanni yohishi induksiya davri orqali sodir bo'ladi, bu induksiya davrining davomiyligi temperatura va bosimga bog'lik. Metan-kislorodli aralashmalar uchun atmosfera bosimi va 600°S da induksiya vaqti ≈2 soat.

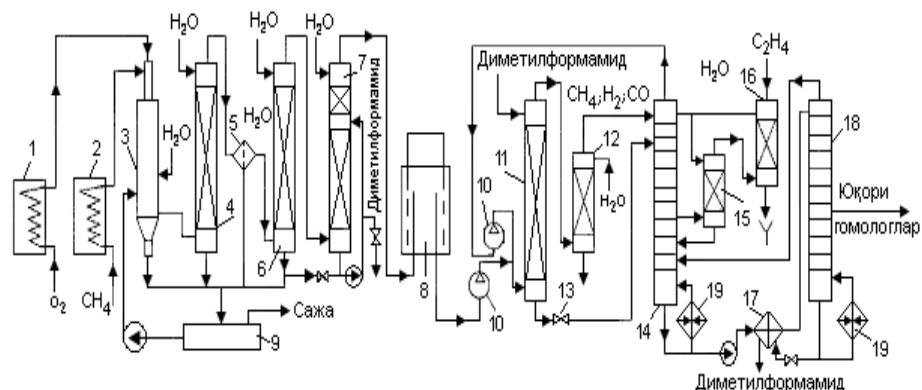
Piroliz gazlarining tarkibi va ularni ajratish.

Piroliz natijasida xosil bo'lgan reaksiya gazlarining tarkibi murakkab bulib, faqat oksidlanish pirolizi, gomogen pirolizda 7-9% elektrokreking va regenerativ pirolizda esa 11-14% Atsetilen xosil bo'ladi. Gazlarning asosiy komponentlari kuyidagicha: **H₂-45-55%; CH₄-5-25%;**

oksidlanish va gomogen pirolizda –CO-26-27%; CO₂3-4%; Atsetilen gomologlari esa 0,2-0,3% tashkil kiladi.

Atsetilen metanolda, atsetonda (-70°C gacha sovutilganda), dimetilformamidda va N-metilpirrolidonda yaxshi eriydi. Dastlab, Atsetilen sajada, sungra aromatik birikmalardan va Atsetilen gomologlaridan ajratiladi, shundan sung tozalandi. Tozalash boskichli desorbsiya yuli bilan amalga oshiriladi.

Metandan oksidli piroliz yuli bilan Atsetilen olishning texnologik sxemasi bilan tanishamiz (2-rasm).



2-rasm. Metandan oksidli piroliz yuli bilan Atsetilen olishning texnologik sxemasi:

1,2-trubkosimon pechlar; 3-reaktor; 4-saja ushlovchi skrubber; 5-elektrofil'tr; 6-sovutgich; 7-forabsorber; 8-gazgol'der; 9- tindirgich; 10-kompressorlar; 11- absorber; 12-15-skrubberlar; 13-droselli ventily; 14,18-desorberlar; 16-olovni tusuvchi tusik; 17-issiqlik almashtirgich; 19-qaynatgichlar

Kislород va metan 1 va 2 trubkasimon pechlarda $600-700^{\circ}\text{C}$ da kizdiriladi va 3- reaktorga yuboriladi. U erda piroliz jarayoni sodir bo'ladi, suv bilan purkalangandan keyin xosil bo'lgan gazlar 80°C temperaturada reaktordan 4-skrubber orqali 5- elektrofil'trga keladi. U erda sajada tozalanadi. Sungra 6-sovutgichda suv bilan sovutiladi. Keyingi boskichda gazlarni 7- forabsorberda oz mikdordagi dimetilformamid yoki N- metilpirrolidon bilan yuviladi va 8-gazgolderga junatiladi. Reaktorning gidravlik zatvori va saja-ushlovchi apparatdan kelayotgan suv tarkibida 2-3% saja va smolalar yigib olinadi va yokish uchun yuboriladi. Tindirgichdagi suvni reaktorga qaytariladi, undan gazlarni purkab sovutishda kullaniladi, ortikcha suv tozalashga yuboriladi. Shu tarika, okova suvlardan foydalanishning yopik sistemasi paydo bo'ladi, ya'ni chikindisiz texnologiya. 8-gazogolderga gaz 10- kompressor yordamida 1 MPa bosimgacha sikiladi, sovutiladi va separasiya kilinadi. 11-absorberda dimetilformamid bilan yuviladi, yutilmagan gazlar (H_2 , CH_4 , SO , CO_2) esa 12-skrubberdan utadi, u erda suvli kondensat bilan yuvilganda ular bilan birga kelgan erituvchi ajratib olinadi. Shundan sung gazni yokilgi yoki sintez-gaz sifatida kullash mumkin. 11-absorberdagi eritma Atsetilen va uning gomologlaridan iborat, shuningdek ozgina CO_2 va boshqa gazlar aralashmasi xam bor. U 13-drossel ventildan utadi va birinchi boskichli 14-desorberga keladi. Kubdagi bosimni $0,15\text{ MPa}$ gacha pasayishi va xaroratni 40°C kutarilishi natijasida eritmadagi Atsetilen va kam eruvchan gazlar desorbsiyalanadi. Atsetilen xarakatlanayotganda eritmadagi CO_2 ni yuqoriga sikib chikariladi, CO_2 oz mikdordagi Atsetilen va boshqa gazlar bilan

birgalikda desorberning tepa kismidan chikib ketadi. CHiqish vaqtida suvli kondensat bilan yuviladi va erituvchidan xalos bo'ladi.

Konsentrlangan Atsetilen 14- desorberning urta kismidan chikariladi, 15-skrubberda suv bilan yuviladi va 16- olovni tusuvchi moslama orqali tashkariga chikariladi. 14- desorberdagi kub suyuqligi (tarkibida ozgina Atsetilen va uning gomologlari) ikkinchi boskichli 18- desorberga junatishdan avval 17- isitgichda isitiladi.

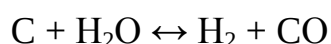
Kubning 100 °C gacha isitish natijasida eritma tarkibidagi barcha gazlar xaydaladi, bunda kolonnaning urta kismidan Atsetilen gomologlari chikib ketadi, kolonnaning tepasidan Atsetilen va uning gomologlari aralashmasi 1- chi boskichli desorberga qaytariladi. Shu tarika olingan Atsetilenning tozaligi 99,0-99,5% teng. Kolganlari metilAtsetilen, CO₂ va x.k.

6.Amaliy mashg'ulot.

Ko'mirni gazifikatsiyalash jarayohlarini hisoblash

Ko'mir gazifikasiyasi – erkin yoki bog'langan kislorod yoxud boshqa gazlar yordamida ko'mirning yohuvchan gazlarga aylanishining fizik-kimyoviy jarayonidir. Sintez gaz olishning birinchi usuli ham toshko'mir gazifikasiyasi bo'lgan (XIX asrning 30-yillari– XX asrning 50-yillari).

Jarayonko'mirning suv bug'i bilan ta'sirlashuviga asoslangan:

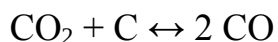
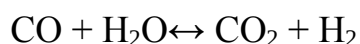


Reaksiya endotermik bo'lgani sababli 900-1000°C haroratda muvozanat o'ng tomonga siljiydi. CO:H₂ nisbati 1:1 ga teng.

Ushbu reaksiya bilan birga ko'mirning bug'-kislrodli ekzotermik yohishi reaksiyasi ham sodir bo'ladi va bu kerakli issiqlik balansini ta'minlaydi:



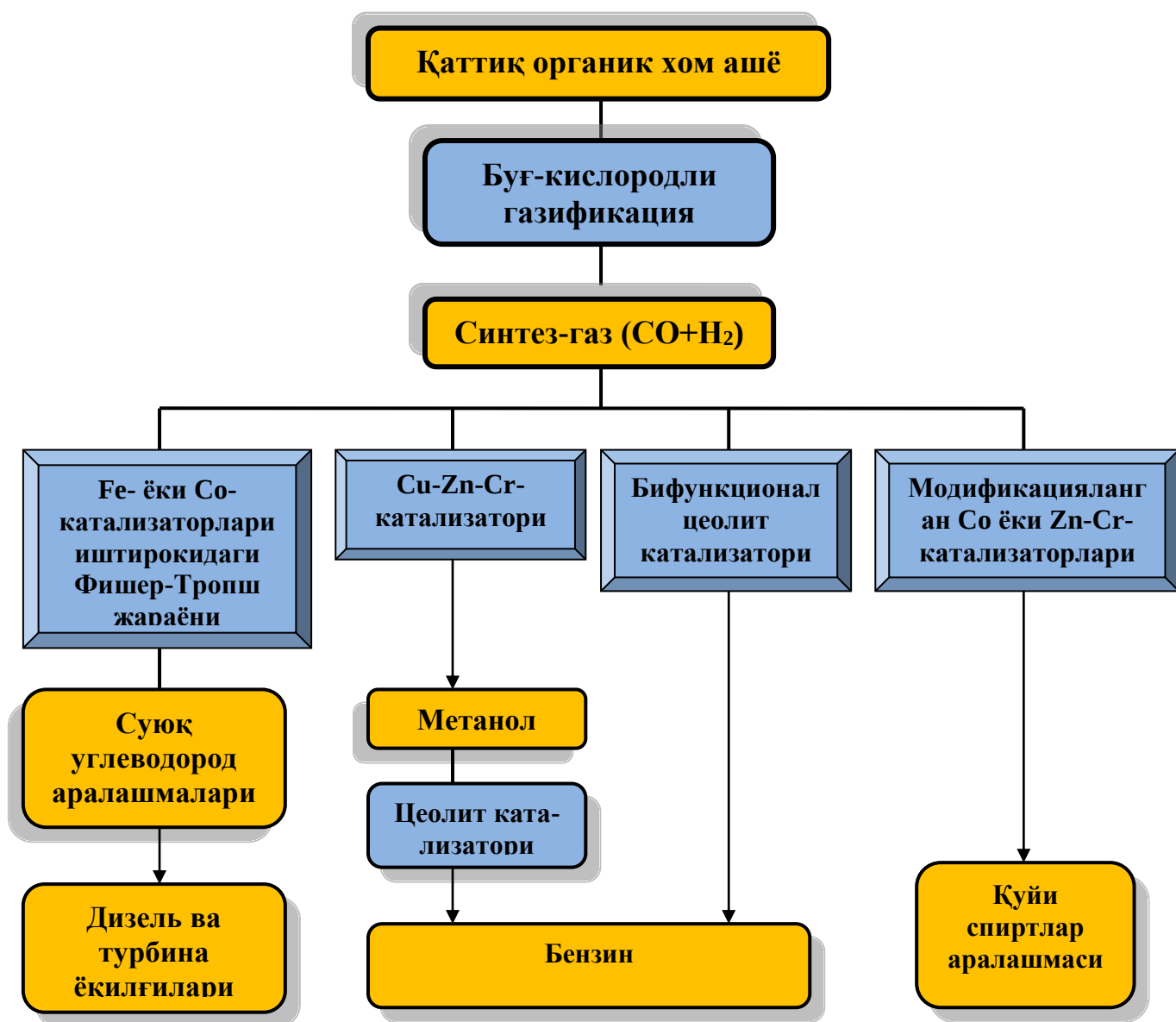
Yo'ldosh reaksiyalar:



Ko'mirni gazifikatsiyalash usuli toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir, antrasit yoki grafitlardan qaysi birining qo'llanilayotganligi, shuningdek, ko'mirdagi suv miqdori (hamlik), kullilik darajasi, aralashmalar konsentratsiyasi va h.k.larga bog'liq ravishda tanlanadi.

H/C nisbatining pastligi (1:1) sababli hosil bo'lgan sintez-gaz uglerod oksidlari (CO i CO₂) ga to'yingan, vodorod miqdori esa kam bo'ladi.

Umuman qattiq xom ashyohing gazifikatsiyasini quyidagi cxema orqali ko'rsatish mumkin:



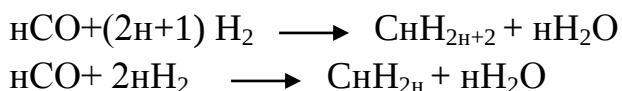
Gazifikasiya usullari

Gazifikasiyani amalga oshirishning bir necha usullari mavjud: zich qatlamda, “qaynovchi qatlamda”, mashʼalada. Qattiq yoqilgʻini gazifikasiyalashda gaz fazasiga uning 80 % gacha organik qismi oʻtadi. Sifati va ballast moddalar (mineral aralashmalar va namlik) tarkibi boʻyicha hom ashyo past sifatli boʻlgan holda ham ushbu jarayonni amalga oshirishga katta taʼsir koʻrsatmasligi sababli gazifikasiya keng qoʻllaniladi. Bundan tashqari qattiq yoqilgʻini yoqqanga nisbatan gazsimon yohilgʻini yoqishda anchagina kamroq zararli (va zaharli) moddalar ajralib chiqadi.

Neft mahsulotlarini (koʻpincha neftning ogʻir qoldiqlarini) gazifikasiyalash 1400—1500 °C harorat, atmosfera yoki yuqori bosim (4—8 MPa) ostida oksidlovchi (havo) ishtirokida, baʼzan katalizatorlarni (boksit, hordoh loylar, nikel, kobalt) qoʻllab amalga oshiriladi.

Gazifikasiya natijasida hosil qilingan generator gazlari yoqilg'i sifatida qo'llaniladi, H_2C , CC_2 , CO_2 dan tozalangandan keyin esa- ammiak ishlab chiqarishda vodorod manbai sifatida, metanol va suyuq uglevodorodlar ishlab chiqarishda ([Fisher-Tropsh](#) sintezida) reagentlar aralashmasi sifatida qo'llaniladi.

[Fisher-Tropsh](#) sintezini uglerod oksidining qaytariluvchi oligomerizatsiyasi sifatida ko'rib chiqish mumkin:



Zamohaviy gazogeneratorlar qattiq yoqilg'ilar uchun 80000 m³/coat gacha quvvatga ega. Gazifikasiya texnikasi Jarayon harorati va bosimini oshirish (2000 °C va 10 MPa gacha) yo'li bilan ish unumdorligini (200000 m³/coat gacha) va foydali ish ko'effisientini (90 % gacha) oshirish yo'nalishida rivojlanmoqda.

Ko'mirning er osti gazifikatsiyasini amalga oshirish bo'yicha ham tajribalar o'tkazilgan, ammo turli sabablarga ko'ra bu usul iqtisodiy jihatdan o'zini oqlay olmadi.

Shuni ham ta'kidlab o'tish joizki, sintez gaz yoki texnologik gaz olish uchun ilgarilari Recpublikamizning CHirchiq elektrokimyo kombinatiga ko'mir keltirish, so'ngra uni maydalash, quritish, changdan tozalash va maxsus generatorlarda ko'ydirish kerak bo'lar edi. Ana shundan keyingina gaz har xil zararli qo'shimchalardan tozalanardi. Bunday gaz olinadigan generator sexi va tozalash agregatlarini 250 dan ortiq kishi boshqarardi. Hozir esa metanni kohversiyalash sehida hammasi bo'lib 90 kishi ishlaydi. Mehnat unumdorligi esa ilgaridagiga nisbatan uch baravar ortiqdir. Tabiiy gazdan olinadigan texnologik gazning harxi koks ko'miridan olinadigan gaznikiga qaraganda deyarli 60 foiz arzon. Elektr energiya sarfi ham har tonna ammiakka hisoblanganda ko'mirni gazga aylantirish uchun ketadiganidan 24 foiz kamdir.

7. Amaliy mashg'ulot.

Galogenlash jarayonlarini hisoblash

Galogenlash reaksiyalari

Organik birikmalarga galogen atomlarini kiritish jarayonlarini galogenlash deyiladi. Galogenlash reaksiyalariga: ftorlash, xlorlash, bromlash va yodlash kiradi.

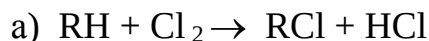
Galogenlash organik moddalar sintezida muxim urin tutadi. Bu usul bilan kuyidagi maxsulotlar olinadi:

- 1) xlororganik oralik maxsulotlar (1,2-dixloreten, xlorgidrinlar, alkilxloridlar);
- 2) xlor va ftororganik monomerlar (vinil xlorid, vinididenxlorid, tetraftoretlen);
- 3) xlororganik erituvchilar (metilen xlorid, uglerod turtxlorid, uch va turtxloretilen);
- 4) xlor va bromorganik pestisidlar (geksaxlorsiklogeksan, pentaxlorfenol)

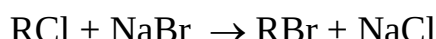
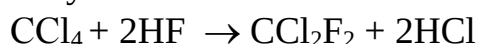
Galogenlash reaksiyalari 3 turga bulinadi:

- a). Urin almashish;
- b). Biriktirish;
- v). Ajralish.

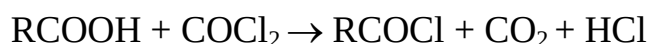
a). Urin almashinish reaksiyasida uglevodorod molekulasidagi vodorod atomi yoki reaksiya guruxi galogen bilan urin almashadi.



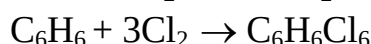
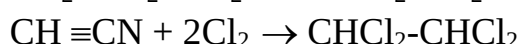
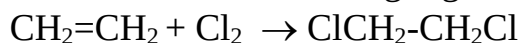
Galogen tutgan uglevodorodlardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomiga almashinishdan brom, ftor va yodli xosilalarni olish mumkin:



Organic birikmadagi ON-guruxni galogenga almashinishi natijasida kislotalarning xlor anhidridlari olinadi:



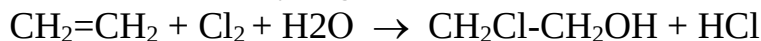
b). Biriktirib olish reaksiyalari to'yinmagan uglevodorodga galogen birikishi bilan boradi. Erkin galogenlar $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ va $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ bog'larga birikish kobiliyatiga ega:



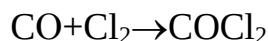
Gidrogalogenlar xam shunday reaksiyalarga kirishadi:



Olefinlar xlogidrin birikish reaksiyasiga kirishadi:



Ba'zi xollarda xlorlash kuyi valentlik xolatida xam ruy beradi. Masalan, uglerod oksid va xlordan fosgen olish mumkin:



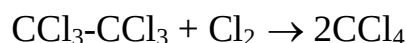
v). Xlorli xosilalarni ajralishi reaksiyalarini bir nechta turi mavjud: a) degidxlorlash b) dextrlash, v) xloroliz yoki xlorlinoliz g) piroliz
a) degidroxlorlashga misol keltiramiz:



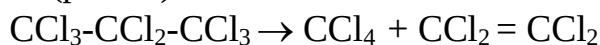
b) dextrlash reaksiyalari esa yuqori temperaturada keladi



v) xloroliz yoki xlorinoliz reaksiyalari xlor ta'sirida uglerol uglerod bogini uzilishi bilan boradi:



g) yuqori temperaturada (piroliz):

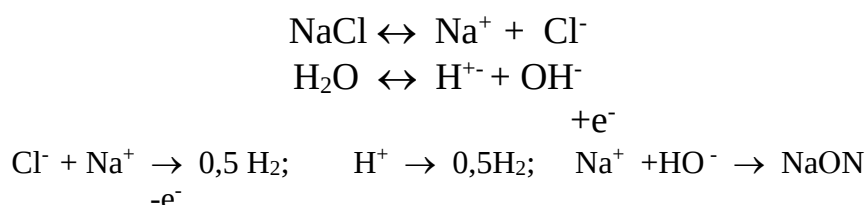


Galogenlovchi agentlar. Eng muxim galogenlovchi agentlar-bu erkin galogenlar va suvsiz galogenvodorodlardir. Atmosfera bosimi ostida ularning kaynash temperaturasi kuyidagicha, $^{\circ}\text{S}$:

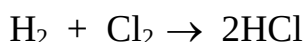
$F_2 -188,0$; $HF +19,4$
 $Cl_2 -34,6$; $HCl -83,7$
 $Br_2 +58,8$; $HBr -67,0$

Ushbu galogenlar organik erituvchilarda yaxshi eriydi. $Br_2 > Cl_2 > F_2$ va $HBr > HCl > HF$. Bu xususiyatlari ularni suyuq fazada galogenlashda muxim ahamiyatga ega. Ular utkir xidli bulib, kuzni, nafas olish organlarini yalliglantiradi, erkin galogenlar bugish xususiyatiga ega

Cl_2 olishda $NaCl$ suvli eritmasi elektroliz kilinadi, natijada bir vaqtning uzida vodorod va ishkori xosil bo'ladi:



Yuqori temperaturada vodorod va xlori uzaro birikishi natijasida vodorod xlorid sintez kilinadi:

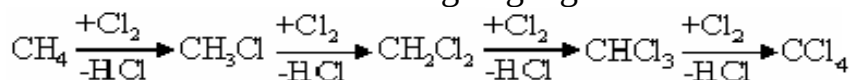


2. Radikal zanjirli xlorlash

Barcha galogenlash jarayonlari, ularning sodir bulishi mexanizmi buyicha 2 guruxga bulinadi: 1) Radikal zanjirli va 2) ion-katalitik.

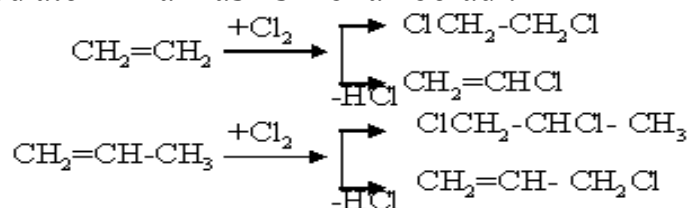
1) Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalarida parafin, olefin va aromatik uglevodorodlardagi vodorod atomi xisobiga urin almashinadi, shuningdek, galogenlarni $C=C$ va $S_{Ar}-S_{Ar}$ bog'larga birikishi sodir bo'ladi.

Parafin uglevodorodlari faqat urin almashinish reaksiyasi orqali molekuladagi vodorod atomini birin-ketin galogenga almashtiradi.



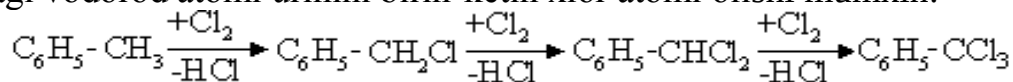
Olefinlar radikal-zanjirli xlorlanadi.

Reaksiya gaz muxitida ion katalizatorlarisiz davom etadi va xlori kushbogga birikishi va vodorod atomini almashishi bilan boradi:



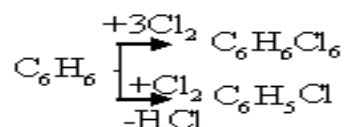
Olefinlarning xlor bilan reaksiyasi davomida temperatura oshishi bilan birikish reaksiyasi sekinlashadi, urin olish reaksiyasi esa tezlashadi.

Aromatik uglevodorodlar xam radikal-zanjirli mexanizm asosida xlorlash reaksiyasiga kirishadi. Olefinlar singari reaksiya 3 xil yunalishda borishi mumkin. YO_h zanjirni urin almashishi, aromatik xalkada urin almashinish va xalkadagi S-S boga birikish xisobiga sodir bo'ladi. Benzol qatori uglevodorodlarida yoh zanjirdagi vodorod atomi urinini birin-ketin xlor atomi olishi mumkin:



Agar aromatik xalkaga ulangan zanjir uzun bulsa, urin olish α -xolatda boradi, masalan etilbenzoldan α - xloretilbenzol $C_6H_5-CHCl-CH_3$ xosil bo'ladi.

Temperatura pasayishi ($<30^\circ C$) bilan benzol gomologlarini xlorlashda xalkadagi C-C boga xlor birikishi kupayadi, temperatura oshishi bilan esa C-H bogdagi vodorodning xlorga almashishi kupayadi. Masalan, past temperaturada ($<30^\circ C$) benzoldan geksaxlorsiklogeksan, yuqori temperaturada esa xlorbenzol xosil bo'ladi:

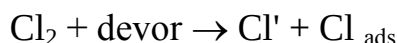


Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari mexanizmi va kinetikasi

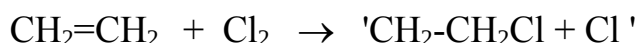
Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari uch boskichda sodir bo'ladi:

- 4) zanjir xosil bulishi;
- 5) zanjirni davom etishi (zanjirni usishi);
- 6) zanjir uzilishi.

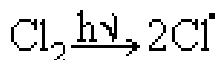
1. Zanjir xosil bulishini xar xil yullar bilan amalga oshirish mumkin. Radikal-zanjirli xlorlash jarayonlari tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalar turiga mansub bulib, reaksiya natijasida oralik xlor atomlari va erkin radikallar xosil bo'ladi. Gaz fazasida termik xlorlashda yuqori temperatura ta'sirida xlor molekulalarining idish devorlari yoki nasadkaga urilishi natijasida xemosorbsiya orqali Sl-Sl boglarining uzilishi osonlashadi:



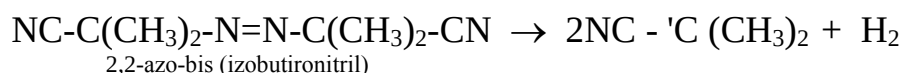
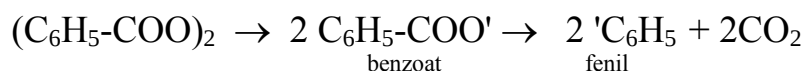
Ba'zi xollarda, termik xlorlash reaksiyasi past temperaturalarda ($100-200^\circ S$) boshlanadi (xlor molekulasini bu temperaturada atomlarga ajrala olmaydi), bunda atom va radikallarni xosil bulishi xlorni organik modda bilan uzaro ta'siri orqali amalga oshadi:



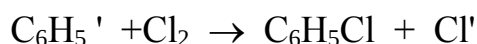
Fotokimyoviy xlorlashda xlor molekulasining atomlarga bulinishi kvant nur energiyasini yutish xisobiga sodir bo'ladi. Masalan, ul'trabinafsha nurlar yordamida xlor molekulasini xlor radikallariga parchalanadi (simob-kvars lampasi yordamida):



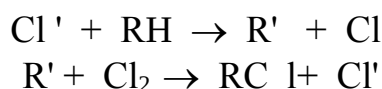
Kimyoviy inisiirlash inisiatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. Xlorlashda benzoil peroksidi yoki 2,2-a'zobis izobutironitril inisiatorlari (porofor) ishlatiladi:



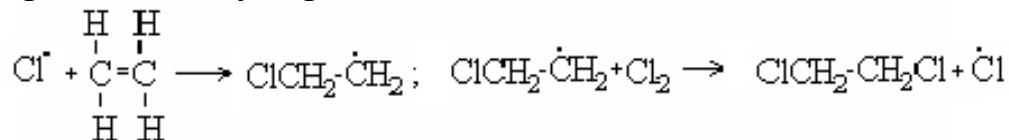
Xosil bo'lgan fenil radikallari xlor molekulasiga birikishi natijasida xlor radikallari vujudga keladi:



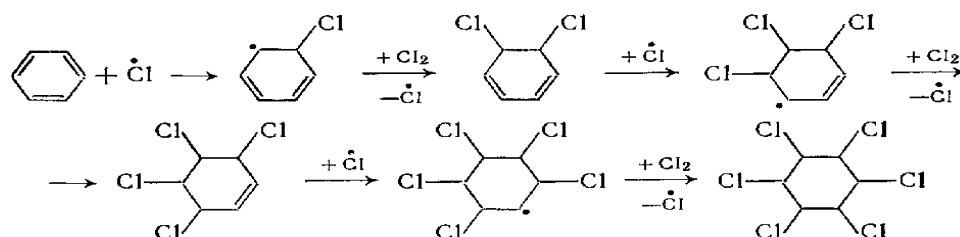
2. Zanjirni davom etishi (zanjirni usishi) xlor atomlari yordamida amalga oshadi:



Olefinlarga birikishi quyidagicha bo'ladi:



Aromatik uglevodorodlardagi xlorni birikish reaksiyasi ancha kiyin amalga oshadi:



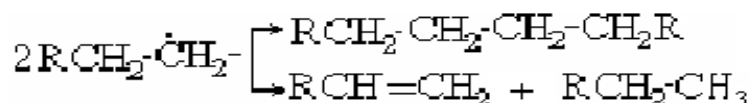
Reaksiyon zanjirning uzunligi, ya'ni zvenolarining soni uta toza moddalar ishlatilganda bir necha un mingtaga etishi mumkin. Ishlab chiqarishda esa texnik tozalangan moddalar ishlatilgani uchun zanjir bir necha yuz zvenolardan iborat bo'ladi.

3.Zanjirni uzilishi. Gazli muxitda xlorlashda quyidagi chiziqli zanjir uzilishlari sodir bulishi mumkin:

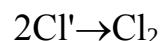
a) nasadka yoki reaktor devoriga urilishdan



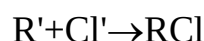
b) uglevodorod radikallarining bir-biri bilan tuknashishidan:



v) xlor radikallarining uzaro birikishi orqali:



g) uglerod radikalining xlor radikali bilan tuknashishidan:



d) ingibitorlar ta'sirida (fenollar, kislorod, oltingugurt birikmalari orqali).

5.SUYUQ MUXITDA XLORLASH TEXNOLOGIYASI VA OLINADIGAN MAXSULOTLAR

Suyuq muxitda radikal-zanjirli xlorlash nisbatan past temperaturada olib boriladi (40-150 °C) va xar doim inieqiator yoki aralashmani nurlatish talab kilinadi. Bu esa, termik xlorlashda ortikcha iytisodiy mablag sarf bulishiga olib keladi. Shuning uchun, suyuq muxitda xlorlash usuli termik be'karor moddalar

olishda, ya'ni HCl ni ajratuvchi moddalar sintezida uzini oklaydi (monoxlorparafinlar, polixloridlar C_2 va undan yuqori). Suyuq muxitda xlorlash molekulaga ikkita, uchta va undan ortik xlor atomini kirgizishda kulay xisoblanadi. Bu usul bilan kuyidagi moddalar olinadi.

8. Amaliy mashg'ulot.

Gidratatsiya jarayohlarini hisoblash

1. Gidratatsiya va degidratatsiya usullari bilan kup mikdorda turli xil moddalar, ayniqsa past spirtlar va kuplab to'yinmagan birikmalar olish mumkin. Ushbu reaksiyalar kislota-katalitik jarayonlar turiga mansub. Gidratatsiya jarayonining katalizatorlari sifatida kuchli protonli kislotalar: fosfat kislota (tashuvchida), polivol'from kislota, sul'fokationlar kulaniladi. Degidratatsiya jarayonlarida esa fosfat kislota (tashuvchida) alyuminiy oksid, sul'fat kislota, fosfatlar (masalan $CaHPO_4$) v x.k. katalizator sifatida kulaniladi.

Olefinlar gidratatsiyasi bilan kup maxsulotlar olish mumkin. Masalan etanol, izopropanol, ikkilamchi butanol, dietil efiri.

Etanol CH_3-CH_2OH suyuqlik bulib, $78,3\text{ }^{\circ}C$ kaynaydi. Xavo bilan 3-20% aralashmasi portlash mumkin. Suv bilan 95,6% etanol azeotrot aralashma kiladi, u $78,1^{\circ}C$ da kaynaydi.

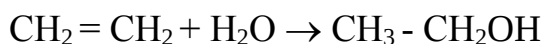
Etanol kup mikdorda (tonnada) chikariladigan maxsulot bulib, u erituvchi sifatida kulaniladi, kup mikdorda oziq-ovqat sanoatida va meditsinada ko'llaniladi. Suyuqlik raketa dvigatellarida yokilgi, anifriz sifatida ishlatiladi.

Izopropanol $CH_3CH(OH)-CH_3$ suyuqlik (kaynash temperaturasi $82,5\text{ }^{\circ}C$) suv bilan aralashadi. Suv bilan 878% spirt azeopron aralashma xosil kiladi, uning kaynash temperaturasi $80,3\text{ }^{\circ}C$. Izopropanol, erituvchi sifatida foydalaniladi. Undan murakab efirlar, atseton olinadi.

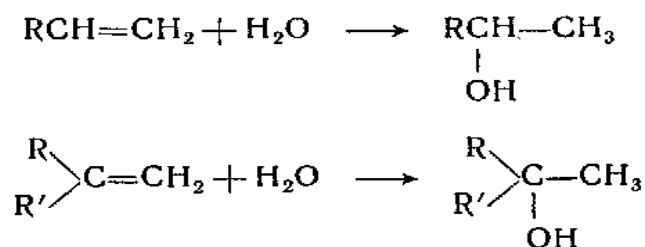
Ikkilamchi butanol $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ ($T_{kay}=99,5\text{ }^{\circ}C$) va uchlamchi butanol ($(CH_3)_3SOH$ ($T_{kay}=82,8\text{ }^{\circ}C$))- rangsiz suyuqliklar.

Ikkilamchi butanol suvda chegarali eriydi, uchlamchi butanol esa suv bilan yaxshi aralashadi va 78% spirt bilan azeotrop aralashma xosil kiladi.

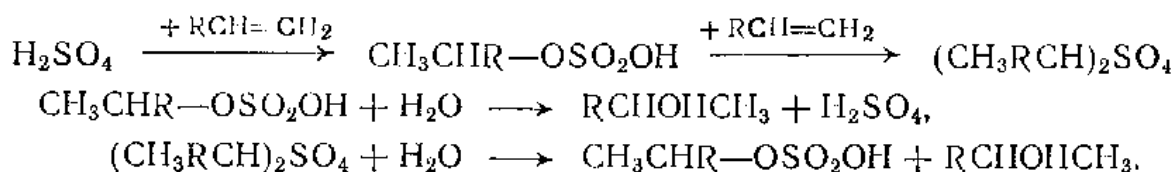
To'yinmagan uglevodorodlarni gidratatsiya jarayonlari organiq sintez sanoatda keng kulaniladi va kislorodli birikmalar olinadi. Bu usul yordamida olefinlardan bir atomli spirtlar, masalan, etilenni gidratatsiyasi natijasida etil spirti olinadi:



Etilendan tashkari barcha olefinlar gidratatsiyada ikkilamchi va uchlamchi spirtlar xosil kiladi, chunki Markovnikov koidasiga asosan vodorod atomi eng gidrogenizalangan uglerod atomiga birikadi, gidroksil esa eng kam gidrogenizlanganga:



2. Olefinlarni sul'fat kislotali gidratatsiya usuli eng birinchi va xozirgacha qo'llaniladigan usullardan biri xisoblanadi. Bu Jarayonikki boskichdan iborat bulib, birinchi boskichda olefinlar sul'fat kislota bilan uzaro ta'sir etib mono-, dialkilsul'fatlar (sul'fat kislota efirlari) xosil bo'ladi: ikkinchi boskichda xosil bo'lgan mono- va dialkilsul'fatlar suv ta'sirida gidrolizlanadi va bir atomli spirtlar xosil bo'ladi:



Olefinlarni sul'fat kislota bilan gidratatsiyalashda jarayonni muvaffakiyatli amalga oshirish uchun etilen boshqa gomologlardan yaxshilab tozalangan bulishi lozim, chunki ular (boshqa gomologlar) H_2SO_4 ta'sirida polimerlanish va smolasimon birikmalar xosil bulishi mumkin. Polimerlanishni oldini olish uchun absorbsiya utkaziladi. Bunda 60dan 98%-li sul'fat kislota $0\div 70^\circ\text{C}$ temperatura va $0,2\div 2$ MPa bosimda turli mikdorining nisbati shunday olinadiki, 1 mol' H_2SO_4 1,2-1,3 mol' olefinni yutishi lozim.

Birinchi boskichda olingan reaksiya massasi keyingi sul'fonatlar gidrolizi boskichiga yuboriladi. Suyuqlikni suv bilan suyultiriladi va kuchli bug bilan isitiladi, sungra spirt, oddiy efir va polimerlar tindirish va rektifikatsiya yuli bilan ajratiladi. Bunda 90%-li spirt olinadi. Gidrolizdan keyingi sul'fat kislota konsentrsiyasi 40-50%-ni tashkil kiladi. Undan alyuminiy sul'fat olinadi yoki uni konsentrlantiriladi, sungra absorbsiyaga qaytariladi. Sul'fat kislota bilan olefinlarni gidratatsiyalash jarayonining asosiy kamchiligidan biri ishlatilgan kislota utilizatsiya kilinishidir.

3. Yuqorida kursatilgan kamchilik tufayli olefinlarni tugridan tugri gidratatlash usulini yaratishga olib keldi. Bu uslda kislotali katalizatorlar ishtrokida olefindagi kushbogga suvni birikishi sodir bo'ladi. Katalizator sifatida kattik tashuvchiga (silikagel', alyumosilikat) shimdirilgan fosfat kislota dan foydalaniladi. Etilen gidratatsiyasi $260-300^\circ\text{C}$ 2,5-3,0MPa bosimda olib boriladi. Olefin konsentrsiyasi 97-99% tashkil qilishi kerak. Reaksiya uzluksiz ravishda ishlaydigan apparatlarda olib boriladi, uni gidratator deyiladi. U diametri 1,5 va balandligi 10m bo'lgan pulat kolonnadan iborat. Fosfat kislota ta'sirida emirilishini oldini olish uchun korpus va tagi tomoni kizil miss bilan koplanadi. Katalizator reaktorga baland kilib solinadi, olefin va suv bugi kushimcha isitiladi (reaksiya xaroratigacha) va apparatning yuqori kismidan yuboriladi, katalizator katlamidan utgandan sung, u gidratatorning pastidan chikariladi.

Gidratatsiya jarayonida katalizator tashuvchi sirtidagi fosfat kislotaning doimiy ravishda chikib ketishi sababli, 400-500soatdan sung katalizator faolligini yukotadi. Shu sababli yangi katalizator tayyorlanadi, bunda tashuvchiga 60-65%-li fosfat kislota shimdiriladi va u 100°S da kuritiladi. Unda 35% erkin fosfat kislota bo'ladi.

4. Etanol ishlab chiqarish.

Etanolni etilenni tugridan tugri gidratatsiyalab olish mumkin:



Bu Jarayonkatalizator va bosim ostida yuqori temperaturada sodir bo'ladi. Jarayonyuqori temperatura va energiyani tejash muxim axamiyatga ega. Etilen gidratatsiyasida suv bugi va suvdan foydalaniladi, bunda uch xil Jarayonsodir bulishi mumkin:

Etanolni olish texnologiyasi 2-rasmda keltirilgan

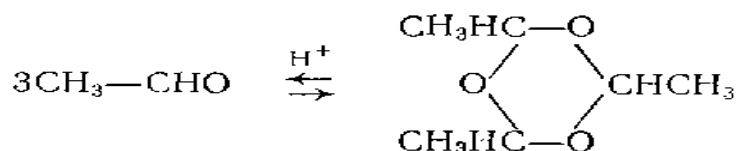
5. Atsetilen gidratatsiyasi

Kucherov reaksiyasi buyicha Atsetilen gidratatsiyasi:



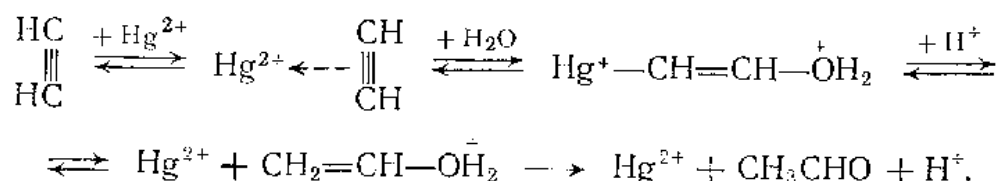
Ushbu reaksiya asosida atsetal'degid uzoq yillar davomida, xozir esa sni etilendan olinadi.

Atsetal'degid uchuvchan suyuqlik ($T_{\text{kay}}=20,8^\circ\text{C}$), suv bilan tulik aralashadi va xavo bilan 4-57% konsentrasiyada portlovchi pentaeritrit $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ va boshqa kimmatli maxsulotlar olish uchun kullaniladi. Kislota ishtirokida suyuq siklik trimer, paral'degid xosil kiladi:



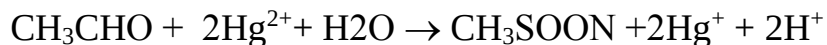
Simobli katalizator bilan gidratatsiyalash M.G.Kucherov tomonidan taklif kilingan ushbu reaksiya suyuq fazada tarkibi 10-20%-li sul'fat kislota, 0,5-0,6% HgO bo'lgan va eritmada HgSO_4 xolida bo'lgan birikma bilan Atsetilenni barbotirlash orqali amalga oshiriladi.

Reaksiya deyarli kaytmas xolda amalga oshadi va mexanizmi olefinlar gidratatsiya jarayoniga uxshamaydi. Bunda Atsetilen bilan Hg^{2+} kompleks birikma, keyingi boskichda esa atsetal'degid xosil bo'ladi:



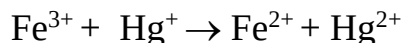
Yuqorida kursatilgan sharoitda Atsetilen gidratatsiyasidan tashkari oralik ikki Jarayonsodir bo'ladi-al'degid konsentrasiyasi natijasida kroton al'degid va

smolalar, xamda atsetal'degid bilan simob tuzlarini qaytarilishi reaksiyasi va ular nafa'ol shaklga utishi yuz beradi:



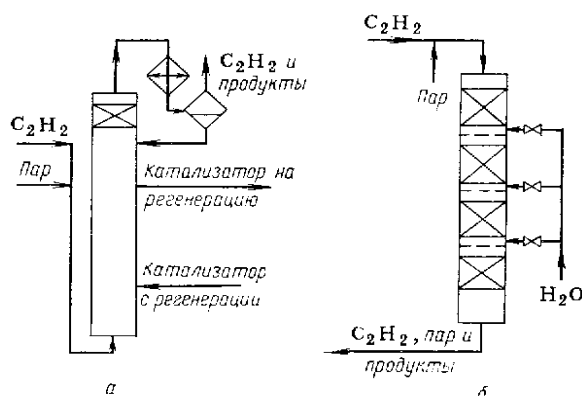
Reaksiya muxitida al'dgid konsentrasiyasini kamaytirish bilan oralik maxsulotlar xosil bulishi reaksiyalarini kamaytirish mumkin.

Simob tuzlarini qaytarilishi jarayonini oldini olish uchun amaliyotda yana bir usuldan foydalaniladi. Reaksiya aralashmasiga uch valentli temir tuzlari kushiladi, u qaytarilgan simobni oksidlash xususiyatiga ega, natijada ikki valentli xolatga utadi:



Bu reaksiyada temir tuzlari simobga nisbatan ortikcha olinadi, shuning uchun katalizator eritmasi uzoq vaqt ishlaydi. Lekin asta-sekin ikki valentli temir tuzlari bilan koplana boshlaydi, shuning uchun eritma regenerasiya (qayta tiklanish) jarayoniga yuboriladi. Utkaziladigan barcha tadbirlarga karamasdan simob smolasimon moddalar bilan chikindi xolida ajraladi. 1t atsetal'degidga 1,0-1,5kg simob tuzlari tugri keladi.

Endi suyuq fazadagi Atsetilen gidratatsiyasi reaksiya bulimining sxemasi bilan tanishamiz. 3-rasm a) dagi reaktor kislotaga chidamli plitkalar bilan koplangan bush kolonnadan iborat. Kolonnaning yuqori kismiga nasadka joylashtirilgan. U sachragan eritmani yiguvchi vazifasini bajaradi. Reaktorga katalizator suyuqligi tuldirilgan bulib, kolonnaning pastki tomonidan Atsetilen yuboriladi. Reaktor 90°da avtotermik xolda ishlaydi: ajralayotgan issiqlik suvni buglatish yuli bilan tashkariga chikariladi va qaytar sovutgich orqali yana reaktorga qaytariladi. Katalizatorning bir kismi uzluksiz ravishda regenerasiyaga chikarib turiladi va tiklangan eritma bilan almashtiriladi. Reaksiya tarmogidan chikayotgan gaz aralashmasi tarkibidagi atsetal'degid suv bilan absorberlash orqali ajratiladi, Atsetilen esa reaksiya jarayoniga qaytariladi, atsetal'degidning suvli eritmasi rektifikatsiyaga yuboriladi.



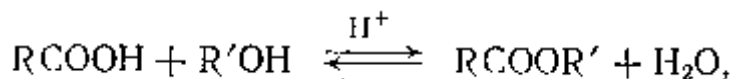
3-rasm. Atsetilen gidratatsiya reaksiya bulimining sxemasi: a) simobli katalizator yordamida suyuq fazada boriladigan jarayon. b) simobsiz geterogen katalizator yordamida gaz fazasida sodir bo'ladigan jarayon.

Simobsiz katalizatorlar yordamida gidratatsiya olib borish. Yuqorida kurilgan usulning eng katta kamchiliklaridan biri, katalizator sifatida zaxarli va kimmatli simob tuzlarini kullash xisoblanadi. Shuning uchun uzoq vaqtlar davomida simobsiz katalizatorlar kullash ustida ishlar olb borildiva natijada fosfat kislota, magniy, Rux, kaliy fosfatlar katalizator vazifasini bajarish mumkinligi aniqlandi. Ushbu katalizatorlarni simob tuzlariga nisbatan faolliigi ancha past bulib, ular geterogen katalizatorlariga uxshab faqat yuqori temperaturada ishlaydi. Ular orasida $\text{SdHPO}_4\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ aralashmasi amaliyotda uz urnini topdi, chunki u davriy sistemada simob qatori metallari qatoriga tegishli bulib, kislota xususiyatini namoyoh kiladi.

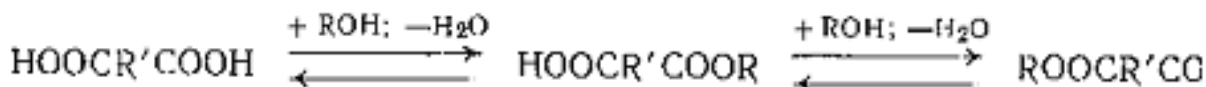
9. Amaliy mashg'ulot.

Eterifikatsiya jarayonlarini hisoblash

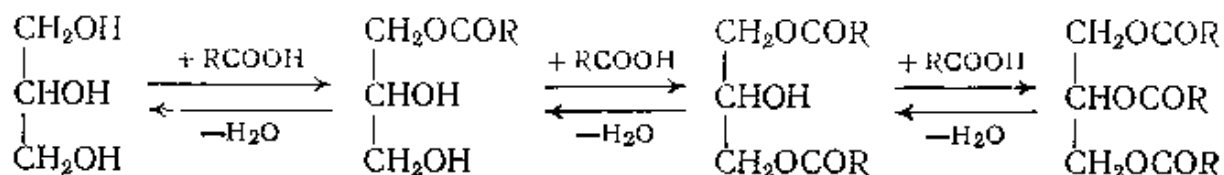
Eterifikatsiya reaksiyalaridan eng muximlaridan biri organik va noorganik kislotalarni spirtlar bilan uzaro ta'siri natijasida murakkab efirlar va suv xosil bulishi jarayonlari xisoblanadi.



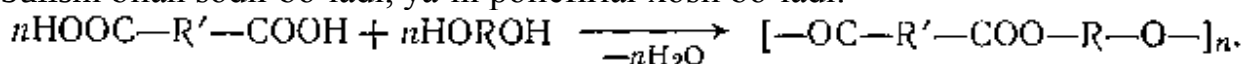
Ikki asosli kislotalar ishtirokida ikki qator nordon va urtacha efirlar xosil bo'ladi, ularning chikimi ta'sir etayotgan reagentlar nisbatiga bog'lik:



Ikki va kup atomli spirtlar uchun tulik va tulik bulmagan efirlar xosil bo'ladi, bu xoll xam reaksiya reagentlari nisbatiga bog'lik:



Kislota va spirt bifunksional bo'lganda, Jarayonyuqori molekulali birikmalar xosil bulishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni poliefirlar xosil bo'ladi:

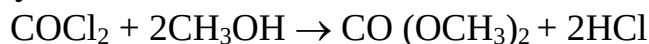


Yuqoridagi reaksiyalar muvozanatda sodir bo'ladi, qaytar jarayonlarda murakkab efirlar gidrolizga uchraydi.

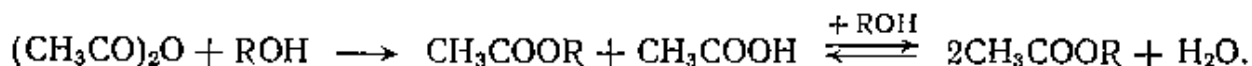
Spirtlarni karbon kislotalar bilan eterifikatsiyasini katalizatorlarsiz olib borish mumkin, lekin bu xoll u juda sekin ketadi, reaksiyani etarli tezlikda olib borishi uchun yuqori temperatura kerak uladi.

Kislota katalizatorlar (H_2SO_4 , HCl , ionalmashinuvchi smolalar) ishtirokida murakkab efirlar eterifikatsiyava gidroliz jarayoni $70-150^\circ\text{C}$ suyuq fazada olib boriladi. Katalizator sifatida geterogen kislota turidagilari (Al_2O_3 , alyumosilikatlar, fosfatlar) xam kullaniladi. Bunda esa eterifikatsiya jarayoni gaz fazasida olib boriladi, lekin bu usul juda keng kullaniladi.

Ba'zi xollarda, masalan kumir va fosfat kislota bilan spirtlar asosida murakkab efirlar olishda kerakli natijalar bermaydi, shuning uchun ularning xlorangidridlarida foydalaniladi:



Karbon kislota xlorangidridlarining narxi ancha kimmat bo'lganligi sababli, ularning urniga kislota angidridlaridan foydalanish mumkin. Ularning spirtlar bilan reaksiyalari ikki boskichda sodir bo'ladi. Dastlab murakkab efir va kislota xosil bo'ladi va Jarayonshu bilan tugaydi. Lekin, sharoit uzgartirilsa ajralib chikayotgan kisloa bilan spirt eterifikatsiya reaksiyasiga kirishadi:



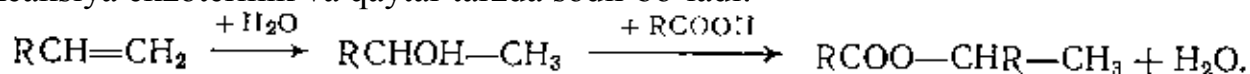
Ozgina kizdirishi natijasida birinchi boskich sodir bo'ladi va kuchli mineral kislotalar ta'sirida tezlashadi. Ikki boskich xam erkin kislotalar ishtirokida eterifikatsiyaga uxshaydi, kilotali katalizatorlar talab kiladi.

Kislota angidridlari ishtirokidaga eterifikatsiya kislotaga nisbatan ancha kimmat bo'lganligi sababli, kam kulaniladi.

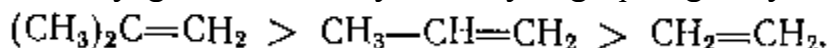
Yuqorida kurib chikilgan eterifikatsiya agentlaridan eng faoli xlorangidridlar, pasti angidridlar va eng pasti karbon kislotalar xisoblanadi:



2. Karbon kislota va olefinlar asosida murakkab efirlar sintez qilish mumkin. Reaksiya ekzotermik va qaytar tarzda sodir bo'ladi:



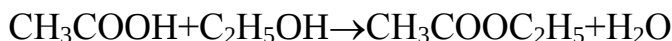
Olefinlarni reaksiyaga kirish kobiliyatini kuyidagi qatorga kuyish mumkin:



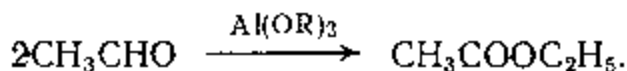
3. Karbon kislotalar murakkab efirlari muxim amaliy axamiyatga ega, ular erituvchi, gidravlik suyuqlik, moylovchi moylar, plastifikator va monomerlar sifatida kulaniladi.

Sirka kislota va past spirtlar asosida olingan murakkab efirlar ancha arzon bo'lganligi sababli erituvchi sifatida kulaniladi. Ushbu barcha efirlar rangsiz bulib, ular suvda yomon eriydi. Ular yohish va portlash xususiyatiga ega.

Etilatsetat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($T_{\text{kay}}=77,1^\circ\text{C}$). Uni etanolni sirka kislota bilan eterifikatsiyalab olinadi:



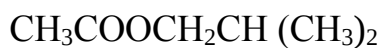
Sanoatda Tio'enko reaksiyasi asosida, ya'ni alyuminiy alkogolyat ishtirokida atsetal'degiddan etilatsetat olinadi:



Bir atomli spirtlar-etanol gomologlari bilan sirka kislota asosida olingan murakkab efirlar orasida eng muximi kuyidagilar xisoblanadi:

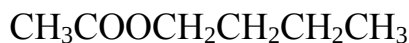


izopropilatsetat ($T_{\text{kay}}=88,4^{\circ}\text{C}$);



izobutilatsetat

($T_{\text{kay}}=116,5^{\circ}\text{C}$)

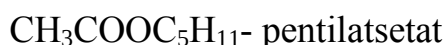


n-butilatsetat ($T_{\text{kay}}=126,5^{\circ}\text{C}$)



ikkilamchi-butilatsetat

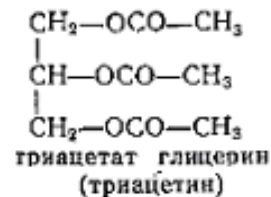
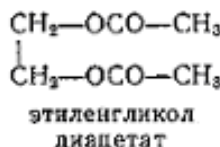
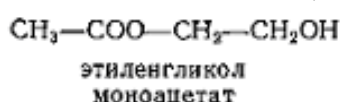
($T_{\text{kay}}=112,4^{\circ}\text{C}$)



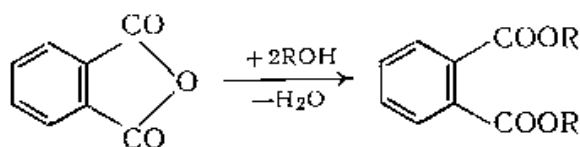
Izopropil va ikkilamchi butilatsetat olish uchun propil yoki n-butenni sirka kislota bilan eterifikatsiyalanadi:



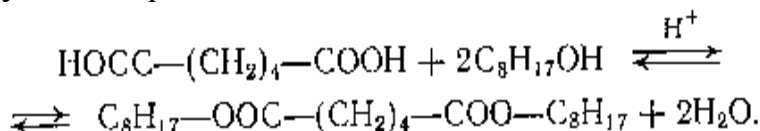
Kup atomli spirtlar-etilenglikol va gliserin bilan sirka kislota asosida xam murakkab efirlar olish mumkin, ularni erituvchi sifatida qullaniladi:



Ftal angidridi va $\text{C}_4\text{-C}_8$ spirtlar asosida olingan murakkab efirlar plastifikator sifatida muxim ahamiyatga ega, ayniqsa izooktanol va 2-etilgeksanoldan sintez kilinganlari:



Kupincha murakkab efirli plastifikatorlar tarkibi jihatidan murakkab efirli surkov moylariga uxshaydi. Bunday plastifikatorlarga misol kilib, ikki asosli alifatik kislotalarni (adipin, metiadipin, sebasin kislotalar) yuqori bir atomli spirtlar (n-oktanol, izoktanol, 2-etilgeksanol, izononal, izodekanol, butilsellozol'v) bilan efirlarini olish mumkin. Ular kislotali katalizatorlar ishtirokida spirtlarni kislotalar bilan eterifikatsiyalash orqali olinadi:



Eterifikatsiya jarayoni texnologiyasi

Murakkab efirlar olish jarayonini ikki katta guruxga ajratish mumkin:

1) Katalizatorsiz suyuq fazada boruvchi yoki gomogen katalitik jarayonlar, bunda kimyoviy reaksiya ajratish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi;

2) Suyuq yoki gaz fazasida boruvchi geterogen katalitik reaksiyalar, bu reaksiyalar ajratish jarayonisiz aloxida apparatlarda olib boriladi.

birinchi turdagi jarayonlar eterifikatsiya texnologiyasida keng tarkalgan.

Geterogen kataliz bilan eterifikatsiyalash.

Proton kislotalar ishtirokida eterifikatsiyalash jarayonida albatta maxsulotni neytrallash boskichini amalga oshirish lozim. Bunda kupincha efir kub kolonnada qoladi. kislota neytrallangandan sung efirni yuvish jarayoni sodir bo'ladi. Bu jarayonlar kup mikdordagi reagentlarni sarflashga. okova suvlarni xosil bulishiga olib keladi Shuning uchun oxirgi yillarda eterifikatsiya jarayonini geterogen kataliz usuli bilan amalga oshirilmoqda, katalizator sifatida sul'fokationitlardan foydalanilmoqda, reaksiya 150-160° S temperaturada olib boriladi.

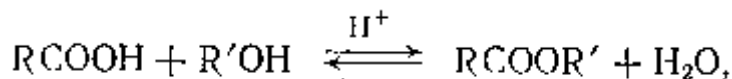
Sul'fokationitlar ishtirokidagi eterifikatsiya jarayoni katalizator katlamli kolonna turidagi reaktorlarda olib boriladi. Reaksiya suyuq fazada ortikcha mikdorda olingan spirt muxitida sodir bo'ladi.

Sul'fokationitlar ishtirokida olefinlardan xam murakkab efirlar olish mumkin. Masalan, 110-120 °C temperatura va 1,5-2,0 MPa bosim ostida n-buten va sirka kislotadan ikkilamchi butilakrilat olish mumkin.

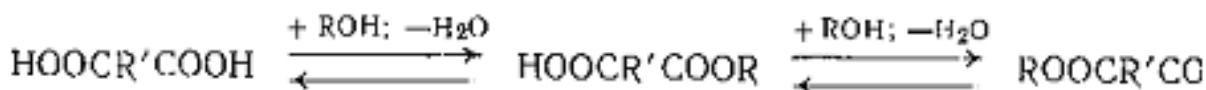
9. Amaliy mashg'ulot.

Eterifikatsiya jarayohlarini hisoblash

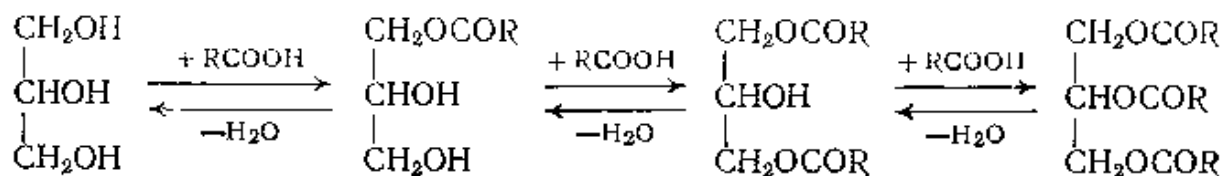
Eterifikatsiya reaksiyalaridan eng muximlaridan biri organiql va noorganiql kislotalarni spirtlar bilan uzaro ta'siri natijasida murakkab efirlar va suv xosil bulishi jarayonlari xisoblanadi.



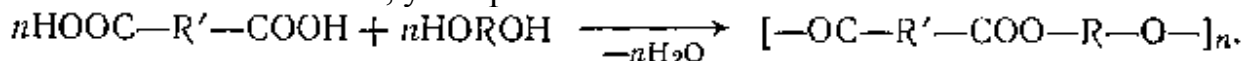
Ikki asosli kislotalar ishtirokida ikki qator nordon va urtacha efirlar xosil bo'ladi, ularning chikimi ta'sir etayotgan reagentlar nisbatiga bog'lik:



Ikki va kup atomli spirtlar uchun tulik va tulik bulmagan efirlar xosil bo'ladi, bu xoll xam reaksiya reagentlari nisbatiga bog'lik:



Kislota va spirt bifunksional bo'lganda, Jarayonyuqori molekulali birikmalar xosil bulishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni poliefirlar xosil bo'ladi:

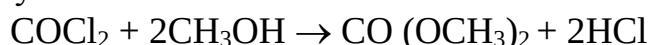


Yuqoridagi reaksiyalar muvozanatda sodir bo'ladi, qaytar jarayonlarda murakkab efirlar gidrolizga uchraydi.

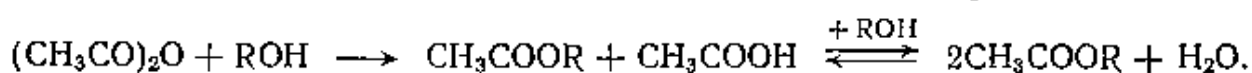
Spirtlarni karbon kislotalar bilan eterifikatsiyasini katalizatorlarsiz olib borish mumkin, lekin bu xoll u juda sekin ketadi, reaksiyani etarli tezlikda olib borishi uchun yuqori temperatura kerak uladi.

Kislota katalizatorlar (H_2SO_4 , HCl , ionalmashinuvchi smolalar) ishtirokida murakkab efirlar eterifikatsiyava gidroliz jarayoni $70-150\text{ }^{\circ}C$ suyuq fazada olib boriladi. Katalizator sifatida geterogen kislota turidagilari (Al_2O_3 , alyumosilikatlar, fosfatlar) xam kullaniladi. Bunda esa eterifikatsiya jarayoni gaz fazasida olib boriladi, lekin bu usul juda keng kullaniladi.

Ba'zi xollarda, masalan kumir va fosfat kislota bilan spirtlar asosida murakkab efirlar olishda kerakli natijalar bermaydi, shuning uchun ularning xlorangidridlarida foydalaniladi:



Karbon kislota xlorangidridlarining narxi ancha kimmat bo'lganligi sababli, ularning urniga kislota angidridlaridan foydalanish mumkin. Ularning spirtlar bilan reaksiyalari ikki boskichda sodir bo'ladi. Dastlab murakkab efir va kislota xosil bo'ladi va Jarayonshu bilan tugaydi. Lekin, sharoit uzgartirilsa ajralib chikayotgan kisloa bilan spirt eterifikatsiya reaksiyasiga kirishadi:



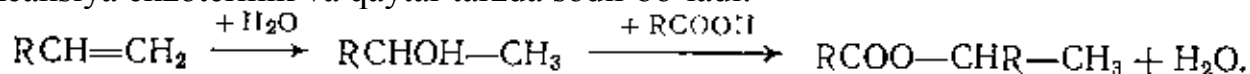
Ozgina kizdirishi natijasida birinchi boskich sodir bo'ladi va kuchli mineral kislotalar ta'sirida tezlashadi. Ikki boskich xam erkin kislotalar ishtirokida eterifikatsiyaga uxshaydi, kilotali katalizatorlar talab kiladi.

Kislota angidridlari ishtirokidaga eterifikatsiya kislotaga nisbatan ancha kimmat bo'lganligi sababli, kam kullaniladi.

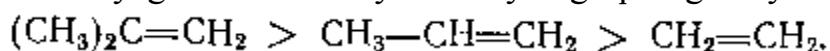
Yuqorida kurib chikilgan eterifikatsiya agentlaridan eng faoli xlorangidridlar, pasti angidridlar va eng pasti karbon kislotalar xisoblanadi:



2. Karbon kislota va olefinlar asosida murakkab efirlar sintez qilish mumkin. Reaksiya ekzotermik va qaytar tarzda sodir bo'ladi:



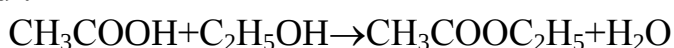
Olefinlarni reaksiyaga kirish kobiliyatini kuyidagi qatorga kuyish mumkin:



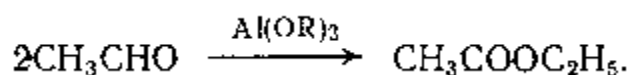
3. Karbon kislotalar murakkab efirlari muxim amaliy axamiyatga ega, ular erituvchi, gidravlik suyuqlik, moylovchi moylar, plastifikator va monomerlar sifatida kullaniladi.

Sirka kislota va past spirtlar asosida olingan murakkab efirlar ancha arzon bo'lganligi sababli erituvchi sifatida kullaniladi. Ushbu barcha efirlar rangsiz bulib, ular suvda yomon eriydi. Ular yohish va portlash xususiyatiga ega.

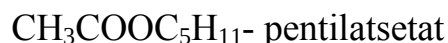
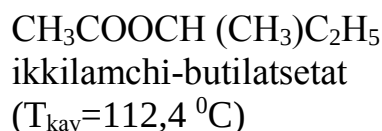
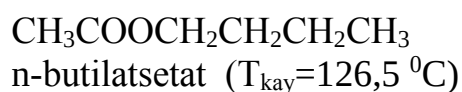
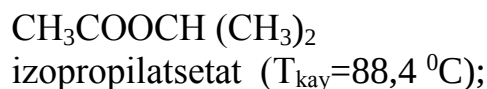
Etilatsetat $CH_3COOC_2H_5$ ($T_{kay}=77,1\text{ }^{\circ}C$). Uni etanolni sirka kislota bilan eterifikatsiyalab olinadi:



Sanoatda Tio'enko reaksiyasi asosida, ya'ni alyuminiy alkogolyat ishtirokida atsetal'degiddan etilatsetat olinadi:



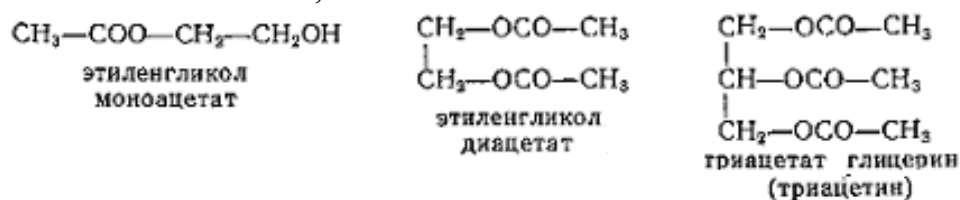
Bir atomli spirtlar-etanol gomologlari bilan sirka kislota asosida olingan murakkab efirlar orasida eng muximi quyidagilar xisoblanadi:



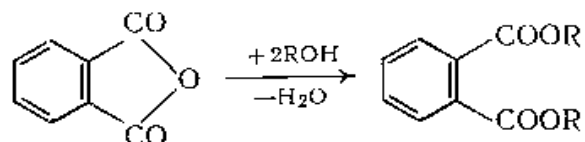
Izopropil va ikkilamchi butilatsetat olish uchun propil yoki n-butenni sirka kislota bilan eterifikatsiyalanadi:



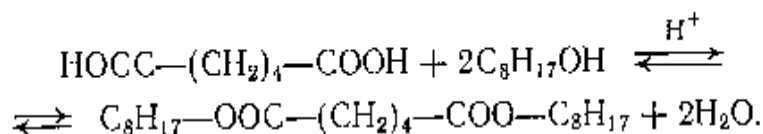
Kup atomli spirtlar-etilenglikol va gliserin bilan sirka kislota asosida xam murakkab efirlar olish mumkin, ularni erituvchi sifatida kullaniladi:



Ftal angidridi va $\text{C}_4\text{-C}_8$ spirtlar asosida olingan murakkab efirlar plastifikator sifatida muxim ahamiyatga ega, ayniqsa izooktanol va 2-etilgeksanoldan sintez kilinganlari:



Kupincha murakkab efirli plastifikatorlar tarkibi jihatidan murakkab efirli surkov moylariga uxshaydi. Bunday plastifikatorlarga misol kilib, ikki asosli alifatik kislotalarni (adipin, metiadipin, sebasin kislotalar) yuqori bir atomli spirtlar (n-oktanol, izooktanol, 2-etilgeksanol, izononal, izodekanol, butilsellozol'v) bilan efirlarini olish mumkin. Ular kislotali katalizatorlar ishtirokida spirtlarni kislotalar bilan eterifikatsiyalash orqali olinadi:



Eterifikatsiya jarayoni texnologiyasi

Murakkab efirlar olish jarayonini ikki katta guruxga ajratish mumkin:

1) Katalizatorsiz suyuq fazada boruvchi yoki gomogen katalitik jarayonlar, bunda kimyoviy reaksiya ajratish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi;

2) Suyuq yoki gaz fazasida boruvchi geterogen katalitik reaksiyalar, bu reaksiyalar ajratish jarayonisiz aloxida apparatlarda olib boriladi.

birinchi turdagi jarayonlar eterifikatsiya texnologiyasida keng tarkalgan.

Geterogen kataliz bilan eterifikatsiyalash.

Proton kislotalar ishtirokida eterifikatsiyalash jarayonida albatta maxsulotni neytrallash boskichini amalga oshirish lozim. Bunda kupincha efir kub kolonnada qoladi. kislota neytrallangandan sung efirni yuvish jarayoni sodir bo'ladi. Bu jarayonlar kup mikdordagi reagentlarni sarflashga. okova suvlarni xosil bulishiga olib keladi Shuning uchun oxirgi yillarda eterifikatsiya jarayonini geterogen kataliz usuli bilan amalga oshirilmoqda, katalizator sifatida sul'fokationitlardan foydalanilmoqda, reaksiya 150-160° S temperaturada olib boriladi.

Sul'fokationitlar ishtirokidagi eterifikatsiya jarayoni katalizator katlamli kolonna turidagi reaktorlarda olib boriladi. Reaksiya suyuq fazada ortikcha mikdorda olingan spirt muxitida sodir bo'ladi.

Sul'fokationitlar ishtirokida olefinlardan xam murakkab efirlar olish mumkin. Masalan, 110-120 °C temperatura va 1,5-2,0 MPa bosim ostida n-buten va sirka kislotadan ikkilamchi butilakrilat olish mumkin.

10. Amaliy mashg'ulot.

Alkillash jarayonlarini hisoblash

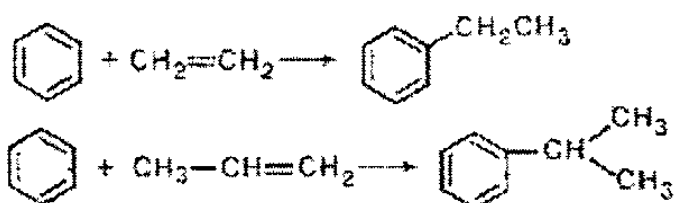
Organic va ba'zi bir noorganic moddalar molekulalariga alkil guruxlarni kiritish jarayonlariga alkillash deyiladi. Alkillash jarayonlari kupincha oralik boskich bulib, ular asosida monomerlar va yuvish vositalari olinadi. Alkillash maxsulotlari juda katta mikdorda ishlab chikariladi.

Alkillash reaksiyalari quyidagi guruxlarga bulinadi:

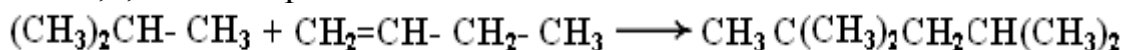
- a. Uglerod atomi buyicha alkillash;
- b. Kislorod va oltingugurt atomlari buyicha alkillash;
- v. Azot atomi buyicha alkillash;
- g. Boshqa elementlar atomlari buyicha alkillash.

a) Uglerod atomi buyicha alkillash. Bu reaksiyada uglerod atomida joylashgan vodorod atomini alkil guruxga almashinishi sodir bo'ladi. Bunday almashinishga parafin va aromatik birikmalar kodir.

Benzolga katalizator ishtirokida etilen yoki propilen ta'sir ettirilsa etilbenzol va izopropilbenzol xosil bo'ladi:

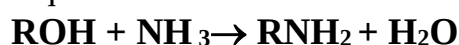


Uchlamchi uglerod atomi bo'lgan parafinlar bilan olefinlarni uzaro ta'siri natijasida alkilash reaksiyasi sodir bo'ladi. Masalan, izobutan va n-butilen asosida izooktan 2,2,4- trimetilpentan olish mumkin:

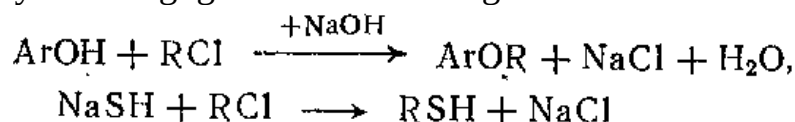


Ushbu reaksiyalar kislotali katalizator H_2SO_4 , H_3PO_4 , AlCl_3 va ishtirokida sodir bo'ladi.

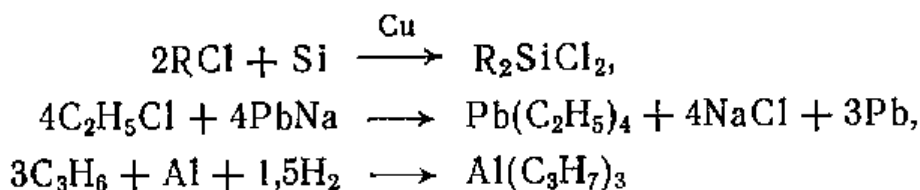
b) Azot atomi buyicha alkilash. Bu reaksiya ammiak yoki aminlardagi vodorodni alkil guruxga almashinish orqali sodir bo'ladi:



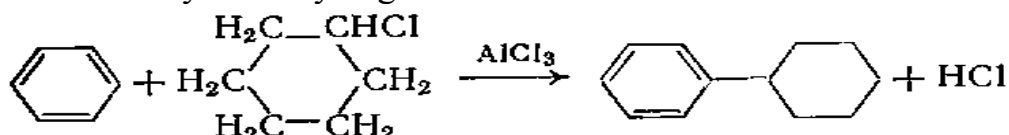
v) Kislorod va oltingugurt atomlari buyicha alkilash. Bu reaksiyalarda alkil guruxi kislorod yoki oltingugurt atomi bilan boglanadi.



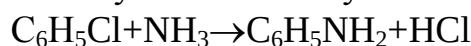
Boshqa element atomlari buyicha alkilash. Bu reaksiyalar element va metallorganik birikmalar olishda kullaniladi, bunda alkil guruxi geteroatom bilan boglanadi:



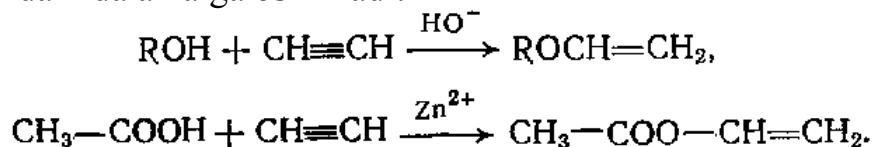
Sikloalkilash reaksiyalari quyidagicha sodir bo'ladi:



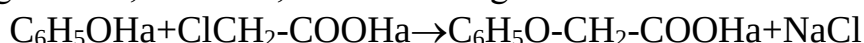
Fenil yoki aril guruxi kiritilganda aromatik yadrodagi uglerod atomi bilan boglanish xosil bo'ladi, bu reaksiyani arillash deyiladi.

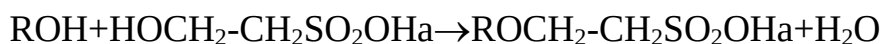


Vinil guruxi kiritish muxim ahamiyatga ega bulib, bu reaksiya asosan Atsetilen yordamida amalga oshiriladi:

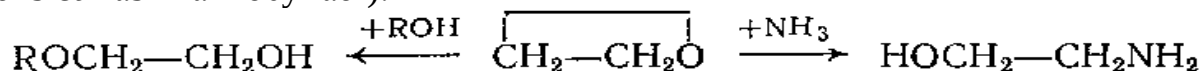


Va nixoyat guruxlari tarkibida turli urinbosarlar bulishi mumkin, masalan xlor, gidroksi-, karboksi, sul'fokislota guruxlari:





Ushbu reaksiyalar orasida eng muximi β -oksialkillash jarayoni xisoblanadi (oksietillash xam deyiladi):

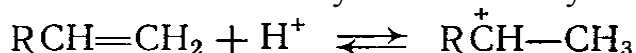


2. Alkillovchi reagentlar va katalizatorlar

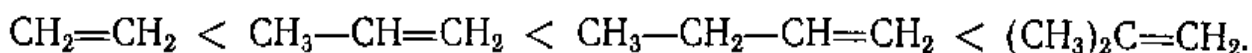
Barcha alkillovchi reagentlarni alkillashda uziladigan bog turi buyicha quyidagi guruxlarga ajratish mumkin:

- a) to'yinmagan birikmalar (olefinlar va Atsetilen), ularda uglerod atomlari orasida P-elektron bogni uzilish sodir bo'ladi;
- b) xarakatchan xlor atomi bo'lgan xlorli xosilalar, ular turli agentlar ta'sirida urin almashinish kobiliyatiga ega;
- v) spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, umuman olganda olefin oksidlari, alkillashda ulardagi uglerod-kislorod bog uziladi.

Olefinlar (etilen, propilen, butenlar va x.k.) alkillovchi vosita sifatida muxim ahamiyatga ega. Arzonligi tufayli doimo ulardan foydalanishga xarakat kilinadi. Asosan ular parafin va aromatik birikmalarni C-alkillash reaksiyalarida kullaniladi. Ularni N-alkillash, S-va o-alkillashda va metallorganiq birikmalar olishda kullash yaxshi samara bermaydi. Olefinlar yordamida alkillash jarayonlari kupincha ionli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Bu reaksiyalarda karboniy kationi xosil bo'ladi:



Olefinlardagi uglerod atomi zanjirining uzayishi va tarmoqlanishi uning alkillashga bo'lgan kobiliyatini kuchaytiradi:



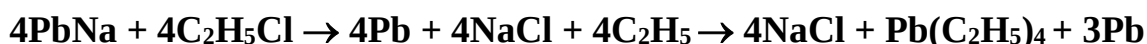
Kupchilik xollarda olefinlar bilan alkillash reaksiyalari inisiatorlar ishtirokida, yoruglik va temperatura ta'sirida sodir bo'ladi.

Xlorli birikmalar eng kup tarkalgan alkillash vositalari xisoblanadi. Ular S,O-,S- va N- alkillash reaksiyalarida va element va metallorganiq birikmalar sintez qilishda kullaniladi.

Xlorli birikmalarni reaksiyaga kirishishi kobiliyatini quyidagi qatorga kuyishi mumkin:



Xlorli birikmalar bilan alkillash jarayonlarining kupchiligi erkin radikal mexanizmi asosida sodir bo'ladi. Bu asosan element va metallorganiq birikmalar sintez qilishda kullaniladi, bunda metallar bilan uzaro ta'sirlanishi xisobiga erkin radikallar xosil bo'ladi:

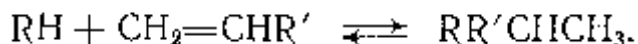


Spirt va oddiy efirlar C=,O-, N va S-alkillash reaksiyalarida alkillovchi vosita sifatida foydalaniladi. Oddiy efirlar sifatida olefin oksidlaridan xam foydalanish mumkin.

Parafinlarni alkillash

Ushbu Jarayonyuqori oktanli motor yoqilg'ilari sintez qilish uchun qo'llaniladi.

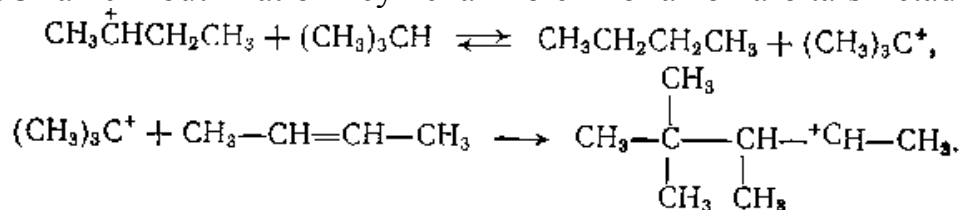
Parafinlarni olefinlar bilan alkillash ekzotermik Jarayonbo'lib, uglevodorodlar krekingini teskarisidir:



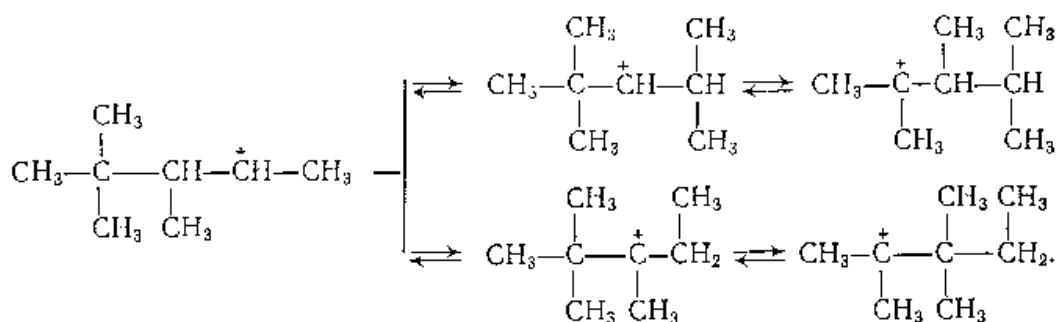
Alkillash katalizatorlari sifatida kislotali katalizatorlar qo'llaniladi - $AlCl_3, HF, H_2SO_4$ va x.k.

Izoprarafinlar katalitik alkillash reaksiyalariga kirishadi. Olefinlar turli xil bo'lishi mumkin (etilen xam), lekin ko'pincha n-butenlardan foydalaniladi, ular izobutanni alkillab C_8H_{18} uglevodorodi xosil qiladi. n-butenni izobutan bilan o'zaro birikish ntijasida 2,2,4-, 2,3,4- va 2,3,3- uch metilpentanlar aralashmasi xosil bo'ladi. Birinchi izomerni izooktan deyiladi, u oktan soni shkalasida etalan xisoblanadi-uning uchun oktan soni 100 teng deb qabul qilingan.

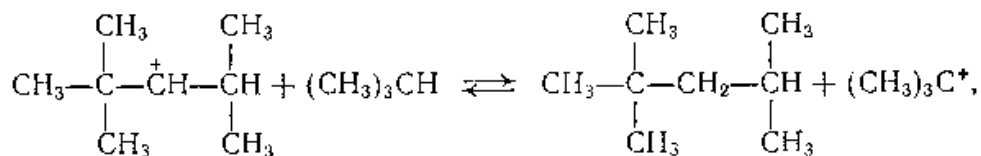
Reaksiya ionli mexanizm asosida sodir bo'ladi. n-olefindan xosil bo'lgan ikkilamchi karbokation uchlamchiga nisbatan be'qaror bo'lganligi sababli, gidrid-ionni izoparafin bilan tez almashinishi sodir bo'ladi, bunda xosil bo'ladigan uchlamchi-butil kation keyinchalik olefin bilan o'zaro ta'sir etadi:



Xosil bo'lgan karbakation ichki molekulyar o'zgarishlarda ishtirok etadi, bunda vodorod va metil guruxlarini ligratsiyasi yuz beradi.

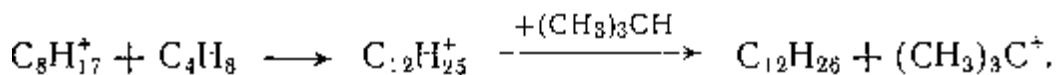


Ushbu karbakationlar izobutan bilan reaksiyaga kirishadi, natijada S_8N_{18} uglevodorodi va uchlamchi butil kationi xosil bo'ladi.



u esa, ion-zanjirli Jarayonborishi ta'minlaydi. Izomerlar tarkibi oraliq karbokationlar barqarorligi va izobutan bilan almashinish reaksiya tezligi bilan bog'liq.

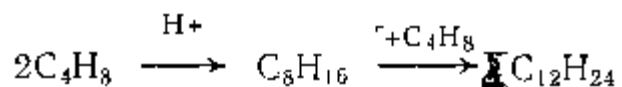
Shubxasiz, xosil bo'ladigan oraliq izooktil kationi xam olefinlar bilan reaksiyaga kirishishga qodir.



Xuddi shundek, alkillashning ketma-ket parallel reaksiyalari sodir bo'ladi, yuqori uglevodorodlar miqdorini kamaytirish uchun olefinga nisbatan izoparafin miqdorni ko'proq olish kerak.

Izobutanni butenlar bilan alkillashda xosil bo'lgan alkilat tarkibida 6-10% C_5 - C_7 uglevodorodlar, 5-10% C_9 va undan yuqori uglevodorodlar bo'ladi. Ular yuqori temperatura ta'sirida ro'y beradigan destruksiya jarayonlari natijasida xosil bo'ladi.

Yana bir oraliq reaksiya-olefinlarni kationli polimerlanishi



reaksiya natijasida past molekulali to'yinmagan polimerlar xosil bo'ladi, ular alkilat sifatini birmuncha yomonlashtiradi va katalizator sarfini ko'payishiga olib keladi.

Sul'fat kislotasi katalizatorligida alkillash reaksiyasini 0-10 °C temperaturada, suvsiz vodorod fluorid bilan 20-30 °C, bosim ostida olib boriladi. Izobutanni etilen bilan $AlCl_3$ ishtirokida alkillash jarayoni bosim ostida 50-60 °C da sodir bo'ladi.

Sanoatda olefinlardan alkillovchi vosita sifatida n-butenlar (1 va 2 izomerlar aralashmasi) eng ko'p qo'llaniladi, ular izobutan bilan alkilat xosil qiladi. Alkilat S_8 uglevodorodlari, ya'ni izooktan bilan to'yingan bo'ladi. Ko'pincha xom-ashyo sifatida kreking gazlarning butan-buten fraksiyasidan foydalaniladi, ularning tarkibi barcha kerakli reagentlardan iborat va ular 1,3-butadiendan tozalangan bo'ladi.

Jarayon uchun ikki turdagi apparatlar qo'llaniladi, ular ajralayotgan issiqlik tashqariga chiqarish usuli bilan bir-biridan farq qiladi: suyuq ammiak (yoki propan) bilan ichki sovutish yoki ortiqcha izobutanni bug'latish bilan amalga oshiriladi. Birinchi xolda alkilatlar aralashtirgich bilan ulangan bo'lib, sovutish trubalari mavjud bo'ladi, unda issiqlik beruvchi bug'lantiriladi (73 a-rasm). Uning bug'lari sovutish qurilmasiga yuboriladi, u erda ular yana suyuqlikka aylanadi.

Izobutan kondensatsiya uchun arzon sovutish vositasi suvdan foydalanish uchun, kolonnadagi bosim ~60 MPa ortmasligi kerak. Kolonnaga toza izobutan fraksiyasi yuboriladi. Izobutanning bir qismi 10-chi kolonnaga yuboriladi, qolgan qismi drossellangandan so'ng 2-chi idishga keladi, u erdan yana reaksiyaga qaytadi. Shunday qilib, izobutan sirkulyasiyasi sodir bo'ladi. 10-kolonna kubidan tayyor alkilat olinadi.

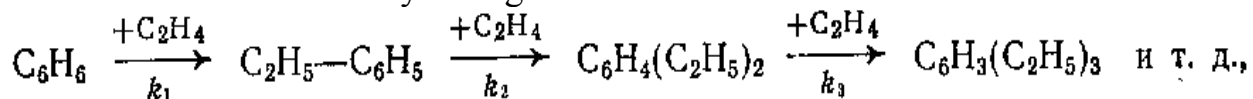
3. Uglerod atomi buyicha alkillash. Bunday jarayonlar turiga aromatik birikmalar va parafinlarni alkillash reaksiyalarini olish mumkin. Umumiy xolda ularni kuyidagicha ajratish mumkin:

a) aromatik uglerod atomi buyicha alkillash;

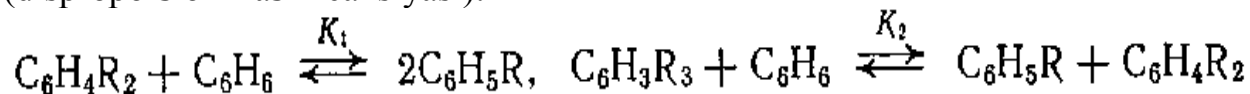
b) tuyingan uglerod atomi buyicha alkillash.

Sanoatda aromatik uglevodorodlarni (benzol, toluol va x.k.) xlorli birikmalar bilan alkillash reaksiyalarida katalizator sifatida alyuminiy xloriddan foydalaniladi, chunki u barcha aproton kislotalarga nisbatan arzon turadi. Uglevodorodlarni olefinlar bilan alkillashda xam $AlCl_3$ kulllaniladi, lekin bu jarayonda boshqa katalizatorlardan foydalanish mumkin (kislotali katalizatorlardan H_2SO_4 , NF_3 , BF_3 , H_3PO_4 , seolitlar va x.k.)

Aromatik birikmalarni istalgan katalizatorlar ishtirokida alkillash jarayonida vodorod atomining navbatma navbat almashinish natijasida turli alkillash darajasiga ega bo'lgan maxsulotlar aralashmasi xosil bo'ladi. Masalan benzolni metillash va etillash reaksiyasida geksalkilbenzollar xosil bulishi mumkin:



propillash reaksiyalarida tetrapropilbenzol va x.k xosil bo'ladi. Past xaroratda yuqoridagi barcha reaksiyalar kaytmas tarzda sodir bo'ladi. Lekin $AlCl_3$ katalizatori ishtirokida maxsus shart sharoitda reaksiya qaytar bo'ladi (disproporsionirlash reaksiyasi):



Aromatik uglevodorodlarni alkillash texnologiyasi

Aromatik uglevodorodlarni alkillash orqali etil va izopropilbenzol olinadi.

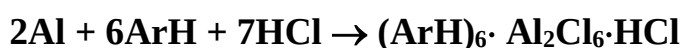
Etilbenzol $C_6H_5C_2H_5$ rangsiz uziga xos xidli suyuqlik bulib, $136,2^\circ C$ kaynaydi.

Etilbenzol stirol olishda muxim axamiyatga ega. Riforing yoki pirolidagi ksilol fraksiyasidan 10-15% etil benzol ajratib olish eng arzon usullardan biri xisoblanadi. Asosan, benzolni etilen bilan alkillash orqali kerakli mikdordagi etil benzol olish mumkin.

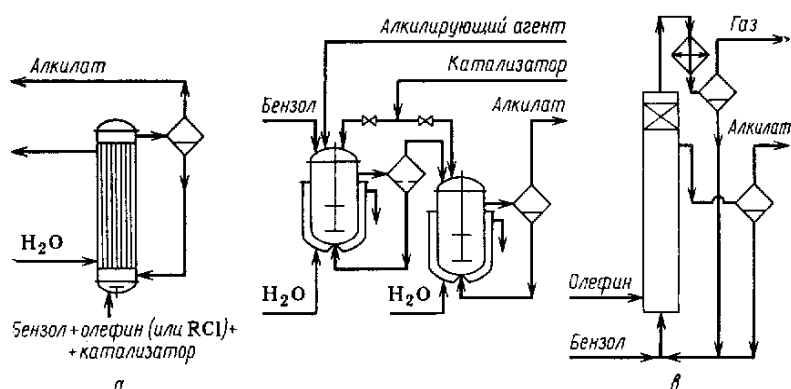
Xom-ashyolar. Alkillash reaksiyalarida qo'llaniladigan benzol yoki boshqa aromatik uglevodorodlar kuritiladi. Buning uchun aromatik uglevodorod bilan suvdan azetrop aralashma xosil kilinadi va undagi suv xaydaladi. Bunday azeotrop xaydash natijasida aromatik uglevodorod tarkibidagi namlik 0,002-0,005% gacha kamayadi.

Alyuminiy xlorid reaksiyaga suyuq katalitik kompleks xolida yuboriladi. Uni tayyorlash uchun texnik $AlCl_3$, dietil benzol yoki teng mikdordagi benzol va dialkilbenzol, ozgina mikdorda xlorli birikmalar (masalan, C_2H_5Cl) yoki ba'zi xollarda suvdan foydalaniladi.

Oxirgi paytlarda komplekchi tayyorlash markazlashtirilgan xolda olib boriladi. Bunday alyuminiy metali chikindisi, aromatik uglevodorodlar va suvsiz HCl kullanidi.



Aromatik uglevodorodlarni olefinlar bilan alkillash jarayoni barbotaj kolonnalarda olib boriladi (4-rasm)



4-rasm. Alyuminiy xlorid ishtirokida aromatik uglevodorodlarni alkillash reaksiya reaktorlari:

a) trubkasimon reaktor; b) aralashtirgichli reaktorlar; v) kolonna kurinishdagi reaktorlar.

4, a-rasmda trubkasimon aralashtirgichli reaktor ifodalangan.

Reaktorning pastki tomonidan benzol, olefin va 10-20% katalitik kompleks yuboriladi, aralashtirgich yordamida aralashtiriladi, xosil bo'lgan emul'siya trubalar orqali yuqoriga kutariladi va suv bilan sovutiladi. Separatorda uglevodorod katlami katalitik kompleksdan ajratiladi va qayta ishlashga yuboriladi. Bu alkillash jarayonini uzluksiz ravishda olib borish uchun boshqa alkillash uskunalaridan foydalaniladi (4,b-rasm) Birinchi reaktorga reaksiya uchun kerakli xom ashyolar yuboriladi, yoh moslama yordamida separator orqali reaksiya massasi keyingi reaktorga keladi. Separatorda ajratilgan katalitik kompleks yana 4-chi reaktorga qaytariladi. Reaksiya massasi 2-chi reaktorda 40-60⁰S da 50 min turadi, bunda monoalkil birikmalar xosil bo'ladi. 4-a,b-reaktorlarda alkillash jarayoni suyuq alkillash vositalari yordamida olib boriladi.

Aromatik uglevodorodlarni gazsimon olefinlar bilan alkillash reaksiyalari barbotajli kolonnalarda olib boriladi (4, v -rasm).

Kolonnaning ichki kismi kislotaga chidamli plitkalar bilan koplanadi. Kolonna suyuq reaksiya massasi katalitik kompleks va u erimaydigan aromatik uglevodorodlarlar aralashmasi bilan tuldiriladi. Kolonnaning pasti tomonidan kuruk benzol va olefin fraksiyasi yuboriladi.

almashtirgich orqali 8- yig'gich keladi, u erdan nasos yordamida alkilatorga yuboriladi.

Katalitik kompleks 6- apparatda tayyorlanadi. 6- apparatga polialkilbenzol (PAB) yoki benzol va PAB aralashmasi taxminan 1:1 nisbatan, xamda alyuminiy xlorid (1 mol' 2,5-3,0 mol' aromatik uglevodorodga nisbatan) solinadi, isitib aralashtirilgan sung xlorli birikma yuboriladi. Tayyorlangan katalitik kompleks davriy ravishda alkilatorning pastki kismiga yuboriladi. 10-kondensatordan keladigan gazlar tarkibida benzol bo'lgani sababli, bu gazlarni 13- absorberga yuboriladi, absorber polialkilbenzollar bilan sugoriladi. Absorberning pastki kismida yigiladigan polialkilbenzoldagi benzol 9-chi reaksiya apparatiga qayta alkillashga keladi. 13- absorberdan chikkan gazlarni 14- skrubberda suv bilan yuviladi NSI dan tozalash uchun, sungra atmosferaga chikariladi yoki yokilgi sifatida foydalaniladi.

12-separatordan chikkan uglevodorod katlami tarkibi benzol, mono- va polialkilbenzoldan iborat. Uning tarkibida boshqa benzol gomologlari xam bulishi mumkin, ular $AlCl_3$ ta'sirida kisman destruksiya uchraydi.

Alkilatning tarkibi 45-55% benzol, 35-40% etilbenzol, 8-10% dietilbenzol va 2-3% oralik moddalardan iborat. Ushbu aralashmani rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi.

Benzolni propilen bilan alkillash orqali izopropilbenzol (kumol) olish.

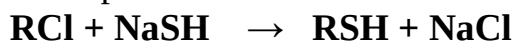
Sanoatda izopropilbenzol olishni ikki xil yul bilan amalga oshirish mumkin. Birinchi xolatda izopropilbenzol olish texnologik sxemasi etilbenzol olishda farq qilmaydi (2-rasm). Alyuminiy xlorid ishtirokida benzolni propilen bilan alkillash jarayoni 80-90⁰S olib boriladi. Xosil bo'lgan alkilat tarkibida 64% benzol, 30% izopropilbenzol va 5% gacha polialkilbenzol va smolalar bo'ladi.

Benzolni propilen bilan fosfat kislota ishtirokid alkillab izopropil benzol olishning ikkinchi usulida trubkasimon reaktorlardan foydalaniladi. (1-arasm). Trubkalar katalizator bilan tuldiriladi. Benzol bilan propilen 1- aralashtirgichda aralashtiriladi, 2-issiqlik almashtirgichda isitiladi va nasos yordamida 3-reaktorning pastki kismiga yuboriladi. Reaksiya 2,5 MPa bosim va 250⁰S da olib boriladi. Xosil bo'lgan alkilat tarkibi 75% benzol, 21-22%-izopropilbenzol va 3-4 % oralik maxsulotlardan iborat.

Izopropilbenzol $CH_5-CH_3-(CH_3)_2$ -rangsiz suyuqlik, kaynash temperaturasi 152,4⁰S, zichligi 861 kg/m³ (20⁰S).

S-alkillash

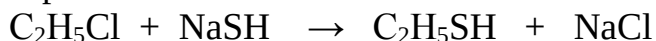
Xlorli birikmalar bilan S-alkillash. Xlorli birikmalar natriy gidrosul'fid NaSH bilan birikishi natijasida merkaptanlar xosil bo'ladi:



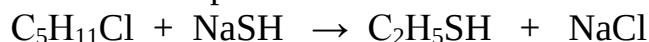
Reaksiya gidroliz jarayoniga uxshaydi va kaytmas tarzda sodir bo'ladi. Gomogen muxitda olib borish uchun reaksiya ikkala reagent eriydigan metanol, metanol yoki spirtning suvdagi eritmasida olib boriladi. Jarayon 60-160 ⁰C temperaturada olib boriladi, bunda ba'zi xollarda bosimni kutarishni talab kilinadi, chunki reaksiya massasi suyuq xolda bulishni talab kilinadi. Reaksiya davriy ravishda

aralashtirgichli avtoklavlarda olib boriladi. Ba'zi xollarda esa, JarayonNaHS ning suvli eritmasi bilan geterofazada olib boriladi.

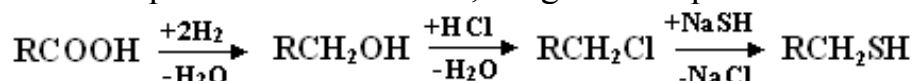
Etilmerkaptan etilxloriddan olinadi:



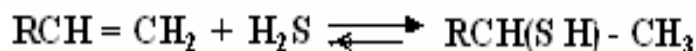
Pentilmerkaptanlar esa xlorpentalardan olinadi:



Yuqori birlamchi merkaptanlar ($\text{C}_{10}\text{-C}_{15}$) oralik maxsulot sifatida etilenoksid asosida noionogen yuvish moddalari olishda, shuningdek, sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda polimerlanish reaksiyalari regulyatorlari sifatida ishlatiladi. Ularni tegishli karbon kislotalarni gidrirlash natijasida xosil bo'ladigan birlamchi spirtlardan olinadi. Spirtidan xlorli birikma, sungra merkaptanlar olinadi:



Olefinlar va vodorod sul'fid asosida merkaptanlar olish. Bu Jarayonolefinlarni tugri gidratatsiyalash reaksiyasiga uxshash bulib, u qaytar tarzda sodir bo'ladi:

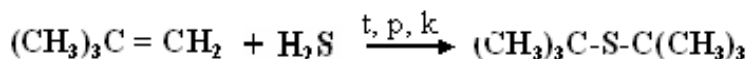


biroq, reaksiya muvozanati ung tomonga siljigan bo'ladi, vodorod sul'fidni reaksiyaga kirishish kobiliyati esa suvga nisbatan yuqori bo'ladi. Buning natijasida merkaptanlar sintez qilish sharoitlarini boshqarish imkoniyati paydo bo'ladi.

Bu jarayonni olib borishni ikki xil usuli mavjud:

- 1) katalitik;
- 2) radikal-zanjirli.

Birinchi usulda kislotali katalizatorlar kulaniladi (masalan, protonli kislotalar, alyuminiy oksidi va boshqalar). Alyuminiy oksidi ishtirokida reaksiya 100-150 °S va 7 MPa bosimda suyuq fazada olib boriladi. Bunda reaksiya parametrlari olefinlarni reaksiyaga kirishish kobiliyatiga bog'lik bo'ladi, u kuyidagi qator buyicha uzgaradi: izoolefinlar > n-olefinlar > etilen. Birikish Markovnikov koidasi buyicha amalga oshadi, natijada izoolefinlardan uchlamchi-alkilmerkaptanlar xosil bo'ladi:



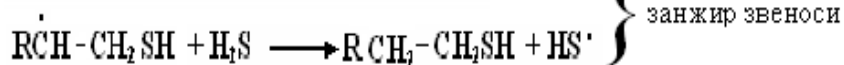
Sulfidlar xosil bulishini oldini olish uchun reaksiyada vodorod sul'fid mikdorini olefinga nisbatan ortikcha olish talab kilinadi (1,5:1,0 mol' nisbatida). Ushbu usul bilan izobuten yoki past molekulali propilen yoki izobuten polimerlari asosida uchlamchi alkilmerkaptanlar olinadi.

Vodorod sul'fidni olefinlarga radikal-zanjirli birikishi suyuq fazada xona yoki pastrok temperaturada va ultrabinafsha nurlar ta'sirida olib boriladi. Bunda H_2S Markovnikov koidasi buyicha birikmaydi, albatta bu xol erkin-radikal reaksiyalar uchun



Ushbu reaksiya asosida 5 minutda 90% maxsulot olinadi.

Vodorod sul'fidni olefinlarga radikal-zanjirli birikishi reaksiyasi quyidagicha sodir bo'ladi:



N- alkillash

Ammiak yoki aminlarni azot atomi buyicha alkillashda alkillovchi vosita sifatida xlorli birikmalar va spirtlar olinadi.

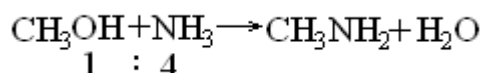
Ammikni spirtlar bilan alkillash natijasida past alifatik aminlar sintez kilinadi.

Metil amin CH_3NH_2 dimetilamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ va uchlamchimetilamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, ular oddiy sharoitda gazsimon modda.

Etilamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, dietilamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, trietilamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ suyuqlik. Ushbu moddalar suv bilan yaxshi aralashadi.

Aminlar sintezi gaz fazasida $380-450^\circ\text{S}$ va $2-5\text{ MPa}$ bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida faol alyuminiy oksid yoki alyumosilikat va ba'zan promotorlar xam kushiladi.

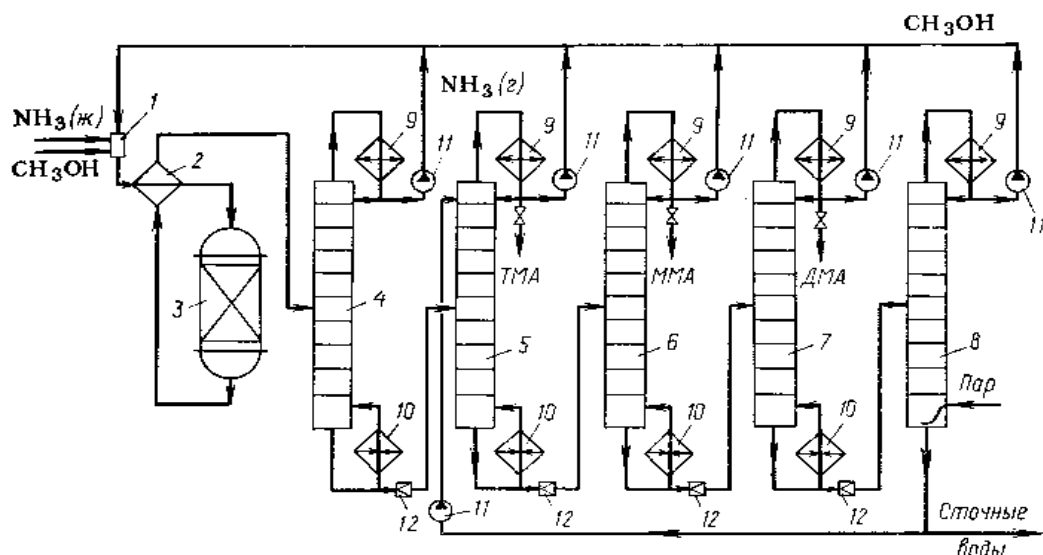
Endi metilamin ishlab chiqarish texnologiyasi bilan tanishamiz (4-rasm).



Toza metanol, ammiak va resirkulyat $2-5\text{ MPa}$ bosim ostida 1- aralashtirgichda aralashtiriladi va 2- chi issiqlik almashtirgichga yuboriladi, u erda ular boglanadi va issiq reaksiya gazlari bilan isitiladi. 3- reaktorda yuqorida bayoh kilingan reaksiya sodir bo'ladi va aminlar xosil bo'ladi. Issiq gazlar uzining issiqligini 2- issiqlik almashtirgichda xomashyoga beradi va keyingi qayta ishlash jarayoniga yuboriladi.

Olingan maxsulotlar kup boskichli rektifikatsiya usuli bilan ajraladi, xar bir boskichda bosim xosil kilinadi, suv bilan sovutish orqali flegma olinadi. Dastlab 4- kolonnada eng uchuvchan ammiak xaydaladi va uni resirkulyasiyaga yuboriladi. Kub suyuqligi 5- kolonnaga suv bilan ekstraktiv distillyasiga keladi (suv ishtirokida uchmetilamin boshqa metilaminlarga nisbatan yuqori uchuvchanlikka ega bo'ladi).

Xaydalgan trimetilaminni oxirgi maxsulot sifatida ajratib olinadi, lekin uning asosiy mikdorini resirkulyasiyaga yuboriladi. Kolgan boshqa aminlarni kaynash temperaturasi bir-biridan katta farq kilganligi sababli ($-6,8$ va $7,4^\circ\text{S}$), ularni rektifikatsiya yuli bilan 6,7 kolonnada ajratiladi. Ularning xar biri kolonnalarning tepa kismidan ajratib olinadi va resirkulyatsiyaga junatiladi.



6- rasm. Metilamin ishlab chiqarish texnologiyasi:

1- aralashtirgich, 2- issiqlik almashtirgich; 3- reaktor, 4-8- rektifikatsiya kolonnalari, 9- deflegmatorlar, 10- kaynatgichlar, 11- nasoslar 12- drossel klapanlar.

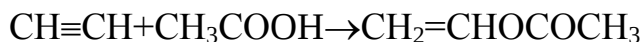
8- kolonnada reaksiyaga kirishmagan metanol okova suvlardan ajratiladi. Xosil bo'lgan aminlarning umumiy yigindisi 95% teng.

5. Vinillash

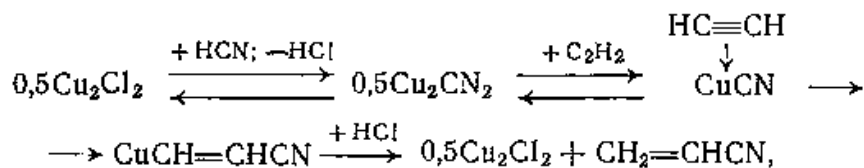
Vinillash, ya'ni turli birikmalar tarkibiga vinil guruxini kiritishni tugri va teskari usullari mavjud. Tugri usul bilan vinil guruxi kiritishda Atsetilendan foydalaniladi, uni xam ikki guruxga ajratish mumkin:

- 1) uzgaruvchan metallar (Zn va Cu) tuzlari katalizatorlari ishtirokidagi vinillash;
- 2) ishkor bilan katalizlangan vinillash reaksiyalari.

1) Uzgaruvchan metallar tuzlari katalizatorligi ishtirokidagi vinillash. Bu usul bilan sanoatda vinilatsetat, vinilAtsetilen va akrilonitril olinadi:



Akrilonitril olish texnologiyasi. Atsetilendan akrilonitril olishda N'yulend katalitik sistemasidan foydalaniladi. Uning tarkibida 35-40% suvli eritmadagi Cu_2Cl_2 , NH_4Cl va NaCl yoki KSl bo'ladi. Bu sistemada mis ammiakli kompleks xosil bo'ladi, u Atsetilen bilan koordinasion kompleks xosil qilish va ligandalarni almashtirish xususiyatiga ega. Ushbu katalizator ishtirokidagi sintez quyidagi mexanizm asosida sodir bo'ladi:

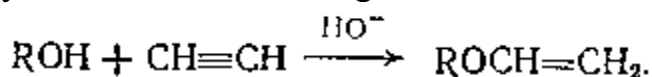


Mis xlorid suvda yomon eriydi. Ammoniy xlorid kushilish natijasida suvda eriydigan kompleks xosil bo'ladi, masalan $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. Katalizator tarkibida 40% gacha bir valentli mis xlorid bo'ladi. Katalizator faolligini kuchaytirish uchun eritmaga $rN=1$ teng bulguncha xlorid kislota kushiladi. Atsetilen suvda erimaydi, lekin uni katalizator katlamidan utkazilganda mis bilan faol kompleks xosil kiladi, u esa vodorod sianid bilan reaksiyaga kirishadi.

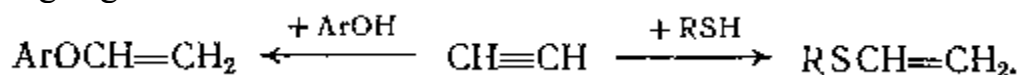
Atsetilen va vodorod sianiddan akrilonitril olish texnologiyasi 5- rasmda ifodalangan.

Ishqor katalizatorlari ishtirokida vinillash.

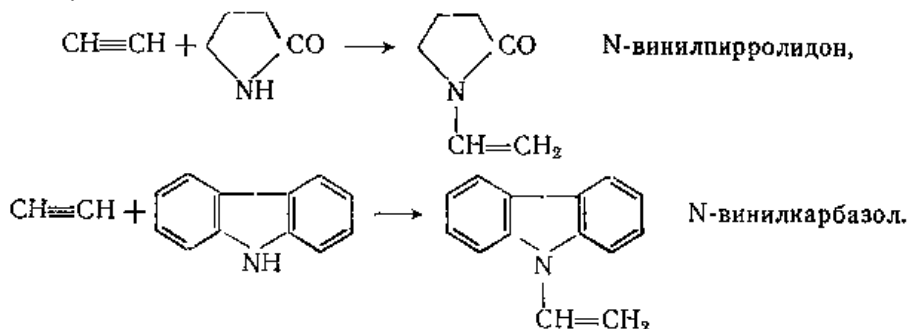
Spirtlarni ishqorlar ishtirokida vinillash orqali oddiy vinil efirlari sintez qilish A.E.Favorskiy tomonidan taklif kilingan:



Spirtlardan tashkari fenol merkaptanlar xam xudi shunday reaksiyaga kirish kobiliyatiga ega:

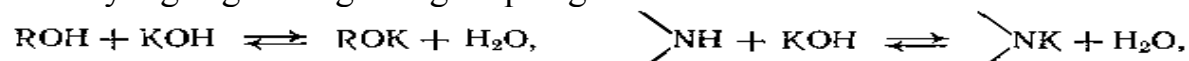


Atsetilen bilan vinillash aminlarda yoki amidlarda azot atomi buyicha sodir bulishi mumkin:

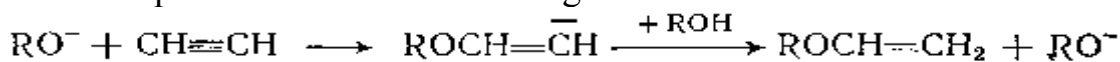


Vinillashda spirtlarni reaksiyaga kirish kobiliyati, ularning kislotalik xususiyati ortishi bilan kamayib boradi. Shuning uchun tuyingan bir atomi spirtlardan metanol eng sekin reaksiyaga kirishadi, uni vinillashda xaroratni 160-170⁰S ushlab turish kerak (boshqa spirtlar uchun 130-140⁰S).

Spirtlarni Atsetilen bilan vinillashda katalizator sifatida alkogolyatlar, fenollarda esa fenolyatlar kullaniladi, lekin kupincha ishkoriy metallar gidroksidlaridan foydalaniladi, eng yaxshi natija KON bilan olinadi. KON kislota xususiyatiga ega bo'lgan organiq reagent bilan metal xosilasi xosil kiladi:



uning anioni kuchli asos xossasini namoyoh kiladi. Reaksiya davomida Atsetilen bog orqali nukleofil birikish sodir bo'ladi; Jarayonanionning xujumi bilan boshlanadi va proton almashinish bilan tugallanadi:



Reaksiyaning tezligi reagentlarning nukleofil faolligiga bog'lik. Atsetilen va spirtlar asosida olinadigan oddiy vinil efirlari monomer sifatida amaliy axamiyatga ega, chunki ular asosida muxim polimer materiallar olinadi. Masalan, N-vinilpirrolidon polimerlanganda polivinilpirrolidon olinadi, u medisinada kon

urnini bosuvchi plazma, parfyumeriya sanoatida kosmetik preparatlarni kuyultiruvchi vosita sifatida kullaniladi. N-vinilkarbazol polmerlanganda polivinilkarbazol xosil bo'ladi. U yuqori mexanik va dielektrik kursatgichlarga va issiqlik utkazuvchanlik xususiyatiga ega, shuning uchun uni issiqlikka chidamli dielektrik (asbestni urniga) va televizor va radiokurilmalarda izolyator sifatida kullaniladi.

11. Amaliy mashg'ulot.

Oksidlash jarayohlarini hisoblash

Asosiy organik sintez sanoatida oksidlash jarayohlarini amaliy ahamiyati katta. Ularning birlamchi vazifalari quyidagi omillarga asoslangan:

a). Oksidlanish natijasida olinadigan birikmalar katta ahamiyatga ega (spirtlar, aldegid va ketonlar, karboh kislotalar va ularning angidridlari, oksidlar, nitrillar va h.k), ular organik sintezda oraliq mahsulotlar, erituvchilar, monomer va polimer materiallari ishlab chiqarishda xom ashyo, plastifikatorlar vazifasini bajaradi.

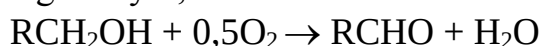
b). Oksidlanish reaksiyalarining turli tumanligi ko'p organik moddalar, shuningdek uglevodorodlarning barcha sinflarining ushbu reaksiyalarga moyil ekanligini ko'rsatadi. Bu esa oksidlanish jarayohlarida uglevodorod xom ashyolarini birlamchi qayta ishlash va ular asosida ko'p sohli kerakli moddalar olish imkoniyatini yaratadi.

v). Ko'pchilik oksidlovchi vositalar, ular orasida ayniqsa, havo kislorodi arzoh va qulayligi bilan boshqalaridan farq qiladi. Bu esa, boshqa usullarga nisbatan oksidlash bilan mahsulotlar olishni ancha arzohga tushishini ta'minlaydi.

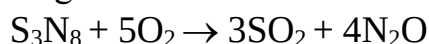
g). Jarayoh parametrlarini, xomashyo tabiatini, katalizator va oksidlovchi vositalarni o'zgartirish bilan keng assortimentli kerakli mahsulotlar olish imohiyati paydo bo'ladi.

YUqoridagi ko'rsatilgan ma'lumotlarga ko'ra oksidlanish jarayohlarini takomillashtirish orqali og'ir organik sintez tarmog'ini rivojlantirish, iktisodiy samarasiz mahsulotlar olishning ko'p usullarini siqib chiqarish mumkin.

2. Oksidlanish jarayohlari tavsifi. Organik kimyoda oksidlanish reaksiyalarini tavsiflash uncha osoh emas, chunki noorganik kimyo singari ularda elementlarning valent o'zgarishi sodir bo'lmaydi. Shuningdek, ularning umumiy maqsadi molekulaga kislorod atomini kiritish emas; bu oksidlanishga aloqasi bo'lmagan boshqa reaksiyalarda (gidroliz, gidratatsiya) ham uchraydi, undan tashqari shunday oksidlanish reaksiyalari borki, reaksiya natijasida molekuladagi kislorod atomlari sohi o'zgarmaydi, masalan:



Shunday qilib, organik sintez texnologiyasida oksidlanish jarayohlari deganda, moddalarni oksidlovchi vositalar ta'sirida oksidlanishi tushuniladi. Oksidlanishda to'liq va to'liq bo'lmagan oksidlanish reaksiyalari mavjud. Birinchi usulda moddalarni yohishida uglerod to'rt oksidi va suv hosil bo'ladi:



Organik kimyoda to'liq oksidlanish jarayohida noxush oraliq reaksiya hisoblanadi. Sintez uchun to'liq bo'lmagan oksidlanish muhim hisoblanadi.

3. Oksidlovchi vositalar

Nozik organik sintezda laboratoriya sharoitida oksidlovchi sifatida permanganatlar (ishqoriy, neytral yoki kislotali muhitda), bixromat, xrom uch oksidi, ba'zi metallarning peroksidlari (manganets, natriy, qalay) qo'llaniladi, lekin asosiy organik sintez sanoatida arzon oksidlovchi vositalardan foydalaniladi. Ular qatoriga quyidagi oksidlovlar kiradi:

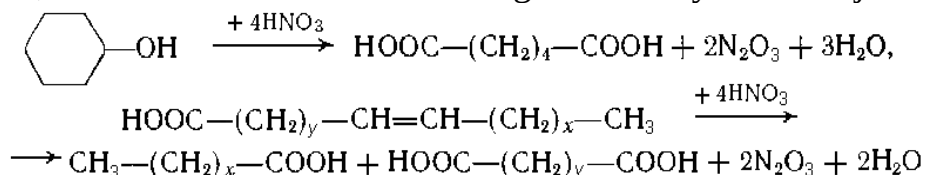
- molekulyar kislorod;
- nitrat kislota;
- peroksidli birikmalar,
- vodorod peroksid;
- azot oksidi.

Molekulyar kislorod (havo, texnik kislorod, yoki azot-kislorod aralashmasi tarkibida ozgina O_2)-oksidlovchi vositalar orasida eng muhimi hisoblanadi. U yuqorida ko'rilganidek kuchli oksidlash ta'siriga ega, lekin uni havohi parchalash uchun qo'llash qo'shimcha sarf xarajatlar bilan bog'lanadi.

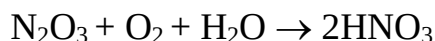
Gaz fazasida oksidlash jarayohida texnik kislorod ham qo'llaniladi.

Nitrat kislota (ba'zida azot oksidi) qo'llanilishi bo'yicha ikkinchi o'rinda turadi. Uning ta'siri ko'pincha organik birikmani oraliq nitrolash bilan ro'y beradi, bu jarayoh kislota ko'rsentratsiyasini ortishi bilan kuchayadi. Shu sababli, oksidlash reaksiyalari uchun 40-60%-li HNO_3 dan foydalaniladi. Parafinlarni oksidlashda HNO_3 dan oksidlovchi sifatida foydalaniladi.

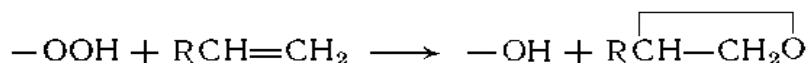
Siklik va to'yinmagan birikmalarni destruktiv oksidlashda nitrat kislotalardan foydalaniladi, bunda kislorod bilan oksidlashga nisbatan yaxshi natija olinadi:

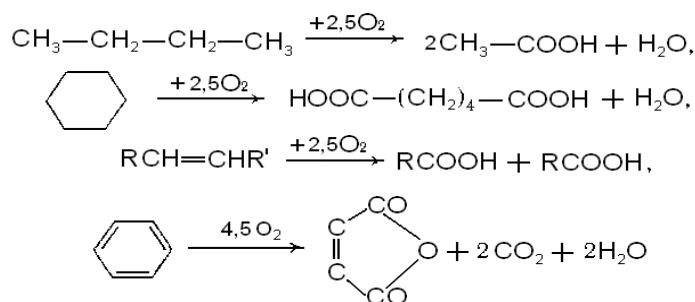


Nitrat kislota bilan oksidlanganda ular azot oksidlarigacha parchalanadi (NO va N_2O_3). Sanoatda bu usulni afzalligihosil bo'lgan oksidlarni utilizatsiyasi va reaksiyaga kirishmagan NNO_3 ni regeneratsiyasi bilan bog'liq. Birinchi masalani echish uchun suv yoki nitrat kislota muhitida azot oksidlari havo bilan oksidlanadi, bunda nitrat kislota hosil bo'ladi:

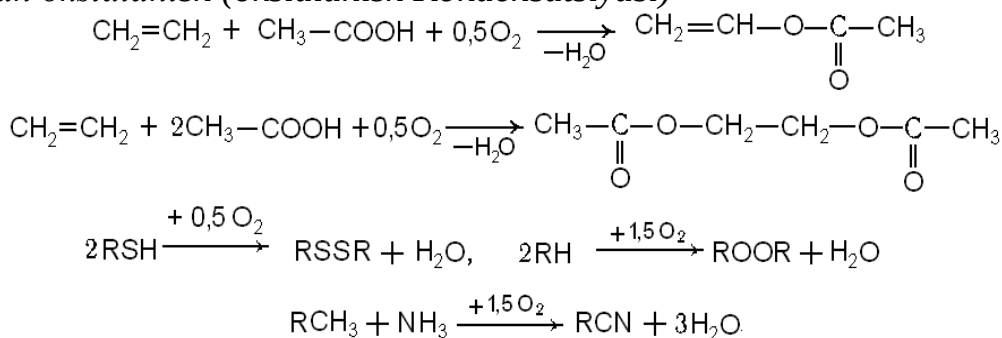


Peroksidli birikmalar. Asosan vodorod peroksidi va sirka kislota (oxirgi paytlarda gidroperoksidlar) oksidlovchi vosita sifatida asosiy organik va neftkimyosi sintezida yaqindan boshlab keng kullanilmokda. Narxi ancha qimmat bo'lgani sababli, ularni molekulyar kislorod yoki nitrat kislotalari bilan oksidlash sodir bo'lmaydigan jarayohlar uchun qo'llaniladi. Bu asosan to'yinmagan birikmalarni epoksidlash jarayohlariga taa'luqli:





2) Reaksiyaga kirishayotgan reagent molekularini bog'lanishi bilan sodir bo'ladigan oksidlanish (oksidlanish Kondensatsiyasi)



Oxirgi reaksiyani oksidlanish ammonoliz deyiladi.

5. Radikal zanjirli oksidlash.

Radikal zanjirli oksidlash reaksiyalar to'yingan uglerod atomi bo'yicha oksidlash uchun qo'llanilgan bo'lib, uni uch guruhga ajratish mumkin:

1. Parafin va ularning hosilalarini oksidlash.
2. Sikloparafin va ularning hosilalarini oksidlash.
3. Alkilaromatik uglevodorodlar yoh zanjirlarini oksidlash.

Ushbu jarayohlarda gidroperoksidlar, spirtlar, aldegidlar, karboh kislotalar va ularning anhidridlari hosil bo'ladi.

Radikal-zanjirli oksidlash asosan suyuq fazada gomogen sharoitda sodir bo'ladi. Uning ikki xili mavjud: termik (avtooksidlash) va uzgaruvchan valentli metall tuzlari katalizatorligida (SO, Mn va h.k.) boradigani.

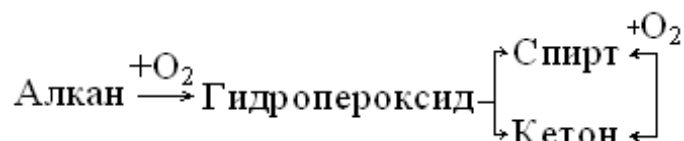
Uglevodorodlarning oksidlanishi natijasida bir qator molekulyar mahsulotlar: gidroperoksidlar, spirtlar, ketonlar, aldegidlar, karboh kislotalar, murakkab efirlar va murakkab polifunksional birikmalar hosil bo'ladi. Oraliq faol zarrachalar, bu uglerod atomidagi ($\text{R}\cdot$) yoki kislorodlar atomidagi ($\text{ROO}\cdot$, $\text{RCOOO}\cdot$) erkin valentli radikallar hisoblanadi.

Gidroperoksidlar– uglevodorodlarning oksidlanishdan hosil bo'lgan birlamchi molekulyar mahsulot bo'lib, ularning hosil bo'lishdagi zanjir zvenosi quyidagi ko'rinishga ega:

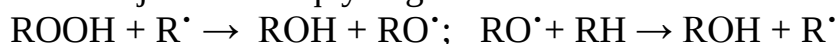
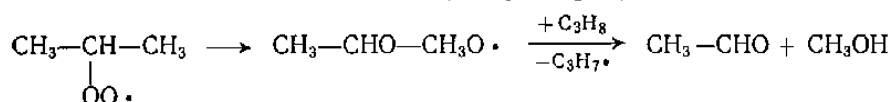


Gidroperoksidlar be'qarorla birikmalar hisoblanadi, oksidlanish natijasida boshqa mahsulotga aylanadi. Shuning uchun ularning kohsentratsiyasi reaksiya massasida, ayniqsa katalitik oksidlanishi yoki yuqori xaroratda uncha yuqori emas.

Langerbek–Pritskovning an'anaviy sxemasiga ko'ra, ushbu mahsulotlar oksidlanishi gidroperoksid orqali hosil bo'ladi:

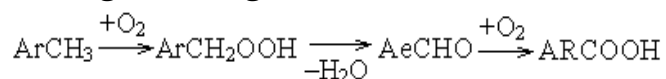


Spiritlar olishda zanjir zvenosi quyidagicha:


$$\text{R}_2\text{CHOOH} + \text{HO}\cdot \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OOH} \longrightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{HO}\cdot$$
$$\text{R}_2\text{CHOOH} + \text{R}\cdot \rightarrow \text{ROH} + \text{R}_3\text{CO}\cdot; \text{R}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{R}_2\text{C=O} + \text{R}\cdot$$
$$\begin{array}{ccccccc} \text{R}_2\text{CHOH} & \xrightarrow[\text{-ROOH}]{+\text{RO}\cdot} & \text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH} & \xrightarrow{+\text{O}_2} & \text{R}_2\text{COH} & \xrightarrow[\text{-R}\cdot]{+\text{RH}} & \\ & & & & \text{OO}\cdot & & \\ & & & & \downarrow & & \\ & & & & \text{R}_2\text{COH} & \rightleftharpoons & \text{R}_2\text{C=O} + \text{H}_2\text{O}_2 \\ & & & & \text{OOH} & & \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OO}\cdot \longrightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{O}\cdot \xrightarrow[\text{—C}_3\text{H}_7\cdot]{+\text{C}_3\text{H}_8} \\ \longrightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}, \end{array}$$

$$\text{R}_2\underset{\text{OO}\cdot}{\text{CH}}\text{R}_2\text{C}\cdot \rightarrow \text{R}_2\underset{\text{OOH}}{\text{C}}=\text{O} + \text{HO OOH}\cdot$$

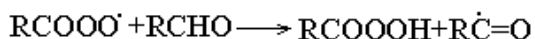
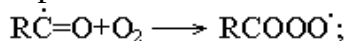
248

birlamchi gidroperoksidlarni o'zgarishlari va alkilaromatik birikmalarni oraliq oldegid bosqichi orqali metil guruxining oksidlanishi bilan sodir bo'lishi mumkin:

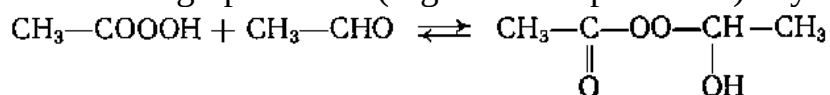


Parafin va naftenlarni oksidlanishda arboh kislota hosil bo'lishi uglerod zanjirining destruksiya bilan boradi:

Aldegid eng osoh oksidlanadigan birikmalar bo'lgani uchun uglevodorodlarni suyuq fazada oksidlanishi natijasida ular oz miqdorda hosil bo'ladi yoki umuman hosil bo'lmaydi. Radikal-zanjirli oksidlashda ular oraliq atsil va peroksiatsil radikallari va peroksikislota hosil qiladi:



Peroksikislota (masalan, persirka) aldegidlarga birikishi va peroksidli birikma hosil qilishi qobiliyatiga ega. Atsetaldegidni oksidlanish natijasida hosil bo'lgan maxsulotni atsetaldegidperatsetat (2-gidroksietilperatsetat) deyiladi:

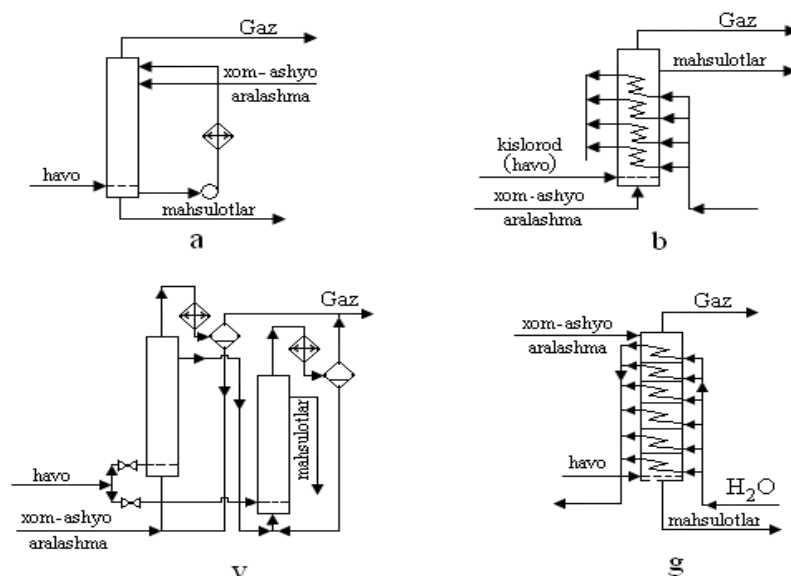


Ushbu reaksiya muvozanati past temperaturada o'ng tomohga siljigan bo'ladi, ushbu sharoitda katalizator ishtirokida etmasdan yoki uning miqdori kamroq bo'lganda peratsetat oksidlanish jarayohining oxirgi maxsuloti hisoblanadi. Qizdirish natijasida va o'zgaruvchan valentli metall tuzlari ishtirokida peratsetat tezda parchalanadi va ikki molekula karboh kislota hosil bo'ladi. Ushbu sharoitda peratsetat oz miqdorda hosil bo'ladi va reaksiya aldegidni persirka kislota bilan oksidlanish bilan tugaydi:



Suyuq fazada oksidlash reaktorlari. Ko'pchilik oksidlash jarayohlari suyuq fazada amalga oshiriladi. Sanoat reaktorlari sifatida balandligi 10-15 m va diametri 2-3 m bo'lgan barbotaj kolonnalar eng ko'p qo'llaniladi. Jixozlar tayyorlashda organik kislotalar ta'siriga chidamli alyuminiy, titan yoki ba'zi bir legirlangan po'latdan foydalaniladi.

Suyuq fazada molekulyar kislorod bilan oksidlash reaktorlari bilan tanishamiz (1-rasm). 1,a-rasmda davriy ravishda ishlaydigan oksidlash reaktori ifodalangan, ushbu reaktorda sovutish jarayohi eritmani suvli sovutgich orqali aylanishi hisobiga sodir bo'ladi. Xom-ashyo reagentni kerakli temperaturagacha isitiladi va reaktorga yuboriladi (shu vaqtda suvni o'rniga sovutgichga bug' keladi) va havo yuborish boshlanadi. Taqsimlash moslamasi vazifasini perforirlangan truba, to'rsimon yoki panjarali tarelka bajaradi. Ichki sovutgichli uzluksiz ravishda ishlaydigan kolonnali reaktorda keyingi oksidlashga turg'un mahsulotlar olishga mo'ljallangan (sirka kislota, aromatik kislotalar; 1,b-rasm). Bunda oksidlanadigan modda va havo reaktorning pastki tomohiga yuboriladi, hosil bo'lgan mahsulotlar esa tepa tomohidan olinadi (7,b-rasm).



7-rasm. Suyuq fazada molekulyar kislorod bilan oksidlash reaktorlari.

1,v-rasmda barbotaj kolonnalar kaskadi ifodalangan: suyuq reaksiya massasi ketma-ket kolonnadan-kolonnaga o'tadi, havo har bir kolonnaga alohida yuboriladi. Bu erda issiqlikni tashqariga chiqarish uglevodorodlarni yoki erituvchini bug'latish hisobiga sodir bo'ladi, ularni bug'lari har bir kolonhka tepasiga joylashgan qaytar Kondensatorlarda Kondensatsiyalanadi va Kondensat reaktorga oqib keladi.

1,g-rasmda uzluksiz ravishda ishlaydigan oksidlash kolonnasi-tarelkali kolonna ifodalangan. Ushbu kolonnaga suyuqlik tepadan pastga qarab bir tarelkadan boshqasiga qarab oqib keladi, havo esa qarama-qarshi tomohga pastdan tepaga xarakatlanadi. Sovutish uchun ilohsimon trubalarda suv yordamida olib boriladi.

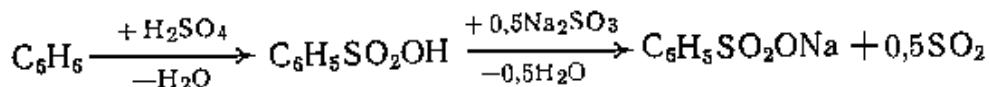
Fenol va atseton sintezi. Fenollar orasida oddiy fenol C_6H_5OH muhim ahamiyatga ega. Fenol adipin kislota, kaprolaktam olishda, noiohogen yuvish vositalari, yoqilg'i va moylar uchun prisadkalar, gerbitsidlar, ba'zi bir dorivor vositalar (aspirin) va boshqa kimyoviy mahsulotlar olishda xom-ashyo sifatida qo'llaniladi. Fenolning ancha miqdori difenilolpropan olishda ham ishlatiladi. Shuningdek, oksidlanish ammonoliz usuli bilan fenoldan anilin ham olinadi.

Fenol o'tgan asrning o'rtalarida toshko'mir smolasidan olina boshlandi. Fenolni sintetik yo'l bilan olishni uch guruhga ajratish mumkin: oksidlanish, xlorlash va sulfatlash.

Oksidlash usullari:

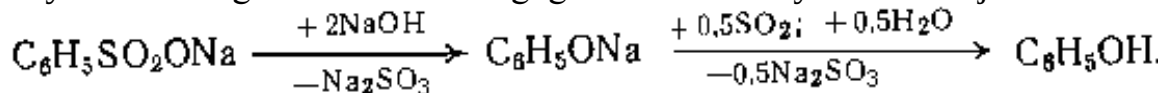
1. Izopropilbenzolni oksidlash bilan bir vaqtning o'zida fenol va atseton olish (kumol usuli).
2. Toluolni oksidlash (suyuq fazada va bug' fazasida).
3. Siklogeksanni oksidlash va boshqa oksidlash usullari. Xlorli va sulfokatli usullar.
4. Benzolni xlorlash va hosil bo'lgan mahsulot-xlorbenzolni gidrolizi.
5. Benzolni oksidlash xlorlash va hosil bo'lgan mahsulotni gidrolizi (Rashig usuli).
6. Benzolni sulfirlash va mahsulotni ishqor bilan suyuqlantirish.

Sintetik usullar bilan fenol olishda sulfokatli usul birinchi qoʻllanilgan usul boʻlib, u hozirgacha oʻz mohiyatini yoʻqotmagan. Bu jarayohda benzol sulfirlanadi va sulfokat 300-350⁰Sda ishqor taʼsirida suyuqlantiriladi. Hosil boʻlgan sulfomassani natriy sulfid bilan neytrallanadi:

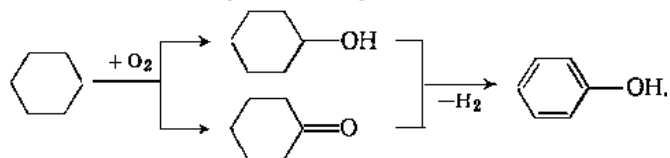


Keyingi bosqichda sulfokatni koksentrangan ishqor eritmasi bilan aralashtiriladi va ishqoriy suyuqlanish olib boriladi, natijada fenolyat va natriy sulfit hosil boʻladi.

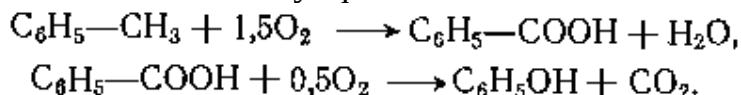
Fenolyat tarkibidagi erkin fenol oltingugurt toʻrt oksidi yordamida ajratiladi:



Fenol ishlab chiqarishda yana boshqa oksidlanish usullari mavjud. Ulardan biri siklogeksanni qayta ishlashga asoslangan. Bunda siklogeksan siklogeksanol va siklogeksanol aralashmasida oksidlanadi. Bu moddalar platinali koʻmir ustida 250-425⁰C da yuqori unum bilan fenolgacha degidrilanadi:

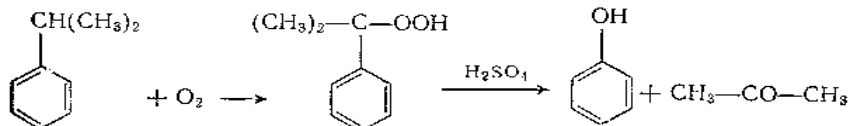


Sanoatga toluolni suyuq fazada tuzli katalizatorlar ishtirokida benzoy kislotagacha oksidlanadi, soʻngra benzoy kislota 230 ⁰C da miss va magniy benzoatlari ishtirokida havo bilan suyuq fazada oksidlanadi:



Oxirgi paytlarda sulfokatli usulni kumol usuli siqib chiqardi.

Izopropilbenzolni oksidlash bilan fenol va atseton ishlab chiqarish (kumol usuli). Fenol bilan birgalikda atseton ishlab chiqarish (kumol) usuli sanoatda keng tarqalgan. Bu jarayohda izopropilbenzolni oksidlanishidan gidroperoksid hosil boʻladi, u ham parchalanishi natijasida fenol va atseton hosil boʻladi. Bunda oz miqdorda oraliq mahsulotlar ham hosil boʻladi:



Bu jarayoh texnologiyasi P.G. Sergeev, B.D. Krujalov, R.YU. Udris va M.S. Nemsov tomohidan taklif qilindi. 1949 yilda birinchi marta Rossiyada ushbu usul bilan koʻp tonnada fenol va atseton ishlab chiqarildi.

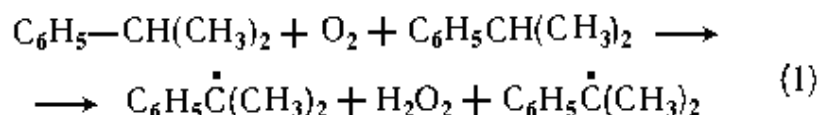
Izopropilbenzolni oksidlanish jarayohi suyuq fazada 110-130 ⁰C initsiator sifatida izopropilbenzol gidroperoksid ishtirokida olib boriladi. Jarayoh izopropilbenzolni (IPB) gidroperoksidgacha (GP) oksidlash, GP koksentratsiyalash, GP kislotali parchalanishi va parchalanish mahsulotlarini rektifikatsiyalashdan iborat.

IPB oksidlash parafin uglevodorodlarini oksidlashga nisbatan ancha osoh sodir bo‘ladi, chunki aromatik xalqaga nisbatan α -holatda joylashgan S-N bog‘ning uzilishi uchun kam energiya sarflanadi (309 kDj/mol, parafinlarda esa 380-400 kDj/mol).

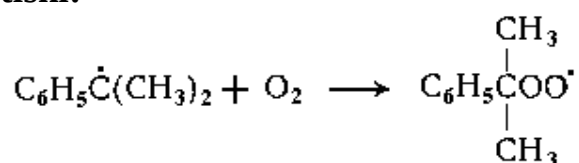
100⁰S dan yuqorida GP radikllarga parchalana boshlaydi va reaksiya radikal zanjirli mexanizm asosida quyidagi bosqichlar asosida sodir bo‘ladi:

1) Initsiirlash:

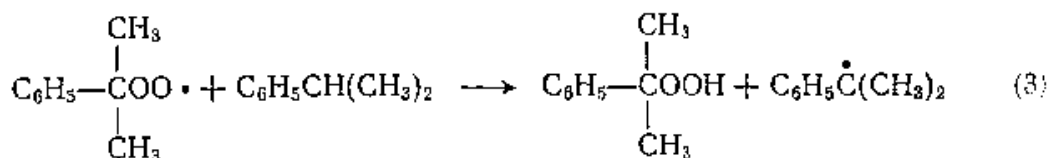
Izopropil benzolda bog‘ energiyasi D_{S-N} 376 kDj/mol bo‘lgani uchun, uch molekulali initsiirlashni taxmin qilish mumkin:



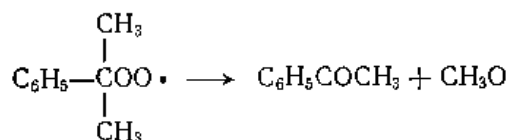
2. Zanjirni davom etishi:



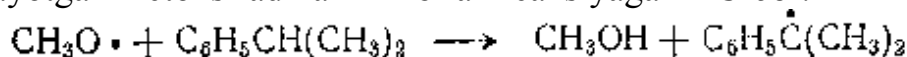
Peroksiradikalni izopropilbenzol bilan reaksiyaga kirishishi natijasida gidroperoksid hosil bo‘ladi:



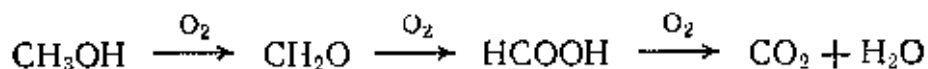
Parallel ravishda peroksiradikal parchalanishi va atsetofenoh hosil bo‘lishi mumkin:



Hosil bo‘layotgan metoksiradikal IPB bilan reaksiyaga kirishadi:

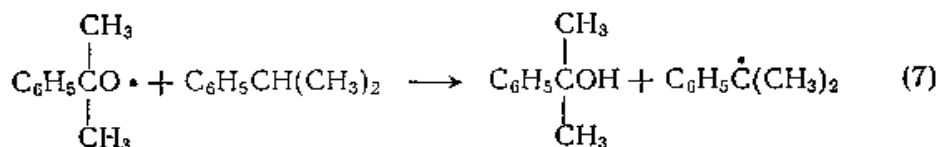
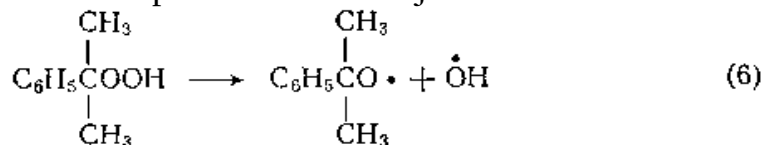


Metil spirti oksidlanadi:

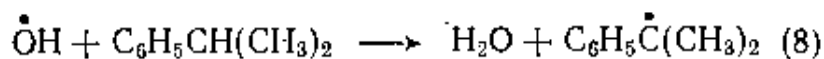


3) Zanjirni tarmoqlanishi:

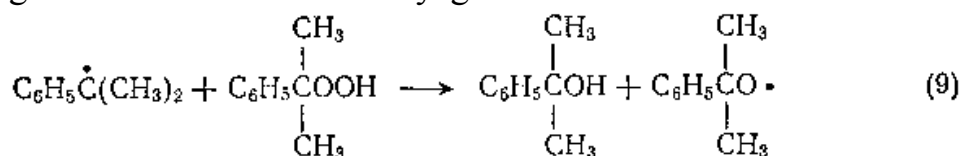
Zanjir tarmoqlanishi GP termik parchalanishi natijasida sodir bo‘ladi:



Asosiy oraliq mahsulot dimetilfenilkarbinol hosil bo‘ladi:

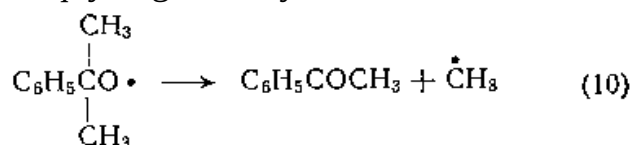


Hosil bo'lgan radikal GP bilan reaksiyaga kirishadi:

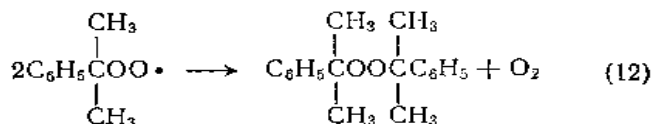
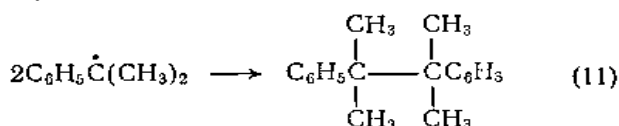


(9) reaksiya dimetilfenilkarbinol hosil bo'lishining asosiy yo'nalishi hisoblanadi.

Undan tashqari, quyidagi reaksiya ham sodir bo'lishi mumkin:



4) Zanjir uzilishi:



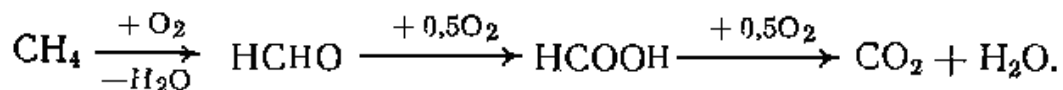
Zanjir uzilishi va oksidlanish tezligiga ingibitorlar ta'sir ko'rsatadi. Nordoh mahsulot o'z-o'zidan oksidlanish jarayohini ingibirlamaydi, lekin ular ishtirokida GP va IPB fenol va atsetonga parchalanadi, fenol esa oksidlash ingibitorlari hisoblanadi.

Parafinlarni oksidlash. Izobutan va izopentanni gidroperoksidlarga oksidlashdan tashqari parafinlarni oksidlashni uchta yo'nalishi mavjud:

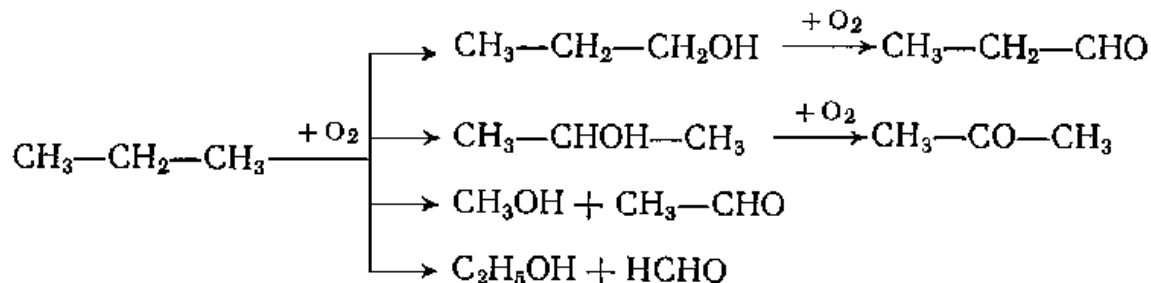
- 1) past spirtlar va aldegidlar olish uchun gaz fazasida oksidlash;
- 2) yuqori ikkilamchi spirtlar olish uchun suyuq fazada bor kislotaga ishtirokida termik oksidlash;
- 3) karbohidratlar olish uchun suyuq fazada katalitik oksidlash, bu jarayohning amaliy ahamiyati juda katta.

Past parafinlarni gaz fazasida oksidlash. Past parafinlarni oksidlash xususiyati zanjir uzunligi bilan bog'liq. Xususan, katalizator ishtirokida uzunligi oddiy bosimda metan 420 °C, etan 285 °C, propan 270 °C oksidlanadi. Bosim ko'tarilishi bilan oksidlashni boshlang'ich temperaturasi pasayadi, masalan metan 10MP bosimda kislorod bilan 330 °C da reaksiyaga kirishadi. Gomogen katalizatorlar (azot oksidi, NVr), shuningdek geterogen katalizatorlar jarayohni tezlashtiradi va ancha past temperaturada olib borish imkonini yaratadi.

Gaz fazasida oksidlash uglerod zanjirini saqlash yoki destruksiyasi bilan ro'y berishi mumkin. Metanni oksidlab formaldegid olish jarayohini yaratish bo'yicha juda ko'p izlanishlar olib borilgani bilan amaliyotga qo'llash mumkin emasligi, chunki bunda keyingi oksidlashni qiynlashishi va formaldegidni parchalanishi sodir va ushbu usulni iqtisodiy tomondan samarasi ekanligi bo'lishi ma'lum bo'ldi:

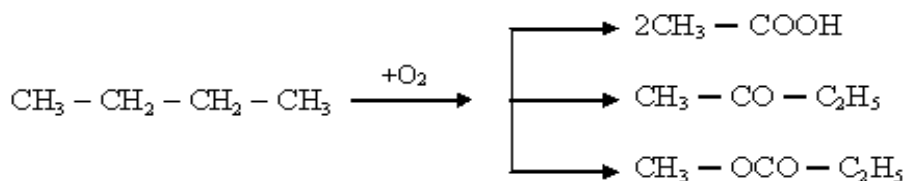


S₃-N₄ parafinlarni gaz fazasida oksidlash natijasida spirtlar va karbohilli birikmalar hosil bo‘ladi, bunda uglerod zanjirini saqlanishi yoki destruksiya kuzatiladi:



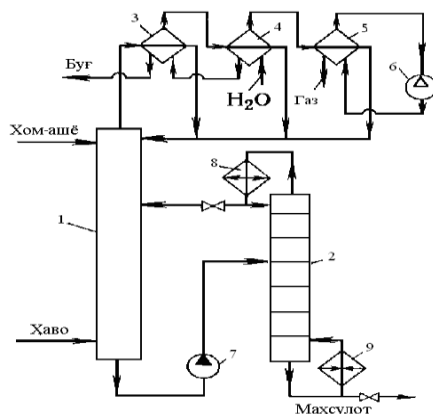
Xarorat ko‘tarilishi bilan destruksiya mahsulotlari miqdori ortib boradi, masalan propan uchun 250 va 373⁰ S da 76 va 98% tashkil qiladi.

C₄-C₈ parafinlarni oksidlash. N-parafinlarini oksidlashda zanjir destruksiya ikkilamchi uglerod atomi oralig‘idagi bog‘dan boshlanadi. Shuning uchun n-butandan asosan sirka kislota, oraliq mahsulot sifatida – metiletilketon va etilatsetat hosil bo‘ladi:



n-Butanni oksidlanish reaksiyasi havoda sirka kislota eritmasida 160–190⁰ C va 6 MPa bosimda katalizatorsiz yoki kobalt yoki manganets tuzlari ishtirokida olib boriladi. Benzinning oksidlanishi termik yoki katalizator ishtirokida 170–200⁰ C va 5 MPa bosim ostida olib boriladi. Hosil bo‘lgan mahsulotlar keyingi oksidlashda barqaror bo‘lganligi sababli oddiy barbartaj kolonnalaridan foydalanish mumkin (3-rasm). Bunda ajralayotgan issiqlik benzinni bug‘lanishi va neytralmahsulotlarni oksidlanishi hisobiga tashqariga chiqariladi.

Reaksiya aralashmasi 2-kolonnaga keladi, u erda neytral moddalar va reaksiyaga kirishmagan benzin haydaladi va reaktorga qaytariladi. Ushbu kolonnadagi kub suyuqligi kislotani ajratish uchun yuboriladi. Ortiqcha havo organik moddalar bug‘i bilan birgalikda reaktoring tepa tomohidan 3-bug‘ generatoriga yuboriladi va kerakli bosim hosil qilinadi. Gazning issiqligi 4-issiqlik almashtirgichda suvni isitish uchun foydalaniladi, 6-detanderda gaz bosimi yordamida sovuqqa hosil qilinadi, uning yordamida 5-sovutgichda gaz bilan birga kelgan benzin Kondensatsiyalanadi. Umumlashtirilgan Kondensat oksidlash kolonnasiga qaytariladi.

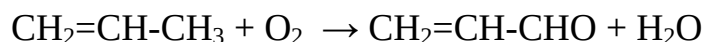


8–rasm. Benzin engil fraksiyasini oksidlash sxemasi:

1–reaksiya sodir bo‘ladigan kolonna; 2–rektifikatsiya kolonnasi; 3–bug‘ generatori; 4–issiqlik almashtirgich; 5–sovtgich; 6–detander; 7–nasos; 8–deflegmetor; 9–qaynatgich.

1. Radikal-zanjirli oksidlash bilan amalga oshirish mumkin bo‘lgan bir qator jarayohlarni geterogen-katalitik oksidlanish bilan amalga oshirish katta ahamiyatga ega. Ular orasida quyidagi reaksiyalar muhim hisoblanadi:

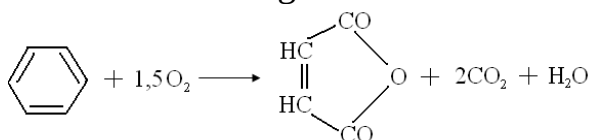
1) olefin va ularning hosilalarini to‘yingan uglerod atomi bo‘yicha qo‘shbog‘ni saqlagan xolda oksidlash:



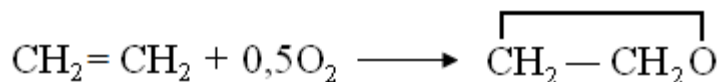
2) olefin va boshqa uglevodorodlardan nitrillar olish bilan boradigan oksidlanish-ammonoliz usuli:



3) aromatik va boshqa uglevodorodlarni di- yoki tetrakarboh kislota ichki anhidridlarini hosil bo‘lishi bilan boradigan oksidlanish:



4) etilenoksidni to‘g‘ri sintezi:



YUqoridagi jarayohlarning barchasi juda katta amaliy ahamiyatga ega, chunki olinadigan mahsulotlar monomer sifatida keng qo‘llaniladi.

Oksidlash geterogen katalizatorlari va reaksiya mexanizmi.

Organik moddalarni geterogen oksidlash katalizatorlari sifatida amaliy ahamiyatga ega bo‘lganlari quyidagilardir:

1. Cu va Ag metallari, ulardan eng osoh oksidlanadigan mis bo‘lib, oksid ko‘rinishida ishlaydi, tepa qatlamda hosil bo‘ladi. Boshqa metallar (Rt, Pd) to‘liq oksidlashga olib keladi, bunda CO_2 va H_2O hosil bo‘ladi.

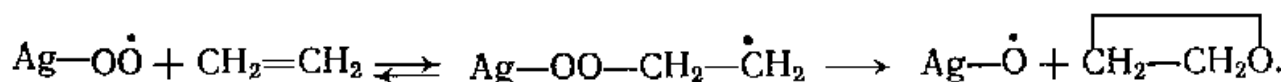
2. O‘zgaruvchan metall oksidlari $-\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$ boshqa metallar faolligi sust yoki to‘liq oksidlanishini ta’minlaydi.

3. Oksidlar aralashmasi va o'zgaruvchan metall tuzlari, ayniqsa vanadatlar, stannatlar, volframlar va kobolt, rux va vismut molibdatlar ($\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NbO}_2$)

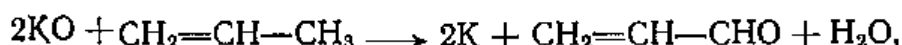
Ko'rsatilgan katalizatorlarni qirindi yoki to'r (Su), dohador (V_2O_5), yoki g'ovaksimon tashuvchiga o'tkazilgan (Ag, SnO , tuzlar), ba'zida turli xil promotorlar qo'shilgan holda qo'llaniladi.

Geterogen katalitik oksidlashni ikkita asosiy turi mavjud:

a). Ularni birinchisida uglevodorod katalizatorni oksidlangan yuzasiga sorbsiyalaydi, dastlab kislorodni ioh-radikali bo'yicha sorbsiyalanadi, so'ngra u bilan o'zaro birikishi natijasida oksidlanish mahsuloti hosil bo'ladi. Buning oddiy misoli tariqasida etilenoksid sintezini keltirish mumkin:



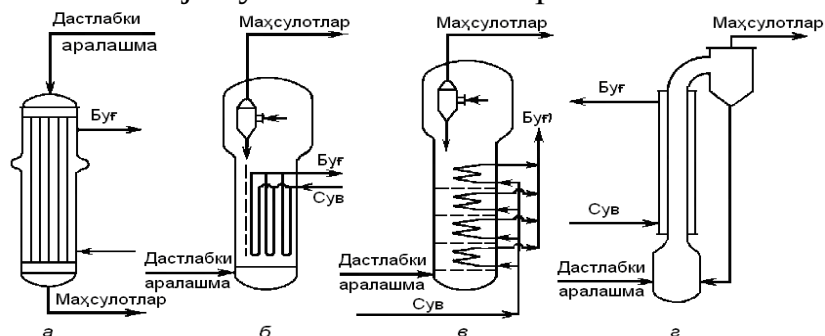
b). Geterogen-katalitik oksidlash eng ko'p tarqalgan mexanizmini oksidlanish qaytarilishi deyiladi. Bunda metal-iohiga sorbsiyalangan uglevodorod kislorod bilan katalizator panjarasida oksidlanadi past valentlik xolatigacha metal qaytariladi va yana kislorod bilan o'zaro ta'sirlanadi yana dastlabki xolatiga qaytadi:



Ushbu mexanzm olefin va metilbenzollarni oksidlanishiga xos.

Geterogen-katalitik oksidlash reaktorlari. Bunday reaksiyalarni ko'pincha atmosfera bosimi ostida olib boriladi, biroq sanoatda geterogen katalitik oksidlashni bosim ostida 0,3÷2 MPa bosimda ham olib borish korxohalari ko'payib bormoqda. Bu jarayohni jadallashtirish jixozlar o'lchamini kichiklashtirish va reaksiyaga kirishmagan uglevodorodlar va mahsulotni bir-biridan ajratishning osohlashtirish imkoniyatini yaratadi. Turli jarayohlar uchun temperatura 250-300 dan 400-500 °C gacha o'zgaradi.

Gaz fazasida oksidlash jixozlarini konstruksiyalashda issiqlik chiqarish va isib ketmaslikni oldini olish zarur. Gazni reaktor devoriga issiqlik berish koeffitsienti uncha katta bo'lmagani uchun bu moslama suyuq fazadagi oksidlashga qaraganda ancha murakkabdir. Oksidlanish adiabatik reaktorlarida yuqori ekzotermik tarzda borishi sababli ular ushbu jarayohda o'z o'rnini topa olmadilar.



9-rasm. Geterogen-katalitik oksidlash reaktorlari.

a-statsionar (qo'zg'almas) qatlamli katalizatorli trubkasimon reaktor; b-qo'zg'aluvchan qatlamli katalizatorli reaktor; v-qismlarga ajratilgan qo'zg'aluvchan qatlamli reaktor; g-katalitar oqimi beriladigan reaktor

Gaz fazasida oksidlash uchun statsionar qatlamli katalizatorli trubkasimon reaktorlar keng qo'llaniladi (9a-rasm). Undagi trubalar diametri 10-25 mm bo'lib, ular issiqlikni chiqarish diametri bo'ylab bir xil temperatura bo'lishi imkoniyatini ta'minlaydi. Katalizator xajmidan to'liq foydalanish uchun reaktorga reagentlarni isitilgan holda yuboriladi. Ajralayotgan issiqlikni chiqarishning eng yaxshi usuli-trubalar orasidagi suvli Kondensatni bug'latish hisoblanadi. Trubali kontakt reaktorlarining afzal tomohlaridan biri ularni sodda tuzilishiga ega ekanligi va boshqarishni osonligi, shuning natijasida jarayoh selektivligi ortadi; kamchiliklariga katalizator qatlami bo'ylab temperaturani bir xil bo'lmasligi, foydali xajmning kamligi kiradi, natijada metall sarfi ko'payadi.

Ko'pchilik oksidlash jarayohlari uchun qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator solingan reaktorlardan foydalaniladi (9b-rasm). Ular katalitik krekingdako'rilgan reaktorlarga o'xshaydi, lekin regeneratrlar bo'lmaydi, chunki oksidlashda hosil bo'ladigan smola va sajaning miqdori juda kam, shuning uchun katalizator bir necha oylar va xatto yillar davomida faolligini yo'qotmaydi. Reagentlarni reaktorga sovuq xolda ham yuborish mumkin, katalizator esa mustaxkamlangan mikrosferik shaklda qo'llaniladi. Reaktorga taqsimlanish panjaralari, sovutuvchi trubalar o'rnatilgan. Bunday reaktorlarda issiqlikni chiqarish va temperaturani bir tekisda ushlab turish muammosi yo'q, lekin teskari aralashtirish sodir bo'ladi, bu esa jarayoh selektivligini pasayishiga olib keladi.

Ushbu kamchilikni bartaraf qilish uchun bo'limlarga ajratilgan qo'zg'aluvchan qatlam katalizatorli reaktorlardan foydalaniladi. Ularda taqsimlanish panjaralaridan tashqari bir nechta panjaralar ham mavjud bo'ladi, ularni vazifasireaksiya xajmini bo'limlarga ajratishdan iborat (9v-rasm). Bunday reaktorlarning tepa tomohidan katalizator oqimi gaz bilan birga keladi. Reaksiya trubasi qaynovchi suvli Kondensat yordamida sovutiladi. 1g-rasmdagi reaktordagi reaktorda issiqlik almashinishi sharoitlari yuqoridagi ko'rilgan reaktorlarga nisbatan ancha yomon, chunki ancha keng reaksiya trubasini tashqaridan sovutish ancha samarasiz hisoblanadi.

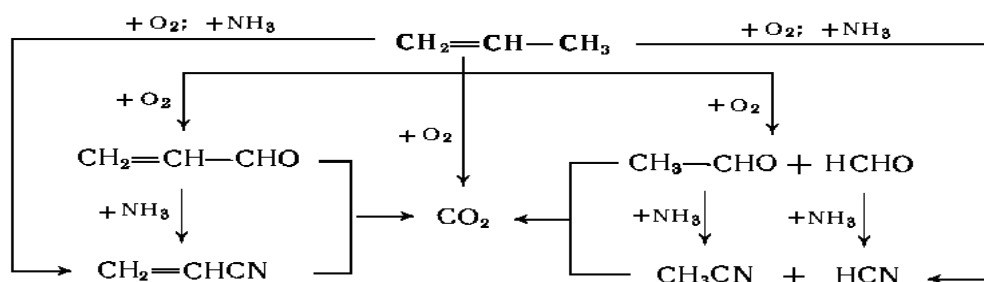
Akrilohitrlni sintez qilish

Akrilohitrlni olishning zamohaviy usullaridan biri propilenni oksidlash-ammonoliz usuli hisoblanadi.



Reaksiya gaz fazasida 400-470 °C vismut molibden yoki surma oksidi ishtirokida sodir bo'ladi. Asosiy reaksiyadan tashqari bir qator oraliq reaksiyalar natijasida akrilohitrl, akrolein, uglerod turt oksidi va vodorodsianid HCN hosil bo'ladi.

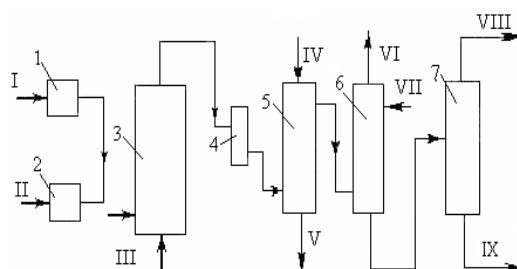
Propilenni oksidli ammonoliz usulini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Oksidlash havo ishtirokida reagentlar hajmi propilen: ammiak: kislorod - 1:1,1:2,0 nisbatda sodir bo‘ladi. Ammiakni ortiqcha miqdorda olinishi akrilohitril chiqimni ko‘paytiradi va akrolein hosil bo‘lishiga yo‘l qo‘ymaydi.

Propilenni oksidlash-ammonoliz usuli bilan akrilohitril olish texnologiyasi bilan tanishamiz (2-rasm).

Suyuq ammiak va propilen (yoki propilen fraksiyasi) 7 va 2-chi apparatlarda bug‘lantiriladi va kaynovchi qatlam katalizatorli 3-reaktorning pastki qismiga yuboriladi. U erga havo ham yuboriladi. Rektordan chiqayotgan reaksiya gazlari 4-issiqlik almashtirgichga so‘ngra 5-absorberga keladi. Bu erda ammohiy sulfat va sulfat kislota eritmasi bilan gazlarni ammiakdan tozalanadi va 6-chi absorberga yuboriladi, akrilohitril, vodorod sianid va akrilohitrillarning yutilishi uchun. 6-chi absorberdagi suvli eritma 7-chi kolonnaga keladi, u erda 70-75% akrilohitril 12-15% vodorodsianid, 1-3% atsetonitril, 5-7% suvdan iborat eritma haydaladi va suvdan ajratiladi. So‘ngra aralashmani ajratish uchun yuboriladi. Dastlab uglevodorod, so‘ngra akrilohitrilni suv bilan azeotropi aralashmasi ajratiladi. Toza akrilohitril olish uchun azeotrop aralashma tindiriladi va rektifikatsiyalanadi. Ajratish bosqichda akrilohitril polimerlanishini to‘xtatish uchun ingibitor qo‘shiladi. Propilenni oksidlash–ammonoliz usuli bilan akrilohitril olish yuqorida ko‘rib o‘tilgan atsetilen va vodorod sianiddan olinadigan usulga nisbatan ancha arzohligi bilan afzallikka egadir.



10-rasm. Propilenni oksidlanish–ammonoliz usuli bilan akrilohitril olish texnologiyasi:

1-ammiak bug‘latgichi, 2-propilen bug‘latgichi, 3-reaktor, 4-issiqlik almashtirgich, 5-absorber ammiakni yutish uchun, 6-organik mahsulotlarni yutuvchi absorber, 7-yuvish kolonnasi; I-ammiak, II–propilen, III– havo, IV–sulfat kislota, V-ammohiy sulfat eritmasi, VI–keraksiz gaz, VII-xul akrilohitril, IX– yuvilgan suv

12. Amaliy mashg'ulot.

Nitrolash jarayonlarini hisoblash.

Nitrobirikmalar biologik moddalar xisoblanadi. Ularning barchasi ozmi-kupmi zararli ta'sir etuvchi vositalardir. Molekulaga gidroksil yoki karboksil guruxi kiritilganda zararlilik xususiyati kamayadi. Nitrogurux markaziy asab sistemasi va jigarga salbiy ta'sir kursatadi. Lekin nitroguruxli moddalarni kupchiligi biologik xususiyatni xam namoyoh qilishi sababli, turli mikroblar va xashoratlarga karshi preparatlar sifatida kullaniladi. Masalan, antibiotiklardan levomesitin, p-nitrobenzilpenisillin bunga misol bulla oladi. Dorivor vositalar va vitaminlar olishda aromatik va geteroaromatik, alifatik nitrobirikmalar oralik maxsulot sifatida muxim axamiyatga ega.

Organic birikmalar tarkibidagi vodorod atomi urniga NO_2 guruxi almashinish jarayoniga nitrolash reaksiyasi deyiladi. Nitrolash vositalari sifatida nitrat kislota, nitrat va sul'fat kislota aralashmasi (melanj), nitrat va sirka kislota aralashmasi, azot oksidlaridan foydalaniladi. Nitrolash reaksiyasi tez sodir buluvchi, kaytmas va ekzotermik jarayondir. Nitrolashda aromatik uglevodorodlar, ularning xosilalari, to'ynmagan birikmalar va alkanlar xom-ashyo sifatida kullaniladi.

Organic birikmalarga nitrogurux turli usullar yordamida kiritilishi mumkin. Sanoatda eng muxim axamiyatga ega bo'lganlari kuyidagilar xisoblanadi: 1) aromatik yadroda nitrollash; 2) tuyingan uglevodorodlarni nitrollash.

Nitrolash vositalari sifatida nitrat kislota, nitrat va sul'fat kislota aralashmasi (melanj), nitrat va sirka kislota aralashmasi, azot oksidlari kullaniladi. Nitrolash jarayoni tez, kaytmas ekzotermik reaksiya xisoblanadi.

Nitrolash jarayoniga kuyidagi omillar ta'sir kursatadi:

- 1) kislota konsentrasiyasi;
- 2) aralashtirish tezligi;
- 3) temperatura.

Kislota konsentrasiyasi ta'siri. Nitrolash jarayonini muvaffakiyatli amalga oshirishda eng muxim omillardan biri kislota konsentrasiyasi xisoblanadi. Reaksiya muxitida suvning konsentrasiyasini ortishi nitrat kislotali kislotali dissosiasiyasiga va nitroniy-kationlarini kamayishiga sabab bo'ladi. Suvsiz nitrat kislota tarkibida taxminan 1% nitroniy-ionlari mavjud bo'ladi, lekin 5% suv kushilishi natijasida NO_2^+ konsentrasiyasi nolga tushadi. Nitroniy ionining sul'fat va nitrat kislotalar aralashmasidagi mikdorini 1-jadvaldan kurish mumkin.

Sul'fat va azot kislotalar aralashmalarida nitroniy
kationining mikdori

Nitroniy kationi		H ₂ SO ₄ : HNO ₃ , %			
NO ⁺ ₂ ga dissosiosiyalangan HNO ₃	100	62,5	16,7	5,9	1
aralashmadagi NO ₂ ⁺	10	12,5	10	5,3	1

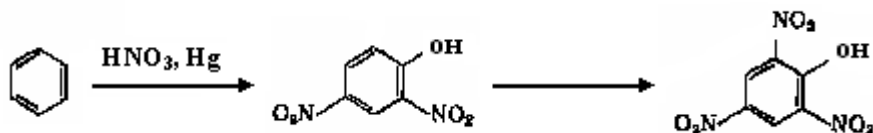
Jadvaldan kurinib turibdiki, sul'fat va azot kislota aralashmalarida nitroniy-ioni mikdori nisbatan ancha yuqori.

Nitrollash jarayoniga temperatura xam katta ta'sir kursatadi. Temperaturani 10⁰S ga kutarilishi natijasida reaksiya tezligi uch marta ortadi. Nitrollash reaksiyasida aralashtirish tezligi ortishi bilan reaksiya tezlashadi. Nitrollash asosan kislota katlamida sodir bo'ladi, chunki uglevodorodlarni kislota aralashmasidagi eruvchanligi NO₂⁺ni uglevodoroda eruvchanligiga nisbatan ancha yuqori bo'ladi.

Nitrollovchi vositalar tabiati nitrolash jarayoni sharoitiga katta ta'sir kursatadi. Konsentrlangan nitrat kislota yoki nitrollash aralashmasi ishtirokida reaksiyani past temperaturada va reaksiya massasini doimo sovutish orqali olib boriladi.

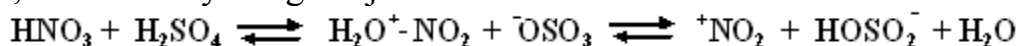
Suyultirilgan HNO₃ yoki azot oksidlari ishtirokida esa Jarayonreaksiya massasini isitish bilan yuqori temperaturada olib boriladi.

Nitrollash jarayonida katalizatorlar deyarli kullanilmaydi. Birok, simob va uning tuzlari ishtirokida benzolni nitrat kislota bilan nitrollash natijasida va pikrin kislota sintez qilish mumkin.

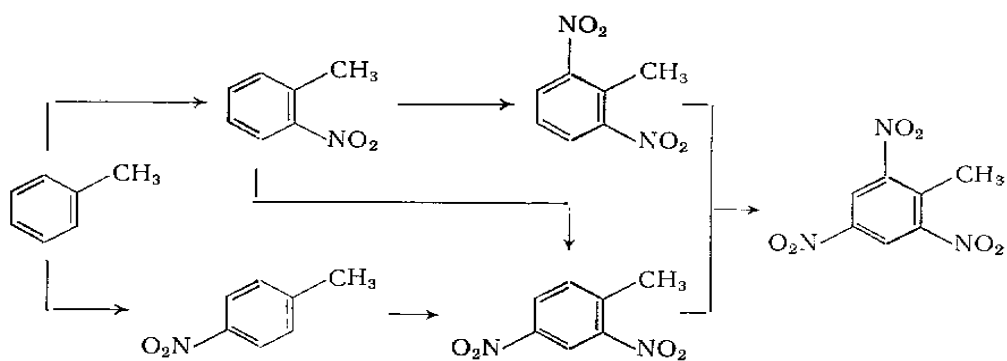


2. Aromatik birikmalarni nitrollash

Bu usul kupincha nitrat va sul'fat kislotalar aralashmasi yordamida amalga oshiriladi. H₂SO₄ xam katalizator, xam suvni tartib oluvchi vosita sifatida kullaniladi, u HNO₃ ni tulik sarflanishiga va oksidlanish jarayonini sodir bulmasligiga yordam beradi. Nitrollovchi aralashmada kislota-asosli ta'sir sodir bo'ladi, bu esa juda faol nitrollovchi agent nitroniy ioni ⁺NO₂ xosil bulishiga olib keladi, u aromatik yadroga xujum kiladi:



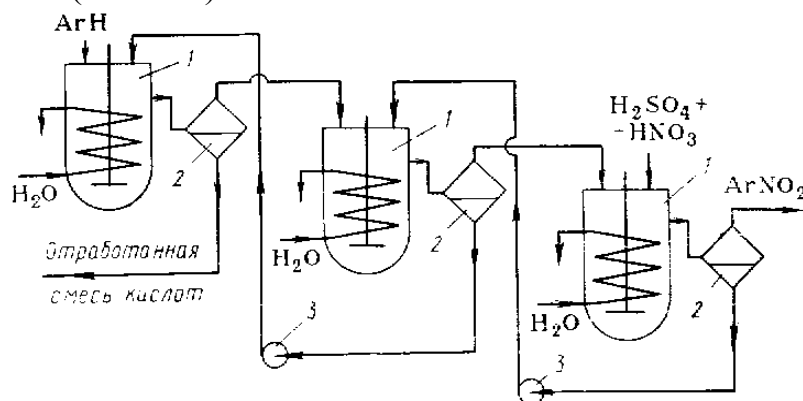
Masalan, toluol nitrolanganda (40 °C), dastlab mononitrotoluol (58-59% orto,-4-5%-meta va 36-39% para izomer) xosil bo'ladi, sungra ular 70-80⁰S da dinitrotoluollarga aylanadi (2,4 va 2,6-izomerlari), oxirida esa trinitrotoluollar xosil bo'ladi:



Bu reaksiya asosan temperatura va $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ aralashmasining nitrollash xususiyatiga va aromatik birikmaning reaksiyaga kirishi kobiliyatiga bog'lik.

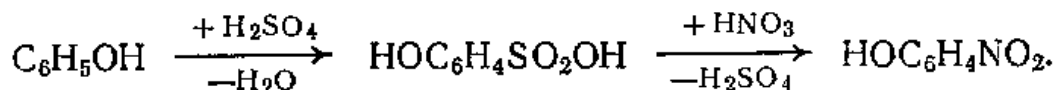
Aromatik birikmalarni nitrolash kaytmaydigan va ekzotermik tarzda sodir bo'ladigan reaksiya xisoblanadi (≈ 151 kDj bir nitroguruxga). Sul'firlash kabi, issiqlik effekti nitrollovchi aralashmani reaksiya natijasida ajralayotgan suv bilan suyulish xisobiga sul'fat kislotaning konsentratsiyasiga bog'lik xolda uzgaradi.

Uglevodorodlar yoki xlorli birikmalarni nitrolashda reaksiya massasi bir-biri bilan aralashmaydigan ikki xil suyuqlikdan iborat bo'ladi. Reaksiya massasini isib ketishini va oralik kushimcha reaksiyalar sodir bulmasligini oldini olish uchun, eritma doimo sovutilishi va yaxshilab aralashtirilishi lozim. Jarayonasosan aralashtirgichli reaktorlar tuplamida olib boriladi; xar bir apparatdan sung organiq fazani nitrolovchi aralashmadan ajratish uchun separator kuyiladi. Bunda toza nitrolash aralashmasini (yoki uglevodorodni) oxirgi reaktorga beriladi, chunki u erda xom-ashyohi yaxshilab nitrolash uchun kerakli shart-sharoit ta'minlanishi lozim. Bu reaktorda foydalanilgan kislotalar ajratiladi va oldingi apparatga yuboriladi. va x.k. (11-rasm).



11-rasm. Aromatik birikmalarni nitloash reaksiya kurilmasi:
1-nitratorlar; 2-separatorlar; 3-nasoslar.

Aromatik nitrobirikmalar portlovchi moddalar va oralik maxsulotlar sifatida muxim ahamiyatga ega (nitrobenzoldan anilin, mononitrotoluoldan toluidin, m-fenilendiamin va dinitrobenzoldan m- toluilendiamin olishda). Nitrofenollarni asosan sul'firlash boskichi orqali olinadi (fenollar nitrat kislota ishtirokida oson oksidlanadi):



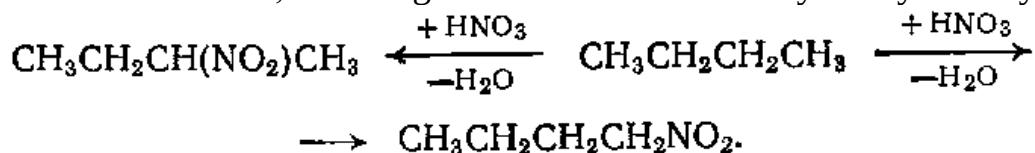
Nitrofenollar bir qator sintezlarda, shu qatorda usimliklarni ximoya qilish vositalari ishlab chiqarishda kulaniladi.

3. Parafinlarni nitrollash

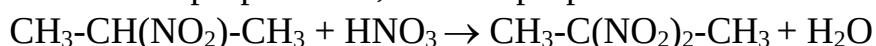
Parafinlarni oksidlashni birinchi marta M.I. Konovalov XIX asrni oxirlarida kashf kildi. Keyinchalik parafinlarni nitrollashni kuyidagi usullari yaratildi:

- 1) 350-500⁰S da gaz fazasida 40-70%-li HNO₃ yordamida
- 2) Suyuq fazada 100-200⁰S da 50-70%- li HNO₃ bilan
- 3) Suyuq yoki gaz fazasida azot ikki oksidi bilan.

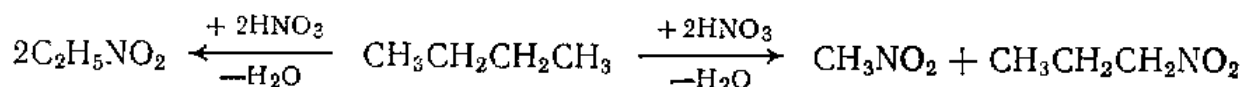
Parafinlarni nitrollashda nitrogurux turli uglerod atomlaridagi vodorod atomi bilan urin almashadi; ularni reaksiyaga kirishish kobiliyatini parafinlarni xlorlashdagi kabi kuyidagi tartibda joylashtirish mumkin: uchlamchi>ikkilamchi>birlamchi. Temperaturani kutarilishi bilan ularni reaksiyaga kirishish kobiliyati tenglashadi, lekin doimo nitroparafinlar izomerlari aralashmasi xosil bo'ladi, bunda uglerod skeleti izomerizasiyasi ruy bermaydi:



Nitrogurux keyingi urin almashinish reaksiyalariga tusiklik kiladi, shuning uchun gaz fazasidagi nitrollashda dinitroxosilalar xosil bulmaydi, chunki reaksiyada uglevodorod ortikcha mikdorda olinadi (3:1 dan 10:1), dinitroxosilalar xosil bulmaydi. Lekin suyuq fazadagi nitrollashda mononitrobirikmalar nitrat kislotada reaksiyada ishlatiladigan uglevodorodlarga nisbatan yaxshirok eriydi, natijada dinitroxosilalar xosil bo'ladi. Bunda ikkinchi nitrogurux birinchi nitroguruxdan uzoq xolatga yoki nitroguruxi mavjud bo'lgan uglerodga birikadi. Buning natijasida 2-nitropropandan 2,2-dinitropropan olish mumkin:



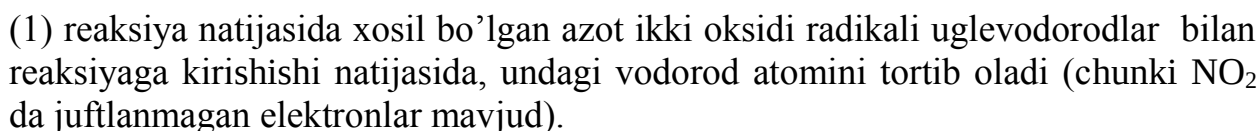
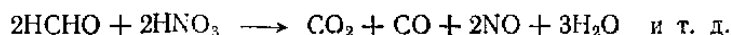
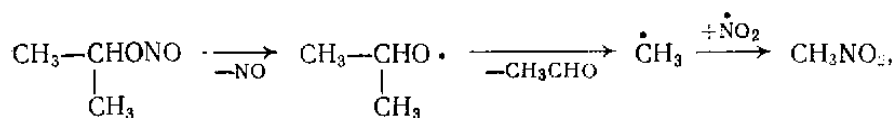
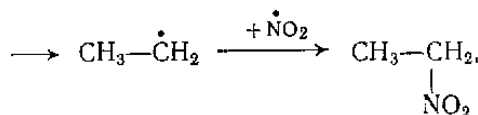
Parafinlarni yuqori temperaturada gaz fazasida nitrollash jarayonlarida uglerod zanjiri destruksiyaga uchrashi natijasida doimo past nitroparafinlar xam xosil bo'ladi:



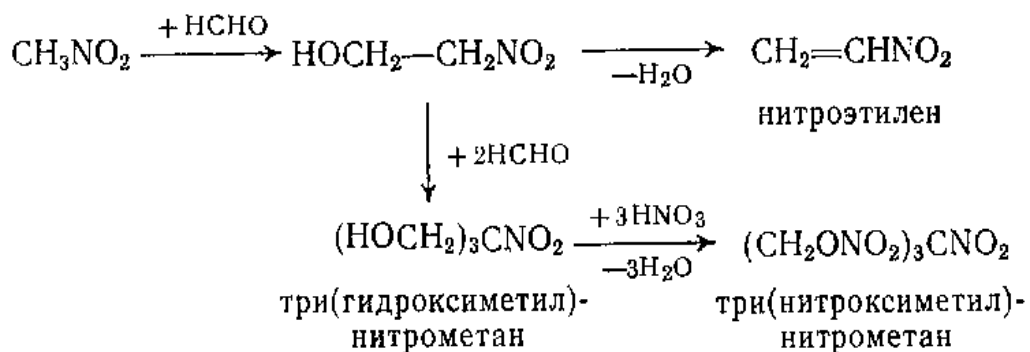
Bu Jarayondestruktiv nitrollash deyiladi.

Nitrollash jarayonlarida sodir bo'ladigan oralik, noxush reaksiyalardan biri, bu parafinlarni nitrat yoki azot ikki oksidi bilan oksidlanishi xisoblanadi. Shuning uchun xosil bo'ladigan maxsulot unumi 50-80% ni tashkil kiladi. Oksidlash maxsulotlari tarkibida al'degid va ketonlar, karbon kislotalar, uglerod oksidlari borligi aniqlandi. Oksidlash jarayonlari temperatura kutarilish bilan kuchayadi. Shuning uchun xar bir uglevodorodni nitrollash uchun uzining optimal temperaturasi mavjud bulib, unda maxsulotning chikimi eng yuqori bo'ladi.

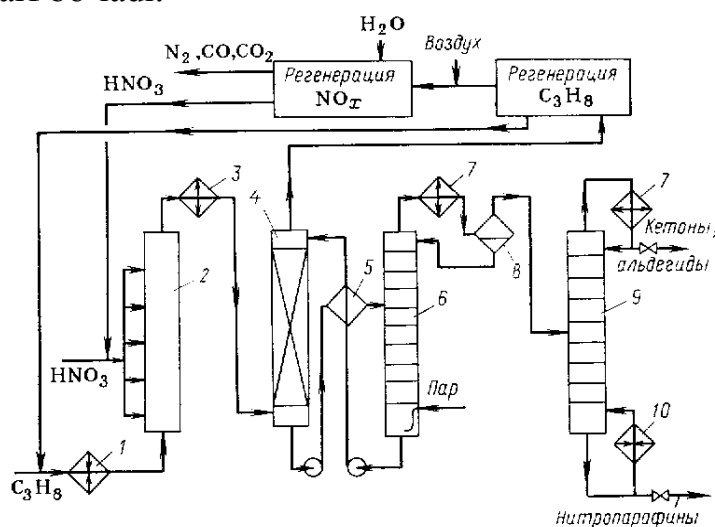
Nitrolash reaksiyalari erkin-radikal mexanizmi asosida sodir bo'ladi. Nitrat kislotasini gomolitik parchalanishi va xosil bo'lgan radikallarni uglevodorod bilan uzaro ta'siri natijasida radikallar xosil bo'ladi.


$$\text{RH} + \dot{\text{N}}\text{O}_2 \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{HNO}_2, \quad \text{R}\cdot + \dot{\text{N}}\text{O}_2 \longrightarrow \text{RNO}_2.$$
$$R \cdot + \dot{N}O_2 \longrightarrow RONO.$$
$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{ONO}}{\text{CH}_2} \xrightarrow{-\text{NO}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{O}\cdot}{\text{CH}_2} \xrightarrow{-\text{HCHO}}$$


Nitroparafinlar rangsiz suyuqlik bulib, uncha utkir bulmagan xidga ega. Ular erituvchi sifatida keng kullaniladi va organiq sintezning muxim oralik maxsulotlari xisoblanadi. Ulardan nitrospirtlar, aminospirtlar, nitrofenollar va bir qator portlovchi moddalar (masalan, uch (nitroksimetil) nitrometan) va boshqa kimmatbaxo moddalar olinadi:



Endi gaz fazasida propanni nitrat kislota bilan nitrolash texnologiyasi bilan tanishamiz (12- rasm). Jarayon adiabat turidagi silindsimon 2-chi apparatda olib boriladi, unda isitish moslamalari mavjud bulmaydi. Reaksiya natijasida ajralayotgan issiqlik, xom ashyo uglevodorodlarni isitish va nitrat kislotani buglatish uchun sarf bo'ladi.



12-rasm. Propanni nitrolash texnologik sxemasi.

1-istigich, 2-reaktor, 3-sovutgich, 4-absorber, 5-issiqlik almashtirgich, 6- buglatish kolonnasi, 7-kondensator, 8-separator, 9-rektifikatsiya kolonnasi, 10-kaynatgichlar.

Isitilgan propan 2-reaktorning pastki tomonig keladi. Nitrolash va oksidlash maxsulotlarini reaksiyaga kirishmagan propan bilan birgalikda 3-sovutgichda sovutiladi va oksidlanish va nitrobirikmalarni kondnsasiyalangan maxsulotlarni yigish uchun 4-absorberga yuboriladi. Absorber gidroksilamin xloridning suvli eritmasi bilan sugoriladi. Absorber kubidagi suyuqlik 6-buglatish kolonnasiga keladi. U erda nitroparafinlar gidrolizida xosil bo'lgan al'degid va ketonlar absorbentdan xaydab ajratiladi va 5- sovutgichda sovutilgandan sung absorberga qaytariladi. 6- Buglatish kolonnasiga keladi. U erda nitroparafinlar oksimlar gidrolizida xosil bo'lgan al'degid va ketonlar absorbentdan xay dab ajratiladi va 5-sovutgichda sovutilgandan sung absorberga kytariladi. 6-Buglatish kolonnasidagi buglar 7-kondensatorda kondensatsiyalanadi, 8-separatordagi ikkita katlamga ajraladi. Xosil bo'lgan pastki suv katlamini buglatish kolonnasining yuqori kismiga , yuqori organik katlamini esa 9-rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi. Nitroparafinlar qayta ishlash jarayoniga, ya'ni tozalash va

rektifikatsiyalashga yuboriladi, unda suv, nitrometan, nitroetan, 2- nitropropan va 1-nitropropan.

Jarayonning tejamkorligi absorberdan ketayotgan gazlar tarkibidagi propan va azot oksidlarini regenerasiyasi bilan bog'lik. Ushbu gazlarda $\approx 85\%$ C_3H_8 va 10% NO bo'ladi. Regenerasiya bulimida aralashmadagi propanni sovutish yoki kerosin bilan absorbsiyalash orqali ajratiladi, chunki kerosinda boshqa H_2 , CO , CO_2 komponentlari erimaydi. Kolgan gazga xavo aralashtiriladi, xosil bo'lgan azot dioksidi suv yoki suyultirilgan nitrat kislota yordamida ushlanadi. Bunda azot oksidlari nitrat kislota ga aylanadi, kolgan gaz esa atmosferaga chikariladi. Regenerasiyalangan propan va nitrat kislota toza xom ashyo bilan aralashtiriladi va nitratorga yuboriladi.

Nitroparafinlar ishlab chiqarish sanoati portlash xavfiga esa, undan tashkari, kuchli nitrat kislota va yuqori temperatura ta'siriga uchraydi. Shuning uchun qo'llaniladigan asbob-uskunalar legirlangan pulatdan, ferrosimid, titan yoki tantaldan yasalishi lozim.

Mustaqil ta'lim mashg'ulotlari, mavzulari, shakli,
ko'rsatmalar, variantlar, tushuntirishlar,
boshqa ma'lumotlar

Mustaqil ta'limni tashkil etishning shakli va mazmuni

"Neft kimyosi sintezi nazariy asoslari" fani bo'yicha magistrantning mustaqil ta'limi shu fanni o'rganish jarayohining tarkibiy qismi bo'lib, uslubiy va axborot resurslari bilan to'la ta'minlangan.

Magistrant mazkur fan bo'yicha mustaqil ravishda ma'ruza matnlarini takrorlashi, asosiy va qo'shimcha adabiyotlardan foydalanib nazariy bilimlarini mustahkamlashi, reyting baholashlarga tayyorlanishi, amaliy mashg'ulotlar bo'yicha berilgan topshiriqlar va uy vazifalarini bajarishi, tajriba ishiga oldindan nazariy tayyorgarlik ko'rishi, tajriba ishining hisob ishlarini bajarib hisobotni talab bo'yicha rasmiylashtirishi lozim. Iqtidorli magistrant maqsadli ravishda ilmiy anjumanlarga tayyorlanishi, fan to'garaklarida ishtirok etishi va ijodiy izlanishi talab etiladi. Fan mavzularini o'zlashtira olmagan talabalar mustaqil tayyorlanib baholash turlarini belgilangan muddatda qayta topshirishlari zarur.

"Neft kimyosi sintezi nazariy asoslari" fani bo'yicha talabaning mustaqil ta'limi shu fanni o'rganish jarayohining tarkibiy qismi bo'lib, uslubiy va axborot resurslari bilan to'la ta'minlangan.

Talabalar auditoriya mashg'ulotlarida professor-o'qituvchilarning ma'ruzasini tinglaydilar, misol va masalalar echadilar. Auditoriyadan tashqarida talaba darslarga tayyorlanadi, adabiyotlarni o'rganadi, ko'rspekt qiladi, uy vazifa sifatida berilgan misol va masalalarni echadi. Bundan tashqari ayrim mavzularni kengroq o'rganish maqsadida qo'shimcha adabiyotlarni o'qib referatlar tayyorlaydi hamda mavzu bo'yicha testlar echadi. Mustaqil ta'lim natijalari reyting tizimi asosida baholanadi.

Uyga vazifalarni bajarish, qo'shimcha darslik va adabiyotlardan yangi bilimlarni mustaqil o'rganish, kerakli ma'lumotlarni izlash va ularni topish yo'llarini aniqlash, internet tarmoqlaridan foydalanib ma'lumotlar to'plash va ilmiy izlanishlar olib borish, ilmiy to'garak doirasida yoki mustaqil ravishda ilmiy manbalardan foydalanib ilmiy maqola va ma'ruzalar tayyorlash kabilar talabalarning darsda olgan bilimlarini chuqurlashtiradi, ularning mustaqil fikrlash va ijodiy qobiliyatini rivojlantiradi. Shuning uchun qam mustaqil ta'limsiz o'quv faoliyati samarali bo'lishi mumkin emas.

Uy vazifalarini tekshirish va baholash amaliy mashg'ulot olib boruvchi o'qituvchi tomohidan, ko'rspektlarni va mavzuni o'zlashtirish darajasini tekshirish va baholash esa ma'ruza darslarini olib boruvchi o'qituvchi tomohidan har darsda amalga oshiriladi.

"Neft kimyosi sintezi nazariy asoslari" fanidan mustaqil ish majmuasi fanning barcha mavzularini qamrab olgan va quyidagi 10 ta katta mavzu ko`rinishida shakllantirilgan.

Mustaqil ta`limda taxminiy tavsiya etiladigan mavzular

1. O'zbekistonda neft va gaz sohasini rivojlantirishdagi asosiy yo'nalishlar va tamoyillar, amaldagi qohun hujjatlari, O'zbekiston Respublikasi Prezidenti farmohlari va Vazirlar Mahkamasining qarorlari.

2. Neft kimyoviy sintezining faol guruhli oraliq mahsulotlari;

3. Uglevodorod gazlari va neft xom ashyosi asosiy turlarini qayta ishlash usullarining umumiy tavsifi;

4. Parafinlar, ularning olinishi va qo'llanilishi, izomerlanishi;

5. Olefinlar, ularning sintezi va xossalari;

6. Aromatik uglevodorodlar, ularning xossalari, ajratib olish usullari;

7. Atsetilen, uning xossalari, olinishi va qo'llanilishi;

8. Uglerod oksidi va sintez gaz, ularning xossalari, olinishi va qo'llanilishi;

9. Galogenlash jarayohlarining nazariy asoslari;

10. Hidroliz, gidratatsiya va degidratatsiya jarayohlari;

11. Eterifikatsiya va amidlash jarayohlari;

12. Alkillashni amalga oshirish usullari;

13. Oksidlash jarayohlarining nazariy asoslari;

14. Sulfatlash va sulfirlash jarayohlari, sirt-faol moddalari va

15. ularning sintezi;

16. Alkil- va arilnitrobirikmalar sintezi.

Mustaqil o'zlashtiriladigan mavzular bo'yicha magistr talabalar tomohidan referatlar, prizantatsiyalar, animatsiyalar, topshiriqlar tayyorlash va uni taqdimot qilish tavsiya etiladi.

GLOSSARIY

Atamaning o'zbek tilida nomlanishi	Atamaning ingliz tilida nomlanishi	Atamaning rus tilida nomlanishi	Atamaning ma'nosi
Neft gazlarning klassifikatsiyasi	Oil and gas classificati oh	Klassifika-tsiya nefti i gaza	Ma'lumki, neft tuzulishi jihatdan juda murakkab tabiiy tuzilishga ega bo'lganligi uchun, uni o'rganish turli xil tahlillar asosisida olib boriladi.
Alkanlar	Alkans	Alkani	Alkanlar neft saqlovchi hududlarning barchasidagi va tabiiy yohuvchi gazlarning tarkibidagi uglevodorodlarning asosiy qismini tashkil etadi.
Tsikloalkanlar	Siklolkans	Tsikloalkani	Neftning asosiy qismini sikloalkanlar tashkil etadi. Neft tarkibida mono va polisiklli sikloalkanlar uchraydi. Umuman ular siklli tuzilish ega bo'lib umumiy- C_nH_{2n} formula orqali xarakterlanadi. Sikloalkanlar, Markovnikov tomohidan naftenlar deb nomlangan.
Aromatik uglevodorodlar	Aromatics hidrocarb oh	Aromatiches-kie uglevodorodi	Markovnikov va Ogloblin, Baku kohidan chiqadigan neft tarkibini urganayotib, sul'fokislotalar orqali toluol, benzol, ksilol etilbenzol 1, 2, 4, - trimetilbenzol va shu sinfga oid bir qanchalarni ajratib oldi. Hozirgi kunda neftni tarkibini tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, benzol gomologlarining yaqin gomologlari ($C_7 - C_{10}$) ko'plab uchraydi. Neftning kerosin - gazoyl' qismida, qaynash temperaturasi (200 - 3500S) bo'lgan benzolni hosilalaridan tash'ari naftalin va uning yaqin gomologlari bisiklli Kondensirlangan aromatik uglevodorodlar ya'ni $C_nH_{2n} - 12$ uchraydi.
Zichlik	Density	Plotnost'	Zichlik -deb hajm birligida mujjasamlashgan massa miqdoriga aytiladi.

Molekulyar og'irlik	Molecular weight	Molekulyar-niy ves	Ko'pgina neftlarning molekulyar og'irlik 250 - 300 atrofida. Shuni eslash joizni, neftning birinchi suyuq uglevorod vakili pentan bo'lib, uning molekulyar og'irligi 72 ga teng. Juda yuqori molekulyar-geteroatom bog'lanish ega bo'lgan neft mahsulotlari smola, asfaltenlarning molekulyar og'irligi 1200-2000 ga etadi.
Yopishqoqlik, qovushqoqlik	Viscosity	Vyazkost'	Neft va uning fraktsiyalarining qovushqoqligi kimyoviy tarkib tuzilishiga bog'liq bo'lib, u malekulalararo o'zaro ta'sir kuchi orqali aniqlanadi, ya'ni u oshsa qovushqoqlik ham oshadi.
Neft va neft mahsulotlari-ning qotish temperaturasi	Temperature of hardening of oil and oil of products	Temperatura zastivaniya nefti i nefti produktov	Neft mahsulotlarining qotish temperaturasi fizik konstanta bo'lolmaydi. Lekin, texnik xarakteristikaga ega bo'lgan kattalik hisoblanadi. Uning bu xarakteristikasi orqali past temperaturalarda tashish ayniqsa qishki sharoitda, bilish muhim ahamiyatga ega. Aniq standart usulda qotish temperaturasini inobatga olatib, past temperaturalarda neft mahsulotlarini so'rib olish to'g'risida, mulohaza yuritish noaniq bo'lib qoladi. So'rib olish vaqtida temperatura qiymati hamma vaqt 10 - 15 O S da, qotish temperaturasiga qaraganda yuqori bo'ladi. Past temperaturalarda neft va neft mahsulotlarining qotishi, qovushqoqlikning past temperaturalarda oshib borishiga olib keladi.
Xiralanish temperaturasi	Turbidity temperature	Temperatura pomutneniya	Xiralanish temperaturasi deb, shunday temperaturaga aytiladiki, bunday temperaturada yoqilg'i xiralana boshlaydi. Shu ko'rsatgichiga qarab, karbyuratorli va reaktiv yoqilg'ilarning gigroskopikligi to'g'risida mulohaza yuritiladi.

			Yoqilg'i tarkibida aromatik uglevodorodlar miqdori oshishi bilan uning gigroskopligi oshadi. Maxsus hollarda, aviatsion yoqilg'ilar qisman aromatik uglevodorodlar qo'shiladi. Umuman, suvning uglevodorodlarda erishi juda kam miqdorda bo'lib, ya'ni bu ko'rsatkich 0,01 % dan ko'p emas. Lekin aromatik uglevodorodlarda bu ko'rsatkich 2-3 marta yuqori. Temperaturaning pasayishi bilan uglevodorodli yoqilg'ilar suvning erishi kamayadi, shuning uchun qisman yoqilg'i tomohidan havo tarkibidan ushlab qolgan suv mayda tomchi sifatida ajralib, yoqilg'ini xiralashtira boshlaydi. Agar yoqilg'i o'z tarkibida erigan suvni qanchalik ko'p saqlasa u shunchalik ko'p gigroskopik bo'lib hisoblanadi va yuqori temperaturalarda u suvni ajrata boshlab xiralashadi.
To'yingan bug'	Steam	Nasishenniy par	Agar idish zich qilib berkitib qo'yilsa, suyuqlikning kamayishi tezda to'xtaydi. Temperaturada o'zgarmay turganda, suyuqlik-bug' sistemasi issiqlik muvozanati holatiga keladi va bu holatda istagancha uzoq vaqt bo'la oladi. Bug'lanish jarayohi bilan bir vaqtda Kondensatsiyalanish ham yuz beradi va bu ikkala jarayoh o'rta hisobda, bir-birini kompensatsiyalaydi. Suyuqlik idishga quyilib, endigina qopqoq yopilgan dastlabki paytda suyuqlik hali bug'lanaveradi va suyuqlik ustida bug' zichligi ortadi. Biroq, bu bilan birga suyuqlikka qaytib to'shayotgan molekulalar sohi ham ortib boradi. Bug'ning zichligi qanchalik katta bo'lsa, shunchalik ko'p molekula suyuqlikka qaytib to'shadi. Natijada yopiq idishda temperatura o'zgarmay

			turganda bora-bora suyuqlik bilan bug' o`rtasida dinamik muvozanat qaror topadi. Suyuqlik ichidan biror vaqt ichida chiqib kelayotgan molekulalar sohi, o`sha vaqt ichida suyuqlikka qaytib to`shayotgan bug' molekulalari o`rtacha sohiga teng bo`ladi.
To`yingan bug' bosimi	Pressure pair	Davleniya nasishennogo para	To`yingan bug' siqilsa muvozanat bo`zila boshlaydi, dastlabki vaqtda bug'ning zichligi bir oz ortadi va gazdan suyuqlikka o`tuvchi molekulalar sohi, suyuqlikdan gazga o`tuvchi molekulalar sohidan ortiq bo`ladi.
Yohish issiqligi	Warmth of burning	Teplota goreniya	Yohish jarayohida issiqlik yig'indisi doimiydir. Kimyoviy jarayohning umumiy issiqlik effektiv yig'indisi, faqat jarayohga qatnashuvchi modda reagentlari va oxirgi mahsulotlariga bog'liqbo`lib, jarayohning oraliqlarida bo`ladigan o`zgarishlariga bog'liqemas. Bu Gess qohuning mohiyati anglatadi.
Issiqlik o`tkazuvchanlik	Heat cohnductivit y	Teploprovodnost'	Issiqlik o`tkazuvchanlik deb, vaqt birligi ichida birlik yuzadan oqib utuvchi shunday teng birlik temperatura gradientiga aytiladi.
Adsorbtsiya	Adsorbti oh	Adsorbtsiya	U yoki bu komponentning tanlab yutuvchi kattik modda tarkibiga yutilishi
Absorbtsiya	Absorbti oh	Absorbtsiya	U yoki bu komponentning tanlab yutuvchi suyuq modda tarkibiga yutilishi
Kristallizatsiya	Cristalizati oh	Kristallizatsiya	usulida - neftda yuqori erish temperaturasiga ega bo`lgan, ya`ni og'ir uglevorodlarni ajratib olish uchun qo`llaniladi. Eng yaxshi natijaga qisqa fraktsiyalar bilan ish ko`rganda, hamda qisman qattiq moddalarning kohtsentratsiya bo`lganda erishiladi.

3. Ilovalar:

Tavsiya etilgan adabiyotlar ro'yxati

Asosiy adabiyotlar

1. Lebedev H.H. Ximiya i texnologiya osnovnogo organicheskogo i nefteximicheskogo sinteza: 4–e izd. – M.: Ximiya, 1988.
2. Magerramov A.M., Axmedova R.A., Axmedova H.F. Nefteximiya i neftepererabotka. Uchebnik dlya vysshix uchebnykh zavedeniy. Baku: Izdatelstvo«Bakı Universiteti», 2009, 660 c.
3. Fozilov C.F., Xamidov B.H., Caydaxmedov SH.M., Mavlohov B.A. Neft va gaz kimyosi. Toshkent «Muharrir» nashriyoti -2014. 588 b.
4. Fozilov S. F., Mavlohov B.A Jumayev Q.K. G'aybullayev S.A., Xamidov B.N. «Neft va gaz mahsulotlarining fizik–kimyoviy tahlili». Toshkent– «Ilm ziyo», 2010. 232 b.
5. S.M. Turobjohov, D.X. Mirxamitova, V. N. Jo'rayev, S.E. Nurmonov, O. E.Ziyadullayev. Neft-gaz kimyosi- fizikasi. Toshkent. «Tafakkur bo'stoni». 2014.
6. Odabaşyan G.V., SHves P.F. Laboratornyy praktikum po khimii i texnologii osnovnogo organicheskogo i nefteximicheskogo sinteza,- M.:Ximiya, 1992
7. Donald L. Bardik, Uilyam L. Leffler. Nefteximiya. Perevod s angliyskogo. – M.: 2001, 416 c.
8. Kapustin V.M., Rudin M.G. Ximiya i texnologiya pererabotki nefti. – M.: Ximiya, 2013. –495 c.
9. Fozilov S.F. Neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilish. Darslik. Toshkent «Fan va texnologiya» nashriyoti -2015. 322 b.
10. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. – Houston., Texas (USA)., 2000., p.392.
11. Uttam Ray Chaudhuri. Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering. – CRC Press., Taylor & Francis Group, LLC., printed in the USA., New York., 2011., p.380.
12. Ernest E. Ludwig. Applied process design for chemical and petrochemical plants.- Houston., 1999., p.630.

Qo'shimcha adabiyotlar

1. Kostin A.A. Populyarnaya nefteximiya. Uvlekatelnyy mir ximicheskix processov — M. : Lomonosovъ, 2013. — 176 c.
2. Lebedev H.H., Manakov M.H., Shves P.F. Teoriya ximicheskix processov osnovnogo organicheskogo i nefteximicheskogo sinteza, -M.: Ximiya, 1984.
3. U.L. Leffler. Pererabotka nefti. ZAO «Olimpbiznes». M.: Ximiya. 2001-224 c.
4. B.O. Abidov. YOqilg'ilarning kimyoviy texnologiyasi. O'quv qo'llanma Toshkent, TDTU, 2000 y.
5. B.M. Rybak. Analiz nefti i nefteproduktov M.: Gostoptexizdat, 1998.
6. Harry Silla. Chemical process engineering. Design and Economics. – Stevens Institute of Technology Hoboken, New Jersey, USA., 2003., p. 158.

.

Internet saytlari

1. <http://www.ziyoheh.uz>
2. <http://www.chem.msu.su/ru>
3. <http://www.colibri.ru>
3. <http://www.book.vsem.ru>
4. <http://www.books.ecohprofi.ru>
5. <http://www.bh.com>
6. <http://www.dekker.com>
7. <http://www.taylorandfrancis.com>
8. <http://www.crcpress.com>

Yakuniy hazorat savollari

1. O'zbekistonda neft kimyosi rivojlanishi tarixiga hissa qo'shgan olimlar.
2. Neft mahsulotlarining tarkibi va asosiy fizik-kimyoviy xossalari
3. Quyi parafinlarning xossalari.
4. Izomerizasiya jarayonining mohiyati
5. Olefinlar, ularning xossalari
6. Neft mahsulotlarini aromatlashtirishning mohiyati.
7. Asosiy organik sintez mahsulotlari olish uchun qo'llaniladigan xom-ashyo moddalari guruhlarini izohlang.
8. Recpublika tabiiy gaz kohlarining gaz Kondensatlari fizik-kimyoviy xususiyatlari.
9. Tarkibidagi oltingugurt birikmalari miqdoriga qarab neft necha turga bo'linadi.
10. Zevarda konidagi HTK-2 ning Ko'kdumaloq konidagi HTK-1dan farqli tomohlari nimada?
11. Oksidlovchi ammonoliz yordamida propilendan akrilonitril olish jarayonining tavsifi.
12. Neftning fizikaviy xossalari.
13. Quyi parafinlarni ajratish uchun asosan qanday usullardan foydalaniladi?
14. Alkillash reaksiyalaridan foydalanib izoparafinlarni hosil qilish jarayonini tushuntirib bering.
15. Etilendan polietilen olish texnologiyasini izohlang.
16. Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar.
17. Neftning kimyoviy tarkibi.
18. Yuqori parafinlar haqida qisqacha ma'lumot
19. Propanni degidriqlab propilen olish jarayonining mohiyati va afzallik tomonini tushuntirib bering.
20. Arenlar deb nomlanuvchi organik moddalarni tavsiflab bering.
21. Aromatik uglevodorodlar olishda kanday reaksiyalardan foydalaniladi?
22. Riforming jarayonining maqsadi nima?
23. Tarkibida u yoki bu sinf moddalarining nisbatiga qarab neft necha turga bo'linadi?
24. Etilen oksidini olishning texnologiyasini izoxlang.
25. Aromatik uglevodorodlar va ularning xossalari.
26. Toshko'mirni kokslash natijasida kanday birikmalar hosil bo'ladi?
27. Parafinlarni seolitlar yordamida ajratish usulining mohiyati.
28. Parafinlar molekulasidagi xar bir uglerod atomi o'zi bilan bevosita bog'langan boshqa uglerod atomlarining sohiga qarab necha turga bo'linadi?
29. Karbamidli deparafinizasiya usuli nimaga asoslangan?
30. Akrolein ishlab chiqarish
31. Rektifikasiyani ekstraksiyadan farqi nimada?
32. Propilen oksidi olishning turli usullari
33. Atsetilenning fizik-kimyoviy xossalari.
34. Atsetilen sanoat organik sintezida kaysi moddalarni olishda xom –ashyo xisoblanadi.

35. Atsetilen sintezi
36. Piroliz jarayoni kanday amalga oshiriladi?
37. Kokslashning sanoat jarayonlari necha xilda bo'ladi?
38. Sintez-gaz, uning xossalari, olinishi va qo'llanilishi.
39. Ko'mirni gazifikasiyalab sintez-gaz olish
40. Galogenlash jarayonining tavsifi
41. Galogenlash reaksiyalarining sinflanishi
42. Arenlarning xlorli hosilalari.
43. Galogenlarni $C=C$ bog'larga birikishi bilan olinadigan mahsulotlar.
44. Xlorgidrirlash reaksiyalari bilan olinadigan mahsulotlar
45. Hidrogalogenlash reaksiyasi bilan olinadigan mahsulotlar.
46. Vinilxlorid olish texnologiyasi
47. Xlorli birikmalarni ishqoriy degidroxlorlash.
48. Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari mexanizmi va kinetikasi
49. Fotokimyoviy xlorlash qanday amalga oshadi.
50. Ftorolefinlar, ularning fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari, qo'llanilishi.
51. Hidroliz jarayoni mohiyati
52. Gidratasiya va degidratasiya jarayonlarining mohiyati, ushbu reaksiyalarning amaliy ahamiyati
53. Gidratasiyada olefinlarga suvning birikishi qaysi qohuniyatga doimo bo'ycunadi? Ushbu qohuniyatning mohiyati nimada?
54. Gidratasiya jarayonida qanday yo'ldosh reaksiyalar sodir bo'lishi mumkin va buning oldini olish yo'llari?
55. Olefinlarning to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyasi.
56. Olefinlarning sulfat kislotali gidratasiyasi.
57. H_2SO_4 ishtirokida etanol olish jarayoni
58. Ishkor bilan gidrolizlash usuli bilan spirtlar ishlab chikarish
59. Karbon kislotalar degidratasiyasi.
60. Eterifikasiya reaksiyalari, ularning agentlari, sharoitlari
61. Eterifikasiya reaksiyalarining kinetika asoslari
62. Ichki molekulyar va molekulalararo qayta eterifikasiylanish jarayonlarini tushuntirib bering.
63. Karbon kislotalari efirlarining sintezi
64. Eng muhim eterifikasiya reaksiyalari.
65. Sanoatda stirolning asosiy olinishi usulini tavsiflab bering
66. Amidlarning molekulyar tuzilishi va buning ular xossalriga qanday ta'sir etishini tushuntiring.
67. Amidlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari, ularning hosil qilib olinishi
68. Amidlarni aniqlashning sifat reaksiyalari.
69. Alkillash jarayonining mohiyati nimada?
70. Alkillovchi vositalar va katalizatorlar.
71. Vinillash jarayonining nazariy asoslari
72. Aromatik uglevodorodlarni alkillash

73. Akrilonitril ishlab chiqarish.
74. Oksidlanish jarayonlari organik sintezda keng tarqalganligini nima bilan izohlaysiz? Uglevodorodlar, spirtlar, ketonlar oksidlanishidan hosil bo'ladigan birikmalar homini ko'rsating.
75. Uglerod zanjiri uzilmasdan sodir bo'ladigan oksidlanish tavsifi
76. Destruktiv oksidlanish tavsifi
77. Oksidlanish Kondensasiyasi tavsifi
78. Oksidlash jarayonlarining agentlari
79. Radikal zanjirli oksidlashning tavsifi
80. Parafinlarning oksidlanishi
81. Aldegidlarning oksidlanishi
82. Ikkilamchi spirtlarning oksidlanishi
83. Sulfatlash va Sulfirlash reaksiyalari deganda nimani tushunasiz?
84. Alkilsulfatlar turidagi sirt-faol moddalari
85. Sulfirlash mohiyati, usullari va Sulfirlash agentlari
86. Fenol va atsetonlar olishning kumol usuli
87. Spirtlar va olefinlarni sulfatlashning farqli tomohlari
88. Kimyoviy xususiyatlari bo'yicha sulfokislotalar alkilsulfatlardan qanday farq qiladi?
89. Aromatik va parafin qatori uglevodorodlarini Sulfirlash nimasi bilan farq qiladi?
90. Alkilsulfatlarning sirt-faol xossalari nimalarga bog'liq?
91. Sulfat kislota bilan sulfatlab CFMlar ishlab chiqarishning kamchilik tomohlari nimada?
92. Xlorsulfon kislotasi bilan sulfatlashning afzallik tomohlari.
93. Aromatik birikmalarni Sulfirlash uchun asosan qanday vositalardan foydalaniladi?
94. Alkilarensulfonatlar turidagi CFMlarning odatdagi tarkibi, ularning xossalari.
95. Nitrobirikmalarning sinflanishi va tuzilishining o'ziga xosligi.
96. Nitrolash reaksiyasini qanday fazada o'tkazgan yaxshi?
97. Qanday nitrolash vositalari ishlatiladi?
98. Destruktiv nitrolashning mohiyati
99. Nitrobirikmalar qaytarilishining ahamiyati qanday?
100. Tautomeriya xodisasi qanday nitrobirikmalarda sodir bo'ladi?
101. Nitrolash jarayoniga ta'sir etuvchi omillar.
102. Ammiak sintezi
103. Alkil- va arilnitrobirikmalarning fizikaviy xossalaridagi umumiylik va farqni izohlang.
104. Nitrobirikmalarning kimyoviy xossalari va ahamiyati
105. Parafinlarni nitrolash usullari
106. Aromatik birikmalarni nitrolash
107. Nitrolash jarayonlarida sodir bo'ladigan oraliq reaksiyalar
108. Hidrogenlash nima? Bu jarayonning asosiy omillari.
109. Polimerizasiya jarayonining mohiyati nimada?

T E C T L A R
Nazorat testlari

VARIANT-1

1. Past parafinlarning vakili, bu ..
A) geptan
V) geksan
C) butan
D) oktan
2. Yuqori parafinlarning vakili, bu..
A) propan
V) dekan
C) etan
D) metan
3. Suyuq va qattiq parafinlar olishning asosiy manbai, bu..
A) sellyuloza
V) gaz
C) ko'mir
D) neft
4. Oraliq mahsulot, bu...
A) dixloretn
V) polietilen
C) etanol
D) xloroform
5. Motor yoqilg'ilarining yuqori oktanli komponenti, bu..
A) benzol
V) metanol
C) atseton
D) xloroform
6. Past olefinlarning vakili, bu
A) izobuten
V) izopenten
C) izobutan
D) butadien
7. Etilxlorid olish xomashyosi
A) etilen
V) metan

- C) etan
 - D) propan
8. Vinilxlorid olish xomashyosi
- A) butilen
 - V) atsetilen
 - C) propen
 - D) xloropren
9. Etilenga suvni birikishi reaksiyasining nomi
- A) gidroliz
 - V) gidratasiya
 - C) gidrirlash
 - D) degidrirlash
10. Etilenga suvni birikishi mahsuloti
- A) etan
 - V) propan
 - C) etanol
 - D) etilen oksid
11. Gidratasiya reaksiyasi chiqimiga ta'sir qiluvchi omil
- A) xom ashyo bilan ta'minlanish tezligi
 - V) moddalar (reagentlar) nisbati
 - C) bosim
 - D) aralashtirish tezligi
12. Gidratasiya reaksiyasi katalizatori
- A) ishqor
 - V) alyumosilikat
 - C) xlorbenzol
 - D) sulfokationit
13. Olefinlarni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash katalizatori
- A) nitrat kislotasi
 - V) fosfat kislotasi
 - C) xlorid kislotasi
 - D) karbohat kislotasi
14. Atsetilenni gidratasiyalash reaksiyasi mahsulotining nomi
- A) sirka kislotasi
 - V) chumoli aldegid
 - C) sirka aldegid
 - D) etil spirti

15. Suyuq fazadagi degidratasiya mahsulotining nomi
A) benzaldegid
V) fenol
C) dietilenglikol
D) dioksan
16. Gaz fazasidagi degidratasiya mahsulotining nomi
A) benzaldegid
V) fenol
C) stirol
D) benzol
17. Eterifikasiya reaksiyasi mahsulotining nomi
A) olefin
V) murakkab efir
C) to'yingan aldegid
D) karbon kislotasi
18. Eterifikasiya reaksiyasi xom ashyosi
A) noorganik kislota, ishqor
V) organik kislota, ishqor
C) organik kislota, suv
D) organik kislota, cpi
19. Etilenga suvni birikishi reaksiyasining nomi
A) gidrogenizasiya
V) gidratasiya
C) degidratasiya
D) gidroliz
20. Etilenga suvni birikishi mahsuloti
A) etanol
V) propanol
C) etilatsetat
D) etilen oksid
21. Gidratasiya reaksiyasi chiqimiga ta'sir qiluvchi omil
A) reagentlar nisbati
V) bosim
C) xom ashyo bilan ta'minlanish tezligi
D) aralashtirish tezligi
22. Gidratasiya reaksiyasi katalizatori
A) sulfokationit

- V) alyumosilikat
 - C) natriy silikati
 - D) kaliy gidroksidi
23. Olefinlarni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash katalizatori
- A) xlorid kislota
 - V) nitrat kislota
 - C) karbohat kislota
 - D) fosfat kislota
24. Gaz fazasida o'tkaziladigan degidratasiya mahsulotining nomi
- A) benzol
 - V) stirol
 - C) karbamid
 - D) etilatsetat
25. Eterifikasiya reaksiyasi mahsulotining nomi
- A) olefin
 - V) murakkab efir
 - C) to'yingan aldegid
 - D) karbon kislota
26. Eterifikasiya reaksiyasi reagentlari
- A) organik kislota, suv
 - V) organik kislota, spirt
 - C) organik kislota, ishqor
 - D) hoorganik kislota, ishqor
27. Suyuq fazada o'tkaziladigan eterifikasiya katalizatori
- A) sulfokationit
 - V) sulfat kislota
 - C) nitrat kislota
 - D) alyumosilikat
28. Gaz fazasida o'tkaziladigan eterifikasiya katalizatori
- A) magniy oksidi
 - V) alyuminiy oksidi
 - C) mis oksidi
 - D) temir (II) oksidi
29. Etilatsetat olishda qo'llaniladigan katalizator
- A) sulfat kislota
 - V) karbohat kislota
 - C) xlorid kislota
 - D) o'yuvchi natriy

30. Atsetilenni gidratasiyalash reaksiyasi mahsulotining nomi

- A) chumoli aldegid
- V) sirka aldegid
- C) chumoli kislotasi
- D) sirka kislotasi

VARIANT-2

1. Past parafinlarning vakili, bu ..

- A) heptan
- V) heksan
- C) butan
- D) oktan

2. Yuqori parafinlarning vakili, bu..

- A) propan
- V) dekan
- C) etan
- D) metan

3. Suyuq va qattiq parafinlar olishning asosiy manbai, bu..

- A) sellyuloza
- V) gaz
- C) ko'mir
- D) neft

4. Oraliq mahsulot, bu...

- A) dixloreten
- V) polietilen
- C) etanol
- D) xloroform

5. Motor yoqilg'ilarining yuqori oktanli komponenti, bu..

- A) benzol
- V) metanol
- C) atseton
- D) xloroform

6. Past olefinlarning vakili, bu

- A) izobuten
- V) izopenten
- C) izobutan
- D) butadien

7. Etilxlorid olish xomashyosi
A) etilen
V) metan
C) etan
D) propan
8. Vinilxlorid olish xomashyosi
A) butilen
V) atsetilen
C) propen
D) xloropren
9. Etilenga suvni birikishi reaksiyasining nomi
A) gidroliz
V) gidratasiya
C) gidrirlash
D) degidrirlash
10. Etilenga suvni birikishi mahsuloti
A) etan
V) propan
C) etanol
D) etilen oksid
11. Gidratasiya reaksiyasi chiqimiga ta'sir qiluvchi omil
A) xom ashyo bilan ta'minlanish tezligi
V) moddalar (reagentlar) nisbati
C) bosim
D) aralashtirish tezligi
12. Gidratasiya reaksiyasi katalizatori
A) ishqor
V) alyumosilikat
C) xlorbenzol
D) sulfokationit
13. Olefinlarni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash katalizatori
A) nitrat kislotasi
V) fosfat kislotasi
C) xlorid kislotasi
D) karbohat kislotasi
14. Atsetilenni gidratasiyalash reaksiyasi mahsulotining nomi
A) sirka kislotasi
V) chumoli adidegidi

- C) sirka aldegidi
- D) etil spirti

15. Suyuq fazadagi dehidratasiya mahsulotining nomi

- A) benzaldegid
- V) fenol
- C) dietilenglikol
- D) dioksan

16. Gaz fazasidagi dehidratasiya mahsulotining nomi

- A) benzaldegid
- V) fenol
- C) stirol
- D) benzol

17. Eterifikasiya reaksiyasi mahsulotining nomi

- A) olefin
- V) murakkab efir
- C) to'yingan aldegid
- D) karbon kislotasi

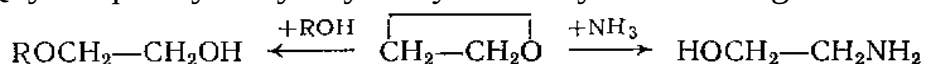
18. Eterifikasiya reaksiyasi xom ashyosi

- A) noorganik kislota, ishqor
- V) organik kislota, ishqor
- C) organik kislota, suv
- D) organik kislota, spirt

19. Sanoatda aromatik uglevodorodlarni xlorli birikmalar bilan alkillash reaksiyalarida katalizator sifatida quyidagilardan foydalaniladi:

- A) BF_3 , HF , H_2SO_4
- B) H_2SO_4 , H_3PO_4
- C) AlCl_3
- D) to'g'ri javob yo'q

20. Quyida qanday kimyoviy Jarayonreaksiyasi ko'rsatilgan:



- A) aminlash
- B) gidratlash
- C) oksialkillash
- D) eterifikasiya

21. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash jarayoni olib boriladi.
- A) 60-100°C harorat va 0,7-0,9 MPa bosimda
 - B) 260-300°C harorat va 2,5-3,0 MPa bosimda
 - C) 180-220°C harorat va 1,2-2,6 MPa bosimda
 - D) 450-500°C harorat va 4,2-4,7 MPa bosimda
22. Barcha olefinlar gidratasiyada xosil kiladi
- A) izomerlar
 - B) ikkilamchi va uchlamchi spirtlar
 - C) parafinlar
 - D) benzaldegid
23. Olefinlar gidratasiyasida Markovnikov koidasiga asosan vodorod atomi.....
- A) eng kam gidrogenizasiyalangan uglerod atomiga birikadi
 - B) eng kup gidrogenizasiyalangan uglerod atomiga birikadi
 - C) uglevodorod radikali zanjiridagi eng oxirgi uglerod atomiga birikadi
 - D) qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomlarining biriga birikadi
24. Oltingugurt atomi bo'yicha alkillashda hosil bo'ladigan modda
- A) vodorod culfid
 - B) merkaptan
 - C) sulfat kislota
 - D) tuzlar
25. Vinillash reaksiyalarida xom ashyohi suyultiruvchi modda
- A) kislorod
 - B) azot
 - C) neoh
 - D) havo
26. Olefinlardagi uglerod atomi zanjirining uzayishi va tarmoqlanishi uning alkillashga bulgan kobiliyatini quyidagi tartibda o'zgartiradi:
- A) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2 < \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 < \text{CH}_2=\text{CH}_2$
 - B) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 > \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$
 - C) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 < \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 < \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$
 - D) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 < \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 < \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$
27. Gaz fazasidagi eterifikasiya katalizatori
- A) xlorid kislota
 - B) temir oksid
 - C) alyuminiy oksid

D) karbohat kislota

28. Izobutanning normal buten bilan alkillash mahsuloti

- A) Izopentan
- B) Izogeksan
- C) Izooktan
- D) izodekan

29. Uglerod atomi bo'yicha alkillashda qo'llaniladigan moddalar

- A) parafinlar, aromatik uglevodorodlar
- B) naftenlar, oddiy efirlar
- C) naftenlar, murakkab efirlar
- D) aldegidlar, karbon kislotalar

30. Gidratasiya reaksiyasi katalizatorining tashuvchisi bo'lib nima xizmat qilishi mumkin?

- A) xlorbenzol
- B) fosfat kislotalari
- C) alyuminiy xloridi
- D) alyumosilikat

VARIANT-3

1. Etilenga suvni birikishi reaksiyasining nomi

- A) gidrogenizasiya
- V) gidratasiya
- C) degidratasiya
- D) gidroliz

2. Etilenga suvni birikishi mahsuloti

- A) etanol
- V) propanol
- C) etilatsetat
- D) etilen oksid

3. Gidratasiya reaksiyasi chiqimiga ta'sir qiluvchi omil

- A) reagentlar nisbati
- V) bosim
- C) xom ashyo bilan ta'minlanish tezligi
- D) aralashtirish tezligi

4. Gidratasiya reaksiyasi katalizatori

- A) sulfokationit
 - V) alyumosilikat
 - C) natriy silikati
 - D) kaliy gidroksidi
5. Olefinlarni to'g'ridan-to'g'ri gidratasiyalash katalizatori
- A) xlorid kislota
 - V) nitrat kislota
 - C) karbohat kislota
 - D) fosfat kislota
6. Gaz fazasida o'tkaziladigan degidratasiya mahsulotining nomi
- A) benzol
 - V) stirol
 - C) karbamid
 - D) etilatsetat
7. Eterifikasiya reaksiyasi mahsulotining nomi
- A) olefin
 - V) murakkab efir
 - C) to'yingan aldegid
 - D) karbon kislota
8. Eterifikasiya reaksiyasi reagentlari
- A) organik kislota, suv
 - V) organik kislota, spirt
 - C) organik kislota, ishqor
 - D) noorganik kislota, ishqor
9. Suyuq fazada o'tkaziladigan eterifikasiya katalizatori
- A) sulfokationit
 - V) sulfat kislota
 - C) nitrat kislota
 - D) alyumosilikat
10. Gaz fazasida o'tkaziladigan eterifikasiya katalizatori
- A) magniy oksidi
 - V) alyuminiy oksidi
 - C) mis oksidi
 - D) temir (II) oksidi
11. Etilatsetat olishda qo'llaniladigan katalizator
- A) sulfat kislota
 - V) karbohat kislota

- C) xlorid kislotasi
 - D) o'yuvchi natriy
12. Atsetilenni gidratasiyalash reaksiyasi mahsulotining nomi
- A) chumoli aldehidi
 - V) sirka aldehidi
 - C) chumoli kislotasi
 - D) sirka kislotasi
13. Suyuq fazada o'tkaziladigan degidratasiya mahsulotining nomi
- A) benzopiren
 - V) glioksan
 - C) dioksan
 - D) dietilenglikol
14. Past olefinlarning vakili
- A) butadien
 - V) izobutan
 - C) izobuten
 - D) izopenten
15. Yuqori parafinlarning vakili, bu..
- A) dekan
 - V) metan
 - C) oktan
 - D) nohan
16. Parafinlar olishning asosiy manbai.
- A) sellyuloza
 - V) neft
 - C) karboksimetilsellyuloza
 - D) talk
17. Oraliq mahsulot, bu...
- A) dixloreten
 - V) polietilen
 - C) etanol
 - D) xloroform
18. YOqilg'ilarning yuqori oktanli komponenti
- A) fenol
 - V) benzol
 - C) metanol
 - D) xloroform

19. To'g'ridan-to'g'ri vinillashda qo'llaniladi:
- A) butadien
 - B) butilen
 - C) etilen
 - D) atsetilen
20. Aromatik uglevodorodlarni alkillashdagi katalizator
- A) sulfat kislota
 - B) fosfat kislota
 - C) alyuminiy xlorid
 - D) temir xlorid
21. Xlorbenzolni arillash jarayoni katalizator ishtirokida qanday harorat ostida amalga oshirilishi mumkin?
- A) 60-100°C
 - B) 100-150°C
 - C) 200-250°C
 - D) 450-500°C
22. $(\text{CH}_3)_3\text{C-S-C}(\text{CH}_3)_3$ ning to'g'ri nomlanishini ko'rsating
- A) 1,3-tetrametilmerkaptan
 - B) uchlamchi-alkilmerkaptan
 - C) izoalkil sulfidi
 - D) izoolefin
23. Canhoatda qo'llaniladigan alkillash vositalari
- A) parafinlar, sikloalkanlar, fenollar
 - B) aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar
 - C) olefinlar, xlorli birikmalar, spirtlar
 - D) alkinlar, uglevodlar, oqsillar
24. Dietilamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ oddiy sharoitda qanday holatdagi modda?
- A) qattiq
 - B) suyuq
 - C) gaz
 - D) amorf
25. Izopropanol olish xomashyosi
- A) propan
 - B) propilen
 - C) etilen
 - D) atsetilen

26. Murakkab efir olish uchun xomashyo
- A) naften, galogen
 - B) parafin, ishqor
 - C) olefin, sirka kislota
 - D) aldegid, suv
27. Olefinlar gidratasiyasida Markovnikov koidasiga asosan gidroksil atomi.....
- A) eng kup gidrogenizasiyalangan uglerod atomiga birikadi
 - B) eng kam gidrogenizasiyalangan uglerod atomiga birikadi
 - C) uglevodorod radikali zanjiridagi eng oxirgi uglerod atomiga birikadi
 - D) qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomlarining biriga birikadi
28. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ning to'g'ri nomlanishini ko'rsating
- A) 2,4-tetrametilbutan
 - B) 2,2,4- trimetilpentan
 - C) 3,6-dimetilgeksan
 - D) izogeksan
29. $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ning to'g'ri nomlanishini ko'rsating
- A) n-butilatsetat
 - B) izopropilatsetat
 - C) izobutilatsetat
 - D) pentilatsetat
30. Merkaptanlar olish uchun xomashyolar
- A) olefin, natriy gidroculfid
 - B) parafin, natriy gidroculfid
 - C) naften, natriy gidroculfid
 - D) olefin, vodorod culfid

Umumiy test savollari

Fan bobi	Fan bo'limi	Qiyinchilik darajasi	Test topshirig'i	To'g'ri javob	Muqobil javob	Muqobil javob	Muqobil javob
1	1	1	Asosiy organik sintez uchun xomashyolar guruhi nechta	beshta	oltita	ikkita	to'rtta
1	1	1	Erituvchi sifatida qo'llaniladigan modda	tetraxlormetan	dixlorethan	vinilxlorid	etilxlorid
1	1	1	Past parafinlarning vakili, bu	butan	geksan	geptan	oktan
1	1	1	Yuqori parafinlarning vakili, bu	dekan	metan	etan	propan
1	1	1	Suyuq va qattiq parafinlar olishning asosiy manbai, bu	neft	gaz	ko'mir	sellyuloza
1	1	2	Oraliq mahsulot, bu...	dixlorethan	polietilen	etanol	xloroform
1	1	2	Plastifikator, bu...	dibutilftalat	pentaeritrit	vinilatsetat	mochevina
1	1	2	Motor yoqilg'ilarining yuqori oktanli komponenti, bu	metanol	atseton	benzol	xloroform
1	1	3	Vinil monomeri...	akril kislota	metanol	benzaldegid	atsetilen
1	1	3	PoliKondensasiya reaksiyalari monomeri...	gliserin	vinilxlorid	stirol	etilen
1	1	3	Sintetik sirt-faol	molekulasida	modekulasida	molekulasida azot	Molekulasida

			moddalar, bu ...	gidrofil va gidrofob guruh bo'lgan oraniq moddalar	xromofor va auksixrom bo'lgan organik moddalar	va xlor saqlagan organik moddalar	aldegid va keton saqlagan organik moddalar
1	1	3	Hoiohogen yuvish vositasi olish uchun xomashyolar, bu	etilen oksid va sirka kislota	etilen va etanol	atsetilen va metanol	toluol va gliserin
1	2	1	Past olefinlarning vakili, bu	izobuten	izopenten	izobutan	butadien
1	2	1	Gazlarni absorbsiya usulida tozalashda qo'llaniladigan absorbent	etanolamin	epixlorgidrin	dietilamin	xloroform
1	2	2	Neftni birlamchi qayta ishlash jarayoni	atmosfera bosimida haydash	vakuumda haydash	suv hammomida haydash	ekstraktiv haydash
1	2	2	Termik kreking mahsulotini ko'rsating	suyuq olefinlar	suyuq parafinlar	aromatik uglevodorodlar	karbon kislotalar
1	2	2	Katalitik kreking jarayoni katalizatori	alyumosilikat	alyuminiy oksid	alyuminiy gidrokid	alyuminiy xlorid
1	2	3	Katalitik kreking, bu	uglevodorodlarni parchalanishi	uglevodorodlarni birikishi	uglevodorodlarni sikllanishi	uglevodorodlarni polimerlanishi
1	2	3	Piroliz qanday Jarayon	endotermik	ekzotermik	qaytar	qaytmas
1	2	3	Termik kreking va pirolizda sodir bo'ladigan reaksiyalar...	parchalanish	birikish	oksidlanish	gidratasiya
1	2	3	Butadienni ajratish usuli	ekstraktiv distillyasiya	rektifikasiya	absorbsiya	adsorbsiya

1	3	1	Neftning kimyoviy tarkibi qanday	parafinlar, naftenlar, aromatik uglevodorodlar	alkenlar, alkinlar, dien uglevodorodlari	olefinlar, atsetilen, to'yingan spirtlar	atsetilen, to'yinmagan aldegidlar, efirlar
1	3	1	Katalitik riforming katalizatorlari, bu	alyuminiy oksid va platina	kremniy oksid va alyuminiy	alyuminiy oksid va alyuminiy	kremniy oksid va reniy
1	3	1	Toshko'mir organik massasining tarkibi	uglevodorodlar, kislorod, oltingugurt va azotli birikmalar	naftenlar, spirtlar, fenollar va aromatik birikmalar	karbon kislotalar, to'yinmagan spirtlar, galogenli birikmalar	oddiy va murakkab efirlar, aldegidlar, ketonlar
1	3	2	Katalitik riformingning maqsadi	benzinning oktan sohini oshirish va aromatik uglevodorodlar olish	surkov moylari va olefin uglevodorodlari olish	naften va alkin uglevodorodlari olish	dizel yoqilg'isining oktan sohini oshirish va parafinlar olish
1	3	2	Antrasenni ajratish usuli	kristallash	rektifikasiya	absorbsiya	adsorbsiya
1	3	3	Riforming jarayonida sodir bo'ladigan reaksiyalar	izomerlanish, alkillash	gidridlash, degidirlash	oksidlanish-qaytarilish	gidratasiya, gidroliz
1	3	3	Benzol gomologlarini izomerlanishi, bu	qaytar jarayon	qaytmas jarayon	parchalanish jarayoni	birikish jarayoni
1	4	1	Atsetilenni agregat holati	rangsiz gaz	rangsiz suyuqlik	oq kristall	rangsiz kristall
1	4	1	Atsetilen olish xom-ashyolari	kalsiy karbid, uglevodorodlar	kalsiy gidroksid, koks	alyuminiy oksid, koks	koks gazi, kalsiy oksid
1	4	2	Metandan atsetilen olish usuli	piroliz	termoqreking	riforming	gidrokreking

1	4	3	Karbid usuli bilan atsetilen olishning afzalligi	arzon xomashyo	kam energiya sarfi	ilg'or texnologiya	kam bosqichli
2	1	1	Galogenli moddalar olishdagi reaksiyalardan biri	birikish	gidratasiya	oksidlanish	qaytarilish
2	1	1	Xlorlash vositasi	vodorod xlorid	xlorid kislota	natriy xlorid	kalsiy xlorid
2	1	2	Pentaxloretan olish uchun xomashyo	dixloretan	etil xlorid	etan	atsetilen
2	1	2	Benzilxlorid olish uchun xomashyo	toluol	orta ksilol	para ksilol	benzol
2	1	2	Tetraxlormetandan qanday moddalar olish mumkin	freohlar	merkaptanlar	aldegidlar	ketonlar
2	1	2	Dixlorbutenlar olish xomashyosi	butadien	etilen	atsetilen	propilen
2	2	3	Suvli muhitda olefinlarga xlor birikishi mahsuloti	xlorgidrin	xlorolefin	poliolefin	olefin oksidi
2	2	1	Etilxlorid olish katalizatori	alyuminiy xlorid	alyuminiy oksid	alyuminiy gidroksid	alyumosilikat
2	2	3	Etilxlorid olish xomashyosi	etilen	etan	metan	propan
2	2	3	Vinilxlorid olish xomashyosi	atsetilen	propen	butilen	xloropren
2	2	3	Xloropren olish xomashyosi	vinilatsetilen	vinilxlorid	izopren	atsetilen
2	2	1	Atsetilendan vinilxlorid olish katalizatori	simob ikki xlorid	rux ikki xlorid	kalsiy xlorid	kaliy xlorid

3	1	1	Gidroliz reaksiyasi qanday moddalar ishtirokida boradi	suv yoki ishqor	vodorod yoki kislorod	galogen yoki kislota	tuz yoki kislota
3	1	2	Epixlorgidrin olish xomashyosi	dixlorgidrin gliserin	glisidil spirti	vinilxlorid	dixlorpropilen
3	1	1	Epixlorgidrinni tozalash usuli	rektifikasiya	ekstaksiya	absorbsiya	adsorbsiya
3	1	2	Fenol olish uchun xomashyo	xlor benzol	vinil xlorid	viniliden xlorid	toluol
3	1	2	Allil xloridni suv bilan gidrolizlash mahsuloti	allil spirti	propil spirti	dixloreten	gliserin
3	2	1	Etilenga suvni birikish reaksiyasining homi	gidratasiya	gidroliz	gidrirlash	degidrirlash
3	2	2	Etilenga suvni birikish mahsuloti	etanol	etilen oksid	etan	propan
3	2	3	Gidratasiya reaksiyasi chiqimiga ta'sir qiluvchi omil	bosim	xom ashyo bilan ta'minlanish tezligi	aralashtirish tezligi	moddalar nisbati
3	2	1	Gidratasiya reaksiyasi katalizatori	sulfokationit	ishqor	alyumosilikat	xlorbenzol
3	2	2	Izopropanol olish xomashyosi	propilen	propan	etilen	atsetilen
3	2	1	Olefinlarni to'g'ri gidratasiyalash katalizatori	fosfat kislota	xlorid kislota	nitrat kislota	karbohat kislota
3	2	2	Atsetilenni gidratasiyalash reaksiyasi mahsulotining homi	sirka aldegid	etil spirti	chumoli kislota	chumoli aldegid

3	2	2	Suyuq fazadagi degidratasiya mahsulotining homi	dioksan	dietilenglikol	fenol	benzaldegid
3	2	2	Gaz fazasidagi degidratasiya mahsulotining homi	stirol	benzaldegid	fenol	benzol
3	3	1	Eterifikasiya reaksiyasi mahsulotining homi	murakkab efir	olefin	karbon kislota	to'yingan aldegid
3	3	1	Eterifikasiya reaksiyasi xom ashyosi	organik kislota, spirt	hoorganik kislota, ishqor	organik kislota, suv	organik kislota, ishqor
3	3	1	Suyuq fazadagi eterifikasiya katalizatori	sulfat kislota	alyumosilikat	sulfokationit	nitrat kislota
3	3	1	Gaz fazasidagi eterifikasiya katalizatori	alyuminiy oksid	xlorid kislota	karbohat kislota	temir oksid
3	3	3	Eterifikasiya reaksiyasining mexanizmi	bimolekulyar	monomolekulyar	polimolekulyar	kompleksli
3	3	2	Etilatsetat olish uchun xom ashyo tanlang	sirka kislota, etil spirti	chumoli kislota, etil spirti	benzoy kislota, etil spirti	moy kislota, etil spirti
3	3	1	Etilatsetat olish uchun katalizator	sulfat kislota	karbohat kislota	sirka kislota	natriy sulfat
3	3	3	Murakkab efir olish uchun xomashyo	olefin, sirka kislota	parafin, sirka kislota	naften, sirka kislota	aldegid, sirka kislota
4	1	1	Uglerod atomi bo'yicha alkillashda qo'llaniladigan moddalar	parafinlar, aromatik uglevodorodlar	naftenlar, oddiy efirlar	naftenlar, murakkab efirlar	aldegidlar, karbon kislotalar
4	1	2	Oltingugurt atomi bo'yicha alkillashda	merkaptan	vodorod culfid	sulfat kislota	tuzlar

			hosil bo'ladigan modda				
4	1	2	Metanolni izobutan bilan alkillashda hosil bo'ladigan modda	tret-butilmetil efiri	dibutil efir	etilatsetat	dietil efiri
4	1	1	Aromatik uglevodorodlarni alkillashdagi katalizator	alyuminiy xlorid	fosfat kislota	temir xlorid	sulfat kislota
4	1	1	Сanoatda qo'llaniladigan alkillash vositalari	olefinlar, xlorli birikmalar, spirtlar	parafinlar, sikloalkanlar, fenollar	aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar,	alkinlar, uglevodlar, oqsillar
4	1	2	Kumol olish uchun dastlabki moddalar	benzol, propilen	toluol, propilen	benzol, etilen	toluol, etilen
4	1	3	Izobutanni normal buten bilan alkillash mahsuloti	izooktan	izopentan	izogeksan	izodekan
4	1	3	Tret-butilmetil efiri olish uchun xomashyolar	metanol, izobuten	metanol, izobutan	metanol, butadien	metanol, izopren
4	1	3	Merkaptanlar olish uchun xomashyolar	olefin, vodorod culfid	parafin, natriy gidroculfid	olefin, natriy gidroculfid	naften, natriy gidroculfid
4	2	1	To'g'ri vinillash vositasining homi	atsetilen	etilen	butilen	butadien
4	2	1	Vinilatsetat sintezidagi katalizatorning homi	rux atsetat	mis atsetat	sulfat kislota	xlorid kislota
5	1	1	Vinillash reaksiyalarida xom ashyohi suyultiruvchi modda	azot	neOH	kislород	havo
5	1	1	Sulfatlash reaksiyalari mahsuloti, bu...	alkilsulfatlar	arilsulfatlar	naftilsulfatlar	sulfokislotalar
5	1	1	Sulfirlash reaksiyalari	sulfokislotalar	alkilsulfatlar	arilsulfatlar	naftilsulfatlar

			mahsuloti, bu...				
5	1	2	Spirtlarni sulfatlovchi vositalar	sulfat kislota, xlorculfoh va amidculfoh kislotalar	sulfanil kislota, monoxlor sirka kislota	bariy sulfat, temir uch sulfat, magniy sulfat	natriy sulfat, kaliy sulfat, mis sulfat
5	1	3	Normal olefinlarni sulfat kislota bilan sulfatlash mahsuloti	ikkilamchi alkilsulfatlar	birlamchi alkilsulfatlar	alifatik sulfokislotalar	aromatik sulfokislotalar
5	1	3	Olefinlarni sulfirlashda hosil bo'ladigan mahsulotlar	alkensulfokislota va culton	birlamchi va ikkilamchi alkilsulfatlar	naftil va arilsulfatlar	alkansulfonat va culfanil kislota
5	2	2	Aromatik birikmalarni sulfirlash mahsuloti	fenol	toluol	benzol	ksilollar
5	2	1	Oleum bilan sulfirlash reaksiyasi tezligiga ta'sir etuvchi omil	aralashtirish tezligi	xomashyohi kelish tezligi	moddalar nisbati	oleum konsentratsiya si
5	2	1	Sintetik alkilarensulfonatlarini qo'llash sohasi	sintetik yuvish vositalari	gerbesidlar	monomerlar	plastifikatorlar
5	2	1	Alkilarensulfonatlar nimalarda eriydi	suv va spirt	benzol va benzin	atseton va ckipidar	kislota va ishqor
5	2	1	Aromatik birikmalarni nitrollovchi vositalar	nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi	nitrat va xlorid kislotalar aralashmasi	nitrat kislota va oleum aralashmasi	nitrat kislota va azot oksidi aralashmasi
5	3	1	Parafinlarni nitrolashni kashf etgan olim	M.I. Kohovalov	K.L. Bertole	D.I. Mendeleev	H.H. Zinin
5	3	2	Toluolni nitrolashda hosil bo'lgan oxirgi mahsulotning nomi	trinitrotoluol	trinitrofenol	trinitroanilin	trinitrobenzol

5	3	3	Destruktiv nitrolashda qo'llaniladigan moddalar	normal parafinlar	tarmoqlangan parafinlar	normal olefinlar	tarmoqlangan olefinlar
5	3	3	Parafinlarni nitrolash reaksiya mexanizmi	erkin-radikalli	anion-radikalli	kation-radikalli	kompleksli
5	3	2	Parafinlarni nitrolashda radikallar qanday hosil bo'ladi	nitrat kislotani parchalanishidan	parafinlarni parchalanishidan	inisiatorni parchalanishidan	katalizatorni parchalanishidan
5	3	3	Aromatik birikmalarni nitrolash reaksiya mexanizmi qanday	ionli	radikalli	ion-radikalli	kompleksli
5	3	1	Aromatik birikmalarni nitrolash jihozi	ichki isitish moslamali aralashtirgichli reaktor	tashqi isitish moslamali aralashtirgichli reaktor	silindrsimon reaktor	avtoklav turidagi reaktor
5	3	1	Parafinlarni nitrolash jihozlarining materialini tanlang	legirlangan po'lat	kul rang cho'yan	uglerodli po'lat	quyma po'lat
6	1	1	Oksidlash reaksiyasi, bu...	dastlabki reagentlar molekulasini kislorod ta'sirida o'zaro bog'lanishi	dastlabki reagentlar molekulasini kislorod ta'sirida parchalanishi	dastlabki reagentlar molekulasini suv ta'sirida gidrolizlanishi	dastlabki reagentlar molekulasini qaytadan taqsimlanishi
6	1	2	Toluolni kislorod bilan oksidlash reaksiya mahsulotining nomi	benzoy kislota	ftal kislota	benzaldegid	moy kislota
6	1	2	Butanni kislorod bilan oksidlash mahsuloti	sirka kislota	chumoli kislota	sirka aldegid	ftal angidrid
6	1	2	benzolni kislorod bilan oksidlash mahsuloti	malein angidrid	chumoli aldegid	malein kislota	fumar kislota

6	1	3	Uglerod zanjiri uzulmasdan sodir bo'ladigan oksidlashda...	reaksiyaga kirishayotgan va reaksiyadan keyingi moddalardagi uglerod atomlar sohi bir xil	reaksiyaga kirishayotganga nisbatan reaksiyadan keyingi moddalardagi uglerod atomlar sohi ko'p	reaksiyaga kirishayotganga nisbatan reaksiyadan keyingi moddalardagi uglerod atomlar sohi kam	reaksiyaga kirishayotgan ga nisbatan reaksiyadan keyingi moddalardagi uglerod atomlari yo'q
6	1	1	Oksidlanish reaksiyalari uchun oksidlovchi vosita	nitrat kislota	sulfat kislota	uglerod oksidi	xlorid kislota
6	1	3	Gomogen zanjirli oksidlash nechta bosqichdan iborat	uchta	ikkita	beshta	oltita
6	1	1	Molekulyar kislorod ishtirokida oksidlash jarayoni uchun jihozning homi	kolonnali reaktor	aralashtirgichli reaktor	trubasimon reaktor	avtoklavli reaktor
6	1	2	Fenol va atseton olish uchun xomashyo tanlang	izopropilbenzol	izobutilbenzol	trimetilbenzol	dimetilbenzol
6	1	2	Siklogeksanni molekulyar kislorod bilan oksidlash mahsulotining homi	fenol	benzol	toluol	atseton
6	1	2	Sintetik atseton olish uchun xomashyo tanlang	propilen	propan	butilen	butan
6	2	2	Parafinlarni gaz fazasida oksidlash mahsulotlari	past spirtlar va aldegidlar	past olefinlar va ketonlar	past naftenlar va spirtlar	aromatik uglevodorodla r
6	2	2	Parafinlarni suyuq fazada	karbon kislotalar	ketokarbon	alifatik ketonlar	oksikarbon

			oksidlash mahsulotlari		kislotalar		kislotalar
6	2	1	Kumol usuli bilan fenol va atseton olish jihozi	tarelkali reaksiyon kolonna	nasadkali reaksiyon kolonna	adiabat turli reaktor	aralashtirgichl i reaktor
6	2	2	Metanni gaz fazasida molekulyar kislorod bilan oksidlash mahsuloti	chumoli kislota	sirka kislota	sirka aldegid	propion kislota
6	2	3	Qattiq parafinlarni oksidlash mahsulotlari	sintetik yog' kislotalari	to'yingan aldegidlar	to'yingan aldegidlar	murakkab efirlar
6	2	3	Gaz fazasida naftenlarni oksidlashda ro'y beradi	sikllarni chuqur destruksiyasi	sikllarni o'zaro birikishi	sikllarni polimerlanishi	sikllarni izomerlanishi
6	2	3	Naftenlarni molekulyar kislorod bilan oksidlash mahsuloti	ikki asosli karbon kislota	ikki atomli spirt	uch atomli spirt	bir asosli aromatik kislota
6	2	2	Siklogeksanni oksidlash mahsuloti	siklogeksanoh	kaprolaktam	etilenglikol	gliserin
6	2	3	Naftenlarni oksidlash bilan spirt va keton olish sharoiti	havo, suyuq faza, katalizator	nitrat kislota, gaz fazasi, bosim	kislorod, gaz fazasi, bosim	vodorod peroksid, katalizator, bosim
6	2	2	Tereftal kislota olish uchun xomashyo tanlang	para ksilol	meta ksilol	orta ksilol	metil benzol
6	3	1	Siklogeksanni oksidlash uchun qo'llaniladigan katalizatorlar	kobalt tuzlari	alyuminiy tuzlari	nikel tuzlari	temir tuzlari
6	3	3	Ikki bosqichda siklogeksanolni havo bilan oksidlash mahsuloti	adipin kislota	qahrabo kislota	glutar kislota	maloh kislota
6	3	2	Olefinlarni epoksidlash reaksiyasini kashf etgan olim	Prilejaev	Zinin	Bayer	Perkin

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Mirziyoev SH.M. Qohun ustuvorligi va insoh manfaatlarini ta'minlash – yurt taraqqiyoti va xalq farovohligining garovi. O'zbekiston Respublikasi Konstitusiyasi qabul qilinganining 24 yilligiga bag'ishlangan tantanali marosimdagi Ma'ruza 2016 yil 7 dekabr. – T.: "O'zbekiston" HMIU, 2016. – 48 b.
2. Mirziyoev SH.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalqimiz bilan birga quramiz. - T.: "O'zbekiston" HMIU, 2017. – 488 b.
3. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasi to'g'risida. - T.: 2017 yil 7 fevral, PF-4947-sohli Farmoni
4. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. – Houston., Texas (USA), 2000., p.392.
5. Uttam Ray Chaudhuri. Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering. – CRC Press., Taylor & Francis Group, LLC., printed in the USA., New York., 2011., p.380.
6. Ernest E. Ludwig. Applied process design for chemical and petrochemical plants.- Houston., 1999., p.630.
7. Fozilov C.F., Xamidov B.H., Caydaxmedov SH.M., Mavlohov B.A. Neft va gaz kimyosi (darclik). Toshkent «Muharrir» nashriyoti -2014. 588 b.
8. S.M. Turobjohov, D.X. Mirxamitova, V. N. Jo'rayev, S.E. Nurmonov, O.E.Ziyadullayev. Neft-gaz kimyosi-fizikasi. Toshkent «Tafakkur bo'stoni» 2014 y.
9. Ryabov V.D. Ximiya nefti i gaza. – Moskva. ID «FORUM», 2013. 334 C.
10. Lebedev H.H. Ximiya i texnologiya osnovnogo organicheskogo i nefteximicheskogo sinteza: 4–e izd. – M.: Ximiya, 1988.
11. Fozilov S.F., Mavlohov B.A. Jumayev Q.K. G'aybullayev S.A., Xamidov B.N «Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi darslik siftida tavsiya etgan) Toshkent– «Ilm ziyo», 2010. 232 b.
12. Donald L. Bardik, Uilyam L. Leffler. Nefteximiya. Perevod c angliyskogo. – M.: 2001, 416 c.
13. Itinckaya H.I., Kuzhesov H.A. Cpravochnik po toplivu, maslam i texnicheckim jidkostyam. –M.: Kolac. 1999.
14. Smirnov A.G. Ustanovki pervichnoy pererabotki nefti. M.: Ximiya, 1987.
15. Culimov A.D. Kataliticheskij riforming benzinov. M.: Ximiya, 1986
16. H.I. Chernojukov. Texnologiya pererabotki nefti i gaza. CH.3-ya. M.:Ximiya. 1999 g. 380 c.
17. E.V. Smidovich. Texnologiya pererabotki nefti i gaza. KH.2. M.:Ximiya. 1998 g. 38 c.

18. A.M. Kuliev. Ximiya i texnologiya prisadok k maslam i toplivam M.:Ximiya. 1998 g. 370 c.
19. Harry Silla. Chemical process engineering. Design and Ecohomics. – Stevens Institute of Technology Hoboken, New Jersey, USA., 2003., p. 158.

3.3 Elektroh recurclar

1. www.gov.uz – O'zbekiston Recpublikasi xukumat portali.
2. www.lex.uz – O'zbekiston Recpublikasi Qohun hujjatlari ma'lumotlari milliy bazasi.
3. <http://www.ziyoheh.uz>
4. <http://www.chem.msu.su/ru>
5. <http://www.colibri.ru>
6. <http://www.bh.com>
7. <http://www.dekker.com>
8. <http://www.taylorandfracis.com>
9. <http://www.crcpress.com>

MUNDARIJA

- 1 Ma'ruzalar mavzulari (fan dasturiga muvofiq modullar tarkibida berilishi mumkin). Mavzu bo'yicha reja, tayanch so'z va iboralar,

- asosiy matn, illyustrativ materiallar, xorijiy adabiyotlarga
xavolalar.....
2. Amaliy mashg'ulotlar mavzulari, asosiy matn, topshiriqlar,
variantlari, masala va misollar, ko'rsatmalar
 3. Amaliy mashg'ulotlar mavzulari, asosiy matn,
topshiriqlar,variantlari, masala va misollar, ko'rsatmalar
 4. Mustaqil ta'lim mashg'ulotlari, mavzulari, shakli, ko'rsatmalar,
variantlar, tushuntirishlar, boshqa ma'lumotlar
 5. Glossariy
 6. Ilovalar
 7. fan dasturi
 8. ishchi fan dasturi
 9. yakuniy nazorat savollari
 - 10 testlar

Adabiyotlar ro'yxati

