

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI
O‘RTA MAXSUS, KASB-HUNAR TA’LIMI MARKAZI

B. Abidov, O. G‘. Azimov, U. A. Ziyamuhamedova

NEFT-GAZ SINTEZI ASOSLARI

*Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi tomonidan kasb-hunar kollejlari
o‘quvchilari uchun o‘quv qo‘llanma sifatida tavsiya etilgan*

«FAYLASUFLAR» NASHRIYOTI
TOSHKENT – 2013

UO‘K: 553.98(075)

KBK: 35.61

A-15

A-15 **Abidov B.**

Neft-gaz sintezi asoslari: o‘quv qo‘llanma/ B. Abidov, O.G‘. Azimov, U.A. Ziyamuhamedova; O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi: O‘rta maxsus kasb-hunar ta‘limi markazi. – Toshkent: «Faylasuflar» nashriyoti, 2013. – 176 b.

UO‘K: 553.98(075)

KBK: 35.61ya73

O‘quv qo‘llanma kasb-hunar kollejlari o‘quvchilariga mo‘ljallangan bo‘lib, bakalavriatura talabalari va o‘qituvchilari ham foydalanishi mumkin. U asosiy organik va neftkimyoviy sintezi, neft va gazni qayta ishlash sohalari muhandis-texnik xodimlari uchun ham qiziqish uyg‘otadi.

Taqrizchilar:

U.A. Safayev – TDTU, k.f.n., dotsent;

E.U. Teshabayeva – TKTI, k.f.n., dotsent.

Neftkimyo sanoati va uning vujudga kelish tarixi hamda rivojlanishining asosiy yo‘nalishlari

Neftkimyo sanoati – kimyoviy sanoatning yangi sohasi bo‘lib, arzon xomashyo hisoblangan neft va gaz uglevodorodlarini qimmatli kimyoviy moddalar – plastmassalar, kauchuklar, sintetik smolalar hamda tolalar, sintetik yuvish vositalari va bir qancha boshqa moddalarga aylantirib beradi.

Neftkimyo sanoati XX asrning 30–40-yillarida rivojlana boshladi. Neftkimyoviy ishlab chiqarishlar Hamdo‘stlik mamlakatlarida ikkinchi jahon urushi arafasida vujudga keldi. 1936-yil Bokuda etilenni sulfat kislota ishtirokida gidratatsiya qilish yo‘li bilan etil spirti ishlab chiqarish bo‘yicha birinchi sanoat qurilmasi ishga tushirildi. 1970-yil esa neft xomashyosini piroliz qilish orqali etilen va propilen ishlab chiqarish qurilmasi birinchi bor ishga tushirildi. Ushbu qimmatli xomashyolarni olish hozirgi paytda ham asosiy usul bo‘lib kelmoqda.

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

Neftni qayta ishlash sanoati neftkimyoga xomashyo tayyorlab berganligi sababli neftkimyoviy ishlab chiqarish neftni qayta ishlash zavodlari bazasida yoki unga qo‘shni holida rivojlanadi. Shu bois yirik neftkimyoviy kombinatlar Ufa, Samara, Volgograd, Angarsk, Omsk, Sho‘rtan va boshqa shaharlarda qurildi.

**Hamdo'stlik mamlakatlarida 1990–2010-yillarda qazib olingan
neft va gazlar.**

Mahsulot turi	Q'azib olingan mahsulot			
	1960	2000	2005	2010
Neft, mln. t	390	400	453	600–620
Gaz, mlrd. m ³	450	400	450	500–520

Kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda uglevodorod xomashyosidan keng foydalanish xalq xo'jaligi uchun muhim bo'lgan quyidagi vazifalarni yechadi:

1. Kimyoviy mahsulotlarni ishlab chiqarish uchun o'lchamsiz xomashyo bazasini vujudga keltirish.
2. Avvallari kimyoviy sanoatda xomashyo sifatida ishlatilgan ko'p miqdordagi qimmatli oziq-ovqat materiallarini tejash.
3. Kimyoviy mahsulotlar tannarxini va ularni ishlab chiqarish uchun mehnat sarflarini hamda zavodlar qurilishida ketadigan kapital xarajatlarni kamaytirish.
4. Ishlab chiqarilayotgan kimyoviy mahsulotlar hajmini bir nechi marta oshirish.
5. Mavjud bo'lgan xomashyo manbalari asosida ilgari amalda mumkin bo'lmagan yangi neftkimyoviy jarayonlarni vujudga keltirish.

Neftkimyo sanoatining katta iqtisodiy samaradorligi uni tez sur'atlar bilan rivojlanishini belgilaydi. Sanoatning boshqa turlariga nisbatan kimyo sanoati 1,5–2 marta tez rivojlanmoqda. Kimyo va neftkimyo sanoati rivoji 1991–2010-yillarda 1,7 marta, shu jumladan, plastmassalar va sintetik smolalar –2, kauchuklar –1,7, maishiy kimyo tovarlari –1,9 marta ortgan.

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

- neftkimyoviy sintez uchun xomashyo ishlab chiqarish;
- uglevodorodlarni oksidlab va boshqa usullar (gidratatsiya, formilirlash va boshqalar) bilan kislorod saqlovchi mahsulotlar ishlab chiqarish;
- poliolefin va plastmassalar ishlab chiqarish;

- sintetik kauchuklar (ular uchun monomer ham) ishlab chiqarish;
- sintetik smolalar va tolalar ishlab chiqarish.

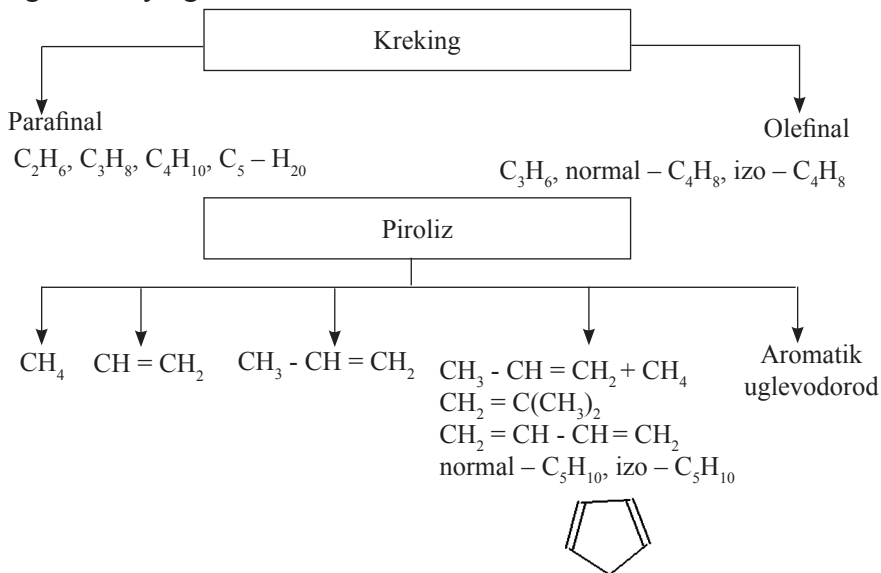
Neftkimyo sanoati uchun xomashyo ishlab chiqarish neftkimyoning zaruriy bo'limidir.

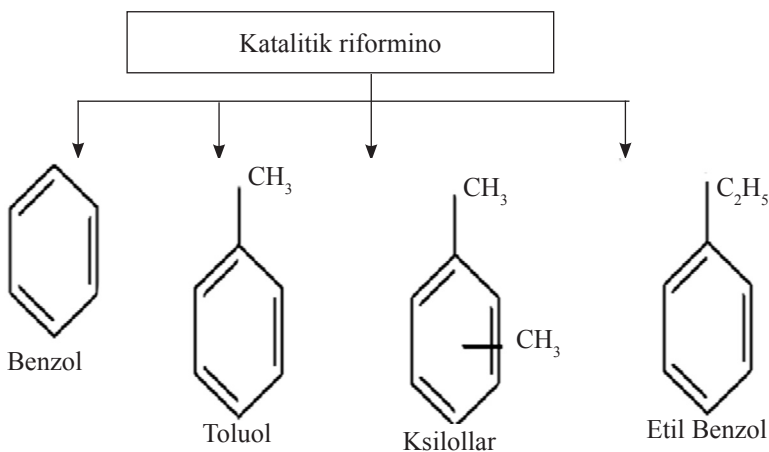
Neft asosida xomashyodan organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarish xorijda (AQSH, G'arbiy Yevropa) 98% ga, neftkimyo ishlab chiqarish ko'lami esa 1990-yilda 40 mln t.dan 2010-yilda 100 mln tonnaga yetgan.

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

Ko'p hollarda neftni qayta ishlash va neftkimyo kombinati bir yoki ikki qo'shni joylashgan korxona doirasida mavjud bo'lib, bu-ning natijasida umumiy ishlab chiqarish rentabelligini oshiradi. Bun-da transport xarajatlari qisqaradi, ishlab chiqarilayotgan, neftkimyo-viy mahsulot esa neft mahsulotiga nisbatan 8–12 marta qimmat.

1-chizma ma'lumotlar neft xomashyosini destruktiv qayta ishlash jarayonlarida hosil bo'ladigan neftkimyoviy sintezi uchun ishlatila-digan asosiy uglevodorodlar bilan tanishtiradi.





1-chizma. Neft xomashyosini destruktiv qayta ishlash jarayonlarida olinadigan neftkimyoviy sintezning asosiy uglevodorodlari.

Neftkimyo sanoati rivojida neftkimyo mahsulotlarini ishlab chiqarishning o'sishi bilan bir qatorda ma'lum bir umumiy an'anani anglash mumkin.

Bunday an'analardan biri sifatida texnologik qurilmalarni yiriklashtirishni ko'rsatish mumkin. Masalan, 1950–1960-yillarda etilen gaz ajratkich qurilmalarining quvvati 50 mingdan to 100 ming tonna/yilga bo'lgan bo'lsa, 1960–1970-yillarda shunday qurilmalarning quvvati 300–600 ming tonna/yilga ko'paygan. 1970-yildan boshlab esa ushbu tipdagi yangi qurilgan qurilmalarning quvvati 900 ming tonna/yilga yetkazilgan. Shu bilan birga etilen olish usuli esa deyarli o'zgarmagan – etilen quvurchali pechlarda piroliz usuli bilan olinavergan. 60 ming tonna quvvatdan 300 ming tonna quvvatga o'tish etilen narxini taxminan 50% ga tushirish imkoniyatini beradi. Shu bilan birgalikda katta quvvatli qurilmalarda butadien va izoprenlarni ajratib olish rentabelli bo'lib qoldi. Ularning yig'ma miqdori piroliz gazida 15% ga yaqin bo'ladi (etilenga nisbatan). Piroliz gazidan ajratib olingan butadien n-butan va n-butadienlarni degidrogenlab olinganidan taxminan 1,5–2 marta arzonidir.

1960-yildan boshlab yer kurrasida etilen ishlab chiqarish 3 mln tonnadan to 100 mln tonnagacha yetgan.

Etilenning 40% dan ortig'i yuqori va quyi zichlikdagi polietilen olishga sarflanadi.

Xomashyoni yuqori darajada mahsulotga aylantiruvchi jarayonlarni

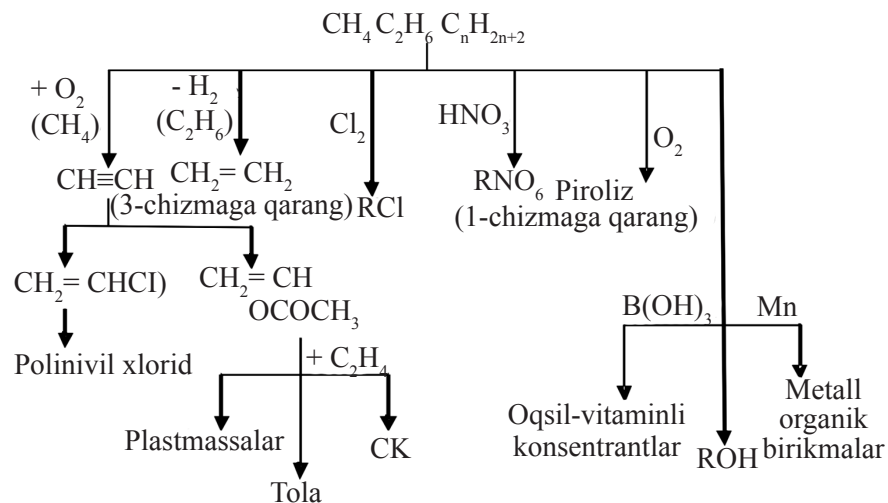
bunyod etish masalasi zarurdir. Masalan, etilenni to'g'ridan to'g'ri gidratatsiya qilib etil spirtini olishda bir bor reaktordan o'tganda etilenning bor yo'g'i 4–5% i, siklogeksanni siklogeksanol va siklogeksanonga oksidlashda 4–5% i, etilenni yuqori zichlikdagi polietilenga polimerizatsiyasida 12–15% i mahsulotga aylanadi. Reaksiyaga past darajada kirishilganda unga kirishmay qolgan xomashyo qayta-qayta ishlab chiqarishga kiritilishi esa jarayon rentabelligini pasaytiradi.

Energiya xomashyoni isitishga yoki energetik maqsadlarga sarflanadigan bo'lsa, neftkimyoviy jarayonlarda uni utilizatsiya qilish muhim muammodir. Issiqlik yutilishi bilan boradigan jarayonlarda, xususan, degidirlash jarayonida uni ekzotermik jarayonlar, masalan, oksidlab degidirlash bilan yonma-yon olib borish maqsadga muvofiqdir.

Yuqori avtomatlashtirilgan kimyo zavodlarini barpo qilish neftkimyo korxonalari rivojining eng yaqin kelajagidir. Ushbu muammoni hal qilishda obyektiv sabablardan biri gaz va suyuq uglevodorodlarni qayta ishlashda modda hosil bo'lish jarayonining bitta oqimda borishidir.

Texnologik jarayonning uzluksiz tavsifdaligi boshqaruvning avtomatik sistemalarini ishlatish imkoniyatini yaratadi.

Butun dunyo neftkimyo sanoati hozirgi paytda 1500 dan ortiq neftkimyo ishlab chiqarish korxonalaridan iborat va dunyo bo'yicha

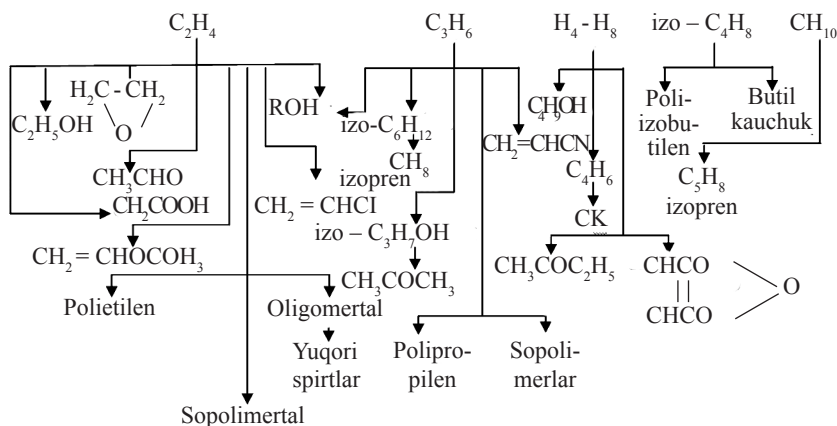


2-chizma. To'yingan uglevodorodlar asosidagi neftkimyo sintezlarining eng muhim yo'nalishlari.

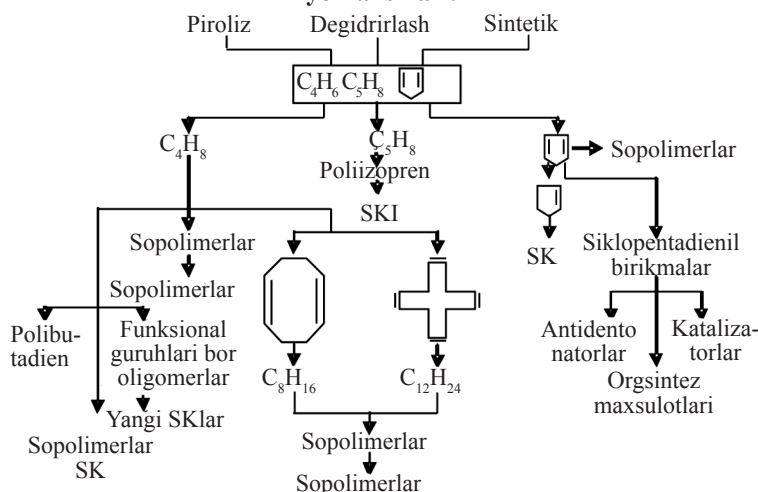
ishlab chiqarilgan neftning taxminan 4–7% ini (200 mln tonna atrofi-da) va gazning 3,5 % ini ishlatadi.

2–5-chizmalarda neftkimyoviy sintez sanoatining parafinlarni, olefinlarni, dienlarni va aromatik uglevodorodlarni qayta ishlash bo‘limlarining asosiy yo‘nalishlari.

Ushbu sxemalarda uglevodorod xomashyosi asosidagi turli-tuman neftkimyoviy jarayonlar haqida tushunchalar berilgan va ular haqida kengroq ma’lumotlar keyingi mavzularda ko‘rsatilgan.



3-chizma. Olefinlar asosidagi neftkimyo sintezlarining eng muhim yo‘nalishlari.



4-chizma. Dienlarning manbalari va ular asosidagi neftkimyo sintezlarning eng muhim yo‘nalishlari.

I BO‘LIM.

NEFTKIMYOVIY SINTEZ UCHUN XOMASHYO

ISHLAB CHIQUARISH

Neftkimyo sanoatida ishlatiladigan neft va gaz uglevodorod xomashyolari alifatik, sikloalifatik va aromatik qatorga mansub. Alifatik uglevodorodlarga parafin uglevodorodlari, olefinlar, diolefinlar va atsetilenlar kiradi. Neftkimyoda sikloalifatik uglevodorodlardan eng ko‘p ishlatiladigan siklogeksandir. Neftkimyo korxonalarida olinadigan va qayta ishlanadigan aromatik uglevodorodlar qatoriga benzol, toluol, ksilollar hamda etil va izopropilbenzollar kiradi.

Kichikroq ko‘lamda bitsiklik aromatik uglevodorodlar – naftalin va uning gomologlari olinadi.

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

1) to‘yingan uglevodorodlar (metan, etan, propan, butan va boshqalar);

2) to‘yinmagan uglevodorodlar: monoolefinlar (etilen, propilen, butenlar, pentenlar, yuqori olefinlar), atsetilen va dien (butadien – 1,3, izopren) uglevodorodlar;

3) aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol, alkilbenzollar, naftalin);

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

Eslatma.

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

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

I. Neftkimyoviy sintez xomashyolarining asosiy manbalari

Neftkimyoviy sintez xomashyolarining asosiy manbalari quyidagilar:

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

1.1. Neft yo‘ldosh gazi

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

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

Ayrim neft yo'ldosh gazlarining tarkibi

Komponentlar	Tarkibi, hajmiy %				Ust-baliq koni (Tyumen)	
	Tuymazin koni (Boshqir-diston A. R.)	Romash-kin koni (Tataris. A.R.)	Shaim koni (Xanti-Manti milliy okrugi)			
Etan	21	20	7,1	16,9	3,9	11,3
Propan	18,4	18,5	7,9	29,3	3,2	14,5
2–Metilpropan (izobutan)	Σ 6,8	Σ 6,2	1,3	5,2	0,6	2,7
n–Butan			1,9	7,7	1,0	5,2
2–Metilbutan (izopentan)	Σ 4,6	Σ 4,7	0,4	1,5	0,3	1,2
n–Pentan			0,3	1,4	0,3	1,6
C ₆ va undan yuqori uglevodorodlar			0,3	1,4	0,3	1,3
Vodorod sulfid	yoʻq	yoʻq	yoʻq	yoʻq	yoʻq	yoʻq
Uglerod dioksid	0,1	0,1	2,3	2,7	yoʻq	yoʻq
Azot	7,1	11,5	5,1	yoʻq	2,7	0,5

1.2. Gaz benzini

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

Ayrim gazobenzin zavod (GBZ)larining gaz benzinlari tavsifi.

Ko'rsatkichlar	Tuymazin GBZ	Minibaev GBZ
Nisbiy zichlik	0,736	–
Fraksion tarkibi (GOST 1576–42 bo'yicha),°C Qaynash boshlanishi	26	27–30

10%	33	33–37
50%	46	43–46
90%	100	85–89
Q‘aynash oxiri	121	110–114
Uglevodorod tarkibi, massaviy %		
2–metilpropan (izobutan)	Σ 12,9	izi bor
n–Butan		2,5
2–metilbutan (izopentan)	25–30	Σ 30,2
n–Pentan	20–25	
Dimetilbutanlar	3,5–4,5	Σ 13,3
Metilpentanlar	8,5–10,0	
n–Geksan	≥ 5	17,4
Metilsiklopentan	yo‘q	1,4
Siklogeksan	yo‘q	2,5
Benzol	0,4	0,5
Izopentan	10	5,9
C ₈ va undan yuqori uglevodorodlar	1,5–2,5	–

1.3. Tabiiy gaz

Toza gaz konlarining gazini tabiiy gaz deb nomlash qabul qilingan. Tarkibiy qismi bo‘yicha u yo‘ldosh gazlardan anchagina farq qiladi. Tabiiy gazda metanning miqdori yo‘ldosh gazdagidan ko‘p bo‘lib, 98% gacha yetishi mumkin; C₂ va ayniqsa, C₃– C₄ uglevodorodlarning miqdori tabiiy gazda, odatda, yuksak emas. Ko‘pgina tabiiy gazlarda ko‘proq miqdorda inert gazlar (N₂, CO₂) va kamyob gazlar (Ar, He va boshqalar) ham mavjud. Ayrim tabiiy gazlarning tarkibi 3a-jadvalda keltirilgan. Tabiiy va yo‘ldosh gazlar tarkibiga faqat to‘yingan uglevodorodlar kiradi.

3a-jadval

Ayrim gaz konlari tabiiy gazlarining tarkibi.

Komponentlar	Tarkibi, hajmiy %				
	Nibel koni (Komi A.R.)	Dashav koni (Ukraina)	Yelman- Kufrom koni (Saratov vil-ti)	Shimoliy Stavro- pol koni	Vveden koni (Boshqird A.R.)
Metan	87,9	97,5	93,3	96,86	70,87

Etan	1,3	0,5	2,0	0,1	8,0
Propan	0,15	0, 2	0,5	0,03	4,3
2-Metil propan (izobutan)	0,06	Σ 0,1	0,2	0,1	0,5
n–Butan	0,03				0,7
2–Metil-butan (izopen-tan)	Σ0,03	yo‘q	0,1	yo‘q	0,2
n–Pentan					0,12
C ₆ va undan yuqori uglevo- dorodlar	yo‘q	yo‘q	yo‘q	yo‘q	0,01
Uglerod diok- sidi	0,04	0,1	0,1	2,0	0,2
Azot	10,5	1,6	3,8	1,0	15,1

3b-jadval

**Sho‘rtan gaz koni O‘zbekiston «xom» tabiiy gazining tarkibi,
hajmiy %.**

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

1.4. Gaz kondensati konlarining suyuq va gaz holatdagi uglevodorodlari

Yuqori bosimli plastlardan olinadigan ayrim gaz konlarida qazib olinadigan gazning tarkibida bir qancha suyuq uglevodorodlar ham boʻladi. Bosimning pasaytirilishi natijasida kritik holatda fazoviy muvozanat sharoitidan kelib chiqqan holda ushbu suyuq uglevodorodlar kondensatlanadi va ular gazdan ajratib olinishi mumkin. Ushbu holat retrogradli kondensatsiya deb nom olgan. Gazdan ajratib olingan suyuqlik kondensat deb, bunday kon gazokondensat koni deb nomlanish qabul qilingan. Tarkibi boʻyicha gazokondensat koni gazi tabiiy gazga yaqin boʻlib, kondensat esa benzin va kerosin fraksiyalarini oʻz ichiga oladi.

Muhim gazokondensat konlarining gazlarini va kondensatlarini tavsifi 4-jadvalda keltirilgan.

4a-jadval

Ayrim gazokondensat konlari gazlarining tavsifi.

Komponentlar	Krass-nodar (R.F.)	Shebelin (Ukr.R.)	Berezyan (Krasnodar)	Vuktil (Komi A.R.)	Gazli (Oʻzb.R.)
Gazlarning tarkibi hajmiy %	86	93,6	87,7	75,7	94,2
Metan	6	4	4,9	9,1	3
Etan	2	0,6	1,9	3,1	0,9
Propan	1	0,7	0,9	0,7	0,4
Butanlar		0,4	1	7,5	0,5
C ₆ va undan yuqori	1,5				
uglevodorodlar	1,5	0,1	2,5	0,2	0,4
Uglerod dioksid	2	0,6	1,1	3,8	0,6
Azot					

Ayrim gazokondensat konlarining kondensatlarini tavsifi.

Komponentlar	Krasnodar (R.F.)	Shebelin (Ukr.R.)	Berezyan (Krasno- dar)	Vuktil (Komi A.R.)	Gazli (O'zb.R.)
Kondensatni tavsifi					
fraksion tarkibi	40	44	47	31	54
qaynay boshlash, °C					
qaynab bo'ladi, haj- miy %					
100° C gacha					
150° C gacha	30	27	22	35	36
200° C gacha	65	63	64	55	83
qaynashning oxiri, °C	83	80	78	72	92
Guruhli tarkibi, massaviy %	300	289	315	360	220
Aromatik					
uglevodorodlar	25	14	33	15	26
Naftenlar	35	32	44	25	29
Parafinlar	40	54	23	65	45

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

1.5. Neftni qayta ishlash zavodlari gazlari

Neft zavodi gazlarida C_1 dan C_4 gacha bo'lgan to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar mavjud. Bundan tashqari, ushbu gazlar tarkibiga, odatda, vodorod, vodorod sulfid va ko'p bo'lmagan miqdorda oltingugurt-organik birikmalar kiradi.

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

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

1.6. Suyuq neft mahsulotlari (distillatlar va qoldiqlar)

Suyuq neft mahsulotlarida neftkimyoda ishlatiladigan qator qimmatli komponentlar mavjud. Masalan, to‘g‘ridan-to‘g‘ri haydab olingan va kreking benzinlarida pentanlar, pentenlar, siklopentan, metil-siklopentan, siklogeksan va uning gomologlari bor. Kerosin va gazoyl fraksiyalarida qattiq va suyuq to‘yingan (yumshoq parafin deb nomlangan), uglevodorodlar moy fraksiyalarida esa qattiq to‘yingan uglevodorodlar (qattiq parafin) mavjud.

1.7. Uglevodorod xomashyosiga qo‘yilgan talablar

Neftkimyo jarayonlari uchun uglevodorod xomashyosiga neftni qayta ishlashdagi xomashyoga nisbatan, odatda, ko‘proq va qattiq talablar qo‘yiladi. Neftkimyo sintezida ishlatiladigan reaksiyalarning ko‘pchilik qismi katalitik yoki radikal–zanjirli bo‘lib, talab qilina-yotgan mahsulotlarni olishda katalizator yuqori selektiv bo‘lishi zarur. Yonaki va shu kabi reaksiyalarning ketishi esa umuman mumkin emas.

Neftkimyo sintezi uchun xomashyoni tayyorlashda qaynash haroratlari o‘zaro yaqin bo‘lgan yohud juda past haroratda qaynaydigan komponentlarni bir-biridan ajratish zarurati bor. Shu sababli komponentlarni ajratishda umum qabul qilingan rektifikatsiya va absorbsiya jarayonlari qatori adsorbsiya, azeotrop va ekstrfaol haydash, selektiv erituvchilar yordamida ekstraksiya qilish, kristallizatsiya va termodiffuziyalar ishlatiladi. Ayrim hollarda xemosorbtsiya jarayonini ishlatishga to‘g‘ri keladi. Masalan, buten-butadien fraksiyadan mis atsetatning ammiakli eritmasi bilan xemosorbtsiya qilib, butadien

ajratib olinadi. Yoki maxsus kimyoviy reaksiyalar, masalan, etilenni atsetilendan tozalashda selektiv gidrogenlash jarayoni o'tkaziladi.

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

II. Parafin uglevodorodlar

Neftkimyo sanoati uchun xomashyo sifatida ishlatiladigan parafin uglevodorodlarga, birinchi navbatda, quyi molekular C_1 – C_5 parafin uglevodorodlar kiradi. Uglerod atomlari soni 6–10 dan iborat bo'lgan parafin uglevodorodlar chegaralangan miqdorda ishlatiladi.

C_{10} – C_{20} va C_{20} – C_{40} parafin uglevodorodlarida sintetik yuvish vositalari yarim mahsulotlarini ishlab chiqarishda keng ko'lamda foydalaniladi. Parafin uglevodorodlarni ishlatishda oqsil–vitaminli konsentratlarni bakteriyalar vositasida bijg'itish usuli bilan olish yangi yo'nalish hisoblanadi.

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

2.1. Gaz holatdagi parafin uglevodorodlar

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

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

Tabiiy gazning tarkibiga qarab ularni 2 guruhga: quruq va yog'liq gazlarga bo'linadi.

Quruq gaz, asosan, metandan tashkil topgan bo'lib, tarkibida ozgina miqdorda etan ham bo'ladi. Gaz tarkibida uglevodorodlardan tashqari uglerod dioksid, azot, kislorod, vodorod sulfidlar, gohida geliy ham bo'ladi. Gaz tarkibida 3–4% dan kam bo'lmagan miqdorda etan bor bo'lsa, -20°C da uni yengil absorbsiya moyi bilan absorbsiya qilib ajratib olinadi va neftkimyo sintezining qimmatli xomashyosi bo'lgan etilenga degidrogenlashda ishlatiladi. Gaz tar-

kibidan 4% gacha etan ajratib olinadi, qolgan gazni atsetilen ishlab chiqarishda yoki yoqilg'i sifatida ishlatiladi.

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

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

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

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

Chuqur burg'ilash hajmlarining oshishi munosabati bilan neftkimyo sintezi xomashyolari manbai sifatida gaz kondensat konlari tobora ko'proq ahamiyat kasb etmoqda. Kondensat konlaridan chiqqan gaz etan, propan va butan miqdori bo'yicha tabiiy hamda yo'ldosh gazlar oraliqidan o'rin oladi.

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

1) kompression (bosim ostida haydash);

2) absorbsion (katta solishtirma yuzaga ega bo'lgan materiallar – masalan, faollangan ko'mir bilan absorbsiyalash). Ushbu usul gazda yuqori molekular komponentlar kam bo'lganda ishlatiladi.

3) absorbsion (moy bilan absorbsiyalash).

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

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

Quyi molekular parafin uglevodorodlar neftkimyo sintezi uchun

qimmatli xomashyo hisoblanadi. Etan va propan neftkimyo uchun qimmatli xomashyo turi bo'lgan etilen hamda propilenni olishga ishlatiladi, butan va pentan esa sintetik kauchuklar olish uchun dastlabki monomer bo'lgan butilen, butadien va izoprenlarni olishda foydalaniladi.

Parafin uglevodorodlar nitrolash, xlorlash va oksidlash jarayonlarida ham ishlatilishi mumkin. Hosil bo'ladigan nitroparafinlar (erituvchi), metilxlorid, xloroform, uglerod IV–xlorid, etil xlorid (tetraetilqo'rg'oshin olish uchun ishlatiladi), formaldegid, metanol, atsetaldegid va boshqalar qimmatli moddalar hisoblanadi.

2.2. Suyuq parafin uglevodorodlar

C_5 ($t_{\text{qayn}} = 30^\circ\text{C}$) dan C_{16} ($t_{\text{qayn}} = 286^\circ\text{C}$) gacha bo'lgan parafin uglevodorodlar normal sharoitdagi suyuqlikdir. Ushbu uglevodorodlar neftni to'g'ridan-to'g'ri haydash natijasida mos holida benzin ($20\text{--}200^\circ\text{C}$) va kerosin ($170\text{--}285^\circ\text{C}$) fraksiyalarida mavjud. Keyingi kimyoviy qayta ishlashlarga normal tuzilishga ega bo'lgan parafin uglevodorodlar qiziqish hosil qiladi. Mos fraksiyalardan rektifikatsiya yo'li bilan ajratib olish imkoniyati yo'q, chunki fraksiyada normal parafinlar bilan birga o'sha oraliqda qaynaydigan izoparafin, aromatik va naften uglevodorodlar ham bor.

2.2.1. To'g'ri zanjirli parafin uglevodorodlarni ajratib olish usullari

Hozirgi paytda parafin uglevodorodlarni muvofiq neft fraksiyalaridan mochevina (karbamid) bilan ekstrfaol kristallizatsiya qilish usuli bilan ajratib olinadi.

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

Parafin uglevodorodlarning mochevina bilan bergan kompleksining stabilligi uglevodorod zanjiri uzunligining hamda mochevina ning eritmadagi kontsentratsiyasi oshishi bilan ortib boradi.

Kristallizatsiya jarayoni 35°C haroratda mochevinaning to'yingan suvli eritmasi ishtirokida olib borilib, eritmani

to'yingan holatda doimiy ushlab turish maqsadida haroratni sekin-asta 25°C gacha pasaytiriladi, bu esa kompleks hosil bo'lish tezligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Kompleks sentrifuga yoki filtrda ajratilib, erituvchi bilan yuviladi va suv yordamida $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ gacha isitib, uni parchalaydi. Shu kabi normal parafin uglevodorodlar va mochevina ajratib olinadi, mochevina esa qayta kompleks hosil qilish uchun jarayonga qaytariladi.

Keyingi paytlarda karbamid yordamidagi deparafinlash o'rniga iqtisodiy nuqtai nazardan samaraliroq bo'lgan n-parafinlarni molekular elaklarda ajratib olish usuli kirib keldi. Molekulyar elak (seolitlar)–natriy va kalsiyl sintetik alyumosilikatlar g'ovaklarining o'lchamlari ($4\text{--}5 \text{ \AA}$) tuslanishi mumkin bo'lib, faqat n-parafinlarni o'zlarinigina ajratib olish imkoniyatini beradi. Molekulalarning diametri katta bo'lgan izoparafin, aromatik va naften uglevodorodlarni yutmaydi. Dastlabki fraksiya seolit bilan to'latilgan adsorber orqali o'tkaziladi, ularda n-parafin uglevodorodlar adsorbsiyalanadi. Desorbsiya bosimni tushirib, haroratni ko'tarib, adsorbentni biron-bir erituvchi bilan yuvish orqali amalga oshiriladi. Ushbu jarayonning 200 dan 400°C gacha haroratda, $5\text{--}10$ atmosfera bosimda o'tkaziladigan turli modifikatsiyalari mavjud. Adsorbent $1000\text{--}3000$ soat ishlagandan so'ng oksidlab regeneratsiya qilinadi (koksi kuydiriladi).

2.2.2. Suyuq parafin uglevodorodlarni qo'llanilashi

Izopentan-sintetik kauchuk monomeri-izopren ishlab chiqarishda ishlatiladi. $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{10}$ parafin uglevodorodlarning asosiy qo'llanish sohasi maxsus erituvchilar sifatida ishlatilishi bilan chegaralanadi. $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{20}$ parafin uglevodorodlar esa spirtgacha oksidlashda ishlatilib, hosil bo'lgan mahsulotlar sintetik yuvish vositalarini olishda ishlatiladi.

2.3. Qattiq parafin uglevodorodlar

Qaysi neft konidan chiqqanligiga qarab neftni moy fraksiyasi ($300\text{--}500^{\circ}\text{C}$)ni deparafinlaganda 30% gacha parafini bo'lgan $\text{C}_{20}\text{--}\text{C}_{40}$ qattiq parafin uglevodorodlar olinadi. Moylarni deparafinlash erituvchilar yordamida olib boriladi. Surkov moylari fraksiyasi to'g'ri

keladigan erituvchi (metiletilketon–benzol, atseton–benzol, benzol–dixloretan aralashmalari, suyuq propan)da eritiladi, so‘ngra eritma sovitiladi va bunda ajralib qolgan parafin filtrlash yo‘li bilan ajratiladi. Erituvchi filtratdan haydaladi va jarayonga qaytariladi. Parafin qoldiq moydan qaynoq erituvchi (masalan, metilen xlorid) bilan yuviladi.

C_{20} – C_{40} qattiq parafin uglevodorodlar sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarish uchun boshlang‘ich xomashyo hisoblangan α –olefinlar va sintetik karbon yog‘ kislotalarini olishda ishlatiladi. Bundan tashqari, $t_{erish} = 40\text{--}42^{\circ}\text{C}$ li parafinlar gugurt, teri sanoatida, $t_{erish} = 50\text{--}52^{\circ}\text{C}$ li parafinlar sham ishlab chiqarishda, ho‘l mevalarni konservalashda, kosmetikada, farmatsevtika sanoatida, fotografiya va shu kabilarda ishlatiladi.

III. Olefin uglevodorodlar

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

O‘tgan asrning 20-yillarida neftni destruktiv qayta ishlash usullari rivojlana boshlagani va destruktiv qayta ishlash mahsulotlarida quyi qaynar uglevodorodlarning, ya’ni benzinning miqdori oshganligi bois, ular motor yoqilg‘isi resurslarini oshirishga xizmat qilgan. Bunday qayta ishlashning destruktiv usullarini ishlatish ko‘rsatkichlarni nafaqat benzin resurslarini miqdoran oshirish, balki jarayonda hosil bo‘lgan mahsulot sifatini oshiruvchi yuqori oktan sonli uglevodorodlar hisobiga yaxshilash orqali ham erishiladi.

Sanoatda etilen uglevodorodli xomashyo piroliz qilib olinadi. Pirolizda etilen bilan bir qatorda ko‘pgina miqdorda propilen va biroz butenlar, butadienlar hosil bo‘ladi. Propilen va butenlarning boshqa manbai biz yuqorida ta’kidlagan neftni qayta ishlash zavodlarining gazlaridir.

3.1. Gaz holidagi olefin uglevodorodlar

Neftkimyo sanoati uchun gaz holidagi olefin uglevodorodlar eng ko'p ahamiyat kasb etadi. Neftkimyo sintezi uchun olefin uglevodorodlar qanchalik zarurligini AQSH davlatining olefinlarga bo'lgan talabidan ko'rish mumkin (5-jadval).

5-jadval

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

Y i l l a r

1971	1975	1980	2000
13,2	20,5	37,5	60,0

Gaz holidagi olefin uglevodorodlar qatoriga etilen, propilen, butilenlar (butilen-1; butilen-2, izobutilen) kiradi. Ushbu uglevodorodlarni olish uchun xomashyo sifatida tabiiy va yo'ldosh gazlar hamda suyuq neft mahsulotlaridan foydalaniladi.

3.2. Gaz holidagi olefin uglevodorodlarni olish usullari

Gaz holidagi olefin uglevodorodlarni olish usullarini 2 asosiy tur-ga bo'lish mumkin:

A. Termik va katalitik kreking usuli bo'lib, bunda olefin neftni destruktiv qayta ishlash natijasida hosil bo'lgan gazlardan ajratib olinadi. Ushbu jarayonlarda gaz yonaki mahsulotdir.

B. Ishlab chiqarishning maxsus usullarida esa gaz holidagi para-fin uglevodorodlarni degidrogenlash, gaz holidagi va suyuq neft mahsulotlarini piroliz qilish orqali olefin uglevoddorodlar ajratib olinadi. Ushbu jarayonlarda olefinlar ajratib olish maqsadga muvofiq-dir.

3.2.1. Neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari

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

Krekingning 2 xil – termik va katalitik turi mavjud.

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

Termik kreking «xom» neft fraksiyasi faqat termik yo'l bilan destruktisiya qilinadi, bunda xomashyo sifatida ko'pincha gazoil deb ataladigan 200–400°C fraktsiya ishlatiladi. Bunga ikki yo'l bilan: bug' fazada ($t=580-650^{\circ}\text{C}$, $P=5-10$ atmosfera) kreking yo'li bilan va aralash fazada ($t=350-500^{\circ}\text{C}$, $P=25-70$ atmosfera) kreking bilan erishish mumkin. Birinchi holida olefinlarga boy bo'lgan xomashyoga nisbatan 30% gacha gaz hosil bo'ladi; ikkinchi holida gazning salmog'i xomashyoga nisbatan kamroq 10–12%, u 15% kamroq olefinlardan iborat bo'ladi.

Termik krekingning boshqa bir ko'rinishi bo'lgan va benzinlarni antidetonatsion xususiyatlarini yaxshilashga yo'naltirilgan yuqori qaynovchi benzin fraksiyalarini termik riformingidir. Uni 550–600 °C haroratda va 40 atmosfera bosimda olib boriladi. Gazlar termik riformingda (boshlang'ich xomashyoga nisbatan) ancha ko'p miqdorda, o'rtacha 16–17% og'irlikda hosil bo'ladi.

Termik kreking o'z o'rnini yuqoriroq oktan sonli benzin olib beruvchi katalitik krekingga bo'shatib bermoqda. Jarayon $t=450^{\circ}\text{C}$ haroratda va 1–15 atmosfera bosimda alyumosilikat katalizatorlari ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ishtirokida olib boriladi. Katalitik kreking gazlarida ayrim hollarda termik krekingdagiga nisbatan ancha ko'p olefin uglevodorodlar mavjud bo'ladi. Katalitik krekingda C_3 va C_4 uglevodorodlar va izotuzilishga ega bo'lgan uglevodorodlar ko'proq bo'ladi.

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

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

3.2.2. Gaz holidagi olefinlarni olishning maxsus usullari

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

Pirolizga uchratilayotgan xomashyoga bog'liq holida jarayonlar quyidagicha farqlanadi:

1) gaz holidagi xomashyo pirolizi – tabiiy va yo'ldosh gazlarni, neftni qayta ishlashdagi gazlar fraksiyasi pirolizi;

2) suyuq neft asosidagi xomashyo pirolizi – oktan miqdori kam gaz holidagi va to'g'ridan-to'g'ri haydalgan benzinlarni katalitik ri-formingdan keyin aromatikasi ajratib olingan rafinatlarni, kerosin–gazoyl fraksiyasi og'ir neft asosidagi qoldiqlarni va hattoki neftning o'zini krekingi.

Piroliz jarayonining «chuqurligi» uch asosiy omillarga – kontakt vaqti, harorat va uglevodorodlarning partsial bosimiga bog'liq.

Eng afzallari quyidagilar: kichik kontakt vaqti, katta bo'lmagan parsial bosim va ushbu xomashyo turiga mos maksimal harorat.

Xomashyoning guruh tarkibi quyidagicha ta'sir ko'rsatadi:

Olefinlarni olish uchun eng afzali, ayniqsa, normal tuzilishga ega bo'lgan parafin uglevodorodlardir. Ular olefinlarni maksimal miqdorda beradilar. Aromatik uglevodorodlar maqsadga muvofiq emas, chunki ular yuqori koks hosil qilishga va polikondensatsiya reaksiyalariga moyildir. Naften uglevodorodlar degidirlash va yon zanjirni uzilish reaksiyalariga moyil. Bu, bir tarafdin aromatika holi uchun ham zichlashish reaksiyalariga olib keladi, ikkinchi tarafdin alkil zanjirni krekingi hisobiga olefinlarni hosil bo'lishiga olib keladi.

Xomashyoning fraksiyali tarkibi, quyidagicha ta'sir o'tkazadi: xomashyo og'irlashishi oqibatida C_2-C_3 olefinlarning hosil bo'lish salmog'i kamayadi, koks hosil bo'lishi ortadi. Boshqa tarafdin esa og'irroq bo'lgan xomashyo pirolizga osonroq uchraydi, biroq ko'p miqdorda yonaki mahsulotlar beradi.

Neftkimyo sintezi sanoati uchun gaz holidagi olefinlarni yetkazib beruvchi eng ahamiyatli usul gaz holidagi xomashyoni piroliz qilish usuli bo'lib, bunda xomashyo sifatida tabiiy va

yoʻldosh gazlar yoki neftni qayta ishlashda hosil boʻladigan gaz fraksiyalari ishlatiladi.

Etilenni olishda eng maʼqul xomashyo – etan va propandir.

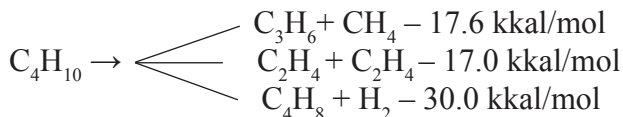
Metan pirolizga eng qiyin uchraydigan xomashyodir: uning pirolizi 700°C dan yuqorida boshlanadi. 1000–1200°C da metandan etilen va atsetilen olish mumkin; 1200°C dan yuqori haroratda atsetilen olinadi.

Etan pirolizida eng maʼqul 750–850°C haroratdir; bunda etilen eng koʻp miqdorda hosil boʻladi.

Propan ($t=700\text{--}800^\circ\text{C}$) piroliz qilinganda mahsulot tarkibida eng koʻp etilen va metan boʻladi, chunki C–C bogʻi C–H bogʻiga nisbatan yengilroq uziladi:



Butan pirolizi 400°C dan boshlanadi va quyidagi uch yoʻnalishda boradi.



Keltirilgan formulalardan koʻrinib turibdiki, birinchi ikki reaksiya kamroq issiqlik sarfi bilan ketadi va shu sababli nisbatan quyi

6-jadval

Gaz holidagi uglevodorodlar pirolizi.

Koʻrsatkichlar	Xomashyo		
	etan	propan	n-butan
Harorat, °C	850–900	800–850	800–850
Suv bugʻining sarfi, xomashyoga nisbatan % ogʻirlikda	20–25	20–25	20–25
Bir oʻtkazishda konversiya, % da	60	70–90	90
Gaz holidagi uglevodorodlar miqdori, % ogʻirlikda			
H ₂ +CH ₄	15,30	30,00	20,60
C ₂ H ₄	76,98	42,00	36,40
C ₃ H ₆	2,88	16,20	20,50
C ₄ H ₆	1,35	3,15	3,04
C ₄ H ₈	0,61	1,39	12,65

haroratda olib boriladi: butan pirolizi 400°C da boshlanadi; degidirlash faqat >600°C haroratda ketadi.

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

Biroq individual uglevodorodlar uchun keltirilgan qonuniyatlar sanoat fraksiyalari uchun ham qo'llanilishi mumkin. 6- va 7-jadvallarda turli uglevodorodlar va neft asosidagi fraksiyalar uchun piroliz ma'lumotlari keltirilgan.

7-jadval

Neft asosidagi suyuq xomashyoni pirolizi.

Ko'rsatkichlar	Gaz benzini	Benzin – ligroin fr–yasi	Kerosin – gazoyl fr–si	Og'ir neft mahsulotlari
Harorat, °C	810	785	750	680
Suv bug'i sarfi, % og'irlikda	20	75	60	60
Gaz holdagi uglevodorodlar	78	62	60	48
salmog'i, % og'irlikda	35	27	23	18
Olefinlar salmog'i, %	12	13	12	5
og'irlikda etilen	3	5,5	4,8	2,2
propilen				
butilen				

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

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

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

3.2.2.1. Piroliz jarayonlari sanoat qurilmasi

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

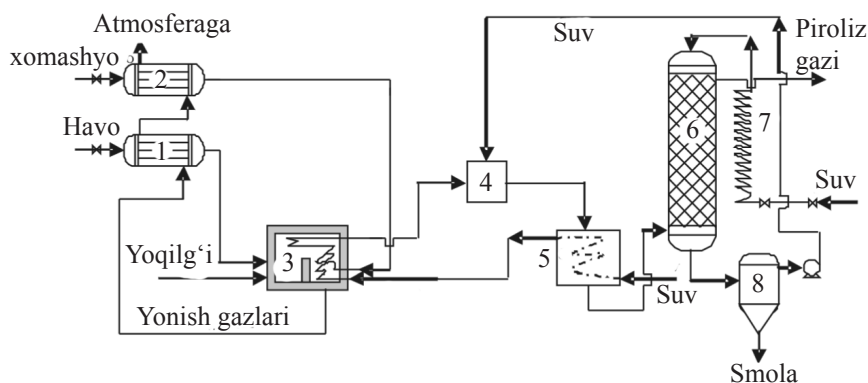
A) Tashqi isitishli piroliz jarayoni.

B) Ichki issiqlik olib kelish bilan piroliz jarayoni.

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

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

Pechdan chiqayotgan pirogaz unga moy, suv yoki benzin sochilib tezda sovutiladi, so'ng siqiladi, suvsizlantiriladi, mexanik va kimyoviy qo'shimchalardan tozalanadi va tarkibiy qismlarga ajratish uchun jo'natiladi.



1-chizma. Uglevodorod gazlarining pirolizi texnologik sxemasi:

1, 2–issiqlik almashtirgichlar; 3–quvurli pech; 4– «toblash» uskunasi; 5–utilizator;
6–skrubber–sovutkich; 7–sovutkich; 8–separator.

Quvurli pechlarda piroliz qilishning kamchiliklari quyidagilardan iborat:

- 1) kichik ishlab chiqarish quvvati;
- 2) pechni ilon izli quvurlari uchun yuqori legirlangan po'latni ishlatish zarurati;

3) ilon izli quvurlarning yuqori gidravlik qarshiligi, bu esa kirishda bosimning ortishiga va olefinlar salmog'ini pasayishiga olib keladi;

4) ishning davriyligi – koksni yoqib yuborish uchun pech ishini to'xtatish zarurati.

Biroq ushbu kamchiliklar jarayonni texnologik bezashdagi oddiylilik orqali o'zini oqlaydi.

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

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

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

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

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

Issiqlik tashuvchilar vositasidagi hamma jarayonlar deyarli bir sxema asosida amalga oshirilib, bunda xomashyo avvalombor issiq-

lik almashtiruvchida 350–450°C haroratgacha isitilib, suv bug‘i bilan aralashma holida reaktorga yuboriladi. Reaktorda 700–900°C gacha (qanday xomashyoligiga qarab) issiqlik tashuvchi hisobiga qizdiriladi.

Kislorodda piroliz (avtotermik piroliz) quyidagicha amalga oshiriladi: 550–650°C haroratgacha isitilgan xomashyo kislorod bilan aralashtiriladi (100 qism xomashyo 30 qism kislorod); bunda xomashyoning bir qismi yonib va yonish mahsulotlari qolgan xomashyo bilan aralashib, piroliz borishida harorat 800–900°C gacha ko‘tariladi.

Avtotermik pirolizning boshqa bir ko‘rinishi gomogen piroliz deb ataladi. Ushbu holida xomashyo (masalan, metan)ning bir qismi va kislorod alohida uskunada birlashtiriladi hamda keyin yonish mahsulotlari yuqori bo‘lmagan 1200–1500°C haroratda xomashyoning asosiy qismi bilan haroratni piroliz haroratigacha ko‘tarib aralashtiriladi.

Avtotermik pirolizning asosiy kamchiliklari: pirogazda 20% gacha SO va SO₂ mavjudligi pirogazni tozalashni qiyinlashtiradi; xomashyoning bir qismi to‘g‘ri maqsadga sarf qilinmaydi.

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

1) pechlarni ishlash vaqti ko‘proq davomiy bo‘ladi, xomashyo ko‘pincha pastroq haroratda isitiladi;

2) reaksiyon massada harorat reaktor devoridagiga nisbatan yuqoriroq bo‘ladi, bu esa koksni hosil bo‘lishini kamaytiradi;

3) suv bug‘i hisobiga suyultirilgan uglevodorodlarning parsial bosimi past bo‘ladi, bu esa olefinlar miqdorini oshishiga olib keladi.

Jarayonning kamchiliklari sifatida ikkita pech mavjudligini aytish mumkin: biri xomashyoni isitishga, ikkinchisi esa suv bug‘ini qizdirishga ishlatiladi. Oqibatda, bu kapital xarajatlarni ko‘paytiradi.

3.3. Gaz holidagi uglevodorodlar aralashmasidan olefinlarni ajratib olish

Neftkimyo sintezi sanoati olefin uglevodorodlarning sifatiga juda katta talablar qo‘yadi. Shu sababli olefin tarkibli gazlar qanday usul

bilan olinishidan qat'i nazar ajratish jarayonidan avval xomashyoni neftkimyo sinteziga tayyorlaydigan ma'lum operatsiyalarga uchratish lozim.

3.3.1. Xomashyoni neftkimyoviy jarayonlarga tayyorlash

Odatda, dastlabki tayyorlash quyidagi operatsiyalarni o'z ichiga oladi:

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

3.3.1.1. Mexanik qo'shimchalardan tozalash

Gazlar temir oksidi va sulfidi hamda boshqa mahsulotlarni o'z ichida saqlashi mumkin. Ular apparaturani korroziyasi oqibatida hosil bo'lishi mumkin. Gazlardan mexanik qo'shimchalarni chiqarib yuborishning turli usullari mavjud:

- 1) mexanik qo'shimcha zarralarini og'irlik kuchlari yoki markazdan qochma kuchlar ta'sirida cho'ktirish;
- 2) g'ovak materiallar orqali gazlarni filtratsiya qilish;
- 3) yuqori kuchlanish maydonida elektr yordamida cho'ktirish;
- 4) moy qatlami orqali gazni borbataj qilish yoki eng ko'p ishlatiladigan usulda yoki moy bilan gazni qarama-qarshi oqimda yuvish.

Mexanik qo'shimcha zarralarini va suyuqlik tomchilarini olib chiqib ketilishining oldini oluvchi mukammal usuli – bu gazni metall turdan tayyorlangan matlar orqali o'tkazish. Qalinligi 10–12 sm qilib tayyorlangan bunday matlar gaz o'tkaziluvchi kolonnalarga bir necha qavat qilib o'rnatiladi.

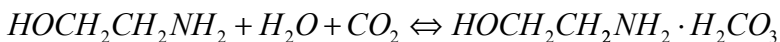
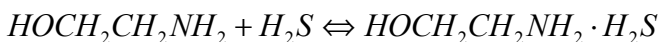
3.3.1.2. Qo'lansa hidli kimyoviy birikmalardan tozalash

Piroliz gazlarida yoki neftni qayta ishlash jarayonlarida ajralib chiqadigan gazlarda ko'pgina hollarda vodorod sulfid va uglerod II oksid mavjud bo'ladi. Ushbu qo'shimchalardan juda ko'p jarayonlarda ishlatiladigan katalizatorlarni zaharlaydi va o'zini nordon xususiyati sababli apparaturani korroziyaga uchratadi.

Neftkimyoda ilgari gazni H_2S va SO_2 lardan to'la tozalash jarayonida ishqordan keng foydalaniladi. Ishqor yordamida tozalash ikki bosqich – sovuq va qaynoq ishqor vositasiada – ya'ni I bosqich $50^\circ C$ da 11,6 % li ishqor eritmasida; II – bosqich $85^\circ C$, 40 atmosfera bosim va o'sha kontsentratsiyali ishqor.

Hozirgi vaqtda etanolamin yordamida tozalash keng tarqalgan bo'lib, eng ko'p monoetanolamin ($H_2NCH_2CH_2OH$) dan foydalaniladi. Bundan tashqari, dietanolamin $HN(CH_2CH_2OH)_2$ va trietanolamin $N(CH_2CH_2OH)_3$ lar ham ishlatiladi. Odatda, etanolaminlarning 10–30% li suv eritmalari ishlatiladi.

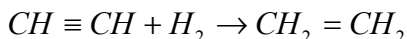
Tozalashga quyidagi reaksiyalar sabab bo'ladi:



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

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

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



Gidrogenlash $200-300^\circ C$ haroratda 3–25 atmosfera bosimida olib boriladi. Katalizator sifatida yoyuvchidagi nikel (5% Ni, 95% Cr_2O_3), silikageldagi palladiy (Pd/SiO_2) yoki aluminiy oksididagi molibden sulfid (MoS , Al_2O_3) ishlatiladi.

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

Atsetilenni dimetilformamid yoki atseton bilan absorbsiyalab yo'qotish mumkin.

3.3.1.3. Gazlarni quritish

Gazlardan suv bug'larini ajratib olish zaruriy operatsiya bo'lib, bunda gazlarni komponentlarga ajratish jarayoni ko'pincha juda past haroratda (-100°C da) amalga oshiriladi. Suv ayrim katalizatorlarni zaharlaydi, u uglevodorodlar bilan quvurlarga tiqilib qoluvchi kristallogidrad hosil qiladi.

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

Hozirgi vaqtda tobora keng doirada qattiq adsorbentlar aluminiy oksidi, alyumogellar, silikagellar, turli tabiiy va sintetik ayumosilikatlar ishlatila boshladi.

Quritish jarayoni gaz oqimini adsorbent bilan to'ldirilgan kolonnadan o'tkazish orqali odatdagi yoki yuqoriroq haroratda amalga oshiriladi. Regeneratsiya tabiiy adsorbentlar uchun 140°C haroratda, sintetik adsorbentlar uchun esa $270\text{--}300^{\circ}\text{C}$ da issiq metanvodorod aralashmasi oqimi bilan amalga oshiriladi. Ushbu adsorbentlar kamchiliklari sifatida ularning past o'tkazish qobiliyati, yuqori bo'lmagan namlik sig'imi (5–8%) va $\text{C}_3\text{--}\text{C}_4$ uglevodorodlarini g'ovaklarini to'ldirib qo'yadigan va kokslashga olib keluvchi poli-

merlash qobiliyatini ko'rsatish mumkin. Keyingi vaqtlarda molekular elaklar yoki seolitlar deb nomlangan sorbentlar muvaffaqiyatli ishlatila boshlandi. Bundan tashqari, seolitlar 100°C haroratgacha ishlash va ular regeneratsiyasini adsorbent strukturasi 400°C haroratgacha buzmay o'tkazish mumkin. Seolitlarning katta afzalligi H₂S va CO₂ larning bir qismini adsorbsiyalashi va buning natijasida gazlarni qo'shimchalardan tozalanishidir.

3.3.2. Gazlarni tarkibiy qismlarga ajratish

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

Hozirgi vaqtda sanoatda gazlarni ajratishning quyidagi usullari ishlatiladi:

- 1) kompression usul;
- 2) sorbsion (adsorbtsiya, absorbttsiya, xemosorbtsiya) usul;
- 3) quyi haroratli rektifikatsiya usuli;
- 4) kombinatsiyalangan usul.

3.3.2.1. Kompression usul

Kompression usul bosim orttirilganda ko'proq og'ir komponentlarni suyulishi natijasida uglevodorod gazlari fraksiyalanib ajralishiga asoslangan bo'ladi. Ushbu usul gaz benzinini ajratib olishda keng ishlatiladi, biroq gazlarni aniq fraksiyalarga ajralishini ta'minlay olmaydi, shu sababli u boshqa usullar bilan birga kombinatsiyada ishlatiladi.

3.3.2.2. Sorbsion usul

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

A) Absorbtsion usul neftkimyo sanoatida keng ishlatiladi. Suyuq

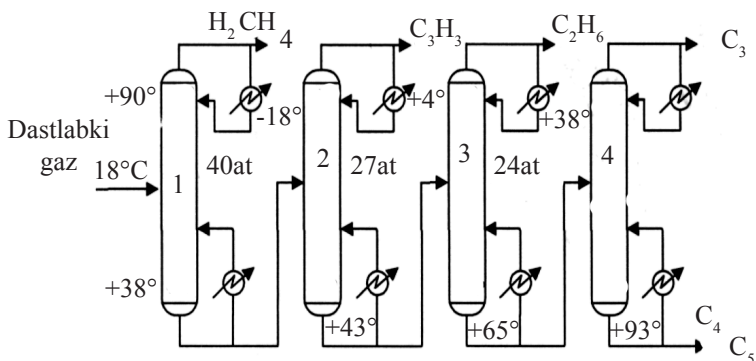
erituvchilar sifatida turli neft distillatlari (yengil $S_4 - S_5$ uglevodorodlar, solyar–kerosin yoki ligroin fraksiyalari) ishlatiladi. Absorbent u yoki bu uglerod fraksiyasini ajratib olishni nazarda tutgan holda sharoitlar tanlab oladi va aynan shu yo‘l bilan gazni bir xil uglevodorod atomli fraksiyalari (etan – etilan, propan–propilen va boshqalar) ga to‘la ajratish mumkin. Ushbu usul bilan fraksiya ichidagi uglevodorodlarni bir-biridan ajratish mumkin emas, shuning uchun boshqa usullar bilan birga olib boriladi.

B) Adsorbsion usul – qattiq adsorbentda turli molekular og‘irlikdagi uglevodorodlarni turlicha adsorbsiyanishiga asoslangan. Uglevodorod molekular og‘irligi qancha katta bo‘lsa, u shuncha oson adsorbsiyanadi. Ko‘pincha adsorbent sifatida faollangan ko‘mir ishlatiladi. Ko‘mirda adsorbsiyanlangan quyi molekular uglevodorodlar kattaroq molekular og‘irlikka ega bo‘lgan uglevodorodlar bilan siqib chiqariladi, oxirgilari o‘z navbatida suv bug‘lari bilan siqib chiqarilishi mumkin.

3.3.2.3. Quyi temperaturali rektifikatsiya usuli

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

Quyi harorat hosil qilish uchun drossel effekti, ya’ni gaz bosimini keskin tushishi oqibatida haroratning pasayishi kuzatiladi. Yoki ushbu usulni sovitishning kaskad usuli deb ham yuritiladi. Ushbu usul quyidagicha amalga oshiriladi: Gaz 40 atmosfera bosimi va $t = -18^{\circ}\text{C}$ da 1 – metan kolonnasiga keladi (2-chizma). 1 -kolonnaga berilayotgan metan 2 -kolonnadan chiqayotgan etilen yordamida suyultiriladi. 2 -kolonnada etilenni, 3 -kolonnada esa etanning ajratilishi amalga oshadi. Ushbu kolonnalarda propanning bug‘lanishi hisobiga etan va etilennlarning sovishi oqibatida suyuqlik taralishi amalga oshiriladi. 4 -kolonnada C_3 fraksiyasi ajralishi kuzatilib, kolonna suv bilan sovutilib ishlatiladi.



2-chizma. Gazlarni quyi haroratli rektifikatsiya yo‘li bilan ajratishni prinsipial sxemasi. Bunda: 1-demetanizatsiya kolonnasi; 2-etilenni ajratish kolonnasi; 3-etanni ajratish kolonnasi; 4- S_3 va S_4 fraksiyalarni ajratish kolonnasi.

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

3.3.2.4. Kombinatsiyalangan usul

Amaliyotda absorbsion–rektifikatsion usullar ko‘proq qo‘llanilib, unda S_3 dan yuqori bo‘lgan ilk gazning hamma komponentlari suyuq absorbent bilan ajratib olinadi. So‘ngra absorptsiyalanmay qolgan uglevodorodlar quyi haroratli rektifikatsiya yo‘li bilan ajratiladi. Ushbu usul yordamida etilen 99,9% toza holda olinishi mumkin.

3.4. Gaz holdagi olefinlarning qo‘llanilishi

Neftkimyo sintezi sanoatida gaz holdagi olefin uglevodorodlardan juda keng foydalaniladi.

Polietilen, etil spirti, stirol va vinilxlorid olishda etilen ishlatiladi. Uni oksidlab atsetaldegid, etilen oksidlari olinadi.

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

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

Izobutilen – sintetik kauchuk ishlab chiqarishda monomer hisoblanadi.

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

3.5. Suyuq olefin uglevodorodlar

Neftkimyo sanoati uchun parafinlarni kreking mahsuloti bo‘lgan to‘g‘ri zanjirli a–olefinlar yoki quyi molekular polimerlar sintez qilinayotgandagi metallorganik katalizatorlar ishtirokida etilenni polimerlash jarayonlari zarur ahamiyat kasb etadi: Fosforli (nordon) katalizatorlarda propilen va butilenni polimerlab olinadigan tarmoqlangan zanjirli olefinlar ham zo‘r ahamiyat kasb etganlar. Suyuq olefin uglevodorodlar, asosan, sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarishda ishlatiladi.

IV. Diolefin uglevodorodlar

Diolefin uglevodorodlarga butadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) va izopren $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SN}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ lar mansub bo‘lib, ular sintetik kauchuk ishlab chiqarishda monomer sifatida ishlatiladi.

4.1. Butadien olishning asosiy sanoat usullari

Butadien olishning asosiy sanoat usullari quyidagilardan iborat:

1. Lebedov usuli bo‘yicha etil spirtidan olish.
2. Butanni degidrlash (bir va ikki bosqichli usullar bilan).
3. Piroliz olinadigan C_4 fraktsiyasidan butadien ajratib olish.

Butadien ishlab chiqarish hajmlari 7-jadvalda keltirilgan

7-jadval

Butadien ishlab chiqarish hajmlari

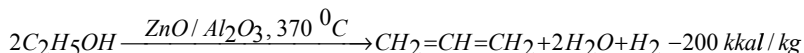
Mamlakatlar	Butadien ishlab chiqarish hajmi, mln.t.			
	1960	1970	1975	1980
AQSH va Kanada	0,9	1,6	1,8	2,7
G‘arbiy Yevropa	0,2	0,8	1,4	2,3
Yaponiya	—	0,4	0,6	1,0

4.1.1. Lebedev usuli bo'yicha etil spirtidan butadien olish

S.V. Lebedev etil spirtidan butadien olishni ishlab chiqqan (Rossiya).

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

Reaksiya quyidagi tenglama orqali olib borilishi mumkin:



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

4.1.2. Butanni degidirlash

Butandan butadien olish eng keng tarqalgan usuldir. Hamdo'stlik mamlakatlarida etil spirtidan butadien olish usulidagi mos ko'rsatkichlarga nisbatan butanni ikki bosqichli degidirlash jarayoni orqali olingan butadienning tannarxi 8% ga, nisbiy kapital xarajatlar 70% ga pastdir. Sanoatda butadien C_4 uglevodorodlaridan olishning 2 usuli ishlatiladi:

1. Butanni ikki bosqichli degidirlash.
2. Butanni bir bosqichli degidirlash (Gudri usuli) xorijda keng ishlatiladi.

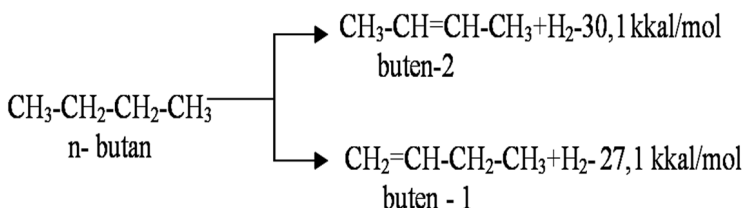
4.1.2.1. Butanni ikki bosqichli degidirlash

Butanni ikki bosqichli degidirlash yo'li bilan butadien olish quyidagi ikki bosqichdan iborat bo'ladi:

1. n – Butanni degidirlab n -butilenlarni olish.
2. n – Butilenlarni degidirlab butadien olish.

4.1.2.1.1. Butanni degidirlab n -butilenlarni olish

n – butanni degidirlash reaksiyasi quyidagi chizma bo'yicha ketadi:



Reaksiyani issiqlik yutilishi va hajmni ortishi bilan borishi sababli, degidirlash jarayoni uchun yuqori harorat ($550\text{--}580^\circ\text{C}$) va quyi bosim (atmosfera) juda ma'qul keladi.

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

Uglevodorodlarni parchalanish va zichlanish jarayonlari yuqori haroratda katalizator ishtirokida borib, katalizator yuzasida uglerodli moddalar koks yig'ilishiga olib keladi. Bu esa faollikni pasayishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun katalizator davriy ravishda regeneratsiya qilinib, yuzasidagi ko'mir moddalar yoqiladi.

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

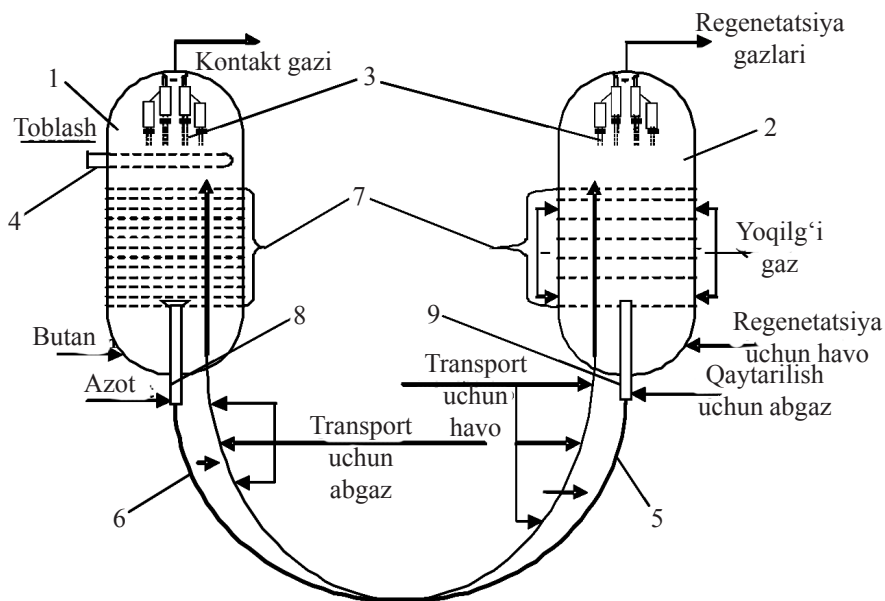
Butanni degidirlash jarayoni quvurchali reaktorlar (384 quvurcha, $\varnothing 50 \text{ mm}$, $l = 3 \text{ m}$, 27% xromli po'latdan tayyorlangan)da stasionar katalizatorlarda amalga oshiriladi. Yarim reaktorlar degidirlashda, qolgan yarmisi esa regeneratsiyada ishlaydi.

Usulning kamchiliklari sifatida jarayonni davriyligi, metall sarfining ko'pligi, kichik ishlab chiqarish quvvati, katalizatorni yetarli bo'lmagan bir tekis isishini (ayrim yerlarda katalizatorni isib ketishiga olib keladi) sanab o'tish mumkin. Rossiyada butanni degidirlash jarayoni «qaynar» qavatli katalizatorida birinchi bo'lib amalga oshirildi. Degidirlash va regeneratsiya jarayoni alohida apparatlarda olib boriladi. Reaktor va regeneratrlar parallel joylashgan (3-chizma).

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

Reaktorning texnik xarakteristikasi.

1. Apparatning yuqori qismidagi ortiqcha bosim – 0,3 kgs/sm².
2. Apparatning quyi qismidagi ortiqcha bosim – 1,35 kgs/sm².
3. Muhit – kuchli eroziyalı, kuchsiz korroziyalı.
4. Korpus materiali – uglerodli po‘lat.
5. Ichki futerovka materiali – o‘tga chidamli g‘isht.
6. Ichki sirt materiali – yuqori legirlangan po‘lat.
7. Apparatning maksimal balandligi – 28400 mm.
8. Tashqi korpus bo‘yicha diametr – 6400 mm.

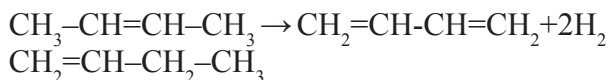


3–chizma. Qaynar qatlamli butanni butilenlarga degidirlash reaktor-regenerator blokining, prinsipl sxemasi.

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

4.1.2.1.2. n–butilenlarni degidirlash

n–butilenlarni degidirlash quyidagi sxema bo‘yicha ketadi:



Reaksiya yuqori temperaturada (620–650°C) va quyi parsial bosim (70–100 mm sim.ust.da) olib boriladi. Uglevodorodlarni parsial bosimini suv bug‘lari bilan suyultirish (bug‘:butilenlar=10,20:1 molar nisbatda) hisobiga pasaytirishga erishiladi.

Katalizator sifatida K–16 (temir, magniy, xrom, rux va kaliy oksidlari) yoki KNF (kalsiynikelfosfatli), ya‘ni suv bug‘ini sezmaydigan katalizatorlar ishlatiladi. Jarayon quyidagi ko‘rsatkichlar bilan xarakterlanadi:

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

Gazlar aralashmasidan butadien xemosorbsiya usuli bilan ajratib olinadi. Ushbu usul bo‘yicha misning bir valentli eritmasi quyi temperatura (0–100)da butadien bilan kompleks birikma hosil qilishga asoslangan.

Hosil bo‘lgan kompleks birikma 60–80°C gacha isitilsa, parchalanadi.

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

4.1.2.2. n–butanni bir bosqichda degidirlash (gudri usuli)

Gudri usuli bilan bir bosqichda n–butanni degidirlashda jarayon vakuum ostida (qoldiq bosim 0,2 atmosfera) olib boriladi.

Katalizator sifatida alumoxrom ishlatiladi. U 18–20% Cr₂O₃ dan iborat bo‘lib, jarayon 590–620°C temperaturada boradi.

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

Parchalangan xomashyoga nisbatan butadienning salmog‘i – 56%, butanning konversiyasi esa – 19,9%.

Jarayonning asosiy kamchiligi – avtomatikaning murakkabligidir.

4.2. Pirolizda olinadigan S_4 fraksiyadan butadienni ajratib olish

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

To'g'ridan-to'g'ri haydab olingan benzin (qaynashining oxiri 180°C) turli sharoitlarda piroliz qilinganda hosil bo'lgan butadien salmog'i keltiriladi:

Harorat ($^{\circ}\text{C}$)	780	750	725–730
Bug'ning miqdori (xomashyoga nisbatan %)	50	30	30
Reaksiyaning davomiyligi (sek)	1,0	0,8–1,0	1,0
O'tkazilgan xomashyoga nisbatan			
Butadien salmog'i (og'irlik % da)	2,8	3,1	3,0

Butadien bilan birgalikda butilenlar, izobutilen hosil bo'lib, hamma C_4 – fraksiyaning pirogazdagi umumiy miqdori bo'yicha 6,4 % dan 11,1 % gacha o'zgarib turadi (harorat 780°C dan 725°C gacha o'zgarganda).

Piroliz orqali olinadigan C_4 –fraksiyaning mumkin bo'lgan qayta ishlash variantlaridan birini quyidagicha talqin qilish mumkin: avvalo C_3 va C_5 qo'shimchalarni yo'qotish uchun C_4 fraksiya rektifikatsiyaga uchratiladi, so'ngra u atsetilendan gidrirlash yo'li bilan tozalanadi va keyin mis tuzlari eritmasi yordamida xemosorbsiya yo'li bilan yoki selektiv erituvchilar (furfurol, atsetonitril va boshqalar) ishlatib ekstrasol rektifikatsiya bilan butadien tozalanadi.

4.3. Izopren ishlab chiqarish

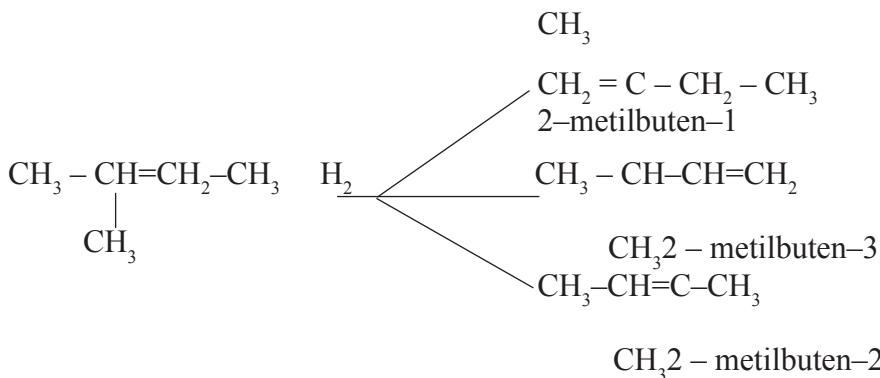
Hozirgi vaqtda sanoatda izopren olishning quyidagi usullari ma'lum:

- 1) Izopentanni degidrirlash (bir va ikki bosqichli usullar);
- 2) Izobutilenni formaldegidga ta'sir ettirib, dimetildioksan hosil qilish va so'ngra mahsulotni parchalash;
- 3) Atsetonni atsetilenga ta'sir ettirish;
- 4) Propilenni dimerizatsiya qilish.

4.3.1. Izopentanni degidrlash

4.3.1.1. Izopentanni degidrlashning ikki bosqichli usuli

Izopentanni degidrlash 520–540°C haroratda alumoxrom katalizatori ishtirokida quyidagi sxema bo'yicha olib boriladi:

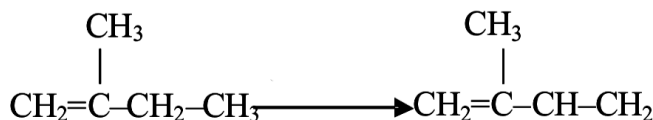


Izopentanning konversiyasi 33–40%, izoamilenlarning umumiy salmog'i 80–85%. Xomashyo sifatida termik va katalitik krekning benzin fraksiyalarida 17–20% miqdorda mavjud bo'lgan izoamilenlar ishlatilsa, izopren ishlab chiqarish jarayoni anchagina soddalasadi.

Rossiyada ishlab chiqilgan sxema bo'yicha pentan–amilen fraksiyasidan izoamilenlarni 65% li sulfat kislota yordamida 0–10°C haroratda ajratib, so'ngra uglevodorod asosli erituvchi vositasida ekstraktsiya qilib olinadi.

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

Izoamilenlarni degidrlash butilenlarni degidrlashda ishlatiladigan K–16 yoki KNF katalizatorlari yordamida olib boriladi:



Suvli atseton furfural vositasida ekstrfaol distillatsiya usuli bilan izopren ajratib olinadi.

4.3.1.2. Izopentanni bir bosqichda degidrirlash usuli

Izopentanni bir bosqichda degidrirlash alumoxrom katalizatorida 660 °C da 80 mm sim.ust. bosimida olib borilib, izopren salmog'i 62% ni tashkil qiladi.

Reaksiyalar sxemasi:

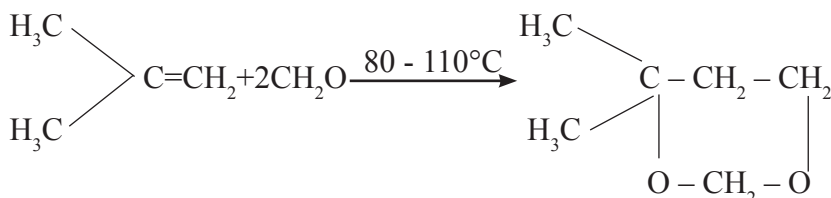


Izopren olishning ushbu usuli jarayonni texnologik bezash va texnik-iqtisodiy ko'rsatkichlar nuqtayi nazaridan juda istiqbolli usuldir.

4.3.2. Izobutilen va formaldegiddan izopren olish

Ushbu usulni Rossiyada M.O. Farberov va M.S. Nemsovlar ishlab chiqishgan. Jarayon ikki bosqichdan iborat:

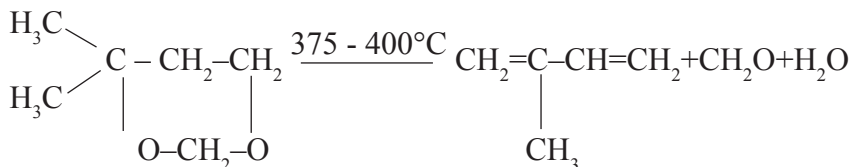
I bosqich: 4,4-dimetil-1,3-dioksanni izobutilenga formaldegid ta'sir ettirib olish:



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

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

II bosqich: suv bug'i ishtirokida dimetildioksan pirolizi:



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

V. Atsetilen ishlab chiqarish

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

Atsetilen olishning bir nechta usullari mavjud:

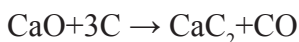
- 1) kalsiy karbididan;
- 2) uglevodorod xomashyosidan:
 - a) metanni elektrokreking qilish usuli bilan;
 - b) regenerativ pechlarda metanni termokreking qilish usuli bilan;
 - v) metanni oksidlab piroliz qilish usuli bilan.

5.1. Kalsiy karbiddan atsetilen olish

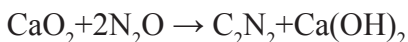
XIX asrning oxiridan boshlab kalsiy karbiddan atsetilen olish usuli ishlab chiqilib, hozirgi vaqtgacha ham o'z ahamiyatini yo'qotgani yo'q.

Atsetilen olishning ushbu usuli ikki bosqichdan iborat:

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



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



Birinchi reaksiya endotermik (issiqlik yutilishi bilan boradi), shu sababli 1 tonna atsetilen olish uchun elektr energiyasining sarfi $10000\text{--}11000$ kVt-soat bo'lib, ushbu usulning kamchiligi hisoblana-di.

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

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

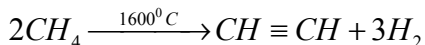
5.2. Uglevodorod xomashyosidan atsetilen olish

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

5.2.1. Elektrokreking usuli

Elektrokreking – tabiiy gaz (metan)ni qayta ishlashda ishlatiladi.

2000–3000°C haroratli elektr yoyi ta'sirida metan 1600°C gacha isishi natijasida atsetilen hosil bo'ladi:



Elektr energiyaning sarfi xuddi karbid usulidagi singari bo'ladi. Atsetilenni salmog'i 50% bo'ladi.

5.2.2. Regenerativ pechlarda termokreking jarayoni

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

I sikl–pech nasadka (glinozem)larini 1350–1400°C ga metanning yoqish orqali qizdirish:

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

Atsetilen salmog'ini orttirish uchun II siklni 0,2 atmosfera vakuumda olib boriladi. Atsetilen salmog'i–35% ni tashkil etadi.

5.2.3. Metanni oksidlab piroliz qilish

Mazkur usulda metan kislorod bilan aralashtirilib, bir qism metan yoqiladi hamda hosil bo'lgan issiqlik tufayli xomashyo 1600°C gacha qiziydi va atsetilen olish reaksiyasi amalga oshadi:



Atsetilen salmog'i 30–32%.

Jarayonning uzluksizligi va pastroq energetik sarflar tufayli ushbu usul eng ko'p qiziqish uyg'otadi, chunki atsetilen bilan bir qatorda sintez–gaz ($CO + H_2$) ham hosil bo'lib, oksosintez usuli bilan metanol va boshqa spirtlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

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

Pech o'txonasida xomashyo bir qismining kislorod bilan aralashmasi yoqilib, buning natijasida gaz harorati ko'tariladi ~2000°C ga ega bo'ladi. Pechning o'rta qismiga gaz oqimiga avvaldan 600°C gacha isitilgan qolgan xomashyo kiritiladi. Xomashyoning parchalanishi jarayonida atsetilen hosil bo'ladi.

Mazkur usulning afzalliklari pech ishining ko‘proq xavfsizligi va ishonchliligidir, ammo uni tayyorlashda o‘tga chidamli materiallar kerak bo‘ladi.

5.3. Atsetilenni ajratib olish usullari

Turli usullar bilan atsetilen ajratib olingan gazning tarkibidagi miqdori taxminan 15% ni tashkil etadi, atsetilenning salmog‘i esa 30–50% gacha o‘zgarib turadi.

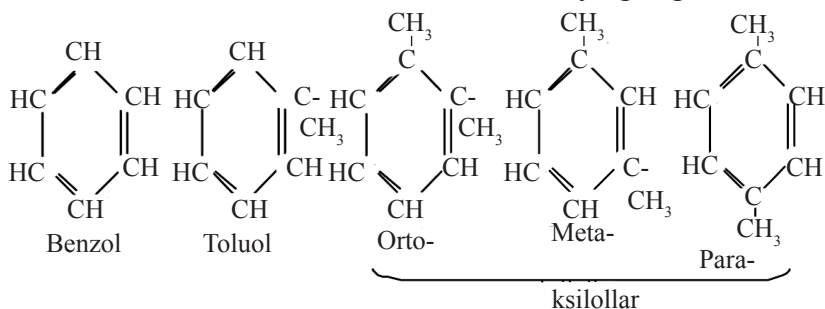
Sanoat miqyosida piroliz gazlari tarkibidan yuqori konsentratsiyali atsetilenni absorbsiya usuli bilan selektiv erituvchilar yordamida ajratib olinadi.

Absorbsiya usuli atsetilenni turli suyuq absorbentlarda gazning boshqa komponentlariga nisbatan yuqoriroq eruvchanligiga asoslangandir.

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

VI. Aromatik uglevodorodlar

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



Neftkimyo sintezida aromatik uglevodorodlardan keng foydalaniladi.

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

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

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

Orto-ksilol ftal angidridi ishlab chiqarishda foydalaniladi, naftalin oʻrniga keng miqyosda ishlatiladi. Para-ksiloldan poliefir tola va plyonka ishlab chiqarish yarim xomashyosi boʻlmish tereftal kislotasi olinadi. Metaksilol ehtiyojga kam sarflanadi: uni oksidlab, izoftal kislotasi olinadi. Undan esa plastifikatorlar ishlab chiqarishda foydalaniladi, izomerlab paraksilol olinadi; yuqori oktan sonli benzinlar uchun ham komponent hisoblanadi.

Uzoq yillar mobaynida aromatik uglevodorodlar olishning asosiy manbai boʻlib koksokimyo sanoati hisoblangan, bunda 1 tonna toshkoʻmirdan 10 kg ga yaqin benzol olingan. Benzol va uning gomologlarini toshkoʻmir smolasidagi miqdori foizning oʻndan biriga toʻgʻri kelsa-da, aromatik uglevodorod resurslaridan boʻlgan ushbu manbani eʼtibordan chetda qoldirish mumkin emas, chunki koʻmirni kokslash jarayoni yirik masshtablarda olib boriladi.

6.1. Neft xomashyosidan aromatik uglevodorodlar olish usullari

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

1. Neftni toʻgʻridan-toʻgʻri fraksiyalaridan va ayrim gaz kondensati konlarining kondensatlaridan ajratib olish.

2. Yengil uglevodorod fraksiyalarini katalitik riformingi.

3. Alkil aromatik uglevodorodlarni va yuqori aromatlashtirilgan distillatlarni dealkillash.

4. Toʻgʻridan-toʻgʻri haydab olingan va ikkilamchi distillatlarni, ayrim hollarda esa «xom» neft pirolizi.

5. Parafinlarni siklizatsiyasi.

6.1.1. Yengil neft distillatlaridan aromatik uglevodorodlarni ajratib olish

Aromatik uglevodorodlar olish manbaini neft fraksiyalarida koʻp miqdorda aromatik uglevodorodlar bor boʻlgandagina ishlatish maqsadga muvofiqdir.

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

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

6.1.2. Katalitik riforming

Neft xomashyosidan yuqori konsentratsiyali aromatik uglevodorodlarni olishning asosiy manbai katalitik riformingdir.

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

Benzol uchun—60–85°C

Toluol uchun—85–110°C

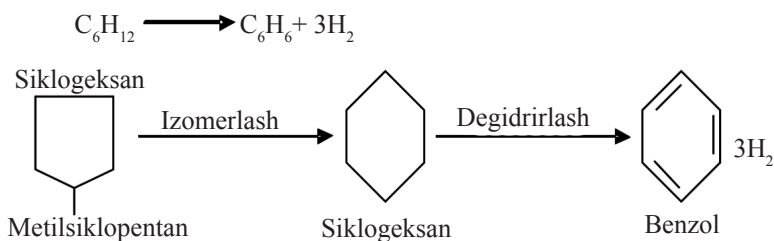
Ksilol uchun—120–135°C

Yoki 60–140°C fraksiya riforminga uchratiladi.

Q'o'llanilayotgan riforming katalizatorlariga bog'liq holda:

1) Hidroforming va 2) Platforming kabi jarayonlar o'zaro bir-biridan farq qiladi.

1) Hidroforming jarayoni 480–540°C haroratda va 15–20 atmosfera bosim ostida aluminiy oksididagi molibden oksidi katalizatorida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar eng muhimi olti a'zoli naften uglevodorodlarni degidrogenlash hisobiga va besh a'zoli naftenlarni olti halqaliga izomerlab benzol hamda uning gomologlariga aylanishi hisobiga hosil bo'ladi:



Katalitik riforming jarayonida vodorod hosil bo'lsa hamki jarayon vodorod bosimi ostida olib boriladi. Bunda vodorodsiz muhitdagi ancha kam koks hosil bo'ladi.

Sanoatda hidroforming psevdosuyultirilgan qatlam usulida amalga oshiriladi. Katalizator regeneratsiyasi uzluksiz amalga oshadi.

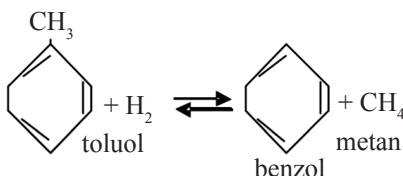
2) Platforming jarayoni katalitik riforming sohasining katta yutug‘i hisoblanadi. Ushbu jarayonda platinali katalizator (0,5% platina/alyuminiy oksidi) ishlatiladi. Jarayon 450–540°C haroratda, 14–70 atmosfera vodorod bosimi ostida olib boriladi. Bu jarayon asosida gidroforming reaksiyalari yotadi.

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

6.13. Yuqori aromatlashtirilgan distillatlar va alkilaromatik ulevodorodlarni dealkillash

Mazkur jarayon Germaniyada ikkinchi jahon urushi yillari keng joriy etilgan bo‘lib, yuqori oktanli benzinlar va aromatik ulevodorodlar olish uchun qo‘llanilgan. AQSHda jarayon benzol va naftalin olish maqsadlari uchun keng ko‘lamda olib boriladi. Xorijda benzol va naftalinni yetishmay qolganligi sababli ushbu jarayon tez rivojlanadi. Dealkillash jarayonining 2 turi mavjud: termik va katalitik.

Reaksiya sxemasi:



Termik dealkillash 750°C da 40 atmosfera bosimi ostida boradi. Jarayon haroratini pasaytirish va benzolning salmog‘ini oshirish maqsadlarida qo‘llanma adabiyotlarda molibden, kobalt, nikel oksidlari (aluminium oksidida) yoyuvchili katalizatorlarni ishlatish hamda katalitik deallash jarayonini 620°C da amalga oshirish to‘g‘risida ko‘rsatmalar mavjud. Bunda xrom va aluminium oksidlari asosidagi katalizatorlarga afzallik berilgan.

6.1.4. To‘g‘ridan-to‘g‘ri haydalgan va ikkilamchi distillatlar pirolizi

Piroliz smolalaridan aromatik ulevodorodlar ajratib olinadi. Smolaning salmog‘ini xomashyo turiga bog‘liqligi quyidagi jadvaldan ko‘rinib turibdi.

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

Piroliz rejimiga o'ta talabchan bo'lish, ya'ni haroratni 720°C dan 800°C ga ko'tarish aromatik uglevodorodlarning salmog'ini 14,4% dan 81% gacha ortishiga olib keladi.

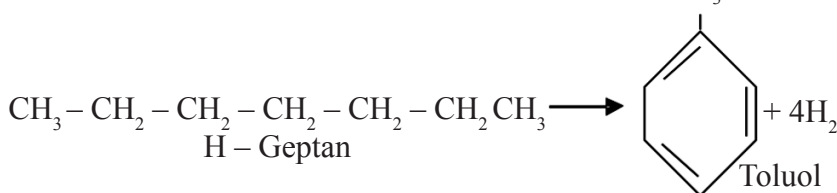
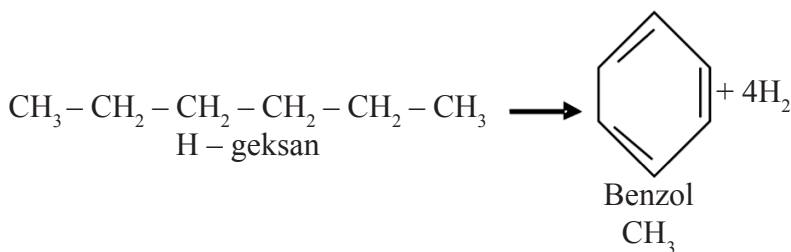
Piroliz smolasi 2 yo'nalish bo'yicha qayta ishlanadi:

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

6.1.5. Parafinlarni siklizatsiyalash

Aromatik uglevodorodlar manbai sifatida Rossiya tadqiqotchilari B.A. Kazanskiy va boshqalar tomonidan parafinlarni siklizatsiyasi jarayoni ikkinchi jahon urushigacha ochilgan bo'lsada, oxirgi vaqt-gacha sanoatga tatbiq qilinmagan, chunki u texnologik nuqtai nazar-dan murakkab, katalizator tezda faolligini yo'qotadi (xrom oksidlari aluminiy oksidida), jarayon kichik ishlab chiqarish quvvatiga ega.

Keyingi yillarda jarayonni oddiyroq amalga oshirish maqsadi-da qaynar qatlamli jarayon haqida unnalib ko'rildi, biroq manbalar-da ushbu jarayonni muvaffaqiyatli chiqqanligi haqida ma'lumotlar yo'q. Umumiy holida reaksiya quyidagi ko'rinishga ega:



6.2. Aromatik uglevodorodlarni ajratish va ajratib olish

Aromatik uglevodorodlarni ajratib olishning quyidagi usullari mavjud:

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

Aromatik uglevodorodlar ajratib olishning tejamlilikini aniqlab beruvchi asosiy omillari ularning ilk xomashyodagi konsentratsiya-siga bog'liq.

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

Amaliyotda, asosan, azeotrop va ekstrfaol haydash, selektiv ekstraksiya usullari ishlatiladi.

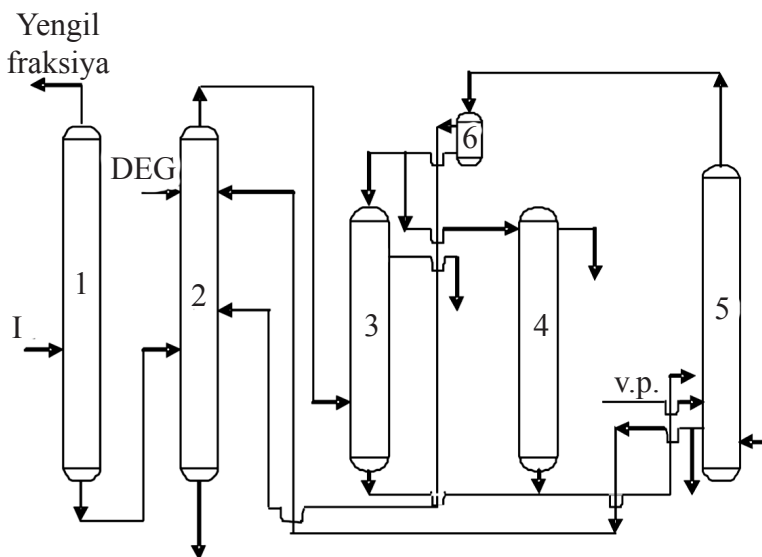
6.2.1. Azeotrop haydash

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

6.2.2. Selektiv ekstraksiya

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

Ekstraksiyaning mohiyati – aromatizatsiyalangan benzin va selektiv erituvchi qarama-qarshi oqimda kontaktda bo'ladi, bunda aromatik uglevodorodlar eritmaga o'tadi, noaromatik uglevodorodlar esa erimagan holida qoladi. So'ngra eritmadan aromatik uglevodorodlar haydash yo'li bilan ajratib olinadi (*4-chizma*).



4-chizma. Riforing katalizatidan aromatik uglevodorodlarni dietilenglikol (DEG) yordamida ekstraksiyalash prinsipial sxemasi.

1–xomashyo tayyorlash rektifikatsion kolonnasi; 2–ekstraksion kolonna; 3–dearomatizatsiyalangan katalizetni yuvish kolonnasi; 4–dearomatizatsiyalangan katalizat kolonnasi; 4.1–aromatik uglevodorodlarni yuvish kolonnasi; 5–bug‘latish kolonnasi; 6–haydab ajratib olingan mahsulotlar priemnigi.

Riforing katalizati 1-rektifikatsion kolonnaga oson qaynovchi fraksiya (58°C)dan haydash orqali ajratish uchun yuboriladi. Fraksiyaning og‘ir qismi kolonnaning quyi qismidan 2–ekstraksion kolonnaga kirib keladi. Kolonnaning yuqori qismiga DEGning suvli eritmasi beriladi. Maksimal selektivlikni ta‘minlash maqsadida 2–kolonnaga 5–kolonna pastidan retsirkulat yuborib turiladi. 2–kolonna tepasidan olinadigan rafinat 3–kolonnaga yuvish uchun yuboriladi, pastidan esa ekstrakt 5–bug‘latgich kolonnaga jo‘natiladi. Haydab ajratib olingan aromatik uglevodorodlar 5–kolonnaning tepasidan 6–haydab ajratib olingan mahsulotlar priemnigiga keladi, bu yerdan esa ajralgan suv 3 va 4–yuvish kolonnalariga ketadi.

Aromatik uglevodorodlar aralashmasining bir qismi 5–kolonnanidan ekstraksion kolonnaga qaytariladi qolgan qismi esa 4–yuvish kolonnasi orqali puxta rektifikatsiyaga yo‘naltiriladi.

3–kolonnaning tepa qismidan dearomatlashtirilgan katalizat olina-

di. Benzol, toluol, ksilollarni ajratib olinish darajasi ularni ilk xomashyodagi miqdoriga qarab 93–99% ni tashkil qiladi. DEG: xomashyoning og‘irlik nisbatlari 10:1 dan 14:1 gacha bo‘ladi.

DEG bilan ekstraksiya qilishning kamchiliklari: ekstragent sarfining kattaligi, regeneratsiya qilishga yuqori energetik sarflar, uni yetarli bo‘lmagan yuqori selektivligi.

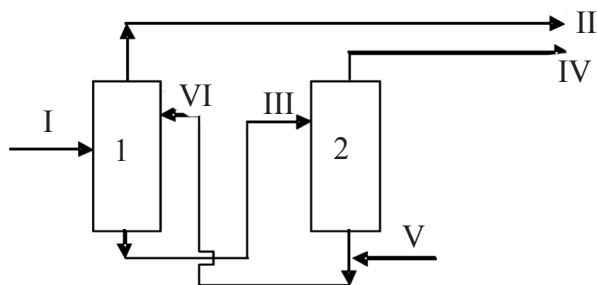
Xorijda ekstragent sifatida trietilenglikol, sulfolan, monometilformamid, N–metilpirrolidonni suvdagi eritmasi ishlatiladi.

6.2.3. Ekstrfaol distillatsiya

Ekstrfaol distillatsiyaning tub mohiyati quyidagicha bo‘ladi. Ekstrfaol distillatsiya uchinchi komponent – fenol ishtirokida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar bilan birga fenol kolonna kubida aromatikaning uchuvchanligi pasayishi hisobiga qoladi.

Fenoldan aromatika haydash orqali ajratib olinadi, fenol esa jarayonga qaytariladi.

5-chizma ekstrfaol distillatsiyaning soddalashtirilgan sxemasi keltirilgan:



5–chizma. Ekstrfaol distillatsiya soddalashtirilgan sxemasi:

1–ekstrfaol haydash kolonnasi; 2–aromatik uglevodorodlarni ajratib olish kolonnasi.

Uglevodorodlar aralashmasi (I) 1–kolonnaga keladi, u yerga sof, yangi va jarayonga qaytarilgan fenol (VI) kiritiladi. 1–kolonna yuqorisidan noaromatik uglevodorodlar (II) chiqadi, pastidan esa aromatika+fenol (III) chiqib, 2–kolonnaga aromatik uglevodorodlar (IV) ni ajratib olish uchun beriladi: 2–kolonna tubidan ajralib chiqayotgan fenol (VI) sof, yangi fenol (V) bilan qo‘shilib 1–kolonnaga boradi.

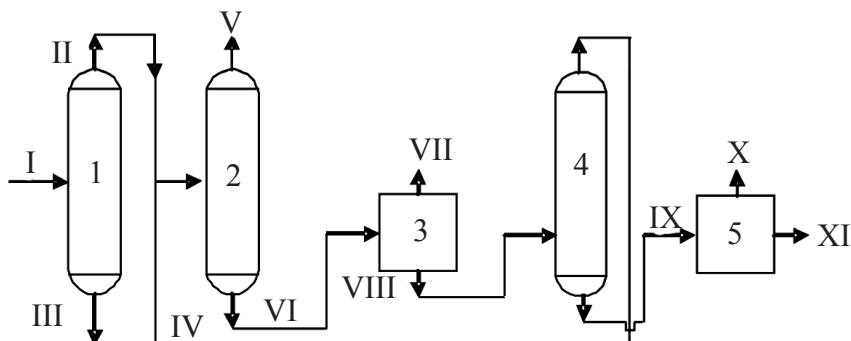
6.2.4. Ksilollarni ajratib olish

Ksilollarni ajratib olish ma'lum qiyinchiliklarga ega, chunki fraksiya tarkibiga kirgan uglevodorodlar o'z fizik xossalariga ko'ra juda yaqin.

Quyidagi jadvalda ksilol fraksiyasi tarkibiga kirgan uglevodorodlarning qaynash va muzlash haroratlari ($^{\circ}\text{C}$)da keltirilgan:

7-jadval

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



6-chizma. Ksilol fraksiyasini individual uglevodorodlarga ajratish printsipl sxemasi:

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

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

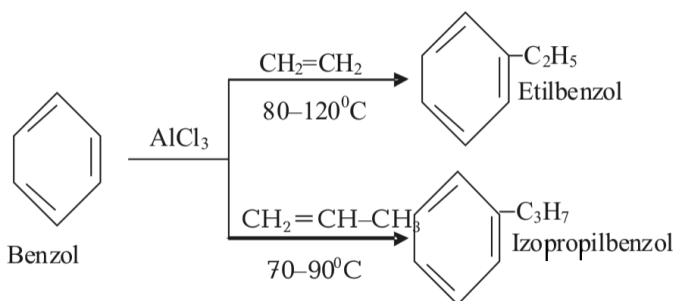
qoldiq ksilol fraksiyasini (XI) ajratib olish uchun 5–apparatga kiradi.

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

Yaponiyada ksilollarni ajratib olishning yangi original usuli ishlab chiqilgan. Ushbu usulda $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ aralashmasi ishlatilib, dastavval u yordamida xomashyodan m–ksilol to‘la ekstraksiyalanadi ($0-10^\circ\text{C}$), qolgan uglevodorodlar rektifikatsiyada oson ajraladi. $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ kompleksining yana bir e‘tiborini tortadigan xossasi: temperatura 100°C gacha ko‘tarilsa metaksilolni orto– va para– ksilollarga izomerizatsiyasi amalga oshadi.

6.3. Alkilaromatik uglevodorodlarni olish

Neftkimyoda alkilaromatik uglevodorodlardan eng ko‘p ishlatiladiganlari etil va izopropil benzollardir. Ular sintetik kauchuk monomerlari bo‘lmish stiroil va α –metilstirollarni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Bundan tashqari, oksidlash yo‘li bilan izopropilbenzoldan fenol (sintetik smola va plastmassalar xomashyosi) va atseton olinadi. Alkilaromatik uglevodorodlar benzolni etilen va propilenlar bilan alkillash reaksiyasi yordamida olinadi:



Alkillash jarayoni uchun katalizatorlar sifatida sulfat (N_2SO_4), fosfat (H_3PO_4), vodorod ftorid (NF) kislotalari, hamda aluminiy xlorid (AlCl_3) va rux xlorid (ZnCl_2)lar xizmat qilishi mumkin.

Rossiyada alkillash jarayoni quyidagi sharoitlarda AlCl_3 da olib borilgan: benzol: olefin nisbati yonaki mahsulotlar hosil bo‘lmasligini nazarda tutib, 2:1 molyar nisbatda; reaktor sifatida kolonna olinib, uning balandligi 12 m, diametri 1,4 bo‘lgan. Kolonna ning ichki qismi emallangan va asbest zichlagichli flanetslar bilan

biriktirilgan 4 ta zvenodan tashkil topgan. Boshqa hollarda korroziyadan himoyalash uchun grafit plitalar bilan futerovka qilinadi. Kolonnaning uch seksiyasi isitish va sovutish maqsadlari uchun «ko‘ylak» ka ega, ammo issiqlikning asosiy qismi benzol bir qismining bug‘lanishi hisobiga olib chiqib ketiladi.

VII. Naften uglevodorodlar

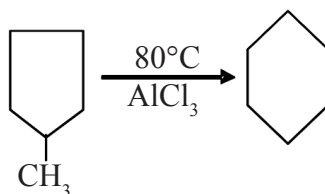
Neftkimyoda naften uglevodorodlardan siklogeksan (C_6H_{12}) eng ko‘p ishlatiladi. Neylon va kapron ishlab chiqarishda siklogeksan ilk xomashyodir, quyi bosimda polietilen ishlab chiqarishda esa erituvchi sifatida ishlatiladi.

Siklogeksan ishlab chiqarishning ikki asosiy yo‘li mavjud:

1) uni tor benzin fraksiyalaridan ajratib olish; 2) benzolni gidrirlab ajratib olish.

7.1. Siklogeksanni tor benzin fraksiyalari (68-85°C)dan ajratib olish

Rossiyada qazib chiqariladigan Suraxan va Emben neftlari naften uglevodorodlarga boy (benzin fraksiyasida 7,4% siklogeksan, 4–6% gacha metilsiklopentan bor). Aluminium xlorid katalizatorida 80°C da benzin fraksiyasidagi metilsiklopentanni izomerizatsiyalab siklogeksanga aylantiriladi:

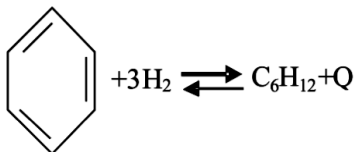


Benzol, n-geksan, metilsiklopentan va siklogeksan o‘zaro azeotrop aralashma hosil qilishi bois rektifikatsiya usuli bilan benzin fraksiyasidan toza siklogeksanni ajratib olish imkoniyati yo‘q. Shu sababli siklogeksanni metanol bilan azeotrop haydash orqali (siklogeksanning tozaligi–91%) yoki suvsiz fenol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

Ushbu usullar yuqori darajali toza siklogeksanni olishga imkon bermaydi.

7.2. Benzolni gidrirlab siklogeksan ishlab chiqarish

Benzolni gidrirlash quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:



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

Koksokimyo benzoli ishlatilganda, tarkibida bir qancha oltingugurtli birikmali qo‘shimchalari bois jarayon nikel, molibden, kobalt sulfidlarida olib boriladi. Ushbu katalizatorlar oltingugurtli birikmalar bilan zaharlanmaydi, ammo ular kam faollikka egaliklari sababli jarayon yuqori temperatura (350–370°C) va bosim (300 atmosfera) da olib boriladi. Ushbu sharoitlarda gidrirlash bilan birga gidrotozlash ham ketadi.

Jarayon nikelli va platinali katalizatorlar ishtirokida 150–200°C haroratda hamda 50 atmosfera gacha bosim ostida olib boriladi, biroq xomashyoda katalizatorni zaharlovchi oltingugurtli birikmalar bo‘lmasligi shart. Gidrirlashda ishlatiladigan vodorod ham oltingugurtli birikmalardan tozalangan bo‘lishi kerak.

Nikel va platinali katalizatorlarda gidrirlab ajratib olingan siklogeksanni rektifikatsiya qilinish zarurati yo‘q; u 99% tozalikka ega. Bu juda ahamiyatli, chunki tola ishlab chiqarishda siklogeksandagi qo‘shimchalar miqdori 0,1% dan ortmasligi kerak.

I Bo‘lim yuzasidan sinov savollari.

1. Neftkimyo sintezi fanining vazifasi?
2. Neftkimyo sintezi fanining maqsadi?
3. Neftkimyo sintezi sanoatining rivojlanishining asosiy yo‘nalishlari?
4. Neftkimyo sintezi sanoatining xomashyo bazasi?
5. Neftkimyo sintezi sanoatida olinadigan mahsulotlar?
6. Olefinlar asosidagi neftkimyo sintezining eng muhim yo‘nalishlarini tushuntirib bering.

II BO‘LIM.

KISLOROD SAQLOVCHI MAHSULOTLAR ISHLAB CHIQARISH

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

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

Neftkimyo sanoati neft va gazning uglevodorodli xomashyosi asosida kislorod saqllovchi mahsulotlarni olish jarayonlarini o‘zlashtirdi va shu bois ko‘p miqdorda qimmatli oziq-ovqat xomashyolarini ozod etdi.

Kislorod saqllovchi mahsulotlarni ishlab chiqarishni ikki asosiy guruhga bo‘lish mumkin:

1. Uglevodorodlarni oksidlash.
2. Kislorod saqllovchi mahsulot (asosan, spirt)larni olishning boshqa usullari gidratatsiya, gidroformillash va boshqalar.

I. Uglevodorodlarni oksidlash

Uglevodorodlarni oksidlab qimmatli mahsulotlardan yog‘, spirtlar va kislotalar, olefinlar oksidi, fenol, adipin kislota hamda boshqalar olinadi.

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

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

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

Ushbu muammolarni yechish yo'llari quyidagilardan iborat:

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

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

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

Neftkimyo sanoatida quyidagi turli uglevodorodlar oksidlanadilar: parafin, olefin, aromatika, naften.

1.1. Parafin uglevodorodlarni oksidlash

Ilk xomashyoga bog'liq holida parafin uglevodorodlarning oksidlash jarayonini uchta o'zaro mustaqil guruhlariga bo'lish mumkin:

1. Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlash.

2. Suyuq $C_{10}-C_{20}$ parafin uglevodorodlarni oksidlash.

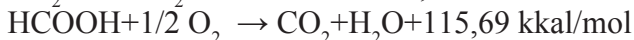
3. Qattiq $C_{20}-C_{40}$ parafin uglevodorodlarni oksidlash.

1.1.1. Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlash

Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlashdan maqsad – formaldegid, sirka kislota, atsetaldegid, metanol va boshqa qimmatli mahsulotlar olish. Oksidlash tezligi metandan butanga tomon ortib boradi.

1.1.1.1. Metanni oksidlash

Metan oksidlanganda quyidagi reaksiyalar ketadi:



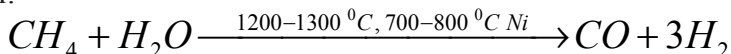
Metanni to'g'ridan to'g'ri oksidlashning murakkabligi shundan iboratki, oksidlash chuqurligini oshishi bilan jarayon tezligi va is-siqlik effekti tobora ortib boradi. Bu esa oksidlash jarayonini kerakli bosqichida temperaturani boshqarib turishni qiyinlashtiradi. Shu sa-babli bir o'tishda metanning kamroq konversiya reaksiyasi amalga

oshiriladi, reaktorda esa reaksiya mahsulotlarini qisqa vaqt bo'lishi ta'minlanadi. Reaksiya yuqoriroq bosim ostida azot oksidlari initsiatorlari ishtirokida olib boriladi. Har doim oksidlash reaksiyasini, portlash xavfi bor kontsentratsiyalar hosil bo'lishining oldini olish maqsadida, ortiqcha miqdorda uglevodorodlar bilan olib boriladi.

Metanni 360°C haroratda, 100 atmosfera bosimda, azot oksidlari (0,08%) mavjudligida va metan: kislorod=9:1 (nisbat)da oksidlaganda 17% CN₃ON va 0,6 % CN₂O olingan. Atmosfera bosimi va 600°C ga yaqin harorat, azot oksidlari ishtirokida 35% ga yaqin formaldegid (reaksiyaga kirishgan metanga nisbatan) olingan.

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

Birinci bosqichda metanning konversiyasi suv bug'i bilan olib boriladi:



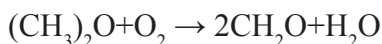
Hosil bo'lgan sintez-gazdan metanol oladilar:



Reaksiyani 370–400°C haroratda, 250–300 atmosfera bosimida ZnO–Cr₂O₃ oksid formadagi katalizator ishtirokida olib boriladi. Metanol salmog'i 85–87% ni tashkil qiladi.

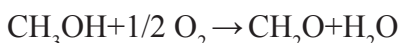
Shu bilan birga reaksiya mahsulotlari 2% gacha dimetil efiri, 1% gacha yuqori spirtlar va boshqalarni o'z ichiga oladi.

Metanol ishlab chiqarishning katta ko'lamdaligini (masalan, 2000-yilda AQSH da 15 mln.t) va formaldegidning neftkimyodagi muhimligini hisobga olgan holida dimetilefirini formaldegidga qayta ishlash jarayoni ishlab chiqilgan:



Jarayon 450–530°C haroratda, atmosfera bosimi ostida WO₃ katalizatorida ketadi.

Sintez-gazdan olingan metanolni oksidlab, degidirlash yo'li bilan formaldegidga aylantiriladi:



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

Oksidlash jarayoni uchun etan amalda ishlatiladi.

1.1.1.2. Propan va butanni oksidlash

Propan va butanni oksidlash 430–450°C haroratda hamda 7–10 atmosfera bosim ostida olib boriladi. Oksidlash natijasida formaldegid, atsetaldegid, atseton, metil va etil spirtlari va boshqa mahsulotlar olinadi. Bosim oshishi bilan spirtlarning salmog'i ham ortadi. Oksidlovchi sifatida kisloroddan foydalaniladi. Butanni aluminiy fosfatda 410°C haroratda va 20 atmosfera bosimi ostida oksidlaganda reaksiya mahsulotlarida 13% metanol, 22% formaldegid va 3% atsetaldegid uchraydi.

Qator hollarda oksidlashga individual uglevodorodlar emas, balki yo'ldosh gaz uchratiladi. Hamdo'stlik davlatlarida ishlab chiqilgan usul bo'yicha 1 m³ yo'ldosh gazdan 125 g formaldegid hosil bo'ladi, shu bilan birgalikda yuqori kaloriyalik (400 kkal/m³) energetik yoqilg'i sifatida ishlatib bo'lingan gaz olinadi. Jarayon 0,2% NO initsiatori ishtirokida 600–700°C haroratda va 0,10–0,15 sek kontakt vaqtida olib boriladi.

Suyuq fazada propan va butanni oksidlash jarayoni katta qiziqish uyg'otadi. Hamdo'stlik davlatlarida (R.F)da ishlab chiqilgan butanni oksidlab sirka kislota olish jarayoni kobalt yoki marganets tuzlari ishtirokida sirka kislota muhiti sharoitida 165–170°C va 60 atmosfera bosimi ostida amalga oshiriladi. Sirka kislota olishning ushbu usuli boshqa hamma sanoat usullari (atsetaldegidni oksidlash, etil spirtini oksidlash, keten orqali atsetondan)ga taqqoslanganda iqtisodiy afzaldir.

Sirka kislota olishning butan kabi yaxshi xomashyo bo'lgan C₅–C₇ parafin uglevodorodlar saqlovchi, qaynash temperatura chegarasi 30–90°C bo'lgan yengil va to'g'ridan to'g'ri neft fraksiyalari ham xizmat qiladi.

Oksidlashni marganets, kobalt yoki vannadiy tuzlari katalizatorida 145–215°C, 42 atmosfera bosimi ostida olib boriladi.

Rossiya Federatsiyasida sirka kislotaning katta miqdori atsetaldegidni oksidlab olingan.

1.1.1.3. Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlab olingan mahsulotlarni asosiy ishlatish yoʻnalishlari

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

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

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

Sirka kislota. Sirka angidridi, vinilatsetat, turli metall atsetatlari olishda ishlatiladi.

Atsetaldegid. Sirka kislota, sirka angidridi, pentaeritrit, akrolein, xlorli hosilalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Quyi parafin uglevodorodlarni toʻgʻridan toʻgʻri oksidlash jarayonlari jarayonni past selektivligi, oksidlash mahsulotlarini ajratib olishning qiyinligi bois keng rivojlanishga ega emas, biroq ushbu jarayonlar doimo mukammallashtirib borilmoqda.

1.1.2. Suyuq parafin uglevodorodlarni spirtlarga oksidlash

Suyuq parafin uglevodorodlarni oksidlash sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarishda zarur xomashyo boʻlgan $C_{10}-C_{20}$ oliy yogʻli spirtlar olish uchun yoʻnaltirilgan.

Yaqin-yaqingacha spirtlar yogʻlardan, yaʼni oziq-ovqat xomashyosidan yuqori yogʻ kislotalarni yoki ularni efirlarini gidrirlab olinar edi.

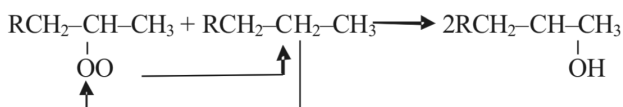
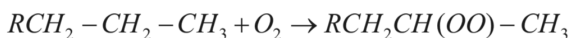
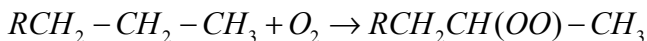
Rossiya Federatsiyasi neftkimyo sintezi institutida rus olimi A.N. Bashkirov tomonidan parafinlarni suyuq fazada yoʻnaltirilgan oksidlashni yangi usuli ishlab chiqilgan. Ushbu usul boʻyicha oliy spirtlar olinib, birinchi bor Rossiyada 1957–1958-yillarda sanoatga tatbiq qilingan. Xomashyo sifatida dizel fraksiya ($200-350^{\circ}\text{C}$)-sidan ajratib olingan yoki uglerod atomlari soni $C_{10}-C_{20}$ boʻlgan Fisher–Tropsh sintezi orqali olingan parafin uglevodorodlar ishlatiladi. Bunday parafin uglevodorodlarni $t_{\text{qay}}=275-320^{\circ}\text{C}$ va $t_{\text{erish}}=24-26^{\circ}\text{C}$ ga tengdir.

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

Parafin uglevodorodlarni oksidlash jarayoni 3–4% kislorod saqllovchi azot–kislorod aralashmasi bilan ilk xomashyo 4–5% borat kislotasi (uglevodorodlar og‘irligiga nisbatan olganda) ishtirokida 165–170°C haroratda 2–3 soat muddatda olib boriladi.

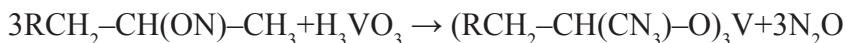
Oksidlash reaksiyasi quyidagi sxema orqali namoyish etilishi mumkin:

1. Parafin uglevodorodlarni gidroperoksidgacha oksidlash:



2. Parafin uglevodorod ilk molekulasini bilan gidroperoksidning o‘zaro ta’siri natijasida 2 molekula spirt hosil bo‘ladi.

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

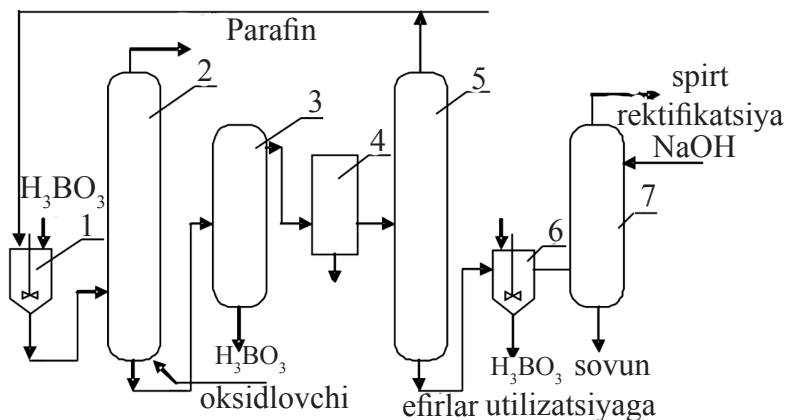


1.1.2.1. Suyuq parafinlarni oksidlab spirtlar ishlab chiqarish prinsiplari texnologiyasi

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

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

Sanoatda jarayon quyidagi sxema bo'yicha amalga oshiriladi (7-chizma):



7-chizma. Suyuq parafinlarni oksidlab spirtlar ishlab chiqarishni printsi-pial texnologik sxemasi.

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

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

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

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

Qattiq parafinlarni oksidlaganda chumoli va sirka kislotalari kam-roq miqdorda hosil bo'ladi, ularning ishlatilishi haqida yuqorida ba- yon etilgan.

C_5-C_6 kislotalar o'zlariga mos efirlarni olishda ishlatilib, parfu- meriya va boshqa sohalarda ishlatiladi.

C_7-C_9 kislotalar plastifikatorlar va boshqa moddalar ishlab chiqa- rishda ishlatiluvchi birlamchi spirtlar olishda ishlatiladi.

$C_{10}-C_{20}$ kislotalar sintetik yuvish vositalarini olishda va birlamchi spirtlarni ishlab chiqarishda ishlatiladi.

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

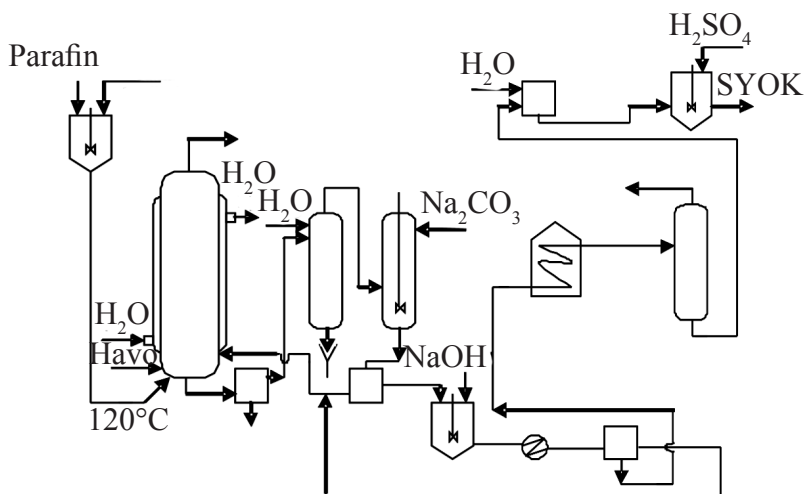
Shunday qilib, sintetik yogʻ kislotalari (SYOK)ni ishlatilish sohalari juda kengdir.

1.1.3.1. Sintetik yogʻ kislotalari ishlab chiqarish

SYOK ishlab chiqarishga xomashyo sifatida tozalangan qattiq neft parafini, qoʻngʻir koʻmir parafini yoki Fisher–Tropsch usuli boʻyicha olingan parafin xizmat qiladi.

Jarayonni oʻtgan asrning 30–40-yillarida Germaniyada sanoat miqyosida amalga oshirishga kirishilgan. Hamdoʻstlik mamlakatlari (R.F)da esa 1953-yilda yirik SYOK ishlab chiqarish amalga oshirilgan. Keyinchalik yana koʻp SYOK sexlari ishga tushirilgan. Ishlab turgan SYOK ishlab chiqarish zavodlarida $SYOK-t_{erish}=52-54^{\circ}C$ va moylar miqdori 2,3% dan ortiq boʻlmagan qattiq parafinlarni oksidlashga asoslangan.

Sanoatda oksidlash jarayoni $105-120^{\circ}C$ haroratda kaliy permanganat (0,25% $KMnO_4$, parafinga nisbatan ogʻirlik birligida) ishtirokida olib boriladi. Oksidlash havo bilan olib boriladi.



8-chizma. Sintetik yogʻ kislotalarini olish prinsipial texnologik sxemasi.

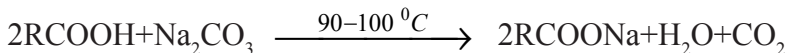
Qattiq parafin uglevodorodlarni oksidlaganda gidroperoksid hosil boʻladi hamda u bir qancha va turli yoʻnalishlarda parchalanib, aldegidlar, ketonlar, kislotalar va boshqa mahsulotlar hosil qiladi. Shunday qilib, ilk parafinlar oksidlab destruksiya qilinishi oqibatida kislotalar hosil boʻladi. Kislorod istalgan uglerod atomiga birlashtirib olishi mumkinligini hisobga olinsa, uzilish ham istalgan yerdan amalga oshishi mumkin. Shu bois oksidlash natijasida C_1 dan C_{25} gacha boʻlgan keng gamma kislotalar hosil boʻladi.

SYOK ishlab chiqarish quyidagi sxema asosida amalga oshiriladi.

Zanglamas poʻlatdan yoki aluminiydan tayyorlangan kolonnaga parafin (1 qism yangi va 2 qism jarayonga qaytarilgan) solinadi va 120°C gacha isitiladi. Ushbu haroratda suvda tayyorlangan 15% li KmnO_4 eritmasi – katalizat parafin bilan alohida apparatda aralastirib beriladi. Kaliy permanganat parafinda yaxshi taqsimlanadi va shu bilan birga u MnO_2 gacha qaytariladi. Kolonnaga katalizator (parafinga nisbatan 0,1–0,3% miqdorda) solingandan soʻng havo (1t parafinga $60 \text{ m}^3/\text{soat}$) beriladi. Jarayon 20–24 soat davomida amalga oshirilib, reaksiya oxirida harorat 120°C dan 105°C gacha pasaytiriladi.

Oksidlash 30–35% chuqurlikkacha olib boriladi.

Reaksiya tugallangandan soʻng oksidat kukunsimon katalizator qoldigʻidan tozalash uchun tindirgichga yoʻnaltiriladi. Soʻngra oksidat quyi molekular kislotalar va katalizator qoldiqlaridan suv yordamida yuviladi. Yuvilgan katalizat sovunlanishga joʻnatiladi. Sovunlash jarayoni 2 bosqichda olib boriladi: 1-bosqich – karbon kislotalarni 25% li soda eritmasi bilan sovunlanishi:



1-bosqich sovunlanishdan soʻng oksidat tindiriladi, bunda 1-sovunlanmagan va asosan parafindan tashkil topgan mahsulot ajratib olinadi va oksidlashga qaytariladi. Sovunlashga mahsulotni 30% li NaON bilan avtoklavda $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$ temperaturada keyingi sovunlanishi amalga oshiriladi. Soʻngra mahsulot tindiriladi, bunda qoʻshimcha miqdorda 1-sovunlanmagan mahsulot hosil boʻladi va u oksidlashga qaytariladi. Ayrim hollarda unga borat kislota bilan ishlov berib, spirtlar (8–10%) ajratib olinadi. Sovun ishqorda ish-

lov berilgandan so'ng ishqor bilan birga pechga jo'natiladi. U yerda 320–340°C temperaturada va 20–22 atmosfera bosimi ostida murakkab efirlar, ketonlar va laktonlarni sovunlanishi amalga oshiriladi (2-bosqich).

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

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

Birinchi kubda 160–180°C da va 200–300 mm sim.ust. qoldiq bosimida C_5 – C_6 kislotalar haydaladi.

Ikkinchi kubda 170–180°C da va 20 mm sim.ust. qoldiq bosimida C_7 – C_9 kislotalar haydaladi.

Navbatdagi kubda 185°C da va 15 mm sim.ust. C_{10} – C_{13} kislotalar haydaladi. To'rtinchi kubda 200°C da va 15 mm sim. ust. C_{13} – C_{18} kislotalar va so'nggi kubda 280°C da va 15 mm sim.ust. C_{17} – C_{20} kislotalar haydab olinadi.

Ayrim hollarda C_{23} – C_{25} kislotalar 310°C da va qoldiq bosim 15 mm sim.ust. ajratib olinadi.

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

Bir tonna parafından 450–600 kg C_{10} – C_{20} sintetik yog' kislotalar va 100 kg ga yaqin C_{10} – C_{20} sintetik yog' spirtlar olinadi.

1.2. Olefin uglevodorodlarni oksidlash

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

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

1.2.1. Olefin oksidlarini olish

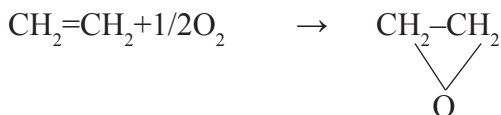
Etilen oksidi juda yirik ko‘lamda ishlab chiqarilmoqda. AQSHda uni ishlab chiqarish 1965-yilda 300 ming tonna bo‘lsa, 2010-yili 14 mln.t ga yetgan va keyingi sur‘atlar bundan ham jadallashgan.

1.2.1.1. Etilen oksidini olish

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

1.2.1.1.1. Etilenni to‘g‘ridan to‘g‘ri oksidlash

Etilenni to‘g‘ridan to‘g‘ri oksidlash jarayoni kumush katalizatori-da 220–280°C temperaturada va 7–10 atmosfera bosimda ketadi:



Oksidlash uchun 98% li etilen ishlatiladi. U havo bilan aralash-tirilib, reaksiya aralashmadagi uning konsentratsiyasi 3% ni tashkil etadi. Katalizator bilan kontakt vaqti 1,5 sekund.

Oksidlash jarayoni, odatda, statsionar katalizatorida, kamroq – «qaynar» qatlamda ham olib boriladi.

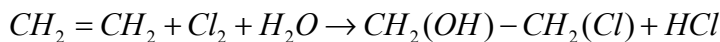
Jarayon prinsipial texnologik sxemasi quyidagidan tarkib topgan: etilen va havo tozalagichlardan o‘tib, aralashtiriladi, issiqlik almash-tirgichdan o‘tib (u kontakt gazlar issiqligi hisobiga isiydi) reaktor-ga boradi. Reaktor–quvurchali ($d=25\text{mm}$, $L=3-9\text{ m}$). Quvurchalar oralig‘ida reaksiya issiqligini olib ketadigan issiqlik tashuvchi ayla-nib harakat qiladi. Oksidlash mahsulotlari reaktordan chiqishi bilan issiqlik almashtirgichda va sovutkichda sovutiladi hamda absorberga jo‘natiladi.

Absorbsiyani 7–10 atmosfera bosimi ostida olib boriladi, ush-bu sharoitda etilen oksidi suvda eriydi. Absorberdan chiqayotgan 1,5% ga yaqin etilen saqllovchi gazlar oksidlashni ikkinchi bosqi-

chiga yo‘naltiriladi. Desorber oldida bosimni tashlash etilen oksidini suvdan 99,5%tozalikda ajratish imkoniyatini beradi.

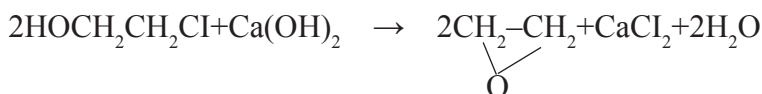
1.2.1.1.2. Etilen oksidini xlogidrin usuli bilan olish

Etilen oksidini xlogidrin usuli bilan olish ikki bosqichdan iborat: Birinchi bosqichda etilen va xlor suv orqali o‘tkazilganda etilen xlogidrin hosil bo‘ladi:



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

Ikkinchi bosqichda etilenxlogidrin eritmasiga 90–100°C haroratli ohak suti eritmasi (10–12% konsentratsiyali) quyilib sovunlantiriladi:



So‘ngra suvli eritmadan etilen oksidi haydaladi.

Etilen oksidini etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri oksidlab olishning iqtisodiy jihatdan ko‘proq nafi bordir, chunki ushbu usulda xlor sarf qilinmaydi. Xlogidrin usulida 1 t etilen oksidi olish uchun 1,9 t xlor sarflanadi. To‘g‘ridan to‘g‘ri oksidlash yo‘li bilan olingan etilen oksidining tannarxi xlogidrin usulidagiga nisbatan 20% past.

8-jadval

AQSHda etilen oksidini iste‘mol qilish sohalari.

Qo‘llanish sohalari	1965-y.		1980-y.		2000-y.	
	Ming t.	% da	Ming t.	% da	Ming t.	% da
Etilenglikol	703	67,4	669,4	59	11180,8	59
Sirt faol moddalar	113,7	10,9	145,3	12	1258,8	13
Etanolaminlar	90,7	8,7	91,0	8	1127,0	6
Polietilenglikollar*	–	–	118,0	10	1182,0	9
Glikol efiri	90,7	8,7				
Boshqalar	45,4	4,3	104,4	9	1159,0	8
Hammasi	1046	100	1192,1	100	1998,6	100

* Etilen 1968-yilgacha boshqalar tarkibiga kirgan.

Xorijda etilen oksidining eng yirik iste'molchisi etilenglikol (60% gacha, umumiy iste'molga nisbatan) hamda sirt faol moddalar (13% gacha) ishlab chiqarishlardir. AQSHda etilen oksidini iste'mol strukturasi 8-jadvalda keltirilgan.

1.2.1.2. Propilen oksidi olishning turli usullari

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

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

Gidroperoksidlar sifatida nafaqat alifatiklari, aromatiklari ham ishlatiladi.

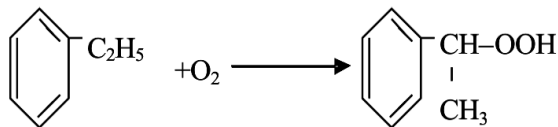
Hamdo'stlik mamlakatlarida (R.F) akademik Emanuel va uning hamkorlari propilen oksidini atsetaldegid va propilenlarni o'zaro bog'lanishli oksidlash orqali olishni taklif etdi. Birinchi bosqichda atsetaldegidni nadsirka kislotasiga oksidlash reaksiyasi ketib, hosil bo'lgan kislota ikkinchi bosqichda kislorodini propilenga berib yuboradi. Bunda ikki qimmatli mahsulot – propilen oksidi va sirka kislotasi hosil bo'ladi.

1.2.1.2.1. Propilen oksidini etilbenzoldan olish usuli

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

Jarayon uch bosqichdan iborat:

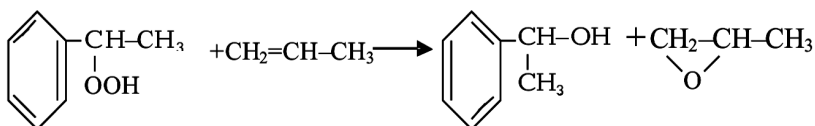
1. Etilbenzolni gidroperoksidga oksidlash:



Reaksiya 100–120°C haroratda va 3–5 atmosfera bosimi ostida ketadi, oksidlash havo bilan amalga oshiriladi. Katalizatorlar sifatida molibden, volfram, vanadiy naftenatlari va boshqalar ishlatiladi.

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

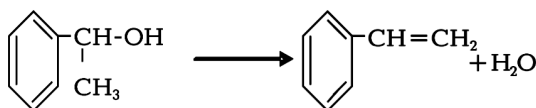
2. Propilenni etilbenzol gidroperoksidi yordamida propilen oksidi va metilbenzil spirtiga aylantirib epoksidlash:



Ushbu reaksiya 80–130°C haroratda, 17,5–70 atmosfera bosimi ostida 1–3 soatda ketadi. Katalizator sifatida marganets naftenati ishlatiladi. Olefin: gidroperoksid=2,6:1 mol nisbatda.

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

3. Metilbenzil spirtini stirolgacha degidratatsiyasi:



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

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

Hozirgi vaqtda chet mamlakatlarda propilen oksidi ishlab chiqarish quvvatlari 1,5 mln.t ga, ishlab chiqarishning o'sishi 15% ga to'g'ri kelayapti.

Etilen va propilen oksidlari mos holidagi glikollar, etanol va propanolaminlar hamda noionogen yuvish vositalari ishlab chiqarishda ishlatiladi. Etilen oksidi sintetik kauchuk va tolalarning ilk monome-ri bo'lgan akrilonitril ishlab chiqarishda ham ishlatiladi.

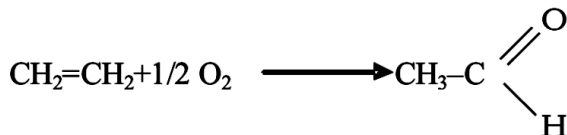
1.2.2. Olefinlarni aldegidlar va ketonlargacha oksidlash

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

AQSHda 2000-yilda 5630 ming tonnaga yaqin atsetaldegid ishlab chiqarilgan.

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

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



Oksidlash 100–200°C haroratda palladiy xloridni suvli eritmasida 3–10 atmosfera bosim ostida olib boriladi. O'tkazilgan etilenga nisbatan atsetaldegidning salmog'i 90–95% ga yetadi, shu bilan birga 1–1,5% sirka kislotasi va 1–1,3%ga yaqin xlorli hosilalar hosil bo'ladi.

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

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

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

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

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

1965-yildayoq Yaponiyada ishlab chiqarilgan hamma atsetaldegidning 68% etilen asosida bo'lgan. GFRda etilen asosga o'tish sekinroq amalga oshgan (atsetilenda ishlagan qurilmalarning ko'p sonidaligi bois). AQSHda ishlab chiqarishning ko'pchiligi etanol asosda edi, biroq 2000-yili etilen usulining ulushi 54% ni tashkil

etdi. 2000-yildagi yetakchi kapitalistik davlatlarni atsetaldegid ishlab chiqarish xomashyo bazalari strukturasi 9-jadvalda keltirilgan.

9-jadval

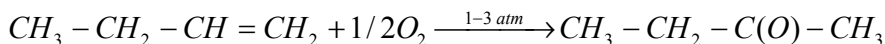
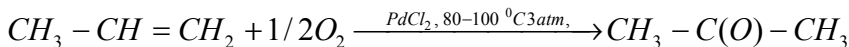
Atsetaldegid umumiy ishlab chiqarishda turli xomashyo turlarining ulushi.

Mamlakat	Etilen	Atsetilen	Etanol	Boshqalar
Yaponiya	93	7	–	–
AQSH	54	6	28	12
GFR	69	31	–	–
Italiya	54	46	–	–
Fransiya	30	31	39	–

Etilen xomashyoga oʻtish 100–150 ming t./yil quvvatli yirik qurilmalar qurish imkoniyatini beradi.

Atsetaldegid sirka kislotasi, etilatsetat, n–butil spirtlari olishda ishlatiladi.

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



yaʼni, yuqoriroq molekular olefinlar oksidlaganda aldegidlar emas, balki ketonlar hosil boʻladi; oksidlash tezligi va maqsadga muvofiq mahsulotlarning salmogʻi ilk olefinlarni molekular ogʻirligi ortishi bilan tushadi: oʻtkazilgan atsetaldegidni salmogʻi 95% ga yetadi, atsetonnikini – 90%, metiletil ketonnikini – 80%.

Olefinlarni toʻgʻridan toʻgʻri oksidlab ketonlar olish jarayoni iqtisodiy jihatdan manfaat keltiradi. Turli usullar bilan olingan atsetonning nisbiy tannarxi texnik – iqtisodiy hisobi, quyidagicha (%):

Izopropil spirtini degidrilab – 100%

Kumol usuli bilan – 50–60%

Propilenni toʻgʻridan toʻgʻri oksidlash bilan – 35%

Ushbu jarayon bir bosqichda, reaksiya yuqori selektivlikda (yonaki mahsulotlarning salmogʻi uncha koʻp boʻlmagan miqdorda) amalga oshadi.

Xomashyo sifatida propan–propilen va butan – butilen fraksiyalari qo‘llanilishi mumkin.

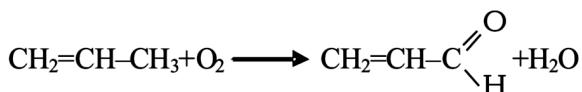
Atsetaldegid olishdagi kabi jarayonni bir yoki ikki reaktorli sxema bo‘yicha olib borish mumkin. Birinchi variant tozaroq ilk xomashyo talab qiladi, ikkinchisi esa kamroq konsentrlangan olefinlar uchun qo‘llanilishi mumkin.

1.2.3. Metil guruhi qiyofasini o‘zgartirib olefinlarni oksidlash

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

1.2.3.1. Akrolein ishlab chiqarish

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



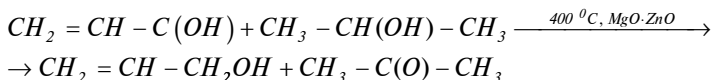
Jarayon karborund (kremniy karbidi)dagi 0,4–1,4% miqdorda bo‘lgan mis (I) oksidi katalizatorida 350–400°C haroratda, 1–10 atmosfera bosimi ostida olib boriladi.

Jarayon katalizator yuzidan 7,9% O₂, 26,4% C₃N₆, 65,8% suv bug‘i aralashmasini (portlash xavfi bor konsentratsiya hosil bo‘lishini oldini olish maqsadida) o‘tkazib amalga oshiriladi. Kontakt vaqti 0,1–2 sekund. Akrolein salmog‘i 85% ga yetadi. Akrolein allil spirti, glitserin va akrilonitril olishda ishlatiladi.

1.2.3.2. Allil spirti olish

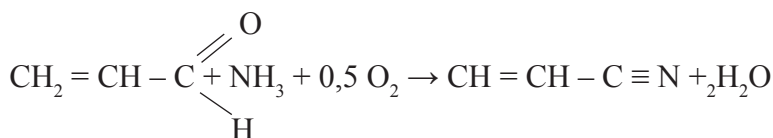
Allil spirti akrolein va izopropil spirti bug‘lari aralashmasini 1÷2:3 nisbatda magniy va rux oksidlaridan iborat katalizatoridan 400°C haroratda o‘tkazib olinadi.

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

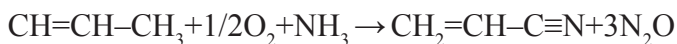


1.2.3.3. Propilenni oksidlab ammonoliz qilib akrilonitril olish

Propilenni oksidlab olingan akroleindan va ammiakdan akrolonitril olish mumkin:



Jarayon bir bosqichda – propilenni oksidlash orqali ammonoliz qilib olib boriladi. Ushbu jarayon 1959–1960-yillarda ishlab chiqilgan bo‘lib, quyidagi reaksiya bo‘yicha ketadi:



Reaksiya akrolein hosil bo‘lish bosqichi orqali ketadi.

Jarayon 450°C haroratda, 3 atmosferaga yaqin bosimda yoyuvchi–silikagel bo‘lgan molibden, vismut, kobalt, xrom va boshqa oksidlar bor katalizatorlarda amalga oshiriladi.

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



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

Oksidlovchi ammonoliz jarayoni, odatda, regeneratsiyasiz 6 oy ishlaydigan statsionar katalizatorlarda olib boriladi. Reaksiya mahsulotlari reaktordan chiqishi bilan temperaturani 250°C gacha pasaytirish uchun suv yordamida toblashga yo‘liqtiriladi so‘ngra ammiakni neytrallash qaynoq ammoniy sulfat va sulfat kislota bilan amalga oshiriladi. Ammiak mavjudligida akrolonitrilni polimerizatsiyasi o‘ta samarali borgani sababli neytralizatsiya jarayoni uning oldini olish uchun zarurdir.

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

Hozirgi vaqtda xorijda barcha akrilonitrilning 80% ushbu jarayon bilan olinib, 1990-yilda 6 davlatda 17 qurilma umumiy 1,2 mln t./yil quvvatda ishlagan.

Quyida akrilonitril ishlab chiqarishda (davlatdagi umumiy quvvatga nisbatan % da) propilenning nisbiy ulushi ko'rsatilgan:

yil	AQSH	Angliya	Fransiya	Italiya	GFR	Yaponiya
1990	30,0	—	—	—	—	77,4
2000	89,1	100	100	77,3	92,8	100

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

Respublikamizda akrilonitril «Nitron» sintetik tolasi ishlab chiqarishda foydalaniladi. U benzin va moyga chidamli nitril kauchuklari, plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

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

Akrilonitrilbutadienstirol (ABS) va akrilonitrilstirol (AS) smolalar (yiliga o'rtacha 15–20% ga) hamda nitril (yiliga 4% ga) kauchukini ishlab chiqarish o'sa boshlagani bois akrilonitrilni iste'mol qilish ham ortdi. Akrilonitrilni AQSHda iste'mol qilish ham ortdi. Quyida akrilonitrilni AQSHda iste'mol qilish strukturasini (%da) keltirilgan bo'lib, u boshqa rivojlangan davlatlarga ham xarakterlidir:

Akril tolasi	60
ABS va AS smolalari	12
Nitril kauchuklari	8

Boshqalar (eksport ham ichida) 20

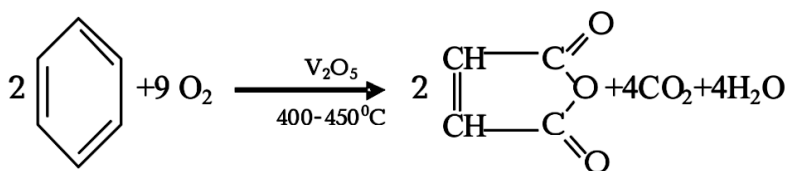
Butadien va izopren olish jarayonida erituvchi sifatida ishlatiluvchi atsetonitril oksidlovchi ammonolizda 10% atrofida hosil bo‘ladi.

1.3. Aromatik uglevodorodlarni oksidlash

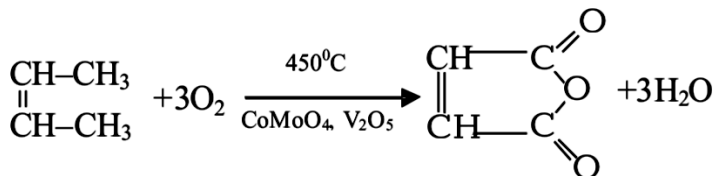
Aromatik uglevodorodlarni oksidlash fenol va atseton, malein va ftal angidridi, tereftal kislota va boshqa zarur birikmalarni hosil bo‘lishiga olib keladi.

1.3.1. Malein angidridini turli usullar bilan olish

Malein angidridi benzolni 400–450°C haroratda vanadiy oksidi (V_2O_5) ishtirokida oksidlab olinishi mumkin:



Biroq hozirgi vaqtda buten–2 va hattoki butanni oksidlab malein angidridini olishning yangi usuli ishlatiladi:

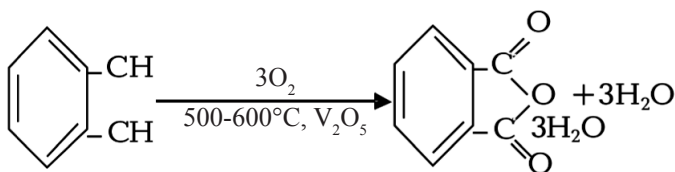


Malein angidridi salmog‘i esa 80% ga yetadi.

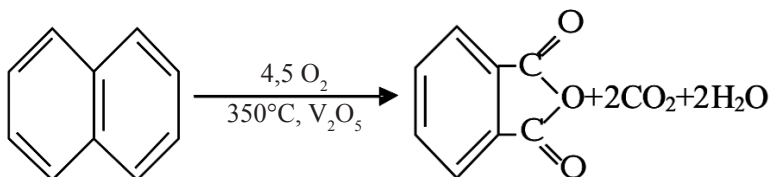
Ushbu usulning afzalligi shundan iboratki, 1 t malein angidridini olish uchun hisob bo‘yicha C_4 to‘yinmagan uglevodorodidan benzolga nisbatan 30 og‘irlik qism kam talab qilinadi. Reaksiyaning issiqlik effekti ham kamroq, bu esa jarayonni texnologik bejashni osonlashtiradi.

1.3.2. Ftal angidridini turli usullar bilan olish

Sintetik smolalar olishda ishlatiladigan ftal angidridi ortoksilolni oksidlab olinadi:



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

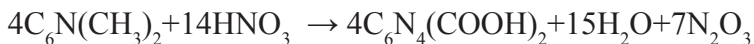


1.3.3. Tereftal kislotani turli usullar bilan olish

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

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

Suyultirilgan nitrat kislota (30–40% li) bilan oksidlash bir bosqichda 150–200°C da 30–50 atmosfera bosimi ostida katalizator sifatida simob nitrat ishtirokida olib boriladi:

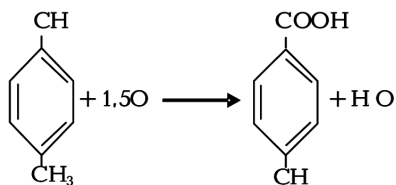


Reaksiyaga kirishgan p-ksilolga nisbatan olganda tereftal kislotaning salmog'i 90% ga yetadi.

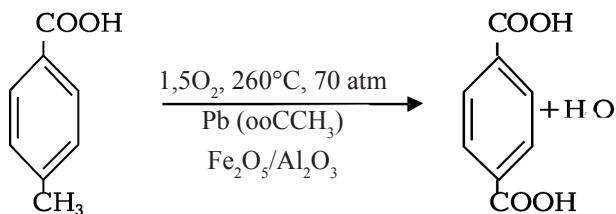
Ushbu jarayon qator kamchiliklarga ega: reaksiya mahsulotlari nitrolash mahsulotlari bilan ifloslangan, muhit o'ta agressiv hamda portlash xavfi bor.

Havo yoki kislorod bilan oksidlash iqtisodiy jihatdan foydali bo'ladi. U ikki bosqichda amalga oshiriladi. 120–200°C haroratda, atmosfera yoki oshirilgan 20–30 atmosfera bosimi ostida kobalt yoki

marganets naftenati yoki rezinati–katalizatori ishtirokida p–toluil kislotasi hosil bo‘ladi:

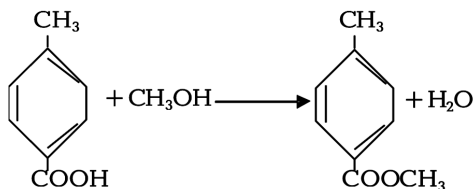


Oksidlash ushbu bosqichda to‘xtatiladi, chunki karboksil guruhi qolgan metil guruhini oksidlashni susaytiradi. p–toluil kislotasini oksidlashni keyingi qattiqroq sharoitlarda (260–80°C, 70 atmosfera) olib borilishi tereftal kislotasi hosil bo‘lishiga olib keladi:



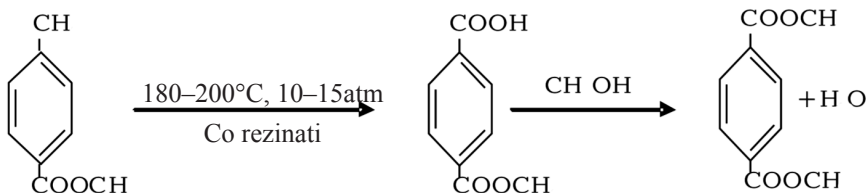
Tereftal kislotasi salmog‘i 40–60%ni tashkil qiladi. Biroq p–toluil kislotaning metil efini oksidlash manfaatliroqdir, chunki tereftal kislotaning salmog‘i 80–90% gacha yetadi.

Buning uchun toluil kislotasi metil efiri holiga o‘tkaziladi:



Shunday qilib, karbonil guruhining oldi to‘siladi va keyingi oksidlashga to‘sqinlik qilmaydi.

Ushbu efirni keyingi oksidlanishi tereftal kislotaning dimetil efini hosil bo‘lishiga olib keladi:



Monometiltereftalat Dimetiltereftalat

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

Ushbu jarayonning kimyosi va texnologiyasi rus olimlari Sergeyev, Krujalov, Nemsov va Udrislar tomonidan 1942–1944-yillarda ishlab chiqilgan. Hamdo'stlik davlatlarida dunyoda birinchi bo'lib kumol usuli bilan fenol va atseton olishning ko'p tonnali ishlab chiqarish korxonasi ishga tushirildi. Ushbu kumol usuli bilan xorijda birinchi zavodlar 1953–1954-yillarda ishlay boshlagan.

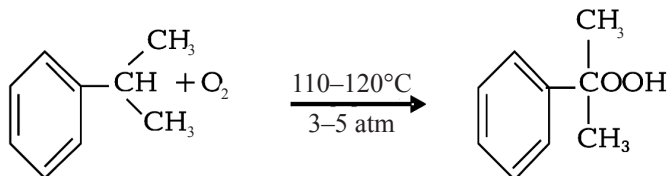
1.3.4. Fenol va atsetonlar olishning kumol usuli

Fenol va atsetonlar olishning kumol usuli ikki bosqichdan iborat:

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

Birinchi bosqich (IPBni IPB GPgacha oksidlash)

Kumolni oksidlash havo yoki texnik kislorod bilan 110–120°C haroratda va 3–5 atmosfera bosimi ostida kobalt yoki marganets nafenatlari yoki rezinatlari–katalizatorlari ishtirokida olib boriladi:



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

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

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

Izopropilbenzolni gidroperoksidga oksidlanish kinetikasi quyidagicha xarakterlanadi.

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

Induksion davrni qisqartirish uchun xomashyoga kam miqdorda (2–3 %) gidroperoksid, parchalanish mahsulotlarini hosil bo‘lishini pasaytirish uchun esa gidroperoksid yig‘ilishiga bog‘liq holida oksidlash kolonnasi haroratni uning balandligi bo‘yicha pasaytirilib boriladi.

Izopropilbenzolni oksidlash jarayoni ikki modifikatsiyada amalga oshirilishi mumkin:

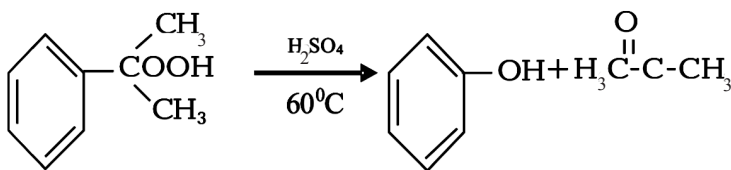
A) emulgatorlar (natriy alkilsulfonati) qo‘llab suv–ishqor emulsiyasi (1% konsentratsiyali soda eritmasi)da;

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

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

Ikkinchi bosqich (IPB GPni parchalanishi)

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

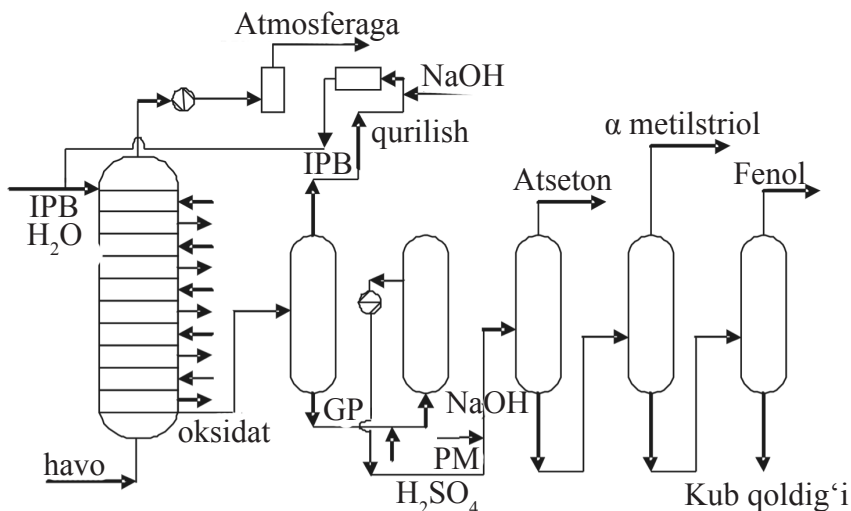


IPB GP ning parchalanish tezligi sulfat kislotasining konsentratsiyasiga bog‘liq. Amalda 95–96% li sulfat kislotaning atsetondagi 1% li erit-

masi ishlatiladi. IPB GP ni parchalanishi ko‘p issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi, shuning uchun u yaxshigina olib chiqib ketilishi lozim. Bu jarayon reaksiya massani tashqi sovutkich orqali sirkulatsiya qilish, hamda sulfat kislota eritilgan atsetonning bug‘lanishi va so‘ngra uni kondensatsiyalanishi hisobiga amalga oshiriladi.

1.3.4.1. Izopropilbenzolni oksidlab fenol va atseton olish texnologiyasi

Kumol usuli bilan fenol va atsetonlar olish prinsipial texnologik sxemasi 9-sxemada keltirilgan.



9-chizma. Fenol va atsetonlar olish bilan boradigan izopropilbenzolni oksidlash texnologik sxemasi.

Issiqlikni olish uchun suvi sirkulatsiya qilinadigan likopchalarga joylashtirilgan ilon izi quvurchalar-kolonnada oksidlash jarayoni olib boriladi. Siklga qaytarilgan IPB bilan ilk IPB aralashib, kolonnaning yuqori qismidan beriladi.

Oksidlash uchun aluminiy xloridda benzolni propilen bilan oksidlash orqali olingan IPB dan foydalaniladi, chunki uning tarkibida oksidlash jarayonini tormozlovchi olefinlar bo‘lmaydi. Kolonnaning yuqori qismida harorat 120°C da ushlab turiladi, kolonna pastiga tushgan sari u ham pasayadi va pastki qismida 108–110°C ga teng bo‘ladi.

Kolonnaning yuqorisidan chiqqan havo IPB dan holi qilinadi. Kolonnadan 20–25% gidroperoksid saqlagan oksidat chiqadi va u reaksiyaga kirishmay qolgan IPB dan haydash maqsadida vakuum kolonnaga yo‘naltiriladi. Haydash 30 mm. sim. ust. qoldiq bosimda va kolonnaning tubi temperaturasi 85–92°C da olib boriladi. Ishqor bilan ishlov berilib va quritilgandan so‘ng haydalgan IPB oksidlashga qaytariladi, gidroperoksid esa 70–75% konsentratsiya bilan parchalanishga yo‘naltiriladi. Ba‘zan IPB GPini 90–92% konsentratsiyagacha vakuum kolonnada qoldiq bosim – 10 mm sim.ust. va kolonna tubi 95°C bo‘lganda olinadi.

IPB GP ni parchalash 40–60°C haroratda olib boriladi. So‘ngra parchalanish mahsulotlari (PM) ishqor bilan neytrallanadi va rektifikatsiyaga yo‘naltiriladi. U yerda oldin atseton, so‘ngra a–metilstirol va fenol hamda 7% gacha (fenolga nisbatan) hosil bo‘lgan yonaki mahsulotlar haydalib chiqadilar.

Nordon mahsulotlar mavjudligi bois apparatura zanglamas po‘latdan yasaladi.

1.3.5. Fenol olishning boshqa usullari

Fenol olishning boshqa usullari ham mavjud:

1. Sulfonat usuli – benzolni sulfurlashga va hosil bo‘lgan benzol-sulfokislotani ishqor bilan eritish orqali fenol hosil qilish bilan;
2. Xlor usuli – benzolni xlorlash bilan;
3. Oksidlab xlorlash usuli (Rashig usuli) – benzol, vodorod xlorid va havoning o‘zaro ta’siri va hosil bo‘lgan xlorbenzolni gidrolizi bilan.

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

Ko‘mirni kokslashda 1 t ko‘mirdan 0,3–0,6 kg fenol olinadi. Fenol olishning hamma sanoat usullari ichida kumol usuli iqtisodiy jihatdan eng afzal usuldir. Agar kumol usuli bo‘yicha olingan fenol tannarxini 100% deb olinsa, sulfonatdagisi 103% ni, xlor usullaridagisi esa 126–128% ni tashkil qiladi.

Fenol yangi usul bo‘lmish toluoldan benzol kislota va fenilbenzoatlar orqali olinishi ham mumkin.

Naften uglevodorodlardan siklogeksanni oksidlab fenol olish ham ishlab chiqilgan (1963-y.).

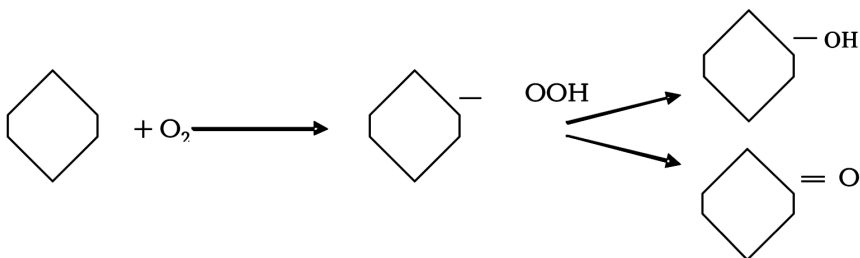
Fenolformaldegid smolalar, kaprolaktam, alkilfenollar sintetik yuvish vositalari va polimer materiallar hamda neft distillatlariga prisadkalar olishda ishlatilib, ushbu mahsulotlarni ishlab chiqarishda fenoldan keng foydalaniladi.

1.4. Naften uglevodorodlarni oksidlash

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

1.4.1. Siklogeksanni oksidlab adipin kislota olish jarayonlari

Sanoatda siklogeksanni oksidlash havo yordamida 120–140°C temperaturada va 10–20 atmosfera bosimi ostida kobalt naftenati (siklogeksan og‘irligiga nisbatan 0,004% da) – katalizator sifatida ishlatilganda olib boriladi. Oksidlashda o‘sha zahotiyuq siklogeksanol va siklogeksanonga parchalanib ketuvchi siklogeksan gidroperoksidi hosil bo‘ladi:

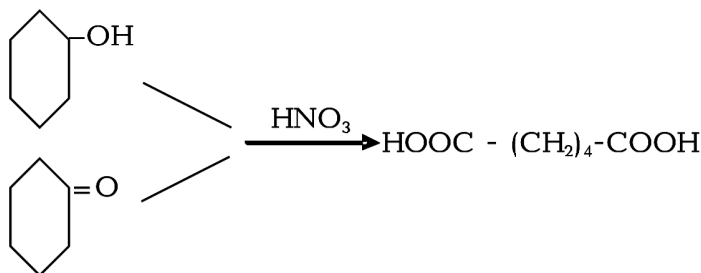


Odatda, siklogeksanolning siklogeksanonga nisbati=2:1. Jarayonning selektivligi siklogeksanning konversiya darajasiga bog‘liq: konversiya 5% bo‘lsa reaksiyaga kirishgan siklogeksanga nisbatan siklogeksanol va siklogeksanonlarning umumiy salmog‘i 95% ni, konversiya 15% bo‘lsa–60–65 % ni tashkil qiladi.

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

Siklogeksanol va siklogeksanonni oksidlashning ikkinchi bosqichida oksidlash 57% li nitrat kislota bilan 70–100°C harorat va 2–10

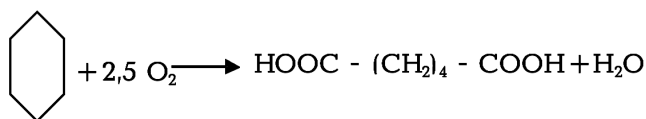
atmosfera bosimi ostida mis–vanadiy katalizatorida kislolaning o‘ta ko‘p miqdori bilan olib boriladi:



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

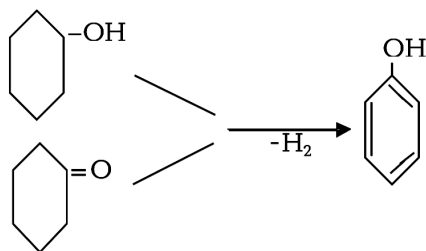
Kapron olishda ilk xomashyo siklogeksandir. Uni oksidlashning birinchi bosqichidan so‘ng rektifikatsiya yo‘li bilan ajratib olinadi.

Siklogeksanning bir bosqichda oksidlash yo‘li bilan adipin kislota olish mumkin. Buning uchun jarayon sirka kislota eritmasida $100\text{--}120^\circ\text{C}$ haroratda va 10 atmosfera bosimi ostida kobalt xloridi ishtirokida olib boriladi:



Biroq adipin kislolaning salmog‘i siklogeksanning ikki bosqichda oksidlashdagi 75–80% o‘rniga bor yo‘g‘i 50% ni tashkil qiladi.

Siklogeksanni oksidlash jarayonini fenolni olish uchun ham ishlatish mumkin. Ushbu usul bo‘yicha siklogeksanni oksidlashning birinchi bosqichida olingan siklogeksanon va siklogeksanollar platinalangan ko‘mirda $250\text{--}425^\circ\text{C}$ haroratda katalitik degidrogenizatsiyaga uchratiladi:



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

II. Spirtlar ishlab chiqarish

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

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

Hozirgi vaqtda spirtlar ishlab chiqarishning asosiy usullari quyidagilardir:

1. Olefinlar (etilen va propilen) ni to'g'ridan to'g'ri gidratatsiyasi.

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

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

4. Aluminiyorganik birikmalar yordamida birlamchi spirtlar olinadi.

2.1. Etilenning to'g'ridan to'g'ri gidratatsiyasi

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

I. Suyuq katalizatorlar:

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

II. Qattiq katalizatorlar:

1) $CaO + 0,5V_2O_3 + 3,6N_3RO_4$ (kalsiy oksidi + bor oksidi + fosfat kislota);

2) Silikageldagi H_3PO_4 ;

3) Alumosilikatdagi H_3PO_4 ;

4) Turli yoyuvchilardagi WO_3 (volfram oksidi).

Sanab o'tilgan katalizatorlardan alumosilikatdagi H_3PO_4 va sili-kageldagi volfram oksidi sanoat ahamiyatiga ega.

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

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



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

2.1.1. Jarayonga sharoitlarning ta'siri

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

2.1.1.1. Haroratning ta'siri

Quyi haroratda etilenni suvga yutilishi yaxshiroq kechadi va reaksiyaning termodinamik ehtimoli $0^\circ C$ dan past haroratda joylashgan, biroq sharoitlarni tanlash reaksiya tezligiga, olefinning reaksiya qobiliyatiga va ishlatilayotgan katalizatorlarning faolli-giga bog'liqdir.

7-jadval

Etilen konversiyasini harorat va bosimga bog'liqligi.

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

Biroq hanuzgacha $270-300^\circ C$ haroratdan pastda yetarli faollik bilan ishlaydigan katalizatorlar topilgan emas.

Shunday qilib, etilenning to'g'ridan to'g'ri gidratatsiyasi jarayoniga quyidagi omillar ta'sir ko'rsatadi: harorat, bosim, suv va etilenlarning molli nisbatlari, etilenning hajmiy tezligi [hajmiy tezlik (W) deb bir soatdagi xomashyo hajmini katalizator hajmiga nisbatiga aytiladi].

Etilen konversiyasi harorat va bosimga bog'liqligini 7-jadval ma'lumotlari orqali tasvirlash mumkin.

7-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, bosimni 50 dan 100 atmosfera bosimi ostigacha oshirilishi o'sha birday temperaturada etilenning konversiyasini ortishiga olib keladi.

Birday bosimda haroratni 150 dan 350°C gacha orttirilishi konversiyani keskin pasayishiga olib keladi, sinalayotgan katalizatorlar faqat yuqori haroratlarda faol ekanligini hisobga olsak, 280–300°C da konversiya (~5%) past bo'ladi.

2.1.1.2. Bosimning ta'siri

Bosim kattaligi ikki omil bilan xarakterlanadi:

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

Etilen parsial bosimining ortishi bilan reaksiya tezligi ortadi.

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

Odatda, fosfat kislotaning konsentratsiyasi 83–85% oralig'ida bo'ladi. Agar suv bug'ining tarangligi katalizator yuzida kuchli ortsu–suv bug'lari kondensatlanadi va fosfat kislotani suyultiradi. Natijada spirtning salmog'i keskin pasayadi. Shuning uchun sistemaning umumiy bosimi (P) 70–75 atmosfera. Suv bug'ining parsial bosimi $P_{H_2O} = 27 - 30$ atmosfera. Etilenning parsial bosimi atmosfera.

$$P_{C_2H_4} = 30 - 38$$

2.1.1.3. Suvning etilenga nisbatini ta'siri

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

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

2.1.1. Boshqa omillar ta’siri

Kontakt vaqti (hajmiy tezlikka teskari kattalik) – $18 \div 20$ sek, uning qiymatini orttirish etilenning konversiyasini oshirsada, reaksiya yonaki mahsulotlari miqdorini ham oshishiga olib keladi.

Etilenning hajmiy tezligi 1800–2000–soat–1, bir o‘tishda etilen konversiyasi 4–6%.

Etilenni to‘g‘ridan to‘g‘ri gidratatsiya qilish qurilmasi ish rejimi quyidagicha:

Umumiy bosim, 70–75 atmosfera.

Temperatura, 280–300°C.

Molli nisbat, $H_2O/C_2H_4=0,7:1$.

Kontakt vaqti, $18 \div 20$ sek.

Etilen hajmiy tezligi , 1800–2000 soat–1.

$1m^3$ katalizatorida olingan spirt miqdori, 190–200 kg/soat.

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

Etilen konversiyasining quyiligi va shu bois etilenning ko‘p marta sirkulatsiyasi – jarayonning jiddiy kamchiligidir. Ushbu kamchilik tozaligi 98% dan kam bo‘lmagan konsentrlangan etilenni majburan ishlatishni taqozo etadi.

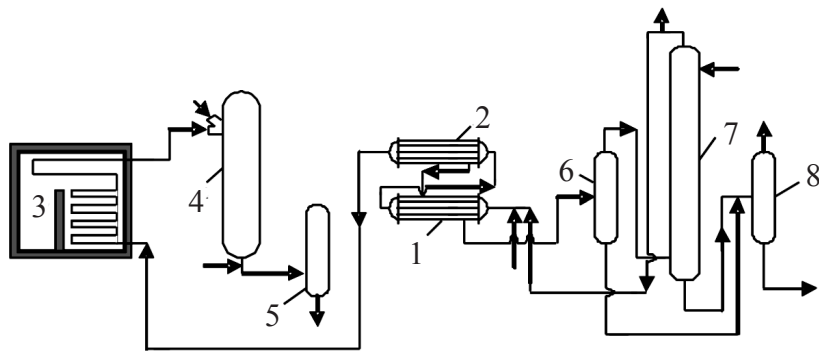
Suyuq fazada etilenni suv bilan 250–300°C haroratda va 300 atmosfera bosimi ostida gidratatsiya qilish jarayoni ishlab chiqilgan. Katalizator sifatida silikagelda W_2O_3 (15–20%) ishlatiladi.

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 gidratatsiya uchun yaroqsizdir, chunki bu sharoitda u kam faoldir.

Usulning kamchiligi – katalizator narxining yuqoriligidan iborat.

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

10-chizmada etilenni to'g'ridan to'g'ri gidrotatsiya qilib, etil spirti ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi keltirilgan.



10-chizma. Etilenni to'g'ridan to'g'ri gidratatsiyalab, etil spirti ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi.

Gazni ajratish sexidan kelayotgan etilen 70 atmosfera bosimi ostigacha siqiladi, sirkulatsion gaz bilan aralashtirilib va bug' kondensati bilan birga 1,2-issiqlik almashtirgichga yuboriladi. Neytrallash mahsulotlari issiqligi hisobiga aralashma 200°C gacha isiydi. Keyin bug'-gaz aralashmasi 3-pechda 280–290°C gacha isitiladi va 4-gidratatorga keladi. Bunda u katalizator qavati orqali yuqoridan pastga tomon o'tadi. Gidratatordan chiqishda bug'-gaz aralashmasi (olib ketilgan H_3PO_4 , spirt, etilen, suv) NaOH bilan neytrallanadi, Natriy tuzlari 5-tuz ajratkichda ajratiladi, bug'-gaz aralashmasi esa 1,2-issiqlik almashtirgichda sovitilgandan so'ng 6-yuqori bosim separatoriga yo'naltiriladi, 5–6 atmosfera bosimi ostigacha drossellanadi va 8-quyi bosim separatoriga yuboriladi.

Gaz aralashmasi yuqori bosim separatoridan spirtni suv bilan yuvib tashlash uchun 7-skrubberga keladi, so'ng siqiladi va jarayonga qaytariladi. 7-skrubberdan bosimni 5–6 atmosfera bosimi ostigacha tushirish hisobiga erigan etilenni ajratish uchun spirtli kondensat 8-quyi bosim separatoriga boradi. Etilen siqish uchun yuboriladi va jarayonga qaytariladi yoki gazni ajratish sexiga jo'natiladi. Suvli spirt esa rektifikatsiyaga yo'naltiriladi.

Asosiy apparatlar:

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

It absolut spirt uchun katalizator sarfi – 5,25 kg.

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

To'g'ridan to'g'ri gidratatsiya jarayonining kamchiligi – katalizatorni tez-tez almashtirilish va qimmatroq konsentrlangan etilen fraksiyasini ishlatilishi bo'ladi. Shu sababli sanoatda ikki usul mavjud. AQSHda olefinlarni gidratatsiya qilishda sulfat kislota usuli ishlatiladi. Hamdo'stlik mamlakatlarida to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya yo'li bilan etil spirti, sulfat kislota usuli bilan esa izopropil spirti olinadi.

2.2. Olefinlarning sulfat kislota yordamida gidratatsiyasi

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

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

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

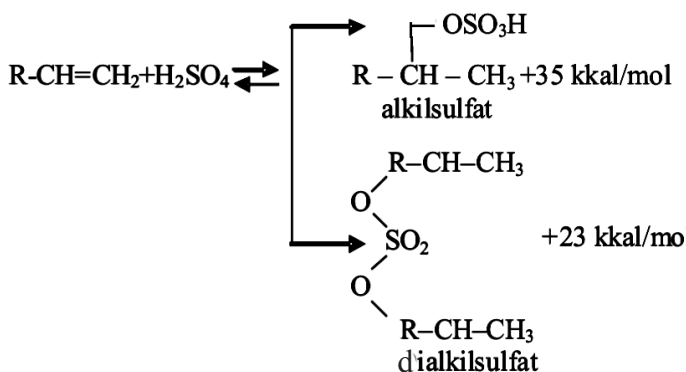
Faqat so'nggi yillarda neftkimyo sanoati tomonidan olefinlarni yuqori tozalik darajasida olish usullari (parafinlarni krekingi va de-

gidrogenlash, olefinlarni polimerizatsiyasi) ishlab chiqildi. Boshqa tomondan esa ikkilamchi yuqori yog‘ spirtlariga ehtiyoj vujudga keldi.

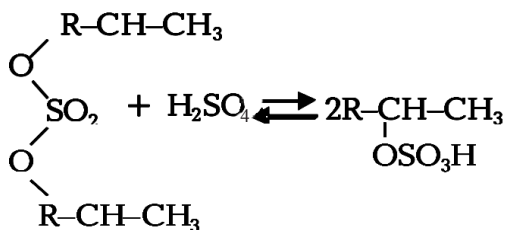
2.2.1. Olefinlarning gidrotatsiyasi jarayoni bosqichlari

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

1. Sulfat kislota bilan olefinlar absorbsiyasi;
2. Alkilsulfatlar gidrolizi.



Dialkilsulfat sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib, alkilsulfat hosil qilishi mumkin:



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

Olefinlarni gidratatsiya reaksiyasida kislotalarning katalitik ta’siri alkilsulfatlarni hosil bo‘lishi bilan bog‘liq, shuning uchun reaksiyaning harorat chegarasi olefinlar xili va tuzilishiga, ularni sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatiga bog‘liqdir. Gaz holatdagi olefinlardan etilen sulfat kislota bilan eng qiyin reaksiyaga kirishadi, butilen va propilen – yengilroq, izobutilen esa eng yengil reaksiyaga

krishib, propilen va normal butilenlarga nisbatan 500 marta tezroq yutiladi.

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

Shuning uchun har bir olefin uchun o‘z sharoiti: H_2SO_4 konsentratsiyasi harorat va bosim (8-jadval) tanlanadi.

8-jadval

Alkilsulfatlar hosil bo‘lish bosqichida olefinlarni yutilish sharoitlari.

Olefin	Ilk sulfat kislota konsentrat-siyasi, % da	Bosim atmosferada	Absorbsiya harorati, °Cda	Gidrolizdan so‘ng H_2SO_4 konsentratsiyasi, % da
Etilen	98	25	60-75	45
Propilen	70	8	75	40
n-butilen	75	3	40	40
izobutilen	50	3	30	40

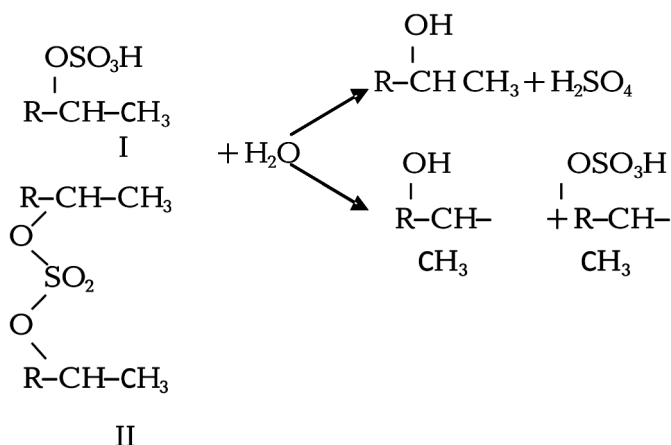
Jadval ma‘lumotlaridan ko‘rinib turibdiki, olefin molekular mas-sasining ortishi bilan absorbsiya harorati pasayadi. Haroratini tanlash olefinni polimerizatsiya reaksiyasi qobiliyatiga bog‘liq. Shu sababli etilen uchun absorbsiya harorati 60–70°C da yotadi.

Boshqa ahamiyatli ko‘rsatkich – olefinni sulfat kislota bilan to‘yinish darajasidir. Mono– va dialkilsulfatlar miqdori unga bog‘liqdir. Olefin ortiqcha olinsa dialkilsulfat miqdori ortadi, biroq kislota sarfi pasayadi. Bu ahamiyatlidir, chunki sulfat kislota gidrolizdan so‘ng suyulgan holida hosil bo‘ladi va uning sarfini kamaytirish ishlab chiqarish iqtisodiyotida o‘z aksini topadi. Shu bois N_2SO_4 : olefin nisbati, odatda, 1:1,2÷1,3 qilib olinadi.

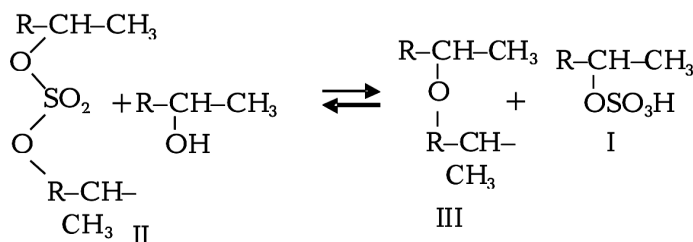
Olefinlarning sulfat kislotaga absorbsiyasining tezligi bosimga bog‘liq.

50–60% etilen saqllovchi etan-etilen fraksiyasi ishlatilganda bosim 25–30 atmosfera bosimi ostida bo‘ladi. Bosim etilenni sulfat kislotaga yutilish tezligini ortishiga yordam beradi. Absorbsiya vaqti 3 soat.

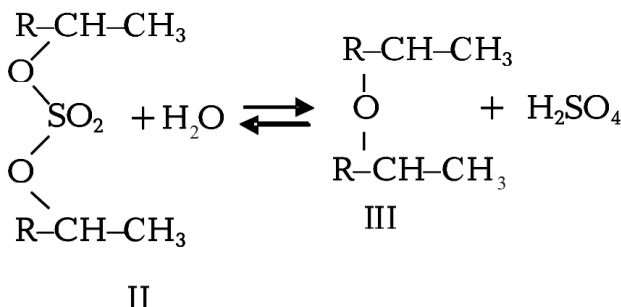
3. Spirtlarni olish jarayonining 2-bosqichi – alkil – (I) va dialkil-sulfatlar (II)ni gidrolizidir. Gidrolizda quyidagi reaksiyalar ketadi:



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



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



Gidroliz jarayoni 4–5 atmosfera bosimi ostida va 92–95°C haroratda olib boriladi. Efir (III)ning salmog'ini kamaytirish uchun gidrolizni imkoniyat boricha tez o'tkaziladi va hosil bo'lgan spirtni aralashmadan tezda haydaladi (uni eritmadagi konsentratsiyasi ko'p

bo'lasligi uchun). Boshqacha bajarish ham mumkin: reaksiyon aralashma suv bilan suyultirilib, sulfat kislota va alkilsulfatlar eritmaga o'tkaziladi, dialkilsulfat esa pastki qatlam holida ajratiladi. Spirtning salmog'i 96–97%. Oddiy efir 1–2% miqdorda hosil bo'ladi.

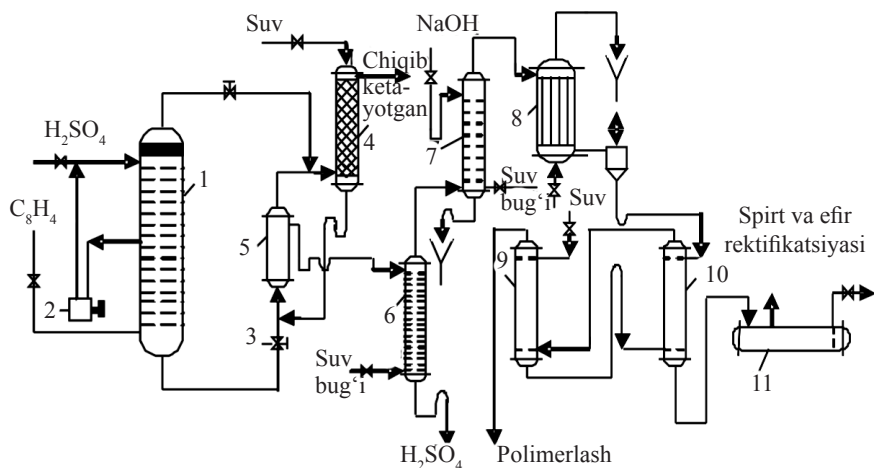
Sulfat kislota bilan gidratatsiya usuli kamchiligi sifatida jarayonda sulfat kislota katta hajmlari ishtirokini, uni suyulishini va buning oqibatida uni bug'latish zaruratini, apparatura korroziyasi bilan hamda zavod qurilishida katta kapital sarf-xarajatlar bilan bog'liq bo'lgan katta hajmdagi suyuqliklarni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

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

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

2.2.2. Izopropil spirti ishlab chiqarish texnologiyasi

Propilenni sulfat kislota ishtirokidagi gidratatsiya usuli texnologik sxemasi 11-chizmada keltirilgan.



11-chizma. Propilenni sulfat kislota ishtirokida gidratatsiya qilib etil spirti ishlab chiqarish prinsiplar texnologik sxemasi.

Kerakli kontsentratsiyadagi sulfat kislota 1–absorberni yuqori likopchasiga, quyi likopchasiga esa berilgan bosimgacha avvaldan siqilgan olefinlar yo‘naltiriladi. Absorberda alkilsulfatlar hosil bo‘ladi va ularni qisman gidrolizi sodir bo‘ladi. Kolonnaning o‘rta likopchalaridan 2–nasos yordamida suyuqlikning bir qismi yuqori likopchaga uzatiladi. 1–absorberdan chiqayotgan gazda kislota sachratqilari, 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 reaksiyon massa 3–reduksion jo‘mrak orqali o‘tib, bosimi 1,5 atmosfera bosimi ostida gacha pasaytiriladi va 5–gidrolizer – aralashtiruvchiga tushadi. Bu yerga suv 4–skrubberdan beriladi. Suyultirilgan massa 6–gidroliz–bug‘latgichga tushadi va alkilsulfatlarni gidrolizi yakunlanadi, spirt, efir va polimerlar ajratiladi. 6–Gidrolizerdan chiqayotgan suv, spirt, efir va polimer bug‘larida kislota xarakterli qo‘shimchalar mavjud, shu sababli 5% –li NaOH eritmasi kiritilayotgan 7–likopcha tipidagi neytralizatorga yuboriladi. Neytralizatorga suv bug‘ini bevosita berish natijasida reaksiya mahsulotlarining kondensatsiyasining oldi olinadi. So‘ngra ular 8–sovitkich–kondensatorda kondensatlanadi. Olingan kondensat spirt va efirlarning suvdagi eritmasi bo‘lib, polimerlar emulsiyasini o‘z ichida saqlaydi. Ular ajratish uchun kondensat 10–separatorga yo‘naltiriladi. U yerda 9–yuvgich suvi bilan qo‘shimcha suyultirilgach va so‘ngra tindirilgach polimerlar to‘liq ajraladi. 9–yuvgichda polimerlar bilan ushlab qolingan spirt va efir ajratib olinadi; 10–separatorda yuvishga qo‘llanilgan suv kondensatni suyultirishga va polimerlarni to‘liq ajratib olishga ishlatiladi.

Spirtning suvli eritmasi (odatda, 25% ga yaqin)ni va efir (3–5%) ni 11–yig‘gichda yig‘iladi va u yerdan rektifikatsiyaga yo‘naltiriladi.

Analogik sxema bo‘yicha etil spirti olinadi.

2.2.3. Asosiy apparatlar

1. Absorber (1–apparat).

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

Kolonnaning yuqori likopchasiga yangi, ishlatilmagan sulfat kis-lota beriladi. Etilen yoki propilen pastidan beriladi. Kolonnaning yu-qori qismida nasadka bo‘lib, u ko‘pik ushlagich vazifasini o‘taydi.

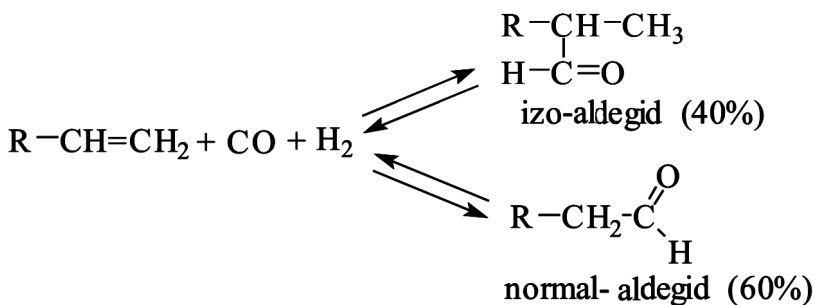
2. Gidroliz – bug‘latkich kolonna (6–app.).

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

2.3. Oksosintez usuli bilan spirtlar olish

Nemis kimyogari Ryoolen tomonidan 1938-yilda karbonillash reaksiyasi ochilib, ko‘proq uni oksosintez reaksiyasi deb yuritadilar. Oksosintez reaksiyasi deb, bir vaqtning o‘zida uglerod oksidi (CO) va vodorod (X_2) ni olefinga kobalt (katalizator) ishtirokida 110-180°C haroratda va 200 atmosfera bosimda o‘zaro ta’sirlashuviga aytiladi. Reaksiya natijasida izo- va normal tuzilishdagi to‘yingan alifatik aldegidlar hosil bo‘lib, ilk olefinga nisbatan bir uglerodi ortiq bo‘ladi.

Umumiy holda reaksiyani quyidagicha ifodalash mumkin:



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

2.3.1. Oksosintez jarayoniga ta’sir etuvchi omillar

Oksosintez jarayoniga quyidagi omillar ta’sir ko‘rsatadi:

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

2.3.1.1. Reaksiya uchun xomashyo

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

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

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

2.3.1.2. Katalizator

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

Sanoat ko'lamida avvaldan tayyorlab qo'yilgan pempzadagi kobalt metali, kobalt karbonillari hamda kobalt tuzlari ishlatiladi.

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

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

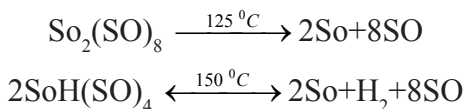
Kobaltgidrokarbonil $\text{CoH}(\text{CO})_4$.

2.3.1.2. Harorat va bosim

Oksosintez reaksiyasi issiqlik ajralib chiqishi $G=28$ kkal/mol bilan ketadi va reaktor issiqlik rejimini ushlab turish ahamiyatli vazifadir. Ishlatiladigan harorat oralig'i $110-180^\circ\text{C}$. 100°C dan past haroratda reaksiyaning tezligi past, 180°C dan yuqorida yonaki mahsulotlar miqdori anchagina o'sadi hamda izo tuzilishli aldegidlar salmog'i ham ko'tariladi. Bundan tashqari, harorat ortishi bilan aldegidlarni gidrogenlanishi tezlashadi, natijada faqat spirtlar hosil bo'lishi mum-

kin. Vengriya neft institutining yuqori yog‘ spirtlarni olishning bir pog‘onali sxemasi shu asosdadir.

Reaksiya olib borilayotganda kobalt karbonillari katalizatorning stabilligini ta‘minlovchi sharoitlarga amal qilish ahamiyatli bo‘ladi. U uglerod oksidi atmosferasida turg‘un, biroq harorat ko‘tarilishi bilan parchalanishi mumkin:

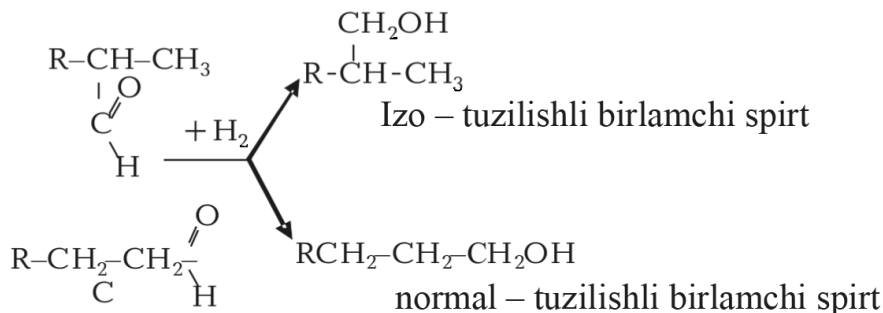


Reaksiyani yo‘nalishi CO ning temperaturasi va parsial bosimi (R_{SO}) bilan aniqlanadi. Yuqori bosim (R_{SO})larda kobalt karbonillari hosil bo‘ladi, quyilarda esa ularning parchalanishi vujudga keladi. Harorat ortishi bilan kobalt karbonillarini saqlab qolish maqsadida uglerod oksidi (CO) parsial bosimini orttirish lozimligi aniqlangan. Oksosintez reaksiyasi tezligi vodorodning partsial bosimiga to‘g‘ri chiziqli bog‘liq. Sistemaning umumiy bosimi 150–180 atmosfera.

2.3.1.4. CO va H_2 nisbati

Odatda, CO va N_2 nisbati 1:1 dan 1:8 gacha tebranib turadi. Reaksiya tenglamasiga binoan ilk moddalarning ekvimolekular nisbatlari kerak, biroq, odatda, vodorod biroz ko‘proq (1:1,2) olinadi. Vodorodni ko‘proq bo‘lishi ma‘qulroq, chunki uning bir qismi hosil bo‘ladigan aldegidlarni gidrogenlashga sarf bo‘ladi.

Izo- va normal tuzilishli aldegidlarni gidrogenlash vodorod bilan nikel katalizatori ishtirokida 175–180°C da va 50–200 atmosfera bosimi ostida olib boriladi va quyidagi reaksiyalar ketadi:



2.3.2. Katalizatorning kiritish sxemasi

Katalizatorning sistemaga kiritish usuli va uni regeneratsiya qilish yoʻli bilan jarayonni texnologik bejash farqlanadi. Odatda, katalizator sistemaga uch usul bilan kiritiladi:

1. Suspenziyalashtirilgan katalizatorli sxema.

Juda maydalangan yoyuvchi (kizelgur) yuzasida kobalt metali oʻtirib qoladi va soʻng reaktorga keladi.

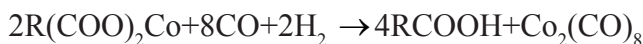
Usul kamchiliklari: apparaturaning eroziyasi, katalizator tayyorlash operatsiyalarining murakkabligi va besoʻnaqayligi.

2. Ikki reaktorli va triadali sxemalar.

Katalizer–apparat yuzasiga kobalt metalli oʻtirib qolgan statsionar yoyuvchi bilan toʻlatiladi. Shu apparatning oʻzida 150–180°C haroratda va 200–300 atmosfera bosimi ostida kobalt karbonili hosil boʻlishi va ularni xomashyoda erib ketishi amalga oshadi. Shunday yoʻl bilan tayyorlangan katalizator karbonillash reaktoriga boradi.

3. Tuzli sxemalar.

Kobalt reaktorga yogʻ yoki naften kislotalarning tuzi koʻrinishida kiritilib, soʻngra reaksiya sharoitlarida kobalt karbonillari hosil boʻladi:



2.3.3. Katalizatorni regeneratsiya qilish usullari

1. Kobaltni ajratish uglerod oksidi yoʻq paytda uni yoyuvchi–pemza yoki kizelgur yuzasiga oʻtqazish orqali amalga oshiriladi.

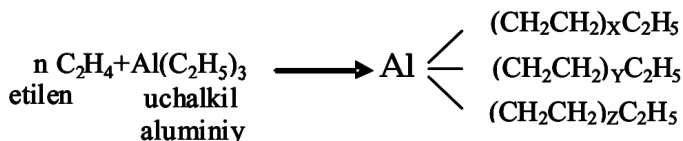
2. Kobaltni shavel kislota yoki kuchsiz kislotalar yordamida parchalagach, kobalt filtrlanadi.

2.4. Spirtlarni aluminiiyorganik birikmalar asosida olish

Ushbu usul bilan zanjirida uglerod atomi juft son boʻlgan birlamchi spirtlar olinadi.

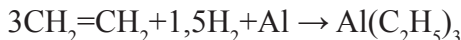
Usul GFR, Yaponiya, AQSH, Hamdoʻstlik davlatlarida amalga oshirilgan. Sintez uch bosqichdan iborat:

1. Yuqori uchalkilaluminiylarni sintezi:



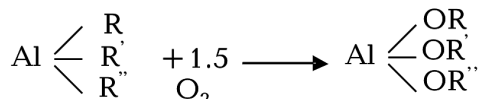
bu yerda: $n=x+y+z$

Uchalkilaluminiy quyidagicha olinadi:

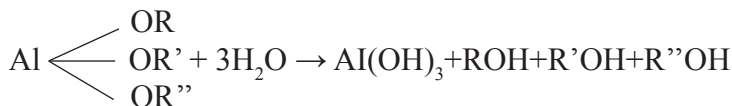


Ikkala reaksiya 40–120 atmosfera bosimi ostida va 100–120°C haroratda olib boriladi.

2. Yuqori uchalkilaluminiylarni havo yoki kislorod bilan 20–100°C da oksidlab, aluminiy alkogolyatlarini hosil qilish:



3. Aluminiy alkogolyatlarini spirtgacha gidrolizlash 25–150°C da suv yoki sulfat kislota yohud ishqor (NaOH) larning suvli eritmalari-ni ta'sir ettirish bilan amalga oshiriladi.



Jarayonning kamchiliklari

1. Birinchi bosqichda toksik, yong'in jihatdan xavfli va portlash xavfi bor moddalar (aluminiy uch etil va yuqori aluminiy uchalkil-lar) ishlatilishi;

2. Bir tonna spirt olish uchun aluminiy katta sarfi (60–100 kg).

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

4. Bosimni qo'llanilishi jarayonni qimmatlashtiradi.

Biroq yuqorida sanab o'tilgan hamma kamchiliklarni xomashyo-niing arzonligi kompensatsiyalaydi, bundan tashqari, zanjirida ugle-

rod atomi juft son bo'lgan spirtlar hosil bo'ladi va ularni bir-biridan oson ajratib olish mumkin. Ular asosida biologik to'la parchalanish qobiliyatiga ega bo'lgan sintetik yuvish vositalari olinadi.

2.5. Ikki atomli spirtlarni olish

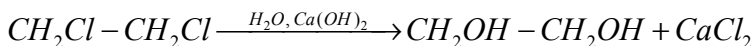
Ikki atomli spirtlardan eng ko'p ahamiyat kasb etgani etilen-($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) va propilenglikol ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) lardir.

Ikki atomli spirtlar erituvchi sifatida, sintetik mahsulotlar (lavsan tolasi), antifriz ishlab chiqarishda ishlatiladi.

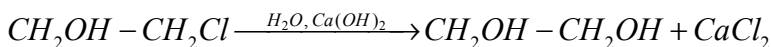
2.5.1. Etilenglikol olish usullari

Etilenglikol quyidagi usullar bilan olinadi:

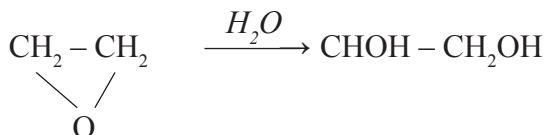
1. Dixloreandan:



2. Etilen xloridridan:



3. Etilen oksidini gidratatsiyalab:

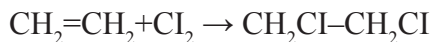


Uchinchi usul eng kelajagi porloq usuldir; 1- va 2- usullarda xlor katta miqdorda sarf qilinadi hamda xlor mineral tuz (CaCl_2) ko'rinishida chiqarib olinadi.

2.5.2. Etilenglikol ishlab chiqarish uchun ilk mahsulotlarni olish

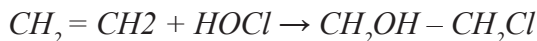
Etilenglikol ishlab chiqarish uchun ilk xomashyolar sifatida dixloretan, etilensexloridrin va etilen oksidi kerak bo'ladi.

1. **Dixloretan.** Dixloretan etilenni 20–40°C haroratda xlorlash yo'li bilan olinadi:

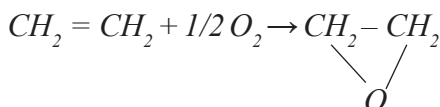


Yonaki reaksiyalarni (etilenni chuqurroq xlorlash) bostirmoq uchun reaksiya zonasiga kislorod va temir xlorid (FeCl_3) kiritiladi.

2. **Etilenxlorgidrin.** Etilen va xlornovat kislota (NOSI) dan 30–50°C da etilenxlorgidrin olinadi:



3. Etilen oksidi. Etilenni havo kislorodi bilan kumush katalizatorida 280°C haroratda oksidlab etilen oksidi olinadi:



Yonaki mahsulot sifatida CO₂ va H₂O hosil boʻladi.

Yonaki reaksiyalarni bostirmoq uchun etilen va kislorod alohida-alohida isitiladi; kichik kontakt vaqti hamda etilen miqdori ortigʻi bilan olinadi.

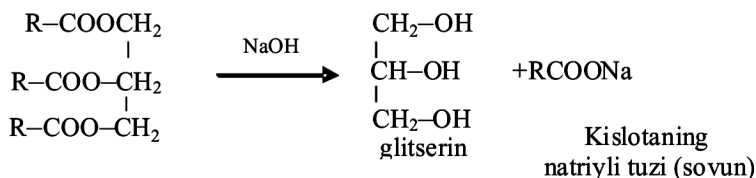
2.6. Sintetik glitserin ishlab chiqarish

Glitserin uch atomli spirtidir:



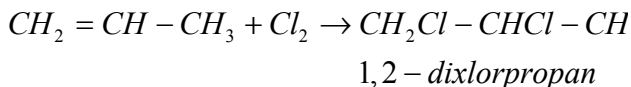
U smolalar, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda, tekstil va farmatsevtik sanoatlarda likerlar tayyorlashda, tamaki sanoatida ishlatiladi.

Glitserinning asosiy qismi uzoq vaqt yogʻlarni sovunlash (yogʻlar – yuqori yogʻ kislotalarni glitserin bilan murakkab efirlari) orqali olingan:

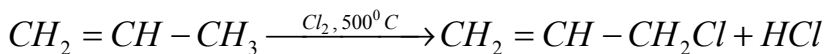


Yogʻlar – oziq-ovqat xomashyosidir, shu bois yogʻlarni sintetik mahsulotlar bilan almashtirish yoʻllari uzoq vaqt qidirilgan.

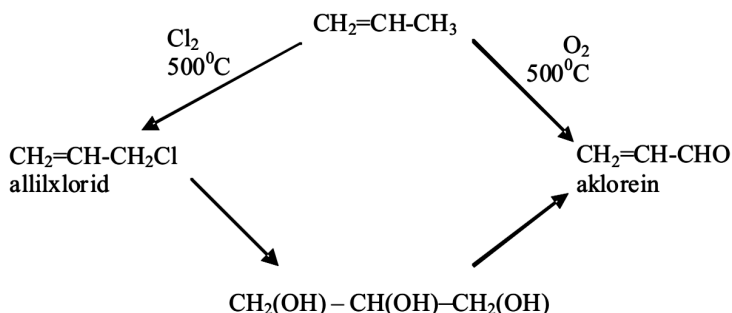
Shunday mahsulot sifatida neft xomashyoni destruktiv qayta ishlash usullari bilan olinadigan propilenni koʻrsatish joizdir:



1,2 Dioxlorpropanni davomiy xlorlab simmetrik uchxlorpropan: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ olinadi. Aralashmadan uchxlorpropanni ajratib olish murakkab jarayondir. Shu sababli ushbu usul tez rivojlanmadi. Faqat 1938-yili Vilyams propilen termik xlorlash reaksiyasini ochdi, natijada allil xloridni hosil bo'lish o'rni belgilandi:

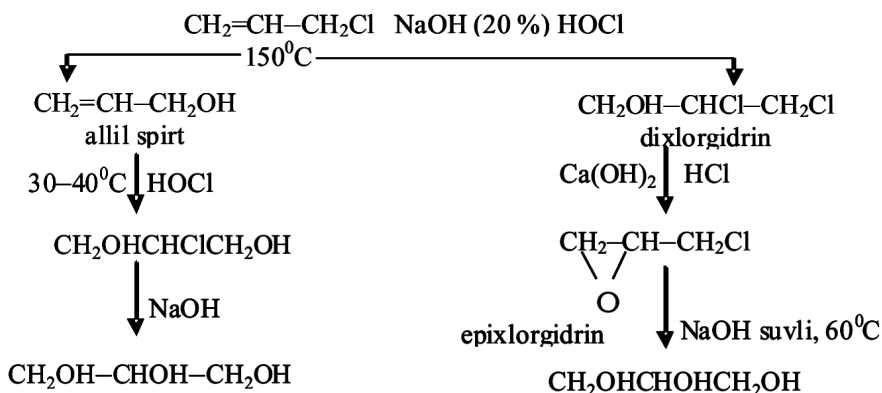


So'nggi yillarda glitserin ishlab chiqarish ikki usul bilan amalga oshirilmogda:



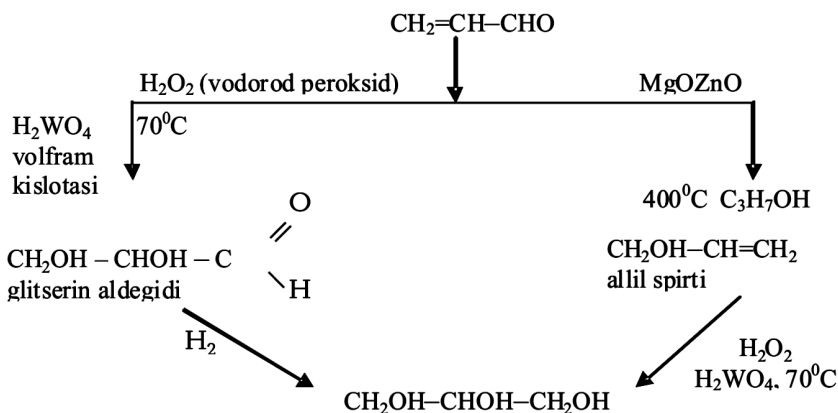
Glitserin ushbu usullar bilan olinishi ko'rib chiqiladi.

2.6.1. Propilendan allil xlorid orqali glitserin olish usullari



Sanoatda ikkala usul ham keng tarqalgan.

2.6.2. Propilendan akrolein orqali glitserin olish usullari



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

2.7. Spirtlarning qo'llanishi

1. Etil spirti.

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

2. Yuqori spirtlar.

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

II bo'lim yuzasidan sinov savollari.

1. Neftkimyo sintez xomashyolarining asosiy manbalarini so'zlab bering.
2. Yo'ldosh gaz nima?
3. Gaz benzini qanday olinadi?
4. Tabiiy gaz tarkibiga nimalar kiradi?
5. Gaz kondensati tarkibiga nimalar kiradi?
6. Suyuq neft mahsulotlariga nimalar kiradi?
7. Uglevodorod xomashyoga qo'yiladigan talablar?
8. Parafin uglevodorodlarning tarkibi qanday?

III BO'LIM.

POLIOLEFINLAR VA POLIMERIZATSION PLASTMASSALAR ISHLAB CHIQUARISH

Poliolefinlar va polimerizatsion plastmassalar ikki bog'li uglevodorodni, ya'ni masalan, etilen, propilen, ayrim boshqa a-olefinlar, stirol, vinilxlorid va boshqalarni polimerizatsiyalab olinadi.

Poliolefinlarni texnik namunalari 15 darn to 600–700 mingtagacha molekular og'irlikka ega bo'lib, ularda 1000–10000 uglerod atomiga bir qo'shbog' to'g'ri keladi. Shuning uchun ushbu birikmalar amalda to'yingan xarakterga ega.

To'yinmagan uglevodorodlar polimerizatsiyasini birinchi bor XIX asrning oxirida kuzata boshlangan. Biroq poliolefinlarni sanoat ishlab chiqarishi ikkinchi jahon urushidan keyin amalga oshirilgan. 1938–1940-yillarda Angliyada etilenni yuqori bosimi ostida polimerlash imkoniyati borligi ochilgan. Taxminan o'sha davrda Rossiya Federatsiyasida ham A.I. Dinses rahbarligida laboratoriya sharoitida etilenni yuqori bosimda polimerizatsiyasi imkoniyati o'rganildi. Birinchi sanoat qurilmalari 1942–1943-yillarda paydo bo'ldi, biroq yuqorida ta'kidlanganidek, ommaviy ishlab chiqarish ikkinchi jahon urushidan keyin boshlangan. 1955-yilgacha polietilen faqat yuqori bosim qo'llanilgan jarayonlardagina olingan.

1955–1956-yillardan boshlab, ya'ni Sigler–Natt metallorganik katalizatorlarida polimerlash imkoniyatlari ochilgandan so'nggina quyi bosim polietilenini ishlab chiqarish boshlangan.

Plastmassalar – bu plastiklik, ya'ni ma'lum harorat va ma'lum yuklar ta'sirida o'z shaklini o'zgartirish xususiyatiga ega bo'lgan materiallar. Poliolefinlar ham plastmassalarga proporsional, biroq ularni ishlab chiqarish faqat neftkimyo xomashyosiga asoslanganligi va monomerlar ishlatilishi sabab, ularni alohida guruhga ajratiladi.

G'arb davlatlarida 1960–1970-yillarda neftkimyo mahsulotlarini ishlab chiqarish umuman olganda o'sgan holda yuqori molekular moddalar ishlab chiqarish 3, 6 marta ko'proq o'sgan (xususan, sintetik tola – 6–7 marta, plastmassalar – 3,8 marta va sintetik kauchuklar – 2,2 marta). 1980-yilga kelib u 1970-yilga nisbatan 3 marta ortgan.

Ishlab chiqarish hajmi bo'yicha birinchi o'rinda plastmassalar

(yuqori polimerlar umumiy ishlab chiqarish ichida 1970-yilda 74% ni, 1980-yilda esa 80% ni tashkil etgan) turadi.

Sintetik kauchuk va tolalarni maxsus, chegaralangan ishlatilishdan farqli o'laroq, plastmassalar amalda sanoatning hamma sohalari-da ishlatiladi. 80-yillar o'rtalariga kelib butun dunyo bo'yicha plastmassa ishlab chiqarish hajmi bo'yicha po'lat eritish ko'rsatkichiga yetib oldi. O'tgan asrning oxiriga kelib, butun dunyo bo'yicha ishlab chiqarilgan konstruksion materiallarning 70% i plastmassalarga to'g'ri keldi.

Plastmassalarni dunyo bo'yicha ishlab chiqarish 1970-yilda deyarli 30 mln. tonna, ya'ni 1950-yildagiga (1,5 mln. t) nisbatan 20 marta ortgan. Bu esa ushbu davrda plastmassalar ishlab chiqarishni yillik o'sishi 16% ni (umumiy kimyo sanoatiniki esa 8,7%) tashkil etadi.

Asosiy ilg'or davlatlarda 2000-yilda plastmassa ishlab chiqarish (mln. t) va har bir davlatning umumiy ishlab chiqarishdagi ulushi quyidagi jadvalda ko'rsatilgan:

Davlatlar	Ishlab chiqarish	Ulushi
AQSH	28,48	28
Yaponiya	15,12	17
GFR	14,33	14
Italiya	8,73	5,8
Fransiya	8,52	5,1
Angliya	4,47	4,9

Plastmassalar ishlab chiqarishning yillik o'sishi kimyo sanoati umumiy o'sishidan anchagina ortiqqligini ta'kidlab o'tish lozim.

2000–2010-yillarda o'rtacha yillik o'sish sur'atlari (% da) quyidagi jadvalda keltirilgan:

Asosiy davlatlar	Kimyoviy mahsulot	Plastmassalar
AQSH	7	11
Yaponiya	10	16
G'arbiy Yevropa	5	12

Plastmassalar umumiy ishlab chiqarishning yarmidan ko'pi termoplastlarga to'g'ri kelib, 1980-yilga kelib, hajmi 50 mln. t ga yetgan.

Hamma rivojlangan davlatlarda poliolefinlar yetakchi o'rinni egallaydi. 1965-yili ishlab chiqarish hajmi bo'yicha ular polivinilxloridni quvib o'tdilar: Ishlab chiqarish 1960-yilda 1,1 mln.t dan 1970-yilda 8 mln. t ga va 2000-yilda 50 mln. t ga yetdi. Poliolefinlarni sintetik smolalar va plastmassalar umumiy ishlab chiqarishida ulushi 1960-yildagi 16% dan 1970-yili 27% ga, 2000-yili esa 60% gacha ortdi.

Poliolefinlar ichida ishlab chiqarish hajmi bo'yicha birinchi o'rinda yuqori bosim ostida olinuvchi quyi zichlikdagi polietilen turadi, u 1980-yilda dunyo bo'yicha 17,5 mln. tonna (15 mln. t. polivinilnikiga qarshi)ni tashkil qilgan.

I. Poliolefinlarni ishlab chiqarish

Hozirgi vaqtda poliolefinlarning quyidagi turlari ishlab chiqariladi:

1. Quyi zichlikdagi polietilen (yuqori bosimli).
2. Yuqori zichlikdagi polietilen (quyi bosimli).
3. O'rta bosim polietileni.
4. Polipropilen.
5. Etilen va propilen sopolimerlari.
6. Buten-1, 4-metilpenten-1, amilenlar asosidagi boshqa yuqori polioleflar.

Poliolefinlarga poliizobutilen va butilkauchuklarni ham kiritish lozim, biroq ushbu polimerlar kauchuksimon xossalariga egaliklari bois, ular sintetik kauchuklarga kiritiladi.

Hozirgi vaqtda hamma poliolefin turlaridan eng katta ishlab chiqarish hajmini yuqori bosim polietileni egallaydi. Ishlab chiqarilayotgan yuqori va quyi bosim polietilenlarini miqdoriy nisbati-3:1. Biroq keyingi paytlarda quyi bosim polietilenini, ayniqsa, polipropilenni ishlab chiqarish tez sur'atlar bilan o'smoqda. Bu yaqin kelajakda ushbu nisbat buzilib, quyi bosim polietileni va polipropileni foydasiga hal bo'ladi.

Poliolefinlar zanjirli jarayonlar mexanizmi bo'yicha polimerlash usuli bilan olinadi. Zanjirli polimerizatsiyada jarayon boshlanishidan avval radikal yoki ion bo'lishi mumkin bo'lgan yuqori faollikka ega bo'lgan oraliq mahsulot hosil bo'lishi lozim. Shunga ko'ra, radikal

zanjirli polimerizatsiya va ion zanjirli polimerizatsiyalar farqlanadi. So'nggi holida ion zaryadi musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin, shuning uchun ion zanjirli polimerizatsiya kationli va anionlilarga bo'linadi.

Zanjir reaksiyalarning xarakterli o'ziga xos xususiyati – ularning yuqori tezligi va zanjirni o'sish bosqichida yetarli katta ekzotermiklikdir. Jarayonning har bir bosqichida dimer, trimer va shu kabi barqaror mahsulotlar hosil bo'ladigan bosqichli polimerizatsiyadan farqli o'laroq, zanjirli polimerizatsiyada jarayon oxiriga yetgunga qadar beqaror makroradikallar yoki makroionlar mavjud bo'ladi.

1.1. Radikal polimerizatsiya

Radikal polimerizatsiya jarayoni quyidagi asosiy bosqichlarni o'z ichiga oladi:

1. Boshlang'ich erkin radikal hosil qilish bilan reaksiyani initsirlash.

2. Hosil bo'lgan radikalga o'sib boruvchi makromolekulani chekka zvenosiga erkin valentlikni saqlagan holida monomer molekulasi-ni ketma-ket ulash, ya'ni erkin radikal xossasini saqlagan holida.

3. Erkin valentlikni to'yinishi hisobiga makroradikalni o'sishdan to'xtashi va makromolekulani hosil bo'lishi.

Ushbu bosqichlarning har biri biroz kengroq ko'rib chiqiladi.

1. Radikal polimerizatsiyani initsirlash deganda, monomer yoki initsiator molekulasidan birlamchi faol radikalni hosil bo'lishi tushuniladi.

Erkin radikallar turli omillar ta'siri natijasida hosil bo'lishi mumkin. Ushbu omillarga qarab quyidagi polimerizatsiya xillari farqlanadi:

- A) Termik polimerizatsiya. Bunda issiqlik ta'sirida erkin radikallar hosil bo'ladi.

- B) Fotokimyoviy polimerizatsiya. Yorug'lik nuri ta'sirida radikallar hosil bo'ladi.

- V) Radiatsion polimerizatsiya. Monomerga yuqori energiyali zarra ta'siri natijasida radikallar hosil bo'ladi.

- G) Initsirlangan polimerizatsiya. Nostabil mahsulotlar initsiatorlarni parchalanishi hisobiga radikallar hosil bo'ladi.

2. Makroradikallarning o'sishi

Zanjirning o'sishi, initsirlash xarakteridan qat'i nazar, monomer molekulasining birlamchi radikalga birikish pallasidan boshlanib, o'sayotgan zanjir radikal tuzilishini saqlagunga qadar davom etadi.

3. Makroradikallar o'sishini to'xtashi

Mikroradikallar o'sishini to'xtashi zanjir uzilishi yoki kinetik energiyani zanjirga o'tib ketishi oqibatida yuzaga keladi. Kinetik zanjirni berib yuborilganda bir makroradikallarni o'sishi to'xtasa, ikkinchi yangi makroradikallar vujudga keladi. Zanjirning uzilishi – bu makroradikallar valentliklari to'yinishiga olib keluvchi va yangi radikallar hosil bo'lishini birga olib bormaydigan jarayondir.

1.1.1. Quyi zichlikdagi (yuqori bosimli) polietilen ishlab chiqarish

Etilenni yuqori bosim ostida polimerlash – radikal mexanizmi bo'yicha ketuvchi zanjir jarayondir. Reaksiyaning initsiatori kisloroddir, biroq peroksidlar ham ishlatilishi mumkin. Reaksiya katta miqdorda issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi.

1.1.1.1. Yuqori bosim ostida etilenni polimerlash jarayoniga ta'sir etuvchi omillar

Ushbu omillar quyidagilardan iborat:

1. Bosim va harorat.
2. Kislorod miqdori.
3. Reaksiya vaqti.

1.1.1.1.1. Bosim va haroratning ta'siri

Etilenni yuqori bosim ostida polimerlash reaksiyasi 650–700 atmosfera bosimi ostida boshlanadi, chunki bunday quyi bosimda etilen zichligi polimerizatsiyani boshlanishi uchun zarur bo'lgan zarralarni o'zaro to'qnashish soni (boshqacha qilib aytganda, gaz molekulalarini yetarli kontsentratsiyasi)ni ta'minlaydi. Bir harorat va kislorodning doimiy sarfida moddalarni bir-biriga aylanish «chuqurligi» bosimga proporsionaldir, chunki faol markazni monomer molekulasi bilan kontakt bo'lish ehtimoli o'sadi. Shuning uchun yuqori molekular mahsulotlar olish uchun g'oyat yuqori bosim qo'llanilishi

lozim. Masalan, etilenni polimerlashda (bir xil haroratli sharoitlarda) 1100 atmosfera bosimi ostida molekular og'irligi 9000 ga yaqin bo'lgan polimer hosil bo'ladi. Agar 1500–2000 atmosfera bosimi ostida qo'llanilsa molekular og'irligi $15 \times 10^3, 20 \times 10^3$ bo'lgan polietilen olish mumkin. 520 atmosfera bosimi ostida va boshqa teng sharoitlarda molekular og'irligi 2000 bo'lgan polietilen olinadi. Jarayonni olib borishda harorat etilenning konversiyasini ko'p jihatdan aniqlab beradi. Harorat ortishi bilan reaksiyaning «chuqurligi» ortadi va o'sha konversiyaga yetishish uchun reaksiya vaqti kamayadi. Biroq birinchidan, polietilenning sifati sezilarli yomonlashadi, chunki haroratning 300°C gacha ko'tarilishi oqibatida hosil bo'lgan «bo'yalgan polietilen» deb atalgan polietilen parchalanishiga olib keluvchi yonaki jarayonlarni ham tezligi ortadi. Ikkinchidan, 260°C dan yuqori haroratda polimerizatsiya va parchalanish reaksiyalarining tezlashishi natijasida ko'p miqdorda issiqlik hosil bo'lib, reaksiya zonasidan chiqib ketishga ulgurmay qoladi, jarayonni boshqarish qiyinlashadi va oqibatda u portlashga olib kelishi mumkin. Shu bois harorat $260\text{--}270^\circ\text{C}$ bilan chegaralanadi. Ishlatiladigan haroratning quyi chegarasi peroksidlarni olish va parchalash jarayonlari bilan bog'liq bo'lib, bunda polimer zanjir o'sishi hosil bo'lgan erkin radikallar asosida amalga oshiriladi. Initsiator sifatida molekular kislorod ishlatilganda etilen peroksidi 1500 atmosfera bosimi ostida 150°C haroratda hosil bo'ladi. Peroksidni parchalash temperatura-ning orttirishni taqozo qiladi.

Jarayonni optimal harorati 100 dan 260°C gacha hisoblanadi.

1.1.1.1.2. Kislorod miqdorining ta'siri

Erituvchi ishtirokisiz va gaz holidagi kislorod bilan initsirlangan etilenni polimerlashda olinadigan mahsulot xossalariga kislorod miqdori anchagina ta'sir qiladi. Qattiq yuqori molekular polietilen olish uchun kislorod miqdorini imkoniyat darajasida past ushlab turish lozim, bunda uning pastki chegarasi reaksiyaning tezligi bilan belgilanadi. Amalda yuqori molekular polietilenni sanoat miqyosida ishlab chiqarishda etilendagi kislorod miqdori 0,1–0,04% chegarasida yotadi. Demak, tayyor polimer qurilmani ishlash sharoitiga bog'liq hoida o'z tarkibida 0,1–0,04% kislorodi bo'ladi.

**Polietilenni molekular og'irligi bilan reaksiyon massadagi
kislorod miqdori orasidagi bog'liqlik. (R–1500 atm, T–230°C)**

Kislorodning miqdori, % da	0,01	0,04	0,07	0,13	0,16
Polietilennning o'rtacha molekular og'irligi	18000	15000	12000	10000	Parchalanish, portlash

Kislorod konsentratsiyasi ortishi bilan reaksiyaning tezligi ortadi, biroq molekular og'irlik pasayadi va polietilen xossalari yomonlashadi (9-jadval). 250–300°C, 700–800 atmosfera va 0,5% kislorodda polimerizatsiya natijasida qattiq mumsimon modda hosil bo'ladi. Agar ilk etilendagi kislorod miqdori yanada ko'proq, masalan, 1–2% ga orttirilsa, bosim esa 500–600 atmosfera gacha pasaytirilsa, 300°C haroratda vazelinga o'xshash mahsulotlar hosil bo'ladi.

1.1.1.1.3. Reaksiya vaqtining ta'siri

Etilennning polietilenga aylanishi reaksiyaning davomiyligiga bog'liq bo'lib, etilen konsentratsiyasini va etilen bilan o'sib boruvchi polimer molekulalarini o'zaro to'qnashish ehtimolining kamayishi oqibatida zanjir o'sishini so'nib borishiga olib keladi. Kerakli vaqt 1–3 daqiqa. Amalda bo'lish vaqti 2–6 daqiqa.

1.1.1.2. Etilenni polimerlashda issiqlikni olib chiqib ketish usullari

Etilennning polimerlash jarayoni yuqori ekzotermik reaksiya bo'lib, uning issiqlik effekti 1 kg etilenga nisbatan 860 kkal ga teng. Shu bois reaktor samarali issiqlik olib chiqib ketish imkoniyatiga ega bo'lishi kerak. Bu reaktorlar konstruksiyasini yaratishdagi asosiy ish hisoblanadi. Issiqlikni olib chiqib ketish imkoniyati etilen konversiyasini chegaralaydi.

Jarayonni texnologik bezashga bog'liq holda sanoatda issiqlik olib chiqib ketishning ikki usuli ishlatiladi: reaktor devori orqali sovutuvchi suv yordamida va reaktorga sovutilgan monomerni purkash yo'li bilan.

1.1.1.3. Jarayonni texnologik bejash

Hozirgi vaqtda sanoatda yuqori bosim ostida polietilen olish jarayonini apparatura bilan bejashda ikki usul mavjud:

A) Ilon izi tipli quvurchali reaktor bilan.

B) Aralashtirgichli reaktor bilan.

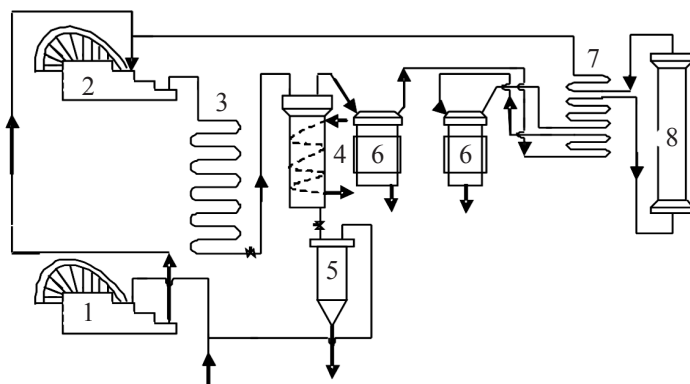
Har bir usul o'z afzalliklari va kamchiliklariga ega bo'lib, ularni ko'rib chiqamiz.

Quvurchali tipdagi reaktor

Quvurchali reaktorda issiqlik «ko'ylak»da sirkulatsiya qilinadigan issiq suv bilan olib chiqib ketiladi. Reaksiya issiqligining bir qismi polimerizatsion aralashmani reaktordan chiqish temperatura-sigacha isitish uchun ketadi. Biroq suv bilan issiqlikni olib chiqib ketish reaktor qalin devori orqali issiqlik uzatish bilan chegaralana-di. Reaktor quvurchalarining kattagina issiqlik inersiyasi oqibatida reaksion massa ayrim joylarida o'ta qizish hollari sodir bo'ladi va bir necha sekund ichida etilen hamda polietilenlar qurum hosil qilib parchalana boshlashi mumkin. Ushbu sharoitda barcha sovitish siste-masi kechikadi.

Quvurchali reaktorlarda moddalarning birini ikkinchisiga aylani-sh «chuqurligi» 8–15% ni tashkil etadi.

12-chizmada quvurchali (yoki ilon izi) reaktorda yuqori bosimda etilenni polimerlash texnologik sxemasi keltirilgan.



12-chizma. Yuqori bosimli polietilen ishlab chiqarishning prinsipial texnologik sxemasi. 1–birinchi kaskad kompressori; 2–ikkinchi kaskad kompressori; 3–reaktor; 4–yuqori bosim ajratkichi; 5–quyi bosim ajratkichi; 6–siklonli separator; 7–uch pog'onali sovitkich; 8–qaytarma etilenni quruq usulda tozalash kolonasi.

Reaksiyalarni boshqarish davriy ravishda topshiriq bo'yicha 1–2 sekund ichida reaktordagi bosimni 200–400 atmosferaga pasaytiruvchi avtomatik noinersion drosselli klapan yordamida amalga oshiriladi.

Davriy drossellashda reaksiyon massaning harorati bosimning tushishi oqibatida sovish hisobiga asosan, reaksiya tezligining pasayishi hisobiga pasayadi. Bundan tashqari, etilenning ko'p, kam bo'lib turuvchi oqimi reaktor devoridan polietilen plyonkani yuvib turadi.

Birinci kaskad kompressori yordamida 0,01% kislorod saqlovchi etilen 320 atmosfera bosimgacha siqiladi, so'ng ikkinchi kaskad kompressori yordamida gaz 1500 atmosferagacha siqilib, uch zonaga ajratilgan 3–reaktorga yuboriladi. Etilen reaktorga 35°C da keladi va oldindan isitish zonasida 150°C gacha isiydi, so'ngra ikkinchi zonada qo'shimcha 185°C gacha isiydi va 185–240°C da polimerlanadi (reaksiya zonasi). Uchinchi zonada 235°C gacha sovitiladi. Reaksiya issiqligi 200°C ga yaqin haroratli issiq suv bilan olib ketiladi. Quvurchalarning ichki devorlari 175°C dan past haroratda polimer bilan qoplangan boshlashi issiqlikni keyingi olib ketilishida murakkablik yuzaga kelishi va polimerni destruksiyasiga olib kelishi bois, sovuq suv bilan sovitish imkoniyati yo'qoladi.

Reaksiya mahsulotlari reaktordan bosimni 320 atmosferagacha pasaytiradigan drossel klapani orqali 4–isitiladigan yuqori bosim ajratkichiga keladi. Reaksiyaga kirishmay qolgan etilen polimerni changdan ajratuvchi 6–isitiluvchi siklonli ajratkichlarga yo'naltiriladi.

Odatda, bir nechta separator o'rnatilib, gaz biridan ikkinchisiga 7–uch pog'onali sovitkich orqali o'tadi. Ajratkichlardan chiqqan gaz 8–quruq usulda tozalash kolonnasidan o'tib, CO₂ va formaldegid shamotdagi kaliy ishqori yordamida tozalanadi, so'ng sovitilib (kolonnada harorat – 50°C) kompressiyaga keladi. 1500 atmosfera bosimi bilan siqilgan gaz jarayonga qaytariladi. Polimer yuqori bosim ajratkichdan absolut bosimni 1–6 atmosferagacha pasaytiruvchi drossel orqali 5–quyi bosim ajratkichiga beriladi. Drossellashda temperatura 220°C dan 180–200°C gacha pasayadi. Etilen quyi bosim ajratkichidan siqishga yuboriladi va jarayonga qaytariladi.

Reaktorning issiqlik rejimi buzilganda ehtiyot klapani avtomatik ravishda ishlab ketadi va gazni atmosferaga chiqarib yuboradi. Gaz etilenning konsentratsiyasini kerakli chegarada ushlab turish va

qo'shimchalar to'planib qolishini oldini olish maqsadida davriy ravishda puflab tashlanadi (gazning bir qismi gaz ajratish qurilmasiga chiqarib tashlanadi).

Bir o'tishda etilenning konversiyasi yuqori bo'lmaganligi sababli resirkulatsiya gazi ulushi 90% ni tashkil etadi.

1.1.1.4. Apparatlar

1.1.1.4.1. Reaktor (3-apparat)

Quvurchali reaktor etilenning 1500 atmosfera bosimi ostida polimerlash jarayonini olib borishga mo'ljallangan. Reaktor sifatli zanglamas po'latdan yasalgan. Reaktor kalachlar yordamida birlashtirilgan. Yuqori bosim quvurcha Ø34'17 lardan tuzilgan. Yuqori bosim quvurchalarining «ko'ylagi» (sovitish yoki isitish uchun) bo'lib, Ø125'4 quvurchalardan qilingan.

Reaktorni «ilon izi» elementlari uzunligi 320 metrga yaqin bo'ladi.

1.1.1.4.2. Yuqori bosim ajratkichi (4-apparat)

Yuqori bosim ajratkichi yuqori bosim qaytarma etilenning polietilendan ajratishga mo'ljallangan. U qopqoq va tekis tubli vertikal silindrik apparatdan iborat. Apparat bug' bilan isitish uchun tashqi «ko'ylak» va issiqlikka izolatsiya bilan ta'minlangan. $D_{\text{ichk}}=500$ mm, $D_{\text{tashqi}}=650$ mm, $N_{\text{umumiy}}=5250$ mm, korpus materiali – po'lat 30XMA, «ko'ylagi» materiali – po'lat 20, $V_{\text{ajratkich}}=0,98$ m³, ajratkichning ishchi bandligi – 4,8 m.

1.1.1.4.3. Quyi bosim ajratkichi (5-apparat)

Quyi bosim ajratkichida etilen polietilendan (ishlab chiqarish ko'rsatkichi bo'yicha polietilenda 26% gacha etilen qoladi) to'la ajraladi.

Quyi bosim ajratkichi – yuqorisida tekis qopqoqli, pastki qismi esa konus shaklidagi vertikal silindrik apparatdir. Bug' bilan isitish uchun apparat «ko'ylak» ega.

Apparat tavsifi: hajmi $V=1,85$ m³, $D_{\text{ichki}}=1000$ mm, $D_{\text{tashqi}}=1080$ mm, $N_{\text{umumiy}}=2350$ mm. Polietilen apparat tubidan 1 m balandlik sathdan qabul qilib olinadi.

1.1.1.4.4. Aralashtirgich qurilmali reaktor

Yuqori bosimda etilenni polimerlash aralashtirgich qurilmali reaktorda ham olib boriladi. Qalin devorli korpus (devorining qalinligi 120 mm)ning termik qarshiligini kattaligi va devorlarning kichik nisbiy yuzasi bois suv vositasida devor orqali olib chiqib ketiladigan issiqlik miqdori uncha ko'p bo'lmagan kattalikka ega.

Ko'proq miqdordagi issiqlik miqdorini olib chiqib ketish uchun etilenning reaktorga kirishdagi haroratini pasaytirish (0°C , -20°C , -40°C) yordamida, sovitilgan etilenni reaktorning bir nechta nuqtasiga berish orqali yoki reaksiya zonasiga, masalan, suv va benzol kabi inert suyuqliklarni kiritish orqali amalga oshiriladi. Samarali aralashtirish oqibatida reaktorda harorat tenglashadi. Avtoklav tipidagi reaktorlarda xomashyoning mahsulotga aylanish «chuqurligi» 20–25% ga yetadi. Aralashtirish tufayli issiqlikni olib chiqib ketish qulayroq va joylardagi o'ta qizib ketishlar oldi olinadi. Aralashtirgichli reaktorlar ko'proq ishlab chiqarish quvvatiga ega va jarayonni olib borish qulay bo'lsa, bunday tipdagi aralashtirgichli reaktorlarni apparaturalar bilan jihozlash murakkabroqdir.

Aralashtirgichli reaktor tavsifi: $D_{\text{ichki}}=300\text{ mm}$, $N=4300\text{ mm}$, $d_{\text{ekv}}=126\text{ mm}$ (murakkab qirqimli aralashtirgich valini ekvivalent diametri).

Reaktor sig'imi 250 l.

Aralashtirgichli reaktorlarni katta quvvatda ishlashi ularning xoriyda imtiyozliroq tarqalishini belgilab beradi. Hamdo'stlik davlatlarida yuqori bosim usuli bilan polietilen olishda aralashtirgichli reaktor konstruksiyalari bo'lmaganligi bois quvur tipli reaktorlar ko'proq tarqalgan.

1.1.1.5. Yuqori bosim polietileni xossalari

Polietilen yuqori molekular parafindir. Polietilen molekulasida uchun yakkam-dukkam yonaki metil guruhlari bo'lgan (1000 atom uglerodga 21,3 ta) chiziqli tarmoqlanmagan tuzilish xarakterlidir.

Odatdagi temperaturali sharoitlarda yuqori bosim polietileni 55–70% kristallik va 30–45% amorf qismlardan tarkib topgan. Polietilen tashqi ko'rinish bo'yicha qattiq oq shoxsimon mahsulot bo'lib, ushlab ko'rilganda parafinni eslatadi.

Polietilen fizik xossalari. Quyi zichlik (eng yengil polimerlardan biri), uzilishga yuqori mustahkamlik, quyi haroratlarda a'lo darajada egiluvchanlik, issiqlik orqali parchalanish uchun yuqori temperatura.

Polietilenning kimyoviy xossalari. Konsentrlangan kislota va ishqorlar ta'siriga a'lo darajada qarshilik, turli moy va erituvchilar ta'siriga yaxshi qarshilik, namlikning uncha ko'p bo'lmagan (ozgina) adsorbsiyasi, suv bug'larini o'tib ketishiga juda yuqori qarshilik.

Polietilenning dielektrik xossalari. O'ta past dielektrik yo'qotishlar, quyi dielektrik doimiysi, yuqori elektrik mustahkamlik, yuqori nisbiy hajmiy qarshilik.

1.2. Ion polimerizatsiya

Biz yuqorida ko'rib chiqqan radikal polimerizatsiyada initsirlash bosqichi hisoblangan jarayonning faqat boshlang'ich bosqichiga ta'sir o'tkazishi mumkin. Biroq polimerlarning xossalari, ularning tuzilishi radikal polimerizatsiyada amalda ta'sir o'tkaza olmaydigan zanjirni o'sish bosqichiga bog'liqdir.

Radikal polimerizatsiyadan farqli o'laroq, ion polimerizatsiya, ya'ni katalitik polimerizatsiyada uning sharoitini o'zgartirib (katalizator va muhitni) zanjirni o'sish jarayoniga ta'sir o'tkazish mumkin va shu yo'l bilan ma'lum tuzilishga ega bo'lgan hamda natijada ilgari aniq belgilab qo'yilgan xossali polimer olish mumkin.

Ion polimerizatsiya jarayoni musbat yoki manfiy zaryadlangan uch valentli uglerod ioni saqlagan ionlar hosil bo'lishi orqali ketadi.

Uch valentli uglerod zaryadi ishorasidan kelib chiqqan holda kation yoki anion polimerizatsiyalar farqlanadi.

Kation polimerizatsiya katalizatorlari vazifasini kuchli kislotalar, metall galogenidlari (Fridel–Krafs katalizatorlari) bajaradi.

Anion polimerizatsiya katalizatorlari sifatida ishqoriy metallar, asoslar, metallorganik birikmalar va shu kabilar ishlatiladi.

1.2.1. Yuqori zichlikdagi quyi bosimli polietilenni ishlab chiqarish

Polietilenning quyi bosim ostidagi sintezi birinchi bor 50-yillarning o'rtalarida nemis kimyogari Sigler tomonidan ochilgan katalizator vositasida amalga oshirildi. Etilenning polimerlash reaksiyasi katalizator–aluminiumtrialkil (AlR_3) va titan IV xlorid (TiCl_4) -

lardan hosil bo'luvchi katalitik kompleksda, uglevodorodli erituvchi (geptan, «kalosha» benzini, siklogeksan)da olib boriladi.

Polimerlash reaksiyasi katalizatorlari Mendeleyev davriy sistemasining birinchi, ikkinchi va uchinchi guruhi metallarining boshqa alkanli birikmalari ham bo'lishi mumkin. Biroq uchetilaluminium $Al(C_2H_5)_3$, uchizobutilaluminium $[Al(izo-C_4H_9)_3]$ va dietilaluminium xlorid $[Al(C_2H_5)_2Cl]$ lar ko'proq ishlatiladi.

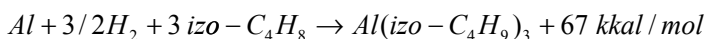
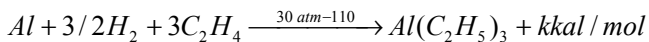
Etilenni polimerlashning ushbu usuli ko'pchilik davlatlarda keng rivojlangan.

1.2.1.1. Sigler metallorganik katalizatorlarini olish usullari

Hamdo'stlik mamlakatlarida polimer materiallari ilmiy-tekshirish instituti tomonidan qilingan ishlar natijasiga ko'ra, quyi bosimli polietilenni sanoatda ishlab chiqarishning Sigler metallorganik katalizatorlarida davriy va uzluksiz sxemalari ishlab chiqilgan. Katalizator oltingugurtga va kislorod saqlovchi qo'shimchalar (xususan, suvga va kislorod)ga o'ta ta'sirchan bo'ladi.

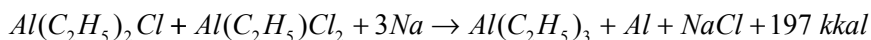
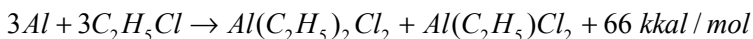
Uchetilaluminium va uchizobutilaluminiumlar turli usullar bilan olinishi mumkin:

To'g'ridan to'g'ri sintez quyidagi reaksiyalarga asoslangan:



Ushbu mahsulotlar havo bilan kontaktda bo'lsa, o'z-o'zidan alangalanib ketadi. Shuning uchun etilenning polimerlash reaksiyasini metallorganik katalizatorlar ishtirokida azot atmosferasida o'tkaziladi.

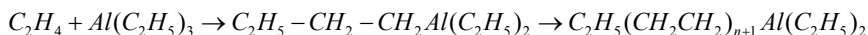
Dietilaluminium xlorid mayda dispers alyuminiyni etilxlorid bilan o'zaro ta'sirlab ekvimolekular alkilaluminium xloridlarni aralashma holda hosil qilib, so'ng ularni natriy metali bilan ishlov berib olinadi:



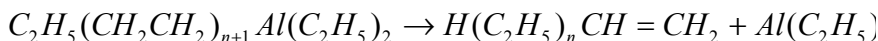
1.2.1.2. Etilenning Sigler katalizatorlarida anionli polimerizatsiyasi

Etilenning kompleks metallorganik katalizatorlarda polimerlanish reaksiyasi anionli polimerizatsiya usuli bilan amalga oshiriladi:

a) zanjirning o'sishi:



b) zanjirning uzilishi:



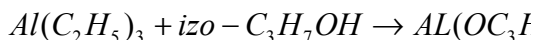
Katalitik kompleksning nisbatini o'zgartirib, turli molekular og'irlikka ega bo'lgan polietilen olish mumkin:

$Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 1:1-1:1,2$. Mol og'irlik 70000–350000;

$Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 2:1$. Mol og'irlik 3 mln. gacha (qayta ishlash qiyin);

$Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 1:2$. Mol og'irlik < 30000.

Odatda, $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 = 1:1,2$ nisbat ishlatiladi. 1 kg polietilen uchun $Al(C_2H_5)_3$ – 0,2%, $TiCl_4$ – 0,3% sarf bo'ladi. Katalizator suvga va kislorodga ta'sirchan bo'ladi.



Shu bois xomashyoda kislorod va namlik bo'lmasligi kerak.

Reaksiya tugagach katalizatorni yo'qotib tashlash uchun izopropil spirti va benzin aralashmasi bilan yuviladi polietilen:



Benzin quyi molekular polietilenni eritadi. Biroq hamma katalizatorlarni polietilendan to'la yuvib tashlash imkoniyati yo'qligi sababli polietilen yuqori bosimli polietilenga nisbatan quyi dielektrik xossalarga ega bo'ladi.

1.2.1.3. Polimerizatsiya jarayoniga turli parametrlarning ta'siri

1.2.1.3.1. Harorat ta'siri

Polimerizatsiya uchun optimal harorat 80°C ga teng. Yuqoriroq temperaturada jarayon tezligi bir qancha ortadi, biroq polimerni ke-

yingi ishlov berishda (sentrifugalarni tiqilib qolishiga olib keladi) qiyinchiliklarga olib keluvchi ko'p miqdorda quyi molekular polimerni hosil qiladi.

1.2.1.3.2. Bosim

Polimerizatsiya reaksiyasini atmosfera bosimi ostida olib borish mumkin, ammo etilenning hajmiy tezligi va katalizatorni ishlatish optimal hisoblangan 2–3 atmosfera bosimdagiga nisbatan anchagina past. Biroq bosimni 3 atmosferagacha ko'tarish reaksiya issiqligini olib chiqib ketish uchun gaz sirkulatsiyasining orttirishni talab qiladi. Bosimning keyingi 5–10 atmosferagacha ko'tarish reaksiya temperaturasi (80°C)da erituvchining bug'lanishini kamayishiga olib kelgan bo'lar edi.

Reaksiya issiqligini olib chiqib ketish uchun, yoki yengilroq qaynovchi erituvchi yoki bo'lmasa polimer zarralarini olib chiqib ketilishiga olib keluvchi gaz sirkulatsiyasi miqdorini oshirish talab qilinadi. Yengilroq qaynaydigan erituvchini ishlatishi katalizatorni tayyorlashda erituvchini ko'p miqdorda uchib ketishi oqibatida qiyinchiliklarga olib kelar edi. Bosim ortishi bilan polietilenning molekular og'irligi ortadi.

1.2.1.3.3. Xomashyo tozaligining ta'siri

Etilen xomashyosida etilen gomologlarini yoki erituvchida to'yinmagan uglevodorodlarning bo'lishi polietilenning molekular og'irligining pasayishiga olib keladi.

Atsetilen va uning gomologlari polimerizatsiya zanjirining uzilishi oqibatida molekular og'irlikni pasaytiradi. Bundan tashqari, atsetilen katalizator komponentlari bilan birikmalar hosil qiladi va natijada ular spirt yordamida eritmaga o'tib ketmaydi va shu bois oxirgi mahsulotda kulning miqdorini oshiradi.

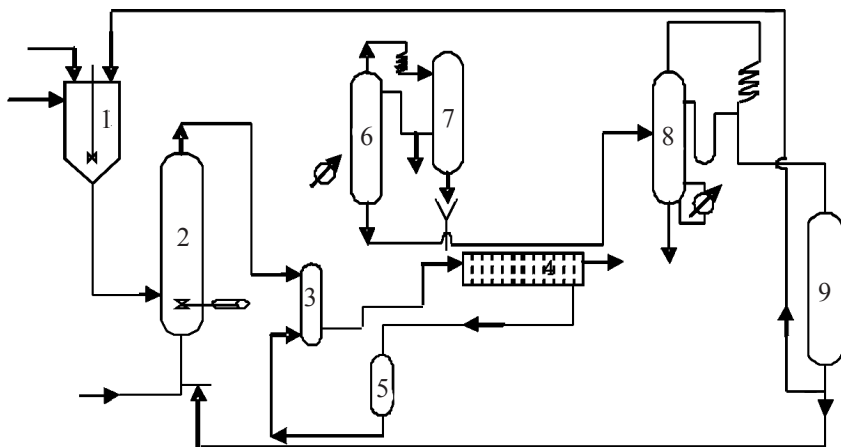
Suv katalizator kompleksini gidrolizlaydi, natijada titan va alumiynylarni erimaydigan tuzlari hosil bo'lib, ular polietilenda qolib, uning kul hosil qilish darajasini oshiradi.

Erituvchi tarkibida bo'lishi mumkin bo'lgan aromatik uglevodorodlarning mavjudligi quyi molekular «mum»ni hosil bo'lishiga olib keladi, shu sababli ularning bo'lishi maqsadga muvofiq emas.

1.2.1.4. Etilenning quyi bosimda polimerizatsiya qilish jarayonini texnologik rasmiylashtirish

Polimerlash jarayoni davriy va uzluksiz amalga oshirilishi mumkin. Uzluksiz jarayonda reaktor sifatida aralashtirgich qurilmali kolonna ishlatilishi mumkin.

13-chizmada uzluksiz usul bilan ishlaydigan quyi bosimli polietilen ishlab chiqarishning prinsipial texnologik sxemasi keltirilgan.



13-chizma. Q'uyi bosimda polietilen ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi:

1–katalizator tayyorlash sig'imi; 2–reaktor; 3–bug'latgich; 4–filtr; 5–suvni tozalash kolonnasi; 6–yengil fraksiyalarni haydash kolonnasi; 7–reflyuks sig'imi; 8–erituvchini haydash kolonnasi; 9–erituvchini quritish kolonnasi.

1-sig'imda tayyorlangan katalizatorning kuchli suyultirilgan eritmasi (0,5–1 g/l), etilen va erituvchilar 2–reaktorga yuboriladi. Reaksiya mahsulotlari reaktordan 3–bug'latgichga yo'naltiriladi va keyin erituvchi bug'lanadi va 6–kolonnaga keladi. Katalizatorni parchalash va polimerni ajratib olish uchun bug'latgichga suv beriladi. Polimerni suvdagi suspenziyasi 4–filtrga keladi, u yerdan quritish uchun yuboriladi. Polimerni filtrlarda va sentrifugalarda yuvish mumkin. Yuvish muhiti sifatida suv yoki suvsiz spirt bo'lishi mumkin. 6–kolonnaning yuqorisidan erituvchining yengil fraksiyasi bilan suvni azeotrop aralashmasi chiqib ketadi, 8-kolonnada esa erituvchi ajraladi.

Haydab olingan erituvchi toza erituvchi bilan aralashtirilib, 9–kolonnada quritiladi va yana reaktorga hamda katalizator eritmasi

tayyorlashga yo‘naltiriladi. Polietilen quritilgandan so‘ng granulana-di va qayta ishlashga berib yuboriladi. Qurilmaning hamma appa-raturasi azot «nafasi» sistemasiga ulab qo‘yilgan.

Apparaturani ishga tushirishdan avval sistema azot bilan shamol-latiladi, ishlash vaqtida esa havo va suv bilan bog‘lanib qolmaslik uchun azotli «nafas olish» sistemasiga bog‘lanadi. Azot toza (99,9% dan kam emas) bo‘lishi kerak.

Quyi bosimda polietilen olish usuli yuqori bosimda polietilen olish usullariga nisbatan afzalliklarga ega:

- 1) yuqori bosimli apparaturalarni qo‘lashga ehtiyojning yo‘qligi;
- 2) yuqori bosimdagiga nisbatan kam kapital mablag‘ kiritilishi;
- 3) bir o‘tishda etilen konversiyasining yuqorililigi (deyarli 100%).

1.2.2. O‘rta bosimda polietilen ishlab chiqarish

Quyi bosimda polietilen ishlab chiqarish usuli kashf qilinishi bi-lan bir vaqtda etilenning yuqori molekular polimerini 35–70 atmo-sfera bosimi atrofida va 100 dan 270°C gacha haroratda olish mum-kinligi haqida axborot e‘lon qilingan. Ushbu jarayonlar Amerika fir-malari tomonidan 1950–1965-yillarda ishlab chiqilgan bo‘lib, ushbu usullar bo‘yicha olingan mahsulot o‘rta bosim polietileni deb nom oldi.

Jarayonning katalizatorlari sifatida xrom oksidi, molibden oksidi asosidagi hamda nikel va kobalt metallik katalizatorlar taklif etilgan. Ishlatiladigan katalizator va jarayonni olib borish sharoitlariga qarab olinayotgan polimerlar bir-biridan o‘z xususiyatlari bilan farq qiladi.

1.2.2.1. Xrom oksidi katalizatorida polimerlash

Xrom oksidi katalizatorida polimerlash jarayoni 135–190°C haro-ratda va 30–40 atmosfera bosimi ostida ketadi.

Katalizator alumosilikat yoyuvchi (10% Al_2O_3 va 90% SiO_2) us-tiga berilgan xrom oksidlaridan iborat. Katalizatorida xrom oksidlari 3–6 % ni yoki xromga qayta hisob qilinganda 1,5 – 3,0%, bunda xrom oksidining 70–80% olti valentli xrom oksidi CrO_3 dan va 20–30% – uch valentli xrom oksidi Cr_2O_3 dan iborat, 3:2 nisbat optimal hisoblanadi. Olti valentli xromni uch valentli xromga to‘la qaytaril-sa, katalizator o‘z faolligini yo‘qotadi.

Polimerizatsiya jarayoni qo‘zg‘almas katalizatorida ham, uzluksiz sxema bo‘yicha ham amalga oshirilishi mumkin. Ikkala holida ham jarayon erituvchi (ksilollar, parafin uglevodorodlar va shu kabilar)-da olib boriladi, ushbu jarayonda erituvchining roli juda katta: u etilenning erituvchisidir, polimerizatsiya issiqligini olib qoladi va hosil bo‘layotgan polimerni eritadi, shu yo‘l bilan katalizator yuzasini polimer cho‘kindilardan muhofaza qiladi.

Jarayon etilenni erituvchida avvaldan 35 atmosfera bosimi ostida va 15–30°C da eritib olishdan iborat, bunda 2–5% li etilen eritmasi hosil bo‘ladi. Ushbu erituvchi 150°C haroratgacha issiqlik almash-tirgichda isitiladi va reaktorga yo‘naltiriladi. Etilenning konversiyasi to‘liq amalga oshadi. Yuqori haroratda polietilen erituvchida erisada, erituvchi mavjudligiga qaramay katalizatorga polimerning eng yuqori molekular fraksiyalari cho‘kadi, bu esa katalizatorni davriy ravishda regeneratsiya qilib turish zaruratiga olib keladi. Regeneratsiya 450–500°C da havo bilan amalga oshiriladi.

1.2.2.2. Alumomolebden katalizatorida polimerlash

Ushbu jarayon 130–260°C haroratda va 70 atmosferaga yaqin bosim ostida olib boriladi. Katalizator – yoyuvchi aluminiy oksididagi molibden oksidi MoO_3 dan tashkil topgan, molibden oksidi esa 5–8% ni tashkil etadi. Jarayonni o‘tkazishdan avval katalizator vodorod oqimida 430–480°C da faollanadi, ko‘rinib turibdiki, molibdenning yuqori valentliklari quyigacha qisman qaytariladi, ya‘ni u ham xrom oksidi katalizatoriga o‘xshab oksidlar aralashmasidan iboratdir. Ba‘zan katalizatorga promotorlar (ishqoriy va ishqoriy yer metallari gidridlari va karbidlari) qo‘shiladi. Molibden oksidi bilan bir qatorda vanadiy oksidi ham ishlatilishi mumkin.

Amalda jarayonni texnologik rasmiylashtirish xrom oksidi katalizatorli jarayonnikidan farq qilmaydi.

1.2.2.3. Nikelli katalizatorida polimerlash

O‘rta bosimda polietilen ishlab chiqarishning ushbu holidagi usuli 70 atmosfera bosimi ostida va 100–200°C da amalga oshiriladi. Jarayonni katalizatori sifatida faollangan pista ko‘mir–yoyuvchidagi metalli nikel yoki kobaltlar xizmat qiladi. Katalizatoridagi nikelning miqdori 3 dan 10% gacha ortadi. Katalizator ishqoriy metall

qo‘shimchalari bilan faollanishi mumkin.

Katalizatorni 175–140°C va 140 atmosfera bosimida vodorod bilan regeneratsiya qilinadi.

O‘rta bosimda polietilen ishlab chiqarishning uch usulini ko‘rib chiqqan holda qanday katalizator ishlatilishiga qarab, olingan polietilen xossalarini taqqoslash mumkin (10-jadval).

10-jadval

O‘rta bosim polietilenining xossalari

Polimer xossasi	Ishlatilgan katalizatorlar		
	$\text{Sr}_2\text{O}_3 \times \text{SrO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$	$\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	Ni/ko‘mir
Molekular og‘irlik	10÷30 ming	30–250 ming	100–200 ming
Zichlik, g/sm ³	0,95–0,96	0,95–0,97	0,94–0,95
Kristallik darajasi, %	93	87	80
Erish harorati, °C	123–133	128–131	117–120
1000 atom uglerodga to‘g‘ri kelgan CN ₃ guruhi soni	1,5	2,0	20,0
Uzishga mustahkamlik chegarasi, kg/sm ²	285	–	–

Keltirilgan ma’lumotlar olinayotgan polimerning xossalariga katalizatorlar katta ta’sir o‘tkazishini ko‘rsatadi.

11-jadvalda turli usul bilan olingan polietilenlarning xossalari o‘zaro taqqoslab berilgan.

11-jadval

Polietilen xossalarini taqqoslash

№	Ko‘rsatkichlar	Polietilen		
		Q‘uyi bosim	O‘rta bosim	Yuqori bosim
1	1000 uglerod atomiga to‘g‘ri kelgan CH ₃ guruhi soni	3	–	21,3
2	Kristallik darajasi, %	87	93	84
3	Zichlik, g/sm ³	0,94–0,96	0,94–0,97	0,91–0,92

4	Uzishga mustahkamlik chegarasi, kg/sm ²	280–300	290–320	120–160
5	Egilishdagi mustahkamlik chegarasi, kg/sm ²	–	–	120–170
6	Mo'rtlik harorati, °C	–65	–	–70
7	Dielektrik yo'qotishlar tangens burchagi	–	–	0,0003–0,0005
8	Dielektrik o'tkazuvchanlik	–	–	2,2–2,3
9	Erish harorati, °C	125–130	127–130	108–110
10	Molekular og'irlik	70–350 ming	30–200 ming	15–30 ming

1.3. Poliolefinlarning ishlatilishi

Hozirgi vaqtda amalda poliolefinlar ishlatilmagan xalq xo'jaligining hech bir sohasi yo'q.

Yuqori bosim polietileni ishlab chiqarish hajmi bo'yicha birinchi o'rinda turadi. Polietilen yuqori dielektrik xossalari suv bug'larini kam o'tkazuvchanlik, uni turli aloqa vositalari (telefon, telegraf)da ishlatiluvchi elektr simlari va kabellarni izolatsiyalashda, signal qurilmalarda, dispetcherlik, teleboshqarish sistemalarida, yuqori chas-totali qurilmalarda, yuqori kuchlanish texnikasida, suvda ishlaydigan dvigatel o'tkazgich simlarini o'rashda hamda suv osti kabellarini izolatsiya qilishda keng ishlatiladi.

Polietilen bilan izolatsiya qilingan kabel kauchukli izolatsiyaga nisbatan afzalliklarga ega. U yengilroq, ko'proq egiluvchan, kattaroq teshib o'tish kuchlanishiga ega.

Hamma mavjud plastmassa tiplaridan ko'ra polietilen quvurlar tayyorlashda eng ko'p ishlatiladi. Polietilen quvurlari yengil, korroziyaga chidamli, suyuqlik harakatiga kichkina qarshilik, montaj qilishni soddaligi, egiluvchan, sovuqqa chidamli, payvandlashni osonligi kabi xususiyatlarga ega.

Polietilen quvurlar o'z kimyoviy chidamliliklari va elastikliklari tufayli suvni, tuz va ishqorni, kislotalarni transportirovka qilishda, ichki va tashqi suv o'tkazish tarmog'ini barpo etishda, sut va

sharbatlarni uzatishda, irrigatsiya sistemalarida va sun'iy yomg'ir yog'dirish qurilmalarida ishlatiladi. Yuqori bosim polietilenli quvurlar 60°C da, quyi bosimdagisi esa 100°C haroratgacha ishlashi mumkin. Bunday quvurlar quyi haroratlarda (–60°C gacha) va suv muzlaganda ham buzilib ketmaydi; ularning daydi elektr toklari orqali bo'ladigan tuproq korroziyasiga ta'siri yo'q.

Yuqori bosim polietilenining ko'proq qismi boshqa plyonkalar (sellofanli, polivinilxloridli) bilan konkurent bo'lib, qadoqlovchi material sifatida kamroq qismi esa sumkalar, qoplar tayyorlashda, qutilarning yuzini qoplashda ishlatiladi. Plyonkadan tayyorlangan qoplar turli mashina mexanik detallarini korroziyadan saqlash maqsadlarida qadoqlash uchun yaroqli. Suv bug'lariga nisbatan kichik o'tkazuvchanlik, ammo kislorodga nisbatan esa yuqori o'tkazuvchanlik, egiluvchanlik, toksik emaslik, hidining yo'qligi – muzlagan go'sht va tovuqlarni qadoqlashda yuqori bosim ostida polietilenning ishlatilishiga asosiy omillardan. Polietilendan plyonka 30 km balandlikkacha ko'tariladigan aerostatlarni va atmosferaning yuqori qavatlarida meteorologik va boshqa izlanishlar olib borishda ishlatiladigan ballonlarni tayyorlashda foydalaniladi. Magistral neft va gaz quvurlarini korroziyadan himoya qilishda katta iqtisodiy samara beradi.

Qishloq xo'jaligida shaffof va qora polietilen plyonkalari ishlatila boshlandi. Shaffof plyonkalar issiqxona va bug'xonalarda oynani almashtirishda foydalaniladi. Qora plyonka sabzavotlar yetishtirishda issiqlikni ushlab qolish maqsadida ekin yuzini qoplash uchun xizmat qiladi, shu kabi silos tayyorlanadigan chuqurliklarni, suv havzalari va kanallarning devorlarini qoplashda ishlatiladi.

Polietilen plyonkasi hosilni, qishloq xo'jalik mashinalarini saqlashda joylardagi devorining tomini yopuvchi material sifatida tobora ko'proq ishlatilyapti.

Polietilen plyonka qurilishda imorat fundamenti asosini va namdan qotish paytida beton himoyasida ishlatiladi.

Polietilen va polipropilenlar filtrlaydigan to'qimalar, mebel g'illoflari, arqonlar, brezentlar, baliq tutadigan to'rlar tayyorlashga yaroqli tolalarga qayta ishlanishi mumkin.

Poliolefin asosidagi tolalar suv shimmaydi, demak, ular ho'langanda mustahkamligi o'zgarmaydi. Ular ishqorlar, kislotalar (bundan nitrat kislota mustasno) ta'siriga chidamli.

1.4. Polipropilen va boshqa poliolefinlar ishlab chiqarish

Sigler katalizator sistemasi ishtirokida anionli polimerizatsiyani ochildishi oqibatida yuqori molekular birikmalar va boshqa olefinlarni olish amalga oshirildi. Xususan, mashhur Italiya kimyogari Natt mehnatlari evaziga 1956–1957-yillarda turli xil propilenlar olindi. Polipropilen ishlab chiqarish jarayoni quyi bosimda etilenni polimerizatsiyasi bilan ko'p umumiylikka ega, biroq ayrim o'ziga xos joylari ham bor.

Ishlatiladigan katalitik sistemaga bog'liq holda ko'proq yoki kamroq kristallik darajali, regular yoki noregular tuzilishli polimerlar hosil bo'lishi mumkin.

Propilenni $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va TiCl_4 sistemasi bilan polimerlaganda juda quyi kristallik daraja (40–50%)li polimerlar olingan.

TiCl_4 ni TiCl_3 bilan almashtirish (ushbu xizmat Nattga taalluqli) kristallik darajasi 80–90% bo'lgan polimerlar olish imkoniyatini berdi.

Shuning uchun propilenni polimerlashni farqlovchi o'ziga xos xususiyati sifatida $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va TiCl_3 lardan tarkib topgan katalitik sistemani qo'llanilishidir; so'nggi komponent TiCl_4 ni vodorod bilan 650°C da qaytarib olinadi.

Propilen etilenga nisbatan katta qiyinchilik bilan polimerlangani sababli, jarayon katalizator komponentlari $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: TiCl_3 ni 2,3:1 nisbatda olib boriladi. Erituvchi sifatida, odatda, geptan ishlatiladi, boshqa yengil qaynovchi uglevodorodlar yoki to'yingan xarakterdagi uglevodorod fraksiyalari ham qo'llanilishi mumkin. Propilennning polimerizatsiyasini 65–70 °C haroratda va 10–12 atmosfera bosimida olib boradi. Xomashyo sifatida yuqori konsentrlangan propilen (99%) yoki Rossiyada taklif etilgan propan-propilen fraksiyasi (30% propilen) ishlatilishi mumkin. So'nggi holda erituvchi sifatida propan xizmat qiladi. Propilenni polimerizatsiyasida etilennikiga (872 kkal/kg) nisbatan ancha kamroq miqdorda issiqlik (285 kkal/kg) ajralib chiqadi, bundan tashqari, propilen kamroq adgeziya qobiliyatiga egadir. Ushbu omillar issiqlikni faqat «ko'ylak» orqali olib chiqib ketish bilan chegaralanishga imkon beradi, issiqlik bir qismi erituvchini bug'lanishi, uni kondensatlanishi va jarayonga qaytarilishi yo'li bilan olib chiqib ketilishi ham mumkin.

Katalizator kompleksini erituvchidagi konsentratsiyasi 0,1–0,2%

atrofida, katalizator sarfi esa 4% gacha yetadi. Bir o'tishda propilenning 98% i polimerga aylanadi. Propilenni polimerlash jarayonini boshqa ko'rsatkichlari Sigler katalizatorida etilenni polimerlash jarayonidagi kabi.

Polimerizatsiya natijasida quyidagi sifatdagi polipropilen olinadi.

Molekular og'irligi 40–700 ming (texnik–200 ming).

Erish harorati, °C 164–170.

Zichlik, g/sm³ 0,90–0,92.

Uzilishga mustahkamlik chegarasi, kg/sm² 330–360.

Polipropilenning molekular og'irligini sistemaga regulatorlar deb ataluvchi harakatchan vodorod atomli birikmalar hisoblangan aminlar, merkaptanlar yoki vodorod yodid yoki vodorodning o'zini qo'shish bilan ham ko'paytirish yoki kamaytirish mumkin.

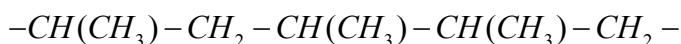
1.4.1. Polipropilen stereoizomerlari

Ilgari poliolefinlar uchun noma'lum bo'lgan stereoizomeriya hodisasi polipropilenda ochildi.

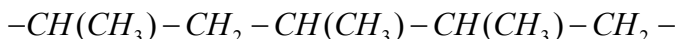
Ushbu izomeriya asosiy uglerod zanjiriga nisbatan metil guruhlari joylashishiga qarab xarakterlanadi. Polipropilenning quyidagi tuzilishli ko'rinishlari farqlanadi:



– Izotaktik–metil guruhlari asosiy zanjir tekisligining bir tarafiga joylashgan.



– Sindiotaktik–metil guruhlari tekislikning turli taraflariga ma'lum qat'iy tartibda joylashgan.



– Ataktik–metil guruhlari asosiy zanjir tekisligiga nisbatan xotik joylashgan.

Bundan tashqari, polipropilenda stereoblok deb nomlangan tuzilish mavjud bo'lib, bunda makromolekulaning alohida bir qismlari izotaktik, boshqalari esa sindiotaktik tuzilishga ega bo'ladi.

Katalitik sistemaga bog'liq ravishda ko'proq u yoki boshqa tuzilish hosil bo'ladi: umum qabul qilingan Al(C₂H₅)₃ va TiCl₃ sistemasi

mavjudligida, asosan izotaktik tuzilishdagi polimer; dibutilaluminium xlorid hamda VCl_4 ishtirokida va polimerizatsiyani quyi temperatura ($-40\div 78^\circ\text{C}$)da polar erituvchilarda olib borilsa, asosan, sindiotaktik polimer; va nihoyat, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va TiCl_4 ishtirokida – ataktik polimer olinib, TiCl_4 ishlatilganda hosil bo‘lgan polimerni quyi kristallik darajaliligi bilan tushuntiriladi.

1.4.2. Polipropilen polimerlarining xossalari

Polimer xossalari uning tuzilishiga bog‘liqdir. Masalan, stereoregular tuzilishli polimerlar yuqoriroq erish temperaturasi (ataktikdagi $125\text{--}130^\circ\text{C}$ ga qarshi $160\text{--}170^\circ\text{C}$)ga, yuqoriroq mexanik xossalarga egadir. Ushbu tuzilishli polimerlar erituvchi bilan kontaktda bo‘lganda o‘zlarini turlicha tutadilar. Masalan, ataktik polipropilen efrida eriydi. Shu bois, polipropilenni quyidagi fraksiyalarga fraksiyalab tashlash mumkin:

I fraksiya – efr bilan ajratib olinadi va ataktik tuzilishni namoyon qiladi (molekular og‘irligi $20\text{--}30$ ming);

II fraksiya – odatdagi haroratda geptan bilan ajratib olinadi va ataktik fraksiya bilan quyimolekular stereoregular fraksiya (molekular og‘irligi $30\text{--}40$ ming)ni o‘z ichiga oladi;

III fraksiya – odatdagi haroratda geptanda erimaydi va stereoregular fraksiya (molekular og‘irligi 40 mingdan ortiq)dan iborat bo‘ladi.

Fraksiyaga ajratishni yanada davom ettirish mumkin, ya’ni geptanda erishini hisobga olgan holda stereoblokli tuzilmani izotaktiklikdan ajratish mumkin. Yuqoriroq haroratda izotaktik polimer aromatik uglevodorodlarda eriydi.

Stereoregular polipropilen zichligi $0,92\text{g}/\text{sm}^3$ bo‘lib, ataktik fraksiyaniki esa $0,85\text{g}/\text{sm}^3$ dir.

Stereoregular fraksiya texnik propilen tarkibida $80\text{--}93\%$ gacha yetadi.

Polipropilen ko‘pchilik xossalari bilan polietilenga yaqin, biroq o‘zi uchun spetsifik xossalari ham mavjuddir. Masalan, makromolekulalar tarmoqlanganligi tufayli polipropilen yuqori kristallik darajasi ($80\text{--}90\%$)da yuqori bo‘lmagan zichlik ($0,90\text{--}0,92$)ga ega, shu bois undan tayyorlangan buyumlar mexanik mustahkamlik bo‘yicha

yuqori zichlikdagi polietilendan qolishmaydi va anchagina yengil bo'ladi. Odatdagi haroratda polipropilen polietilenga nisbatan elastikroqdir. Polipropilen polietilenga ko'ra issiqlikka chidamliroq materialdir, biroq uning salbiy sifati sovuqqa chidamliligi quyidir.

Polipropilenning oksidlanishga chidamliligi polietilennikiga nisbatan anchagina past, bu esa uning makromolekulasida uchlamchi uglerod atomlari ko'p miqdordaligi bilan tushuntiriladi. Shu bois polipropilen uchun antioksidantlarni ishlatish lozim bo'ladi.

Polipropilenda yuqori elastiklik bilan quyi zichlikni birga keliishi hamda aniq yo'naltirilgan orientatsiya orqali polipropilen mexanik xossalarini yaxshilash qobiliyati, uning kimyoviy barqarorligi bo'yicha poliamid tolalaridan ustun bo'lgan sintetik tola olishda qimmatli xomashyo bo'lishiga sabab bo'ladi. Bundan tashqari, polipropilen tolalar poliamid tolalarga nisbatan anchagina arzon bo'lib (9 marta), mustahkamligi bo'yicha teng.

Polipropilen turli buyumlarni tayyorlashda ishlatilib, polietilenning ishlatilishi bo'limida eslatib o'tilgan.

Polipropilen o'zining yuqoriroq mexanik xossalari va kattaroq issiqlikka chidamliligi (propilendan tayyorlangan buyumlar yuksiz -160°C haroratni o'z formasini o'zgartirmay saqlaydi) bois quvurlar, sisternalar, podshipnik vkladishlari va shu kabilar tayyorlashda ishlatiladi.

Biz ko'rib chiqqan poliolefinlardan tashqari, oxirgi vaqtda etilen va propilenga nisbatan boshqa yuqori molekular olefinlar asosida polimerlar olish keng amalga oshirila boshladi. Xususan, 4-metilpenten-1, buten-1, 3-metilbuten-1, vinilsiklogeksan va boshqa a-olefinlar amaliyotda o'z o'rnini topdi.

Tarmoqlangan tuzilishli a-olefinlar ishlatish bir tomondan polimerizatsiya jarayonini qiyinlashtirsa, ammo ikkinchi tomondan qiyinroq eriydigan polimerlarni olish imkonini beradi. Masalan, penten-1 polimerining erish harorati 80°C atrofida bo'lsa, 3-metilbuten-1 niki (bunda ham 5 uglerod atomi) esa 240°C va shu kabilar.

Ushbu polimerlar hali keng sanoat miqyosida ishlab chiqarilganicha yo'q, ularning ayrimlari yarim sanoat ishlab chiqarish bosqichida turibdi. Bu esa yuqori konsentratsiyali monomerlar olishning qiyinligi bilan tushuntiriladi.

Etilen bilan propilenni sopolimerlarini ishlab chiqarish jarayonla-

ri sanoat rivojiga ega bo'ldi. Jarayonni qanday olib borilishiga qarab kauchuksifat moddalar yoki plastmassalar olinadi.

Etilen bilan propilenni $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ va VCl_4 da sopolimerlab, 30 dan 70% gacha C_3H_6 bo'lgan SKEP kauchugi olinadi. Olingan polimer amorf tuzilishga va kauchuk xususiyatiga ega. To'yingan xarakterliligi bois bunday kauchuk vulkanizatsiyaga yon bermaydi. Shu sababli ushbu aralashmaga qo'shbog' va vulkanizatsiya qobiliyatini beruvchi butadien kiritiladi.

Kristallik sopolimer olish uchun monomer navbatma navbat polimerizatsiyaga uchratiladi, avval propilenni polimerizatsiyasi amalga oshiriladi, so'ng reaktorga etilen kiritiladi. Agar ikkinchi monomer qiyinroq polimerlansa degazatsiya qilinadi, ya'ni birinchi monomer-ni chiqarib tashlab, ikkinchi monomer kiritiladi.

Bunday polimerlar xossalari turli xarakterga ega bo'ladi.

II. Plastmassalar ishlab chiqarish

Plastmassalar turli-tuman ishlatiladi. Hozirgi vaqtda xalq xo'jaligining hech bir sohasi yo'qki, u yerda plastmassalar ishlatilmagan bo'lsa, samolyotsozlik va raketa yasashdan tortib, to maishiy buyumlar va tibbiyot sohasini ham o'z ichiga oladi.

Plastmassalar o'ziga xos xossalari tufayli ishlab chiqarishdan an'anaviy materiallar hisoblangan qora va rangli metallarni, yog'och va tabiiy tola hosil qiluvchi materiallar va shu kabilarni tobora siqib chiqarayapti. Bunday almashinish nafaqat yangi xususiyatli buyumlarni olish, balki anchagina iqtisodiy afzalliklarga ham ega bo'lishga olib keladi. Plastmassalar uchun xomashyo olish va plastmassalar-ning o'zini ham ishlab chiqarish anchagina kam mehnat sarflanishi bilan bog'liq.

Plastmassalar olishni, kimyoviy reaksiyalarni ketish xarakteriga bog'liq ravishda, ikki ko'rinishga bo'lish mumkin:

1) Polimerizatsiya yo'li bilan olinadigan plastmassalar, ya'ni polimerizatsion plastmassalar.

2) Kondensatsiya yo'li bilan olinadigan plastmassalar, ya'ni kondensatsion plastmassalar.

Polimerizatsion plastmassalar ulushiga umumiy plastmassa ishlab chiqarishning 60% to'g'ri kelib, unga poliolefinlar, polistirollar, polixlorvinil va shu kabilar kiradi. Kondensatsion polimerlarga esa

ulushning qolgan 40% to'g'ri kelib, ularga fenolformaldegid, poliefir va shu kabi plastmassalar kiradi.

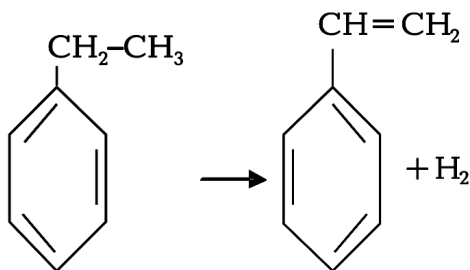
2.1. Polistirol

Stirolni polimerlab yoki u asosda olingan plastmassalar ishlab chiqarish umumiy hajmining taxminan 18% ini tashkil etadi.

Stirol asosida polimerlar ishlab chiqarishni ko'rib chiqishdan avval monomerning o'zini olish haqida qisqacha ma'lumot beramiz.

Stirol olishda ilk xomashyo sifatida etilbenzol xizmat qiladi, u benzolni etilen bilan alkillab olinadi. Etilbenzolni degidrlash yangi katalizatorida 560–580°C haroratda, 600°C da esa biroz ishlatilgan katalizatorida amalga oshiriladi.

Katalizator sifatida magniy yoki temir asosidagi oksidlar boshqa qo'shimcha oksid (CuO, ZnO, CaO va boshqa)lar bilan birga oksidli birikmalar holida ishlatiladi. Katalizatorga oz miqdorda kaliy karbonat ham qo'shimcha qilinadi. Jarayon suv bug'i ishtirokida boradi, kaliy birikmasi katalizatorni o'z-o'zidan regeneratsiyalanishiga yordam qiladi. Bu jarayonni 10–12 oygacha katalizatorni regeneratsiya qilmay olib borishga imkon beradi. Etilbenzol degidrlanganda hosil bo'lgan stirolning salmog'i 70–80% ga yetadi. Asosiy reaksiya – etilbenzolni degidrlash:



bilan bir qatorda reaksiya mahsulotlarida benzol, toluol va murakkabroq mahsulotlar hosil qiluvchi yonaki reaksiyalar ham ketadi.

Stirol ajratib olish qiyinligi nafaqat etilbenzol va stirollarni qaynash haroratlarini yaqinligidan, stirolni uni rektifikatsiya qilinayotganda polimerlanishga moyilligida. Shuning uchun stirolni ajratib olish uchun 30 mm simob ustunida vakuumda stirol polimerizatsiyasini oldini oluvchi ingibitor – gidroksinon qo'shib, rektifikatsiya qilinadi.

Izopropilbenzolni a-metilstirolga degidrlash xuddi yuqorida-

gidek yo'sinda amalga oshiriladi. Degidirlangan izopropilbenzolga nisbatan a-metilstirolning salmog'i 92% ni tashkil qiladi. Izopropilbenzol biroz pastroq haroratda degidirlanadi, a-metilstirol esa stirolga nisbatan kamroq polimerizatsiyaga uchraydi, bu esa a-metilstirolni ajratish va saqlashda ingibitor qo'shilmasligini ta'minlaydi.

Sanoatda stirolni polimerizatsiyasi bir necha usullarda amalga oshiriladi:

- 1) blokli termik polimerizatsiya;
- 2) peroksid birikmalar bilan initsirlangan emulsion yoki suspensiyon polimerizatsiya;
- 3) erituvchida initsirlangan polimerizatsiya;
- 4) kompleks metalloorganik katalizatorlar ishtirokida polimerizatsiya.

Polistirol olishning eng keng tarqalgan usuli termik polimerizatsiya bo'lib, unda eng toza va eng yaxshi dielektrik xossali polistirol olish imkoniyatini beradi. Temperatura ortishi bilan polimerizatsiya tezligi ham ortadi, molekular og'irlik esa pasayadi.

Stirolni emulsion va suspensiyon polimerizatsiyasi suvli muhitda olib boriladi. Emulsion polimerizatsiyada initsiator sifatida 70–90°C haroratda radikal polimerizatsiya jarayonini boshlab beruvchi radikalarga yengil parchalanuvchi kaliy persulfat xizmat qiladi. Suspensiyon polimerizatsiyada initsiatorlar–organik peroksidlar. Emulsion va suspensiyon polimerizatsiya jarayoni 70–90°C haroratlarda ketganligi bois, polimer molekular og'irligi (200–400 ming) termik polimerizatsiyaniqiga (100 ming) nisbatan ancha yuqoridir.

Emulsion polistirolga nisbatan suspensiyon polistirol birmuncha yaxshiroq dielektrik xossalarga egadir.

Polistirol sovutkich korpusidan tortib, to plyonkalargacha bo'lgan turli-tuman buyumlar tayyorlashda keng ishlatiladi. Polistirol-dan penopolistirol ham tayyorlanib, u polistirolni ko'pirtirib hosil qilinadi.

Stirol turli sopolimerizatsiya reaksiyalariga oson kirishadi va shu asosda stirolni turli sopolimerlarini ishlab chiqarish tashkil qilingan. Masalan, stirolni butadien bilan sopolimerlab sintetik kauchuklarni boshqa tiplari ichida hozirgi vaqtda asosiy o'rinni egallagan butaditen-stirol deb nomlangan kauchuk olish imkoniyatini berdi.

2.2. Polivinilxlorid

Vinilxlorid asosida olingan polimerlar eng ko‘p tarqalgan.

Ilk monomer bo‘lmish vinilxlorid bir nechta usullar bilan olinadi: etilendan yoki atsetilendan. Oxirgi usul eng arzon vinilxlorid olish imkoniyatini beradi.

Vinilxloridni polimerizatsiyalash, odatda, emulsion polimerizatsiya usuli bilan kaliy persulfat, vodorod peroksid initsiatorlari ishtirokida olib boriladi, suspenszion polimerizatsiya holida esa organik peroksidlar ishtirokida amalga oshiriladi.

Jarayon 30–60°C haroratda va 10 atmosferaga yaqin bosimda ketadi. Polivinilxloridning molekular og‘irligi, polimerizatsiya harorati qancha past bo‘lsa, shuncha yuqori bo‘ladi.

Polivinilxlorid amorf, o‘ta qattiq material, u uglevodorodlarning galoidli hosilalarida eriydi, oksidlovchilar va konsentrlangan ishqorlar ta‘sirida parchalanadi, ammo kislota va tuzlar ta‘siriga chidamli. Polivinilxloridning katta kamchiligi – past termik chidamlilik: 145°C da degidroxlorlash boshlanib, ushbu harorat buyumga mumkin bo‘lgan shakl berish harorati (165–170°C)dan past. Shu bois, polimerga shakl berishdan avval polimerning destruksiyasini tezlatuvchi ajralib chiqayotgan vodorod xloridni bog‘lovchi, stabilizatorlar qo‘shiladi. Polivinilxlorid stabilizatorlar bilan birgalikda viniplast deb nomlanadi va u turli buyumlar, shu jumladan, quvurlar tayyorlashda keng ishlatiladi.

Polivinilxlorid va undan tayyorlangan quvurlar chiviqli payvandlash usuli bilan oson payvandlanadi, bunda chivqlar polivinilxloridni o‘zidan tayyorlanadi.

Polivinilxlorid kimyoviy chidamliligi bois yuqori bo‘lmagan haroratli turli kimyoviy jarayonlarda reaktor ichini qoplash (futerovka) da ishlatiladi.

Polivinilxloridning kamchiligi 65°C haroratda yuk ta‘sirida sirg‘alishidir.

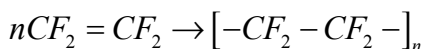
Polivinilxlorid plastifitsirlangan holatda ham ishlatilishi mumkin, plastifikator sifatida dibutilftalat ishlatiladi.

Polivinilxloridni xlorlab metallga o‘ta yuqori adgeziyaga ega bo‘lgan pervinilxlorid smolasi olinadi va polivinilxloridni metallga yopishtiruvchi yelim sifatida, lakli qoplama hamda «xlorin» tolasini olishda ishlatiladi.

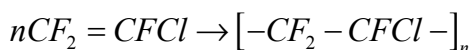
Polixlorvinildan penoplastlar ham tayyorlanadi.

2.3. Ftoroplastlar

Plastmassalarni eng qiziqarli xillaridan va noyob xossalarga ega-laridan biri ftoroplastlardir. Ftoroplastlarni olishda ilk monomerlar: tetraftoretlen, uni polimerlab ftoroplast–4 yoki teflon nomi bilan ma'lum bo'lgan politetraftor etilen olinadi:



uchftorxloretilen, uni polimerlab ftoroplast–3 deb nomlanuvchi poli-uchftorxloretilen olinadi:



Polimerlar, odatda, emulsion usul bilan suvda kaliy persulfat yoki vodorod peroksid initsiatorlari ishtirokida olinadi.

Ftoroplast–4 xira oq material bo'lib, mumsimon yuzaga ega.

O'zining tanho sifatleri: hech bir polimerda mavjud bo'lmagan yuqori dielektrik xossalari, yuqori kimyoviy chidamlilik va yuqori (300°C gacha) hamda quyi (–250°C gacha) haroratlarda ish qobiliyatlarini saqlab qolishi turli-tuman qo'llanishlarga olib keladi; ftoroplast–4 ni ijobiy xususiyatlariga o'ta quyi ishqalanish ko'effitsientiga ega ekanligi, ayniqsa, po'lat yuzada. Bu ftoroplast–4 ni moylash talab qilinmaydigan podshipnik vkladishlarini tayyorlash imkoniyatini beradi.

Ftoroplast–4 ni o'ta jiddiy kamchiligi sifatida yuk ta'sirida, hatto-ki odatdagi haroratda (sovuqda oquvchanlik) ko'tarilib ketgan plastiklikni hamda uni qayta ishlash qiyinligini ko'rsatish mumkin.

Ftoroplast–3 ftoroplast–4 ga nisbatan kimyoviy chidamliligi bilan, yuqori va past haroratda ish qobiliyati bilan bir qancha past keladi. Biroq ftoroplast–3 ayrim afzalliklarga ham ega, ulardan eng boshi –250–275°C da yopishqoq–oquvchanlik holatga o'tish qobiliyati bo'lib, undan bosim va presslab quyish yo'li bilan buyumlar yasash imkoniyatini beradi.

Ftoroplast–3, shu bilan birga, ikki marta ortiq mexanik mustahkamlik va qattqlikka ham ega bo'ladi.

1. METODIK QO‘LLANMA

1.1. Umumiy metodik ko‘rsatmalar

Organik kimyoni o‘rganishning tarkibiy qismlaridan biri – laboratoriya mashg‘ulotlarini bajarishdan iborat. Laboratoriya mashg‘ulotlari leksiyada o‘tilgan materialni to‘liq va chuqur o‘zlashtirishda katta ahamiyatga ega, chunki u ta’lim-tarbiyaning eng muhim ko‘rinishlaridan birini tashkil qiladi.

Organik kimyodan laboratoriya ishlari praktikum III va IV semestrlarda organik kimyoning nazariy kursi bilan yondosh ravishda olib boriladi.

Laboratoriya praktikum programmasiga galogenlanish, atsilanish, oksidlanish, sulfirlanish, nitrolanish, diazotirlanish, qaytarilish va degidratlanish reaksiyalari kiritildi. Har qaysi mavzu bo‘yicha alifatik va aromatik qator birikmalarning sinteziga doir bir necha laboratoriya ishlar bajariladi. Faqat organik kimyo laboratoriyalarida ishlash uchun xavfsizlik va o‘tga qarshi choralar ko‘rish texnikalari haqida yo‘l-yo‘riq olgan, baxtsizlik vaziyatlarda birinchi yordam ko‘rsatishdan xabardor talabalargagina laboratoriya praktikumini bajarishga ruxsat beriladi. Talabalar III semestrda organik kimyo laboratoriyalarida qo‘llaniladigan asbob-uskuna, kimyoviy usullar bilan ishlashga doir usullar bilan tanishib, organik moddalarni bir-biridan ajratish metodlarini, shuningdek, organik birikmalarni sifat va miqdor jihatdan analizini o‘zlashtirib, organik birikmalarni sintez qilishga o‘tadilar. IV semestrda esa turli organik birikmalar sintezlarini bajaradilar.

Laboratoriya praktikumiga oid materialni bayon etishda bajarilishi kerak bo‘lgan ishning nomi zaruriy reaktivlar, ishning bajarilish tartibi sodir bo‘ladigan reaksiyalarning tenglamalari va ayni ish bajariladigan qurilma sxemasi ko‘rsatiladi. Organik kimyodan laboratoriya ishlarini bajarayotgan har qaysi talaba laboratoriya jurnali tutishga majbur. U laboratoriyada bajargan barcha ishlari bo‘yicha hisobot tayyorlashi va hisobotni laboratoriya jurnaliga yozishi kerak. Agar ishning bajarilganligi to‘g‘risida jurnalda o‘qituvchining imzosi bo‘lmasa, laboratoriyada bajarilgan ish haqidagi hisobot qabul qilinmaydi va ish bajarilmagan deb xulosa qilinadi.

1.2. Laboratoriya ishlarining bajarilish metodikasi

Talaba laboratoriya ishini bajarishga kirishishdan avval ishning mazmunini diqqat bilan organish va o'zlashtirishga majbur, bunda u o'z e'tiborini xavfsizlik texnikasi masalalariga, sintez ishining ayrim muolajalari qanday tartibda oldinma-ketin bajarilishiga, sintez jarayonidagi reaksiyalarni tavsiflovchi tenglamalarga qaratishi kerak.

Talaba laboratoriyada ishlashga ruxsat olishi uchun avval o'qituvchi oldida sintezning qanday tartibda bajarilishi haqida so'roqdan o'tishi kerak, uyda talaba bajariladigan sintezdagi u yoki bu jarayonlarga tegishli reaksiyalarning tenglamalarini namoyish qila bilishi, shuningdek, o'ta xavfli (yonuvchi), zaharli va portlab ketadigan moddalar bilan ishlashda ehtiyot choralariga e'tibor berishi kerak, talabaning ish boshlash oldidan bajaradigan xomcho'ti yuqorida keltirilgan talablarga javob berishi lozim. Talaba ayni laboratoriya ishi bajariladigan qurilmaning sxemasini bilishi zarur.

Har qanday talaba laboratoriyada mustaqil ishlaydi. Agar sintez qilingan mahsulotning % minus unumi ma'lum miqdorga yetsa va hosil qilingan moddaning fizik-kimyoviy konstantalari adabiyotda (kitoblarda) keltirilgan qiymatlarga muvofiq qolsagina, organik modda sintezi muvaffaqiyat bilan bajarilgan hisoblanadi. Sintez qilish vaqtida talabaning ish joyida hech qanday ortiqcha narsalar bo'lmasligi, ozodalik va tartib saqlashga rioya qilinishi kerak. Ish tugaganidan keyin ish joyini tozalash, ishlatilgan asboblarning qismlarini bir-biridan ajratib, o'z joyiga qo'yish, laboratoriya ishlarini yuvish esdan chiqmasin. Ishni bajarishda foydalanilgan metodikani laboratoriya jurnaliga ko'chirib olish zarurati yo'q, faqat haqiqatdan nima ish qilganligini yozib qo'yishning o'zi yetadi. Talaba o'z hisobotida reaksiya vaqtida rang yoki cho'kma paydo bo'lgan-bo'lmaganligini, gaz ajralib chiqqan-chiqmaganligi, haroratning o'z-o'zicha ko'tarilgan-ko'tarilmaganligi kabi holatlarni hamda reaksiyaning borishi qanday tekshirib turilganligini bayon etishi kerak.

Bajarilgan ish yakunlari laboratoriya jurnaliga yozib qo'yilganidan keyin talaba o'qituvchi oldida o'z ishini himoya qiladi va bu haqda o'qituvchi jurnalga imzo chekadi. Laboratoriya ishi bajarilib bo'linganidan keyin talaba shu mavzu yuzasidan o'qituvchiga

nazariy kollokvium topshiradi. Kollokvium topshirmagan talabalarga kelgusi laboratoriya ishini bajarishga ruxsat berilmaydi.

Xalat kiyib kelmagan talabalar laboratoriyada ishlashga qo'yilmaydi. Har qaysi mashg'ulot uchun talabalardan navbatchi tayinlanadi. Uning zimmasiga ayni mashg'ulot mobaynida ish joylarda ozodalik va tartib saqlash hamda umum talabalar foydalanadigan asbob-uskunalar ustidan taftish olib borish vazifalari yuklanadi. Biror ish joy tartibsizligicha tozalanmay qolgan bo'lsa, uni tartibga keltirish, tozalash navbatchi zimmasiga tushadi. Mashg'ulot tamom bo'lgach, navbatdagi laboratoriya xonasi navbatchi laborantga topshirib ketiladi.

1.3. Laboratoriya jurnalini rasmiylashtirish jadvali

I. Sintez nazariyasi.

Asosiy reaksiya.

Oraliq reaksiyalar.

Yonaki reaksiyalar.

II. Fizik-kimyoviy konstantalar. Bu ma'lumotlar «Ximik» nomli spravochnikning P-jildidan olinadi. Jadvalda dastlabki moddalar va sintez mahsulotlarning fizik-kimyoviy konstantalari yoziladi.

Moddalar formulasi	Molekular massa	Zichligi	$T_{\text{qayn.}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{suyuq.}}^{\circ\text{C}}$	Eruvchanligi

III. Preparativ qismi faqat dastlabki moddalar uchun maxsus qo'llanmalardan yozib olinadi.

Modda formulasi	Modda miqdori, g	Modda miqdori, mol	Oraliq koeffitsienti

IV. Dastlabki moddalarning ish uchun kerakli miqdorini hisoblash.

V. Sintez borishi haqidagi bayonot (muolajalar, kuzatishlar va izohlar); xomaki mahsulotni tozalash; hosil qilingan moddalarning konstantalari.

VI. Sintez bajariladigan qurilmaning sxemasi.

VII. Hosil qilingan modda unumi (nazariy unum, amaliy unum /g. hisobida/: amaliy unumning nazariy unumga nisbati / % hisobida/.

VIII. O'qituvchi imzosi.

2. ORGANIK MODDALARNING SINTEZ QILINISH METODLARI

2.1. Galogenlanish reaksiyalari

Organik birikma tarkibida uglerod-galogen bog'lanish yuzaga chiqib, galogenli hosilalar paydo bo'ladigan reaksiyalar galogenlanish reaksiyalari deb ataladi.

Galogenlanish reaksiyalarini quyidagi usullar bilan amalga oshirish mumkin:

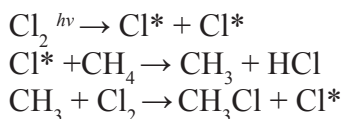
- I. 1) vodorod atomlari o'rnini galogenga almashtirish (bevosita galogenlanish);
- 2) ON guruhini galogenga almashtirish;
- 3) tarkibida karbonil bo'lgan birikmalardagi kislorodni galogenga almashtirish;

4) bir tur galogen o'rniga boshqa tur galogen kiritish.

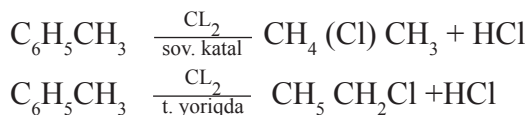
II. Biriktirib olish reaksiyalari:

- 5) karrali bog'lanishga galogen kelib qo'shilishi;
- 6) karrali bog'lanishga vodorod galogenid kelib qo'shilishi;

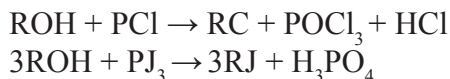
Bevosita galogenlanishni bironta erkin holdagi galogen galogenlar aralashmasi ($\text{Br} + \text{Cl}$) yoki erkin galogen yaratiladigan generator ta'siri natijasida amalga oshiriladi. Alkanlarda vodorod atomlarini galogenga almashtirish erkin – radikal mexanizmga muvofiq sodir bo'ladi:



Aromatik uglevodorodlarning galogenlanishi ko'pchilik hollarda ion-mexanizmga muvofiq sodir bo'ladi. Aromatik uglevodorod sovuq sharoitda katalizator ishtirokida galogenlanganida galogen atomi aromatik yadro tomonga tortiladi; katalizator ishtirokisiz yorug'da yoki isitilsa galogen atomi aromatik birikmadagi yonaki zanjirga boradi:



Spirt molekulasida gidroksilning galogenga almashinishi quyidagi jadvalga muvofiq sodir bo'ladi: $\text{ROH} + \text{HX} \rightarrow \text{RX} + \text{H}_2\text{O}$ (bu yerda X – galogen Cl, Br, J)



Galogenning kelib qo'shilish reaksiyasi past haroratda va hech qanday tashqi ta'sirsiz amalga oshadi:



va radikal yoki ion xarakterga (mexanizmga) ega bo'lishi mumkin.

Iod – hammadan oson qo'shiladi, xlor esa eng qiyin qo'shiladi.

Vodorod galogenidlarning qo'shilishi galogenlarning qo'shilishiga qaraganda sustlik bilan sodir bo'ladi. Vodorod iodid eng oson qo'shilgani holda vodorod xlorid birmuncha qiyinchilik bilan qo'shiladi. Alkenlar bilan vodorod galogenlar orasidagi reaksiyalarga (Markovnikoz qoidasiga muvofiq) vodorod atomi atrofida vodorod atomlari eng ko'p bo'lgan (ya'ni yuqori darajada gidrogenlarga) uglerod atomiga borib qo'shiladi:

2.1.1 Etil bromid

Reaktivlar:

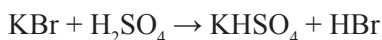
1. Etil spirt (96% ni) – 40 ml
2. Kaliy bromid – 60 g
3. Sulfat kislota (konts.) – 45 ml.
4. Kalsiy xlorid yoki suvsiz natriy sulfat.

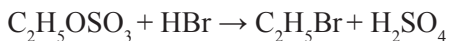
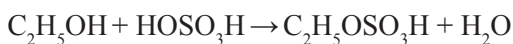
Etil bromid etil spirt tarkibidagi gidrooksidning bromga almashtirinishi natijasida hosil bo'ladi.

Asosiy reaksiya:

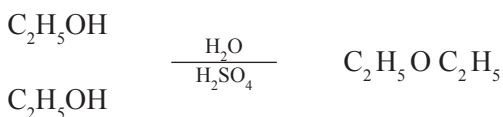
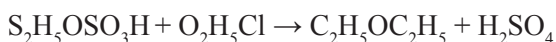


Reaksiya quyidagi bosqichda bilan sodir bo'ladi:



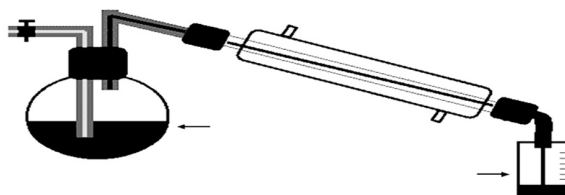


Yonaki reaksiyalar:



Sig'imi 300 ml bo'lgan yumaloq tagli kolbaga spirt solib, uning ustiga 35 ml suv qo'shiladi. Kolbadagi suyuqlikning muttasil aralashtirilgan hamda sovutilgan holatda kolbaga konsentirlangan sulfat kislota solinadi. Aralashma xona haroratiga qadar sovutilgach, unga oz-ozdan kaliy bromid qo'shiladi. Kolbani egik nay vositasida uzun sovitgichga ulab, sovitgichning oxiriga alonj-nay qo'yiladi. Etil bromid nihoyatda uchuvchan bo'lganidan, bug'lanish sababini uning yo'qolishini kamaytirish maqsadida etil bromidni muzli suvga yig'iladi. Buning uchun etil bromid yig'ilishi kerak bo'lgan idishga (yig'gichga) ozgina suv solib, bu suvga bir necha muz parchalari tashlanadida, alonj-nay uchini shu suvga botirib qo'yiladi. Kolbadagi reaksiyon aralashma qum hammomida yoki berk elektr plita ustida isitiladi. Natijada, etil bromidning moysimon tomchilari muzli suvga tushib, idish tubiga cho'ka boshlaydi. Isitish etil bromidning eng oxirgi tomchisi tushguncha davom ettiriladi. Agar kolbadagi reaksiyon aralashma kuchli ravishda ko'pira boshlasa, isitish qisqa vaqtga to'xtatiladi.

Reaksiya tugaganidan keyin xomaki etil bromid (yig'gichdagi suv ostidagi modda) ajratuvchi voronka yordamida suvdan ajratilib, sig'imi 50 ml bo'lgan tekis tagli quruq kolbaga solinadi: so'ngra kalsiy xlorid yoki suvsiz natriy sulfat yordamida quritiladi. Nihoyat etil bromidni batamom tozalash uchun uni Byurs kolbasiga solib, suv hammomida isitib haydaladida, muzli suvga botirilgan idishga yig'iladi. Etil bromid 35 – 40°C oralig'ida haydaladi, uning asosiy qismi 38–39°C haydaladi. Reaksiya uchun 45 g atrofida bo'ladi.



1-rasm. Etil bromid olish uchun qo‘llaniladigan qurilma.

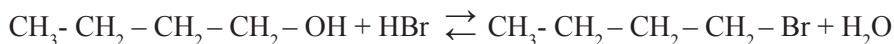
1.1.1. Butil bromid

Reaktivlar:

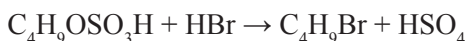
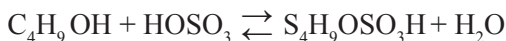
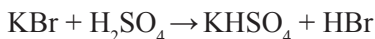
1. Normal butil spirt – 46 ml.
2. Kaliy bromid – 75 g.
3. Sulfat kislota (konts) – 50 ml.
4. Kaliy xlorid, suvsiz natriy sulfat.

Butil bromid hosil bo‘lish reaksiyasi quyidagi keltirilgan tenglamalarga muvofiq ravishda boradi.

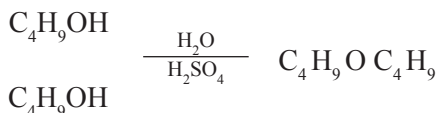
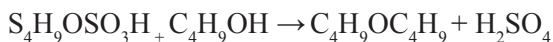
Asosiy reaksiya:



Bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan sodir bo‘ladi:



Yonaki reaksiyalar:



Sig‘im 0,5 l bo‘lgan yumaloq tagli kolbaga butil spirt solib, uning ustiga / kolbani sovuq suv bilan sovitib turgan xolatda) muttasil chayqatib turib, 70 ml suv va konsentrlangan sulfat kislota solinadi (1-rasm). Aralashma xona haroratiga qadar

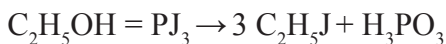
sovitiladi; soʻngra unga nihoyatda yaxshi maydalangan kaliy bromiddan (chayqatib turgan holda) oz-ozdan qoʻshiladi. Soʻngra, kolbaga (qaynash bir tekisda sodir boʻlishi uchun) mayda tosh yoki kapillarlar tashlanadi; kolbani egik nay vositasida sovitgichga ulanadi; sovitgich oxiriga alonj-nay oʻrnatiladi. Bundan keyin kolbani plita ustida qizdirib, reaksiya natijasida hosil boʻlgan moddani yarmiga qadar sovuq suv solingan konussimon yigʻichga yigʻiladi. Butil bromidning moysimon tomchilari yigʻichga tushmay qolsa, reaksiya tugagan hisoblanadi. **Shundan keyin yigʻichdagi suvning koʻpchilik qismi toʻkib tashlanadi.** Qolgan qismi butil bromid bilan birgalikda ajratuvchi voronkaga solinadi; butil bromid suvdan ajratiladi va quruq kolbaga joylanadi. Soʻngra butil bromidni kichikroq Byurs kolbaga solib haydaladi; mahsulot quruq kolbaga yigʻiladi. Uning 90–108°C oraligʻida qaynaydigan fraksiyasi yigʻib olinadi. Reaksiyaning unumi 50–55 g.

2.1.3. Etil iodid

Reaktivlar:

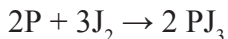
1. Etil spirt/ absolut./ – 17 ml.
2. Yod – 32 g.
3. Qizil fosfor – 3.1 g.
4. Kalsiy xlorid, natriy bisulfit.

Etil iodid hosil qilish uchun spirt bilan fosfor (III) – iodid. orasidagi reaksiyadan foydalaniladi:



2-rasm. Etil iodid hosil qilish uchun ishlatiladigan qurilma.

Fosfor; (III) iodid reaksiya vaqtida quyidagi tenglamaga muvofiq oʻz-oʻzicha hosil boʻladi:



Sigʻim 100–150 ml boʻlgan yumaloq tagli kolbaga fosfor va spirt solinadi. Kolbadagi suyuqlik chayqatilib turgan holatda kolbaga yaxshi maydalangan iod oz-ozdan qoʻshiladi (bu vaqtda kolba sovutilib turadi). Soʻngra kolba qaytarma sovitgichga ulanadi va kolbadagi aralashma suv hammomida 2 soat qizdiriladi. Modda xona haroratiga qadar sovutilganidan keyin qaytarma sovitgich oʻrniga oddiy sovitgich qoʻyib, etil iodidni (qaynab turgan suv hammomida qizdirib) haydaladi. Ish oxirigacha suv hammomini olib qoʻyib, uning oʻrniga asbest toʻr qoʻyib, kolbani gaz alangasida qizdiriladi. Yigʻichda etil iodidga aralashgan holda ozgina iod va spirt mavjud boʻladi. Shu sababdan distillyat jigarrang tusga kiradi. Spirtni yoʻqotish uchun etil iodidni ajratuvchi voronkada distillangan suv bilan ikki marta yuvib olinad. Iodidni yoʻqotish uchun oʻsha suvga ozgina natriy bisulfit qoʻshiladi. Soʻngra etil iodid suvdan ajratilib, suvsiz kalsiy xlorid ustida quritiladi. Nihoyat, uni kichikroq Byurs kolbasiga solib, past alangada haydab tozalanadi. Reaksiya unumi 30 g ga yaqin. Etil iodidning qaynash harorati 72°C ga teng.

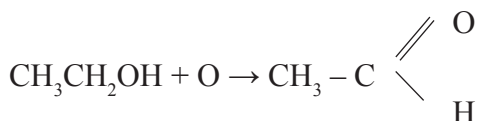
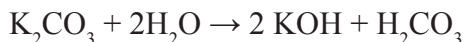
2.1.4. Iodoform

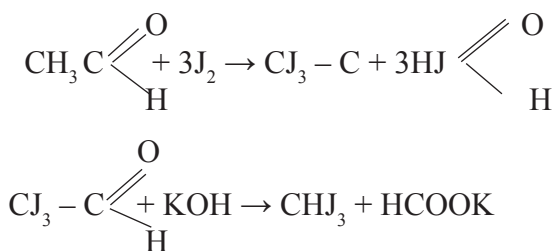
Reaktivlar:

1. Kristallik iod – 2,5 g.
2. Kaliy karbonat – 3,0 g.
3. Etil spirt – 5 ml.

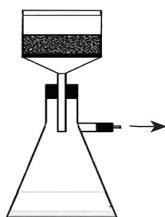
Iodoform hosil qilish uchun ishqoriy muhitda iodni etil spirt bilan reaksiyaga kiritiladi.

Reaksiyalar sxemasi:





Sig'imi 50 ml bo'lgan konussimon kolbachada mayin qilib maydalangan potash 20 ml suvda eritiladi. Eritmaga etil spirt qo'shib, aralashma suv hammomida isitiladi, so'ngra unga kukun holatdagi iod oz-ozdan qo'shiladi, bu muolaja vaqtida kolbadagi aralashma muttasil chayqatib turiladi. Iodidning hammasi erib ketganidan keyin isitish to'xtatiladi. Eritma sovutiladi. Agar iodning hammasi erib ketmagan bo'lsa, 1–2 ml etil spirt qo'shishga to'g'ri keladi. Eritma sovigach, iodoformning sariq tusli kristallari ajralib chiqib boshlaydi. Hosil bo'lgan cho'kma Byuxner voronkasida suzilib, filtr qog'oz varaqalari orasida quritiladi. Quritilgan cho'kma atseton yoki spirda eritilib, qayta kristallantiriladi. Iodoformning suyuqlanish temperaturasi 119°C.



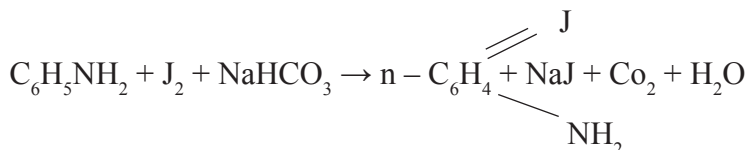
3-rasm. Iodoform hosil qilish uchun qo'llaniladigan qurilma.

2.1.5. Para – iodanilin

Reaktivlar:

1. Anilin – 5,5 g.
2. Natriy bikarbonat – 7,5 g.
3. Kristallik iod – 12,7 g.

Reaksiyalar sxemasi:



1 litrli stakanga 5,5 g anilin, 7,5 g natriy bikarbonat va 500 ml suv quyiladi. Eritmaga ozroq muz solib, uni 12–15°C ga qadar sovutiladi. Soʻngra reaksiya aralashmani muttasil chayqatib turib, 30 daqiqa davomida kukun holatga qadar maydalangan ioddan oz-ozdan (I – 1,5 g dan) qoʻshib boriladi. Chayqatish yana 30 daqiqa davom ettiriladi. Bu vaqt davomida reaksiya tugaydi va iodning rangi ham yoʻqoladi. Xomak para – iodonilinni qoramtir kristall massa shaklida Byuxner voronkasida filtrlanadi, havoda quritiladi.

Xomaki mahsulotni tozalangan (qaynash temperaturasi 70–150°C boʻlgan) benzinda eritib, qayta kristallanadi. p-iodanilinning suyuqlanish temperaturasi 60–63°C ga teng. Reaksiya unumi 8 g.

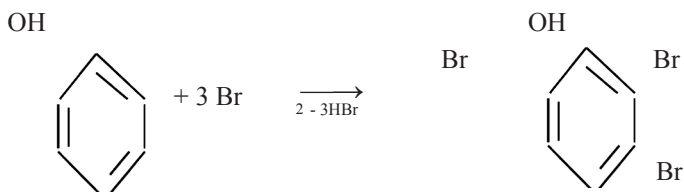
2.1.6. Tribromfenol

Reaktivlar:

1. Fenol – 4,7 g.

2. Bromli suv.

Reaksiya sxemasi:

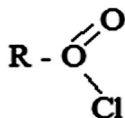
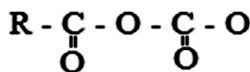
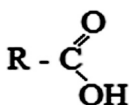
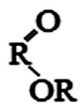


Fenolni 250 ml suvda eritib, to suyuqlik yoʻqolib ketmaguncha, sariq rang kasb etguncha tomchilatma voronkadan bromli suv quyib boriladi. Hosil boʻlgan oq tusli pagʻa-pagʻa chukmani suzib olib, spirtida eritib qayta kristallantiriladi. Tribromfenolning suyuqlanish temperaturasi 95°C ga teng, reaksiya unumi 17 g.

2.2. Atsillanish reaksiyalari

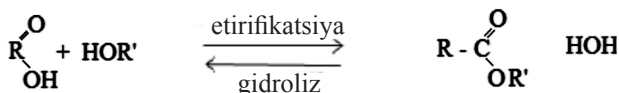
Organik brikmalar tarkibida vodorodli karbon kislota qoldigʻi – atsil R – C =O ga almashinishi atsillash reaksiyasi deb ataladi.

Atsillovchi modda sifatida erkin kislota yoxud uning anhidridlari, xlor anhidridlari, murakkab efirlari kabi hosilalari xizmat qiladi. Bu moddalarning atsillash qobiliyati pasayish tartibida quyidagi qatorga joylash mumkin:



Spirtlar, fenollar, aminlar va boshqa tarkibida harakatchan vorodod atomi mavjud bo'lgan organik moddalar atsillanish reaksiyalariga aktiv suratda kirishadi.

Spirtlar bilan kislotalar o'zaro ta'sirlashib, murakkab efirlar hosil qilinadigan reaksiyalar etirifikatsiya reaksiyalari deb ataladi.



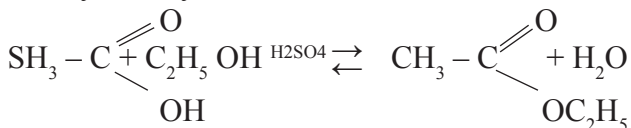
Bu reaksiyalarning tezligi kislota va spirt tabiatiga bog'liq. Aromatik kislotalar alifatik kislotalarga qaraganda qiyinlik bilan etifikatsiyaga uchraydi. Birlamchi spirtlar ishtirokidagi etirifikatsiya reaksiyalar yaxshi unum beradi; ikkilamchi spirtlar etirifikatsiya reaksiyalarida passivroq ishtirok etadi, uchlamchi spirtlar nihoyatda katta qiyinchilik bilan bu reaksiyalarga kirishadi.

2.2.1. Etilatsetat efir

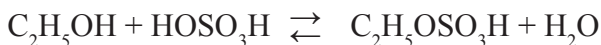
Reaksiyalar:

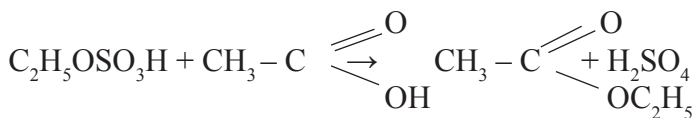
1. Atsetat (sirka kislota) muz ko'rinishdagi – 30 ml.
2. Etil spirt (96 % li) – 45 ml.
3. Sulfat kislota (konsentrlangan) – 15 ml.
4. Natriy karbonat.
5. Natriy sulfat (suvsiz tuz) va kalsiy xlorid.

Asosiy reaksiya:

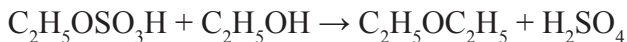


Reaksiya quyidagi bosqichlar bilan sodir bo'ladi:

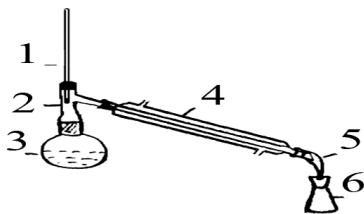




Yonaki reaksiya:



Sig'imi 100 ml bo'lgan Byurts kolbasiga 15 ml spirt va ehtiyotlik bilan 15 ml konsentrlangan sulfat kislota solinadi. Kolbani tomchilatma voronka va termometr o'rnatilgan tiqin bilan bektiladi (termometrning simobli yumaloq qismi kolbadagi suyuqlikga botib turadigan bo'lishi kerak). Kolbani uzun sovitgich bilan birlashtirib, kolbadagi suyuqlikni elektr plita ustiga 110–120°C ga qadar qizdiriladi. Qaynoq aralashma ustiga tomchilama voronkadan 30 ml spirt va 30 ml muzsimon sirka kislota asta-sekin solib turiladi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan murakkab efir qanday tezlik bilan sovitgich orqali yig'gichga o'tsa, spirt bilan kislotani kolbaga tomchilatma voronkadan tushirishni ham xuddi ana shunday tezlikda amalga oshirish kerak. Tajriba nihoyasida, distillyat tarkibida reaksiyaga kirishmay qolgan sirka kislota yo'qotish maqsadida distillyat ustiga zangori tusli lakmus qog'oz tashlab qo'yib, efir ustiga natriy karbonatning to'yingan eritmasidan lakmus qog'ozning zangori rangi qizil ranga o'tishi to'xtaguncha qo'shib boriladi. Natriy karbonat eritmasini oz-ozdan qo'shib borishi kerak, chunki sirka kislota bilan natriy karbonat orasida sodir bo'ladigan reaksiya natijasida karbonat angidrid hosil bo'lib, suyuqlik kuchli sur'atda ko'pirib ketishi mumkin.



4-rasm. Etilatsetat hosil bo'lishi uchun qo'llaniladigan qurilma.

Bundan keyin aralashmani tomchilatma voronkaga solib, pastki suv qavatni ustki bir qavatdan ajratiladi. Efir qavat voronkada qoladi. Unga kalsiy xloridning to'yingan eritmasi 8 gramm CaCl_2 va 8 gramm suv solib, reaksiyaga kirishmay qolgan spirtni yo'qotish

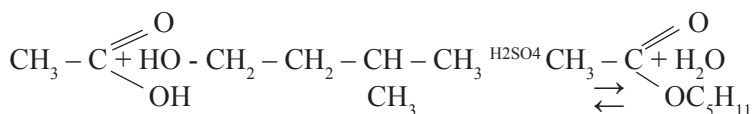
uchun yaxshilab chayqatiladi. Ustki efir yana voronkada qoladi. Unga suvsiz natriy sulfat tashlab efir quritiladi. Quritilgan mahsulotni suv hammomida haydab 75–78°C da ajratib chiqqan fraksiya yigʻib olinadi. Reaksiya unumi 30 g ni tashkil qiladi.

2.2.2. Izoamilatsetat efir

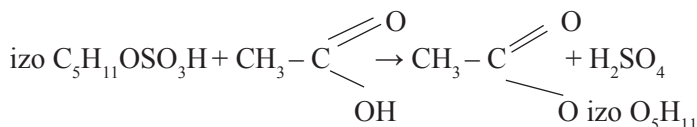
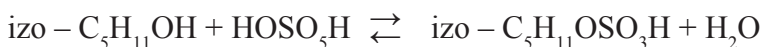
Reaktivlar:

1. Sirka kislota (muzsimon) – 10,49 g.
2. Izoamid spirt – 17,86 g.
3. Sulfat kislota (kons.) – 9,2 g.
4. Natriy sulfat, kalsiy xlorid.

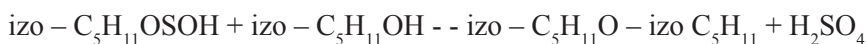
Reaksiya tenglamasi:



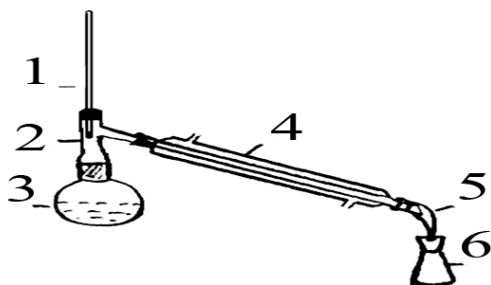
Bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi:



Yonaki reaksiya:



Sigʻimi 100–200 ml boʻlgan yumaloq tagli quruq kolbaga izoamil spirt va sovitib turgan holatda ehtiyotli bilan konsentrlangan sulfat kislota solinadi. Ana shu aralashmaga chayqatib turgan holda oz-ozdan muzsimon sirka kislota qoʻshiladi. Qaynash bir tekisda borishi uchun kolbaga sopol yoki chinni parchalari tashlanadi, soʻngra kolbani qaytarma sovitgichga ulanadi. Kolbadagi reaksiyon moddalar ehtiyotlik bilan 1 soat davomida qaynatiladi (kolbani aylanma harakat vositasida vaqti-vaqti bilan chayqatib turish zarur), qizdirish nihoyasiga yetganidan keyin kolbadagi aralashma sovitiladi, uning ustiga suv solib, ikkita suyuq qavat hosil qilinadi va suyuqliklarni tomchilatma voronkaga koʻchiriladi. Efir ustki qavatga oʻtadi.



5-rasm. Izoamil atsetat olishda qo'llaniladigan qurilma.

Moysimon efir qavatni suvli qavatdan ajratiladi, so'ngra efirni 6% li soda eritmasi va suv bilan (lakmus kislotasi reaksiya ko'rsatmay qolguncha) yaxshilab yuviladi.

Hosil bo'lgan efirni kichkina quruq kolbaga solib suvsiz kalsiy xlorid bilan (yoki suvsiz natriy sulfat bilan) quritiladi. So'ngra Byurs kolbasiga solib, oddiy sovitgich orqali haydaladi, 135–141°C dagi fraksiya yig'iladi.

2.2.3. Butil atsetat efir.

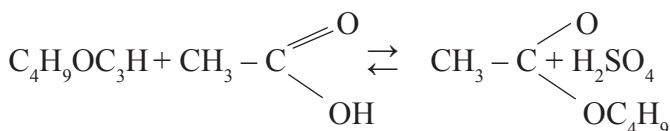
Reaktivlar:

1. Muzsimon sirka kislotasi – 10 ml.
2. Normal butil spirt – 22 ml.
3. Sulfat kislotasi (konts) – 5 ml.

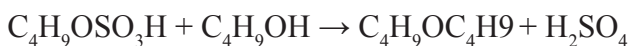
Butil atsetat efirning olinish metodikasi izamid atsetat efirning olinish metodikasidan farq qilmaydi (5-rasm). Butil atsetatning qaynash temperaturasi 124–125°C ga yaqin.



Bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi:

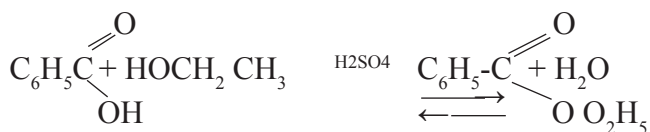


Yonaki reaksiya:



2.2.4. Etil benzoat efir

1. Benzoat (benzoy) kislota – 10 g.
2. Etan spirt (absolut) – 26 g.
3. Sulfat kislota (konts.) – 1 ml.



Sig'imi 100 ml bo'lgan yumaloq tagli kolbaga benzoat (benzoy) kislota sepilib, uning ustiga alohida tayyorlangan spirt bilan sulfat kislota aralashmasi quyiladi. Kolbaga qaytarma sovitgich ulab, aralashma 1,5–2 soat qizdiriladi. So'ngra sovitilib, unga suv quyib, ikkita suyuq qavat hosil qilinadi, suyuqlik chayqatiladi. Suyuqlik qavatlar tomchilama voronkaga ko'chirilib, ustki moysimon efir qavatni pastki kislotali qavatdan ajratiladi. So'ngra efir 3% li soda eritmasi va suv bilan yuvilib, ortib qolgan kislotalar yo'qotiladi. Bundan keyin efir qavatni suvsiz natriy sulfat bilan quritiladi. Quritilgan etil-benzoat efir kichikroq Byurs kolbaga solinib, oddiy (tekis – gorizontall) qo'yilgan sovitgich orqali haydalib, uning 206–210°C da haydalgan fraksiyasi yig'ib olinadi. Efir unumi 10–12 ni tashkil etadi (bu efir olish uchun qo'llaniladigan qurilma 5-rasmda keltirilgan).

2.2.5. Butil-benzoat efir

Reaktivlar:

1. Benzoat kislota – 5 g.
2. Butil spirt – 12 ml.
3. Sulfat kislota (kons.) – 2 ml.

Etil benzoat hosil qilingan metodga ushlarash metod bilan butil benzoat olish mumkin. Buning uchun benzoat kislotalni sulfat kislota ishtirokida butil spirt bilan birga qizdirishda foydalaniladi (5-rasm).

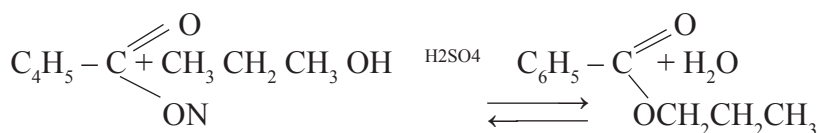
2.2.6. Propil – benzoat

Reaktivlar:

1. Benzoat kislota – 5 g.
2. Propil spirt – 12 ml.
3. Sulfat kislota (kons.) – 2 ml.

Propil benzoat efir benzoat kislalani propil spirt bilan (suvni tortib oluvchi vosita sulfat kislota ishtirokida) qizdirish orqali hosil qilinadi (*5-rasm*). Propil benzoatning qaynash temperaturasi 223–230°C ga teng. Ishning unumi 3 g.

Reaksiya sxemasi:



III bo‘lim yuzasidan sinov savollari.

1. Gazlarning tarkibiy qismi qanday ajratiladi?
2. Sorbsiya usulini tushuntirib bering.
3. Kompressiya usuli nega qo‘llaniladi?
4. Quyi haroratli rektifikatsiya usulining vazifasi qanday?
5. Gaz holdagi olefinlar tarkibi qanday?
6. Butadienni olishning sanoat usuli qanday?
7. Etil spirtidan butadien olish reaksiyasini yozib bering.
8. Piroliz jarayonining vazifasi nimadan iborat?
9. Gazlarni piroliz qilish jarayoni parametrlari qanday?
10. Atsetilenni gaz tarkibidan ajratib olish jarayonini tushuntirib bering.
11. Katalitik riforming jarayonining vazifalari.

Neftkimyo sintezidan test savollari

1. «Kimyo spravochnigi» nechta jilddan iborat?
 - a) 5 ta
 - b) 6 ta
 - c) 8 ta
 - d) 7 ta
2. C , H , S , N va O_2 miqdorlari neft tarkibida necha foizni tashkil etadi?
 - a) $C - 82 - 87\%$, $H - 11\%$, $S - 9\%$, $N - 2\%$, $O_2 - 1,5\%$
 - b) $C - 82 - 87\%$, $H - 11 - 15\%$, $S - 0,1 - 7\%$, $N - 2,2\%$, $O_2 - 1,5\%$
 - c) $C - 87\%$, $H - 18\%$, $S - 9 - 7\%$, $N - 2,2\%$, $O_2 - 1,5\%$
 - d) $C - 85\%$, $H - 14\%$, $S - 7\%$, $N - 2,5\%$, $O_2 - 1,5\%$
3. Berilgan mavzu bo'yicha referat qanday tuziladi?
 - a) Tajriba bo'limi, tanqidiy baho, tilak, istak va xulosa
 - b) Adabiy umumlashma, tajriba bo'limi, kelib chiquvchi g'oyalar, ishga tanqidiy baho, tilak, istak va xulosalar
 - c) Adabiy bo'lim, tajriba va undan kelib chiquvchi g'oyalar, xulosa
 - d) Adabiy umumlashma va tilak, istaklar
4. Biologik usul bilan analiz qilish mavjudmi?
 - a) Aromatik uglevodorodlar aniqlanadi
 - b) Yo'q
 - c) Ha, masalan, H_2S ni havoda va gazdagi miqdorini aniqlashda
 - d) Naften va aromatik uglevodorodlar aniqlanadi
5. Bu jarayonni kim va qachon o'rgangan?
 - a) 1927-yilda Nils Bor
 - b) 1911-yilda D.I.Mendeleyev
 - c) 1887-yilda le-Shatelye
 - d) 1892-yilda Lavuazye
6. Gazlar tarkibidagi H_2S va CO_2 qo'shimchalar qanday usul bilan tozalangani?
 - a) Adsorbsiya-ekstraksiya usuli bilan, $30^\circ C$ da
 - b) Rektifikatsiya va ekstraksiya usuli bilan, $80^\circ C$ da
 - c) Absorbsiya usuli bilan (etanolaminlar ishtirokida) $35^\circ C$ da
 - d) Piroliz qilish usuli bilan, $500^\circ C$ da
7. Differensial termik analiz usuli (DTA) nima?
 - a) Moddalarni qizdirib bug'latish
 - b) Moddalarning bug'lanib kondensatsiyalanishini o'rganish
 - c) Moddalarni qizdirish jarayonida uning issiqlik effekti bilan sodir bo'luvchi jarayonni o'rganish
 - d) Moddalarning parchalanish jarayonini aniqlash

8. *DTAdagi o'zgarish effektlari nimalarga bog'liq?*
 - a) O'zgarish effektlari hech nimalarga bog'liq emas
 - b) Moddalarning agregat holatiga
 - c) Moddalarning kristall panjarasiga
 - d) Jarayondagi fizik-kimyoviy o'zgarishlarga
9. *DTA kimyoviy reaksiyalarning qanday holatlarini aniqlashga yordam beradi?*
 - a) Moddalar konsentratsiyasini vaqt birligi ichida o'zgarishini
 - b) Boshlanishi, borishi va tugashi, haroratlarining o'zgarishlar tezligini va moddalar miqdorining to'yishiga
 - c) Hech qanday o'zgarishni aniqlab bo'lmaydi
 - d) Faqat fizik-kimyoviy kattaliklarni
10. *DTA da qo'llaniladigan o'ramlarni qizdirish natijasida qanday kuch hosil bo'ladi?*
 - a) Qizdirilish natijasida elektr yurituvchi kuch (EYK)
 - b) Teskari jarayon issiqlik effekti
 - c) To'g'ri jarayon issiqlik effekti kuchi
 - d) To'g'ri jarayonning Gibbs energiyasi
11. *Ilm tarmoqlarini aniqlang.*
 - a) Faqat texnikaviy va tabiiy ilm
 - b) Ijtimoiy, texnikaviy va tabiiy
 - c) Ijtimoiy-texnikaviy ilm
 - d) Ilmning tarmoqlari mavjud emas
12. *Ilmiy-tadqiqot ishlari qanday tarzda olib boriladi?*
 - a) Oldindan tajribalar o'tkazib natija olinadi
 - b) Adabiy materiallari oldindan o'rganiladi
 - c) Ish rejasini tuzish
 - d) To'g'ridan to'g'ri olib borilgan tajribalar tahlili bo'yicha o'tkaziladi
13. *Ilmiy-tadqiqot ishlarini rivojlantirishning asosiy tamoyillari?*
 - a) Patent, ixtiro, kashfiyotlarni yaratish va ularga litsenziyalar olish
 - b) Asosiy maqsadni rejalashtirish
 - c) Ixtiro va yangiliklar yaratish
 - d) Muammo va vazifalar, samaradorligini, unumdorligini modellash, rasmiylashtirish
14. *Ilmiy ishlar natijasi qaysi ko'rsatkichlarga ega?*
 - a) Original va yangiligi, takrorlanmaydigan natijalari va tavakkalligi ko'rsatkichlari bilan ifodalanadi
 - b) Hech qayerda takrorlanmaydi va originaldir
 - c) Originalligi bilan ajralib turadi
 - d) Takrorlanmaydi va yangilikga ega tadqiqot
15. *Ilmiy maqola qanday rasmiylashtiriladi?*
 - a) Xat, annotatsiya va xulosa yoziladi

- b) Unga annotatsiya va xulosa yoziladi
 - c) Annotatsiya, referat yoziladi va taqriz qilinib, kafedra yig'ilishida muhokama etiladi, hamda akt ekspertiza, taqdim xati ilova qilinib, jurnal hay'atiga yuboriladi
 - d) Akt, xat va taqriz yoziladi
16. *Ilmiy ma'ruza qanday qismlardan tashkil topadi?*
- a) Referat, asosiy qism va xulosa
 - b) Kirish va natijalar tahlili (rasm bilan)
 - c) Kirish, ishning asosiy ma'nosi va natijalar
 - d) Kirish va eksponatlarni namoyish qilish
17. *Ilmiy-tadqiqot ishlaridagi obyektning tahlil qilish usullarini ko'rsating.*
- a) Hozircha hech qanday usullari mavjud emas
 - b) Deduktiv, ilmiy abstraktlashtirish, formalizatsiya va analogiya usuli
 - c) Sintez, induktiv, formalizatsiya usullari
 - d) Sintez, induktiv, deduktiv, ilmiy abstratsiyalash, formalizatsiya, matematizatsiya va analogiya
18. *Ilmiy-tadqiqot ishlarini rejalashtirish muddatlari.*
- a) Yilning bir oyiga
 - b) Direktiv, kvartal va oylar bo'yicha
 - c) Faqat direktiv reja tuziladi
 - d) Yilning faqat bir choragiga
19. *Ilmiy tahlil qilish usullari nechta?*
- a) 7 ta
 - b) 12 ta
 - c) 3 ta
 - d) 8 ta
20. *Ilmiy fanlar faoliyati bo'yicha natijalar nima qilinadi?*
- a) Hech qayerda e'lon qilinmaydi
 - b) Nashr etiladi, ixtiro shaklida e'lon qilinadi
 - c) Nashr etiladi, ixtiro, patent, konstruktorlik ishi, tajriba-texnologik ish va boshqalar shaklida rasmiylashtiriladi
 - d) Material tajriba-texnologik ko'rinishda nashr etiladi
21. *Ilmiy faoliyatlar qanday tavsiflanadi?*
- a) Ijobiy va salbiy holatlari bilan
 - b) Originalligi va yangiligi bo'yicha
 - c) Takrorlanmasligi va ko'rinishi bo'yicha
 - d) Turi va diapazoni hamda tadqiqotning usuli bo'yicha
22. *Ilmiy-tadqiqot ishlarini induktiv usul bilan tahlil qilish nima uchun qo'llaniladi?*
- a) Umuman qo'llanmasa ham bo'ladi
 - b) Shunchaki tahlil etish uchun

- c) Ishlarni taqqoslash uchun
 - d) Birlamchi (dastlabki) hodisalarni kuzatish uchun
23. *Ilmiy-tadqiqot ishlarini modellash nimani anglatadi?*
- a) Fizik-kimyoviy xossalarni aniqlash
 - b) Obyektni yoki uning ko‘rinishini namunaviy tadqiqotlarda olib borish
 - c) Faqat fizikaviy tabiatini o‘rganish
 - d) Namunalar olishni
24. *Ilmiy-tadqiqot ishlarini rivojlantirish tamoyillari necha xil?*
- a) Uchta (ishlab chiqarishga oid muammo va vazifalarni aniqlash, mavzu tanlash va modellashtirish)
 - b) To‘rtta
 - c) Ikki (mavzu tanlash va modellashtirish)
 - d) Beshta (muammoni aniqlash, mavzu tanlash, modellashtirish, rasmiylashtirish va patent olish)
25. *Ilmning elementlari nechta?*
- a) Ikki (bilimni to‘plash va shaxs faoliyati)
 - b) Uchta
 - c) Ilmni elementlari mavjud emas
 - d) Bitta (bilimni to‘plash)
26. *Institutda qaysi jurnal chiqariladi?*
- a) Hozircha jurnal chiqarilmaydi
 - b) Kimyoviy texnologiya
 - c) Kimyo va kimyo texnologiyasi
 - d) Informatika va kimyo texnologiyasi
27. *Ixtiro deb nimaga aytiladi?*
- a) Bor priborni takomillashtirish
 - b) Avtorlik guvohnomasi berilmasligiga
 - c) Ratsionalizatorlik taklifiga
 - d) Xalq xo‘jaligida biron-bir yangi va texnik muammoning yechimini topish majmuidir
28. *Ixtiro turlari necha xil?*
- a) 1 ta (asosiy)
 - b) 3 ta (asosiy, qo‘shimcha va kombinatsion ixtiro)
 - c) 4 ta
 - d) 2 ta (asosiy va qo‘shimcha)
29. *Qaysi ixtironi mustaqil ravishda qo‘llash mumkin?*
- a) faqat qo‘shimcha ixtironi
 - b) asosiy va kombinatsion ixtironi
 - c) asosiy ixtironi
 - d) faqat kombinatsion ixtironi

30. *Katalitik krekinglash jarayoni mexanizmi qanaqa?*
- a) Karboniy ion radikallari hosil bo'lishi bilan boruvchi zanjir reaksiya
 - b) Oddiy reaksiyalardan iborat
 - c) Polimerlanish va oksidlanish reaksiyalaridan iborat
 - d) Zanjirni uzilishi mexanizmi bilan
31. *Katalitik riforming nima uchun ishlatiladi?*
- a) Kerosin va gazoyl yoqilg'ilarini olish uchun
 - b) Dizel yoqilg'isi va mazut olish uchun
 - c) Benzinlarni oktan sonini oshirish va aromatik uglevodorodlar olish uchun
 - d) Faqat aromatik uglevodorodlar olish uchun
32. *Kimyo fanini referativ jurnali (RJX) nechta sonda bosib chiqariladi?*
- a) Yiliga 12 sonda
 - b) 18 sonda
 - c) 9 seriyada 48 marotaba
 - d) Yiliga 24 sonda
33. *Kimyoviy reaksiyalarning boshlanishi, borishi, tugashi haroratlarini topishga, o'zgarishlar tezligini aniqlashga qaysi usul yordam beradi?*
- a) Barcha fizik-kimyoviy usullar
 - b) DTA usuli
 - c) Infraqizil soektroskopiya usuli
 - d) Faqat fizikaviy usullar
34. K_{taqsim} *nimalarga bog'liq?*
- a) Harorat va rH ga
 - b) Modda harakatchanligi, harorat va rH ga
 - c) Modda va fazalar tabiatiga harorat, rN, eritma konsentratsiyasi va ion kuchiga
 - d) Moddaning tabiati va rH ga
35. *Litsenziya nimani anglatadi?*
- a) Litsenziya – patent egasi bilan shartnoma asosida undan foydalanuvchi o'rtasidagi bitim
 - b) Litsenziya – o'zaro pul o'tkazish
 - c) Litsenziya – xalqaro kelishuv bitimi
 - d) Litsenziya – sotish huquqini beruvchi bitim
36. *Litsenziya ro'yxatdan o'tkaziladimi?*
- a) Ha, ariza bilan murojaat qilinmasa ham bo'ladi
 - b) O'tkaziladi, faqat og'zaki tarzda kelishuv asosida
 - c) Yo'q, faqat talabnoma berilsa bo'ladi
 - d) O'tkaziladi
37. *Masalani qo'yish nimani belgilaydi?*
- a) O'zgarishlarni aniqlash, tanlab olish, aniqlash va fiksatsiya qilish

- b) Maqsadni ishlab chiqish va o'zgarishlarni tanlab fiksatsiyalash
- c) Tajriba maqsadini ishlab chiqish, aniqlash, faktorlarni tanlab olish, ko'rsatkichlarni fiksatsiyalash
- d) Ko'rsatkich va faktorlarni topish

38. *Matematik modellash qachon mavjud bo'ladi?*

- a) Fizik-kimyoviy parametrlar aniqlanganda
- b) Matematik tenglamalar bilan ifodalansa
- c) Fizikaviy modellash sodir bo'lsa
- d) Moddiy modellash ro'y bermasa

39. *Moddalar tarkibi bilan uning analitik xossalari orasidagi bog'liqlik qanday aniqlanadi?*

- a) Miqdoriy usulda tortish bilan
- b) Grafik usulda emas
- c) Kalibrovka grafigi bilan
- d) To'g'ridan to'g'ri tarzda bug'latish bilan

40. *Moddalarning juda kichik miqdordagi konsentratsiyalari qanday topiladi?*

- a) Sifat analizlarini o'tkazish bilan
- b) Kinetik usullar yordamida
- c) Kimyoviy reaksiyalar olib borish bilan
- d) Tarozida tortish orqali

41. *Moddaning tuzilishi va tarkibini qaysi usul bilan analiz qilish mumkin?*

- a) Oddiy tortish (vesovoy) usul bilan
- b) Rengenostukturaviy analiz usuli bilan
- c) Haydash va kondensatlash usuli bilan
- d) Fizik usullar bilan

42. *Moddaning tuzilishi, fizik xossalari, laboratoriya texnikasi haqidagi ma'lumotlar «Kimyo spravochnik» ning qaysi jildida berilgan?*

- a) Bunday ma'lumotlar mavjud emas
- b) 7-jildida
- c) 1-jildida
- d) 6-jildida

43. *Modelda sodir bo'ladigan jarayon olingan obyektida o'tkazilgan jarayondan farq qilsa nima sodir bo'ladi?*

- a) Fizik-kimyoviy xossasi o'zgargan bo'ladi
- b) Fizikaviy modellash ro'y beradi
- c) Sun'iy modellash hosil bo'ladi
- d) Hech narsa o'zgarmaydi

44. *Neft va gaz xomashyosini qayta ishlashda hosil bo'luvchi mahsulotlar miqdorini aniqlash nimaga bog'liq?*

- a) Strukturaviy tuzilishga
- b) Suyuqlanib parchalanishga

- c) Qizdirgan vaqtda nur o'tkazish yoki yutishga
- d) Hech qanday ta'sirga bog'liq emas

45. *Neft va gazdan asosan qanday mahsulotlar olinadi?*

- a) Faqat yoqilg'i va bitum
- b) Yoqilg'i, maxsus suyuqliklar va bitum
- c) Yoqilg'i va moylovchi yog'lar
- d) Yoqilg'i, moylovchi yog'lar, maxsus suyuqliklar, koks, bitum va boshqalar

46. *Neft va gazni qayta ishlash bo'yicha olib boriladigan ilmiy-tadqiqot ishlarida qo'llaniladigan grafik va analitik usullar nimalarga bog'liq?*

- a) Ilmiy-tadqiqot olib borilayotgan obyektning muhiti, sharoiti, holati va boshqa ko'rsatkichlariga bog'liq
- b) Neft va gaz tarkibidagi uglevodorodlar miqdoriga
- c) Motor yoqilg'ilari sifati, aromatik uglevodorodlar miqdori va turli katalizatorlarga
- d) Neft va gazdagi yuqori molekulali uglevodorodlarga

47. *Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi qanday jarayon?*

- a) Ketma-ket ravishda boruvchi oddiy reaksiyalardan iborat
- b) Zanjir reaksiyalar bilan boruvchi
- c) Murakkab jarayonlar tizimidan iborat
- d) Qaytmas va qaytar jarayonlardan

48. *Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi qanday sharoitlarda olib boriladi?*

- a) Yuqori haroratlarda
- b) Murakkab sharoitlarda
- c) Past bosim va haroratlarda
- d) Yuqori harorat va katalizator yordamida

49. *Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasida xromatografik usul qo'llaniladimi?*

- a) Ekstraksiya, adsorbsiya usullari bilan birga qo'llaniladi
- b) Yo'q, faqat kinetik tenglamalarni aniqlashda qo'llaniladi
- c) Umuman qo'llanilmaydi
- d) Ha

50. *Neft va gazni qayta ishlashda xomashyo va mahsulotlar tarkibi qanday analiz qilinadi?*

- a) Faqat kimyoviy usullar bilan
- b) Sifat analizi usullari bilan
- c) Kimyoviy va fizik-kimyoviy usullar bilan
- d) Fizik usullar bilan

51. *Agressiv gazlarni misollarda keltiring.*

- a) H_2S , Cl_2 , SO_3 , F_2
- b) Tabiiy gazlar

c) CO_2 , SO_2 , N_2O

d) Havo bilan CO_2 aralashmasi

52. Adsorbentlar nima?

a) Tuzlar: $CaCl_2$ (suvsizlantiruvchi)

b) Mineral oksidlar murakkab birikmasi

c) Alumosilikatlar – seolitlar (CaX , NaX 20 E.):gaz tozalash uchun

d) Bentonitlar (tabiiy oksidlar)

53. Alifatik uglevodorodlarni ajratib olib, lak bo'yoqlar uchun erituvchilarni olish qanday amalga oshiriladi?

a) To'g'ri haydash

b) Past haroratli fraksiyalarni rektifikatsion ajratilgani shu xossali alifatik erituvchilar hosil bo'ladi.

c) To'g'ridan to'g'ri erituvchi qilib ishlatish

d) Ekstraksiyalab aramatiklilarini ajratib, mahsulot erituvchi xossalarini mo'tadillashtirish

54. Aminlar yordamida gazlarni nordon gazlar H_2S va CO_2 lardan tozalash texnologiyasining matni nima?

a) Eritmalarni regeneratsiyalash va qayta qo'llash usuli yordamida

b) Absorbentlar yordamida tozalash

c) Sharoitlarni tanlash usulini qo'llash bilan, eritmalarni regeneratsiyalash va qayta qo'llash usuli yordamida

d) Absorbtsion tozalash texnologiyasi yordamida. Etonolaminlar –absorbentlari yordamida gazlarni ximosorbtsion tozalash, suv va ishqorlar eritmalari yordamida gazlarni absorbtsion tozalash.

55. Aminli eritmaning regeneratsiyasi jarayonini izohlang.

a) Gaz va stabil kondensatning mahsulot ko'rsatkichlar darajasiga keltirish, eritmaning sorbsion xossasini tiklash

b) Sulfdilangan, eritmani parchalash

c) 140 – 150°C haroratda vodorod bog'i bilan bog'langan

H_2S va CO_2 da dietonolaminning 30% li eritmasini ishlab, uni sorbsion xossasini qayta tiklash

d) Eritmaning sorbsion xossasini tiklash

56. Aromatik uglevodorodlarni xlormetillash nima?

a) Katalitik sulfoxlorlash

b) 37% CH_2O va 40% HCl eritmalarida gazkondensati aromatik uglevodorodlarini 80°C da xlormetillash

c) Gaz kondensatini degidridli sulfoxlorid bilan alkillash

d) Uglevodorodni xlorlash

57. *Asfalten-smolasimon moddalar nefilarda qanday miqdorda bo'ladi?*
- a) 5–8%
 - b) 10–50%
 - c) 1–3%
 - d) 60–70%
58. *Beshburchakli alkanlar qanday nom bilan yuritiladi?*
- a) siklogeksan
 - b) siklopentan
 - c) siklopropan
 - d) siklobutan
59. *Bosim ostida izotonik suyultirish nima?*
- a) Etanni – 163°C da suyultirish
 - b) $V = const$ bo'lganda past haroratda gazni yumshoq sharoitda suyultirish B. Kompresorlash bilan
 - c) Past haroratli suyuq erituvchida eritib suyultirish
 - d) $V = const$ bo'lganda past haroratda gazni yumshoq sharoitda suyultirish B. Kompresorlash bilan
60. *Gaz aralashmasini kriogen ajratishda sovitilgan propanning ahamiyatini izohlang.*
- a) Massa almashinishni yaxshilash uchun
 - b) Yurituvchi gaz sifatida gaz aralashmasi ajralishini yaxshilaydi, massa almashinishni yaxshilash uchun, haroratni pasaytirish uchun
 - c) Haroratni pasaytirish uchun
 - d) Suyuq va sovuq propan rektifikatsion minoraning asosiy yuvib tushiradigan erituvchi vosita hisoblanadi va depronizatsiya jarayonining samarasini oshiradi
61. *Gaz qanday xossalari bilan farqlanadi?*
- a) Solishtirma og'irligi bilan
 - b) Vizual tadqiqot yordamida
 - c) Idishda bosim hosil qilish, past haroratlarda qaynashi, zichligining normal sharoitda kichikligi, ayrim gazlarning hidi.
 - d) Qaynash haroratining farqi bilan, solishtirma og'irligi bilan, vizual tadqiqot yordamida
62. *Gaz kimyosi nima?*
- a) Gazlarning kimyoviy xossalarini qiyosiy tahlil qilib, ularning foydali xususiyatlarini ochib, iste'molchilar talablarini qondirish.
 - b) Gazlarning fizik xossalarini o'rganish
 - c) Gazlarni solishtirma tahlil qilish
 - d) Gazlarda sharoit o'zgarishi bilan bo'ladigan hollarni o'rganish, gazlarni solishtirma tahlil qilish
63. *Gaz kondensati nima?*
- a) Metanli, naftenli va aromatik uglevodorodlar aralashmasi.

- b) Gazlardan ajraladigan suyuq uglevodorodlar aralashmasi
- c) Gazsimon va boshqa uglevodorodlar aralashmasi
- d) Yonilg'isimon xomashyo

64. *Gaz kondensatidan alifatik erituvchilar qanday qilib ajratib olinadi?*

- a) Stabil kondensatni haydab
- b) Yengil uglevodorodlarni haydab
- c) Joriy jarayonlar sharoitlardan foydalanib, alifatik erituvchilar ajratib olinadi, yengil uglevodorodlarni haydab
- d) Propan – butanni searatsiyalash va gaz kondensatlari xossalarini stabillash uskunasi sharoitlaridan kelib chiqib, erituvchilar turlarini texnologik sikllar tizimi sharoitida samarali olish

65. *Gaz kondensatidan benzin, kerosin, dizel yoqilg'isi olish qanday amalga oshiriladi?*

- a) Neftni qayta ishlash texnologiyasi tizimida
- b) Stabillash uskunasi ish rejasidan foydalanib
- c) Neft 20% va gaz kondensati 80% aralashtirilib rektifikatsiyalash natijasida (Buxoro NQ'IZda).
- d) Turli aralashmalardan xomashyoni normallashtirish va haydab olish hisobiga

66. *Gaz kondensatidan benzol, toluol, ksilollarni (BTK) qanday qilib ajratib olinadi?*

- a) Rektifikatsion fraksiyalab, adsorbsion ajratish usuli
- b) Adsorbsion ajratish usuli
- c) Ekstrogentlar yordamida normal sharoitda BTKni ekstraksiyalab ajratib olinadi va erituvchi haydab yuboriladi.
- d) To'g'ri haydab

67. *Gaz kondensatidan qanday qilib yoqilg'ilarga orisatkalar olish mumkin?*

- a) Degidridlab monoolefinlar olish va ularni spirtlar bilan eterifikatsiyalash.
- b) Oksidli ammonoliz qilish
- c) Sulfolash va ularning efirlarini olish
- d) Nitrolab oksogenatni aktivlash

68. *Gaz kondensatining asosiy fizik xossalari nimalar?*

- a) Fazali xossalari
- b) Sirt va miqdor tarkibi
- c) Vizual ko'rsatkichlari
- d) Zichligi, sirt tarangligi, nur sindirish ko'rsatkichi, ekstraksiyon harorat tarkibi, ularning ko'rsatkichlari

69. *Gaz kondensatining guruhli uglevodorodlarini ajratish usullari:*

- a) Aromatik uglevodorodlarni ekstraksiyon ajratish
- b) Qoldiq miqdordan naftenli uglevodorodlarni ajratib olish, aromatik uglevodorodlarni ekstraksiyon ajratish

- c) Deparafinlash, ekstarksiyalash va dekontatsiyalash usullari bilan gaz-kondensatining guruhli tarkibini ajratib aniqlanadi
- d) Karbomidli deoarafinizatsiya

70. *Gaz kondensatining fizik-kimyoviy xossalari qanday?*

- a) Aniq qaynash haroratining o'zgarishi, solishtirma og'irligi, vakuumda haydash ko'rsatkichlari
- b) Zichligi, qaynash harorati (boshlanishi, oxiri), fraksiyalanish haroratlarining o'zgarishi, mineral moddalarining miqdori va h.k.
- c) Solishtirma og'irligi
- d) Vakuumda haydash ko'rsatkichlari

71. *Gaz kondensatlar gazlardan qanday ajratiladi?*

- a) Past haroratli separatsiya jarayonida past haroratning vinturi quvuridan gazning yuqori bosimdan past bosimga tushirilishida gaz kondensati suyulib ajratiladi
- b) Xomashyo nasoslarida ajratiladi, rezervuarlarda to'planishi
- c) Rezervuarlarda to'planishi
- d) Separatorlarda

72. *Gaz holati nima?*

- a) Suyuq holati
- b) Modda molekularining normal sharoitdagi erkin harakati, holati
- c) Moddaning qattiq holati
- d) Havo, suyuq holati, moddaning qattiq holati

73. *Gazkondensati kislorodli birikmalarini olish haqida izoh bering.*

- a) Uglevodorodlarni oksidlash
- b) Gazkondensatidan kislorodli birikmalari ajratib olish.
- c) Spirtlar bilan uglevodorodlarni alkillab oksigentlar olish
- d) Gazkondensatini havo kislorodi bilan katalitik oksidlab soirtlar, efirlar va kislotalar sintez qilish.

74. *Gazkondensatidan mashinasozlik uchun erituvchi olishni ta'riflang.*

- a) Gazkondensati xossalari stabil uskunada erituvchi olish
- b) Yengil uglevodorodlarni haydab olish
- c) 80–120°C uglevodorodli fraksiyani maxsus ajratuvchi uskunada olish
- d) Shu fraksiyali uglevodorodlar aralashmasi tarkibini normallashtirish.

75. *Gazkondensatidan olingan yoqilg'ilarning xossalari qanday?*

- a) Yoqilg'ilar ko'rsatkichlari normallashtirilmagan
- b) Asfaltenlar yo'q darajada, ammo gaz kondensatida mazut miqdori 5–6% tashkil qiladi.
- c) Benzin 50%, kerosin 30% va dizel yoqilg'isi 20%
- d) Smola miqdori 3% gacha

76. *Gazkondensatini stabil uskunada erituvchi olishni ta'riflang.*

- a) Gazkondensati uglevodorodlarini gazlardan degazomirlash

- b) Gazkondensatini tovar mahsulot talablari ko'rsatkichlariga keltirish, gazkondensati uglevodorodlarini gazlardan degazomlash
- c) Gazkondensatini rektifikatsion minoralarda tanlangan sharoitlarda fraksiyalab, uni kerakli sharoitli ko'rsatkichlarga javob beradigan qilib olish.
- d) Gazkondensatini rektifikatsiyalab ajratish.

77. *Gazkondensatining gaz tarkibida tabiiy haydash qanday bo'lgan?*

- a) Yer qa'ri parametridan va sharoitlari evaziga hosil bo'lgan fazali holat
- b) Yer qa'ridagi slonets va ko'mir qatlamida destruksiv o'zgarish natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning yer flyudasi va suv harakati mahsulotlari yordamida
- c) Olam yoqilg'i majmuasi bir butun strukturasi va turlicha holatlarda namoyon bo'lishning ko'rinishi
- d) Umumiy neft-gaz hosil bo'lish nazariyalarining talqini va amaldagi ko'rinishi sifatida

78. *Gazkondensatining guruhlanishi qanday?*

- a) Yuqori oltingugurtli, aromatik uglevodorodli.
- b) Hamma javob to'g'ri
- c) Oltingugurtli, yuqori parafinli
- d) Kam oltingugurtli, aromatik uglevodorodli

79. *Gazkondensatlar kimyoviy xomashyo sifatida qanday ishlatilishi mumkin?*

- a) Erituvchilar olinishi texnologiyasi yaratilishi mumkin
- b) Kompleks kimyoviy qayta ishlatilishi mumkin
- c) Parafinli uglevodorodlarni oksidlab kislorodli birikmalar olish.
- d) Aromatik uglevodorodlar olish mumkin

80. *Gazkondensatlarining guruhli uglevodorodlari qanchadan?*

- a) Yuqori parafinli 25–50%
- b) O'rtacha: parafinlar 30–40% naftenlar 20–30% aromatik u.v. 20–30%
- c) Yuqori naftenli 25–30%
- d) Yuqori aromatikli 20–35%

81. *Gazlar aralashmasi qanday ajratiladi?*

- a) Ekstraksiyon usul bilan
- b) Haydash yo'li bilan
- c) Aralashmani aziotrop rektifikatsiyalash, hamda past haroratli ekstrakgentlarda yuvib ajratib olinadi.
- d) Gaz absorbsion yuvib tozalandi, ekstraksiyon usul bilan, haydash yo'li bilan

82. *Gazlar gomologik qatori nima?*

- a) Metan, etan, propan, butan
- b) Havodagi gazlar qatori
- c) Neft birgalik gazlar qatori
- d) Sanoat gazlari qatori

83. *Gazlar qanday qilib quritiladi?*
- Haydash usuli bilan
 - Deemulgatorlar yordamida suvsizlantirish, haydash usuli bilan
 - Adsorbsion (seolitlarda) va absorbsion usullar yordamida suvsizlantirish
 - To'g'ri javob yo'q
84. *Gazlarda shudringlanish harorati nima?*
- Gazlarning suyultirish jarayonlari ko'rsatkichlari, bosim ko'tarilib, suyulish haroratining pasayishi
 - Suyulish harorati
 - Bosim ko'tarilib, suyulish haroratining pasayishi
 - Yuqori bosim va past haroratlarda shudringlanib tomchi tushishi hodisasi tushuniladi.
85. *Gazlarni ajratish usullarini ko'rsating.*
- To'g'ri haydash
 - Sovuq haroratlarda suyuq ekstrogent (propan) bilan yuvib ajratish usulini qo'llash.
 - Aziotron haydash usuli yordamida gazlarni ajratish.
 - Suyuq azot gaz yurituvchi yordamida gazlarni suyultirib ajratib olish, aziotrop haydash usuli yordamida gazlarni ajratish.
86. *Gazlarni aminli absorbentlar yordamida tozalashning izohini bering.*
- Absorbsiyalash bilan H_2S va CO_2 ni ajratish
 - Aminlar (etanolaminlar) bilan xemosorbsion gazni tozalash
 - Tanlangan konsentratsiyali eritmada H_2S va CO_2 larni yutdirish
 - Dietanolamin yoki metildietanolaminlarni 30–40% suvli eritmasida keltirilgan agressiv gazlardan xemosorbsiyalab ajratish
87. *Gazlarni qayta ishlash mahsulotlari nimalar?*
- Suv va boshqa kam miqdordagi mineral birikmalar, ekologik toza yoqilg'i
 - Ekologik toza yoqilg'i
 - Yoqilg'i, CO_2 , H_2NH_3 , $CO(NH_2)_2$, CH_3OH , C_6H_{12} , N_4 , CH_2O va boshqalar
 - H_2S 20 CO_2
88. *Gazlarning solishtirma og'irligi qanday qilib aniqlanadi?*
- Tarozida o'lchab
 - Suv bilan taqqoslab
 - Gaz pipetkali piknometrda gazni qamab normal sharoitda uni analitik tarozida tortib, suvni 4°C dagi zichligiga taqqoslab aniqlanadi.
 - Piknometr yordamida, suv bilan taqqoslab, tarozida o'lchab
89. *Gazni qayta ishlash zavodining tavsifi qanday?*
- Gaz konlarini quvurlar bilan birlashgan joyi, gaz konini ekspluatatsiya qilish uchun yaratilgan ishlab chiqarish tizimi.

- b) Tabiiy gaz konlar tizimini birlashtirib ham gazni zaharli komponentlaridan tozalab, gazkondensatidan ajratib, suvsizlantirib, iste'molchiga yoqilg'i sifatida tayyorlashga javob beradigan sanoat tizimi
- c) Gaz separatorlari joylashtirilgan ishlab chiqarish korxonasi
- d) Gaz konini ekspluatatsiya qilish uchun yaratilgan ishlab chiqarish tizimi.

90. *Gazni suvsizlantirishni izohlang.*

- a) Adsorberdan gazni o'tkazish
- b) Seolitlarda adsorbsion va absorbsion (dietilenglikolda) nam gazni quritish jarayoni.
- c) Adsorberda nam gazni qayta ishlash
- d) Separatorada gazni tindirish.

91. *Generator va transformator gazlari nima?*

- a) Qayta ishlash usullar mahsulotlari, ya'ni to'yingan va to'yinmagan gazlar
- b) Transformator gazi yuqori kuchlanishli galtok kuchidan hosil bo'lganlari
- c) Generatorada karbit kalsiyni suv bilan reaksiyasida hosil bo'lgani, transformator gazi yuqori kuchlanishli galtok kuchidan hosil bo'lganlari
- d) Transformatorlar ishlash jarayonlardagi va generatorada karbid solib atsetilen olinish jarayonidan hosil bo'luvchi.

92. *Divinil, izopropen va izobutilen qanday olinadi?*

- a) Sho'rtton GKM bug'li piroliz asosida etilen bilan birgalikda divinil 4,1%, oropilen 3,7%, izobutilen 2,6%, 2% izopropen olinadi.
- b) Degidrirovaniya qilib divinil olish.
- c) Butanni degidrirovaniya qilib izobuten olish, degidrirovaniya qilib divinil olish.
- d) Propanni propilenga 87% konversiyasi

93. *Dimetil disulfidni etanni bug'li pirolizda ishlatishni tushuntiring.*

- a) Etanni yonib ketishni cheklash uchun
- b) Etanni 800°C bug' bilan aralashmasini qizigan quvurda yonib qurum hosil bo'lishni oldini olish maqsadida dimetilbisulfid xomashyoga qo'shib yuboriladi
- c) Etanni etilga aylanishini boshqarish uchun etanni yonib ketishini cheklash uchun, radikallarni ingibitri uchun
- d) Radikallar ingibitri uchun

94. *Yer ostida gaz boyliklari qanday holda uchraydi?*

- a) Bug' holida
- b) Vakuum ostida
- c) Bosim ostida
- d) Qattiq holda

95. *Yer ostida qazib olinayotgan 1 t neft tarkibida qancha miqdorda suv bor?*

- a) 500–600 kg
- b) 2–5 kg

- c) 200–300 kg
d) 450–500 kg
96. Qazib olinayotgan neftni 1 tonnasi o'zi bilan necha M^3 gaz olib chiqadi?
a) 450–500 M^3
b) 400–600 M^3
c) 500–600 M^3
d) 50–100 M^3
97. Qazib olingan neft qurilma nimalardan tozalanadi?
a) Mineral chiqindilardan
b) Suv va tuzlardan
c) Gaz, suv, tuz va mineral chiqindilardan
d) Gazlardan
98. Qayta ishlash gazlarini tahlil qiling va ajrating.
a) Rifforming gazlar, degidridlash gazlari va b.q.
b) Neft mahsuloti rifforming gazlari CH_4, C_2H_6, C_3H_{11} lar
c) Rifforming gazlari: metan, propan, propilen, butan
d) Generator va transformator gazlari
99. Kam oltingugurtli neftda oltingugurtning miqdori necha % ni tashkil etadi?
a) 3,0%
b) 1,5%
c) 0,5%
d) 2,5%
100. Karbamidning tarkibi qanday organik moddalardan iborat?
a) Uglerod, kislorod, azot, vodorod
b) Azot
c) Uglerod, kislorod
d) Azot, uglerod

Foydalanilgan adabiyotlar

1. И. Л. Гуревич. Технология переработка нефти и газа (теоретические осн. перер. Н и Г). 1-qism. – М., «Химия», 1979.
2. Е. В. Смидовия. Технол. перер. Н и Г (крекинг нефтяного сырья и перер. углеводородных газов) 2-qism. – М., «Химия», 1980.
3. Н. И. Черножуков. Технол. перер. Н и Г (очистка нефтяного сырья, производ. товарных продуктов) 3-qism, – М., «Химия», 1981.
4. А. Д. Сулимов. Каталический реформинг бензинов. – М., «Химия», 1986.
5. Р. С. Соколов Химия технология т1. – М., Владос, 2000.
6. Н. Н. Лебедев., М.Н. Манаков., В.Ф. Швец. Теория химия. процессов осн. орг и НХС, – М., Химия, 1984.
7. Р. С. Соколов. Хим. технология, т 2. – М., Владос, 2000.
8. Справочник нефтехимика. Под ред. Л. Огородников: «Химия», 1976.
9. Н. Н. Лебедев. Хим.и технол. ОО и НХС: 4–е изд. – М., «Химия», 1988.
10. Справочник нефтехимика. Под ред. Л. Огородникова, в 2х т. – М., Химия, 1978.
11. Основы химия. технологии. Учеб. под ред И.П. Мухленова Теоретич. основы, 4–е изд. – М., Выс. шк. 1991.
12. У. Л. Леффлер. Педагогика нефти. ЗАО «Олимп-бизнес». – М., 2001.
13. Л. Дональд Бардик., У.Л. Леффлер. Нефтехимия. Перевод с английского. – М., 2001.
14. Страна мира, цифры и факты. Справочник, 2000. 206 с.
15. В. Н. Щелкачев. Отечественная и мировая нефтедобыча – история, современное состояние и прогнозы. – М., –N 2002.
16. И. Я. Тюрязев. Физико-химические и технологические основы дивинила из бутана и бутилена. «Химия». – Л., 1966.
17. И. М. Разумов. Псевдооживление и пневмотранспорт сыпучих материалов. – Л., Химия, 1972.
18. Н. И. Гельперин., В. Г. Айнштейн., В. Б. Кваша. Основы техники псевдооживления. – М., Химия, 1968.
19. О. Б. Литвин. Изомеризация нормального пентана. – М., ЦНИИТЭ нефтехим, 1967.
20. О. Б. Литвин, К. С. Соловьев, К. А. Яковлев. Современный промышленный синтез изопрена. – М., ЦНИИТЭ нефтехим. 1968.
21. Я. М. Паушкин. Нефтехимический синтез в промышленности. Наука. – М., 1966.
22. О. Б. Литвин. Основы технологии синтеза каучуков. – М., Химия 1972.
23. Л. Я. Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводов. – Л., Химия. 1967.
24. Н. М. Эмануэль., Е.Т. Денисов., З.К. Майзус. Цепные реакции окисление углеводов в жидкой фазе. – М., «Наука», 1965; Эмануэль. – М., Нефтехимия, 7, № 6, 827 (1967).
25. М. Ситтиг. Процессы окисления углеводородного сырья. Пер. с англ., под ред С. Ф. Гудкова. – М., Химия, 1970.

26. И. И. Юкельсон. Технология основного органического синтеза. – М., «Химия», 1968.
27. С. М. Локтев. Высшие жирные спирты. – М., Химия, 1970.
28. П. В. Зимаков., О.Н. Дымент. и др. Окись этилена. – М., Химия, 1967.
29. Л. Я. Марголис. Гетерогенное католическое окисление углеводородов. – М., Химия, 1967.
30. В. Вынту. Технология нефтехимических производств. Пер. с румынск., под ред. В. И. Исагулянца, – М., Химия, 1968.
31. В. Ichikawa., Y. Takeuchi., Hydrocarbon Proc., 51, № 11, 103 (1972).
32. Производство циклогексана и адипиновой кислоты окислением циклогексана. Под ред. М. С. Фурмана и А. М. Гольдмана. – М., Химия, 1967.
33. Б. А. Брунштейн., В. Л. Клименко., Е. Б. Цыркин. Производство спиртов из нефтяного и газового сырья. – Л., «Недра», 1964. Petrol. Ref., 1963.
34. Гидроформилирование. Под ред. Н. С. Имянитова и В. Ю. Ганкина. – Л., Химия, 1972.
35. С. М. Локтев и др. Высшие жирные спирты. – М., Химия, 1970.
36. Я. М. Паушкин., С.В. Адельсон., Т. П. Вишнякова., Технология нефтехимического синтеза, ч. 1. – М., «Химия», 1973. – М., Химия, 1975.
37. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. – М., Химия, 1974.
38. Ф. Азингер. Парафиновые углеводороды. Химия и технология. Пер. с нем. Под ред. В. И. Исагулянца. – М., Гостоптехиздат, 1959.
39. И. П. Лосев., Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. – М., «Химия», 1971.
40. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. – М., «Наука», 1966.
41. А. М. Шур. Высокомолекулярные соединения. Изд. 2-е. – М., «Высшая школа», 1971. 520 с.
42. А. А. Стrepихеев., В. А. Деревицкая., Г. Л. Слонимский. Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд. 2-е. – М., «Химия», 1967.
43. Технология пластических масс. Под ред. В.В. Коршака. – М., «Химия», 1972.
44. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Изд. 2-е. – М., «Химия», 1968.
45. В. А. Кренцель., Сидорова. Полипропилен Киев, «Техника», 1964.
46. И. П. Лосев., Е.Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. – М., «Химия», 1971.
47. Полиэтилен и другие полиолефины. Пер. с англ. и нем. Под. ред. П.В. Козлова и Н.А. Платэ. – М., «Мир», 1964.
48. А.Н. Левин, С.М. Арбитман. Полиэтилен и полипропилен. – М., Госинти, 1963.
49. О.Б. Литвин. Основы технологии синтеза каучуков. – М., «Химия», 1972.
50. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. – М., «Химия», 1971.

51. *Догадкин Б. А.* Химия эластомеров. – М., «Химия», 1972.
52. П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. Химия и технология синтетических каучуков. – М., «Химия», 1970.
53. З. А. Роговин. Основы химии и технологии химических волокон. Т. II. – М., «Химия», 1974.
54. А.Б. Пакшвер. Физико-химические основы технологии химических волокон. – М., «Химия», 1972.
55. А.И. Рязов. и др. Технология производства химических волокон. – М., «Химия», 1965.
56. Карбоцепные синтетические волокна. Под ред. К. Е. Перепелкина. – М., «Химия», 1973.
57. Ф.В. Неволин. Химия и технология синтетических моющих средств. – М., «Пищевая промышленность», 1971.
58. В.А. Перестый, и др. Получение олефинсульфонатов и их свойства. – М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973.
59. М.Г. Морковкин. Современная технология производства натрийалкилсульфатов и синтетических моющих порошков. – М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
60. <http://www.muctr.ru/newht>
61. <http://www.softline.ua/pr>
62. <http://www.chem.msu.ru/ru>
63. <http://chem.kstu.ru/butlerov>
64. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>
65. <http://knorus.ru/cgi-bin/book>.
66. <http://www.u-g.ru>
67. <http://www.gubkin.ru/>
68. <http://www.samgtu.ru/>
69. <http://www.muctr.ru/>
70. <http://grid.ecoinfo.ru/>
71. <http://db.icsti.su/>
72. <http://old.gubkin.ru/chem>

MUNDARIJA

Neftkimyo sanoati va uning vujudga kelish tarixi hamda rivojlanishining asosiy yo'nalishlari	3
--	---

I BO'LIM

I. Neftkimyoviy sintez uchun xomashyo ishlab chiqarish 10

1.1. Neft yo'ldosh gazi	11
1.2. Gaz benzini	12
1.3. Tabiiy gaz	13
1.4. Gaz kondensati konlarining suyuq va gaz holatdagi uglevodorodlari	15
1.5. Neftni qayta ishlash zavodlari gazlari	16
1.6. Suyuq neft mahsulotlari (distillatlar va qoldiqlar)	17
1.7. Uglevodorod xomashyosiga qo'yilgan talablar	17

II. Parafin uglevodorodlar.....18

2.1. Gaz holatdagi parafin uglevodorodlar	18
2.2. Suyuq parafin uglevodorodlar	20
2.2.1. To'g'ri zanjirli parafin uglevodorodlarni ajratib olish usullari	20
2.2.2. Suyuq parafin uglevodorodlarning qo'llanilishi	21
2.3. Qattiq parafin uglevodorodlar	21

III. Olefin uglevodorodlar28

3.1. Gaz holidagi olefin uglevodorodlar	23
3.2. Gaz holidagi olefin uglevodorodlarni olish usullari	23
3.2.1. Neftni destruktiv qayta ishlash jarayonlari	23
3.2.2. Gaz holidagi olefinlarni olishning maxsus usullari	25
3.2.2.1. Piroliz jarayonlari sanoat qurilmasi	28
3.3. Gaz holidagi uglevodorodlar aralashmasidan olefinlarni ajratib olish	30
3.3.1. Xomashyoni neftkimyoviy jarayonlarga tayyorlash	31
3.3.1.1. Mexanik qo'shimchalardan tozalash	31
3.3.1.2. Qo'lansa hidli kimyoviy birikmalardan tozalash	31
3.3.1.3. Gazlarni quritish	33
3.3.2. Gazlarni tarkibiy qismlarga ajratish	34
3.3.2.1. Kompression usul	34
3.3.2.2. Sorbsion usul	34
3.3.2.3. Quyi temperaturali rektifikatsiya usuli	35
3.3.2.4. Kombinatsiyalangan usul	36
3.4. Gaz holidagi olefinlarning qo'llanilishi	36
3.5. Suyuq olefin uglevodorodlar	37

IV. Diolefin uglevodorodlar37

4.1. Butadien olishning asosiy sanoat usullari	37
4.1.1. Lebedev usuli bo'yicha etil spirtidan butadien olish	38

4.1.2. Butanni degidrlash	38
4.1.2.1. Butanni ikki bosqichli degidrlash	38
4.1.2.1.1. Butanni degidrlab n–butilenlarni olish	38
4.1.2.1.2. n–butilenlarni degidrlash	40
4.1.2.2. n–butanni bir bosqichda degidrlash (gudri usuli)	41
4.2. Pirolizda olinadigan C4–fraksiyadan butadienni ajratib olish	42
4.3. Izopren ishlab chiqarish	42
4.3.1. Izopentanni degidrlash	43
4.3.1.1. Izopentanni degidrlashni ikki bosqichli usuli	43
4.3.1.2. Izopentanni bir bosqichda degidrlash usuli	44
4.3.2. Izobutilen va formaldegiddan izopren olish	44

V. Atsetilen ishlab chiqarish 45

5.1. Kalsiy karbiddan atsetilen olish	45
5.2. Uglevodorod xomashyosidan atsetilen olish	45
5.2.1. Elektrokreking usuli	46
5.2.2. Regenerativ pechda termokreking jarayoni	46
5.2.3. Metanni oksidlab piroliz olish	46
5.3. Atsetilenni ajratib olish usullari	47

VI. Aromatik uglevodorodlar 47

6.1. Neft xomashyosidan aromatik uglevodorodlar olish usullari	48
6.1.1. Yengil neft distillatlaridan aromatik uglevodorodlarni ajratib olish	48
6.1.2. Katalitik riforming	49
6.1.3. Yuqori aromatlashtirilgan distillatlar va alkilaromatik uglevodorodlarni dealkillash	50
6.1.4. To‘g‘ridan to‘g‘ri haydalgan va ikkilamchi distillatlar pirolizi	50
6.1.5. Parafinlarni siklizatsiyalash	51
6.2. Aromatik uglevodorodlarni ajratish va ajratib olish	52
6.2.1. Azeotrop haydash	52
6.2.2. Selektiv ekstraktsiya	52
6.2.3. Ekstrfaol distillatsiya	54
6.2.4. Ksilollarni ajratib olish	55
6.3. Alkilaromatik uglevodorodlarni olish	56

VII. Naften uglevodorodlar 57

7.1. Siklogeksanni qisqa benzin fraksiyalari (68–85°C) dan ajratib olish	57
7.2. Benzolni gidrlab siklogeksan ishlab chiqarish	59

II BO‘LIM

Kislorod saqlovchi mahsulotlar ishlab chiqarish 53

I. Uglevodorodlarni oksidlash 53

1.1. Parafin uglevodorodlarni oksidlash	60
1.1.1. Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlash	60

1.1.1.1. Metanni oksidlash	60
1.1.1.2. Propan va butanni oksidlash	62
1.1.1.3. Quyi parafin uglevodorodlarni oksidlab olingan mahsulotlarni asosiy ishlatish yo'nalishlari	63
1.1.2. Suyuq parafin uglevodorodlarni spirtlarga oksidlash	63
1.1.2.1. Suyuq parafinlarni oksidlab spirtlar ishlab chiqarish texnologiyasi ..	64
1.1.3. Qattiq parafin uglevodorodlarni sintetik yog' kislota (SYOK)larga oksidlash	65
1.1.3.1. Sintetik yog' kislotalari ishlab chiqarish	66
1.2. Olefin uglevodorodlarni oksidlash	68
1.2.1. Olefin oksidlarini olish	69
1.2.1.1. Etilen oksidini olish	69
1.2.1.1.1. Etilenni to'g'ridan to'g'ri oksidlash	69
1.2.1.1.2. Etilen oksidini xlorgidrin usuli bilan olish	70
1.2.1.2. Propilen oksidi olishning turli usullari	71
1.2.1.2.1. Propilen oksidini etilbenzoldan olish usuli	71
1.2.2. Olefinlarni aldegidlar va ketonlargacha oksidlash	72
1.2.3. Metil guruhi qiyofasini o'zgartirib olefinlarni oksidlash	75
1.2.3.1. Akrolein ishlab chiqarish	75
1.2.3.2. Allil spirti olish	75
1.2.3.3. Propilenni oksidlab ammonoliz qilib akrilonitril olish	76
1.3. Aromatik uglevodorodlarni oksidlash	78
1.3.1. Malein angidridini turli usullar bilan olish	78
1.3.2. Ftal angidridini turli usullar bilan olish	78
1.3.3. Tereftal kislotasini turli usullar bilan olish	79
1.3.4. Fenol va atsetonlar olishni kumol usuli	81
1.3.4.1. Izopropilbenzolni oksidlab fenol va atseton olish texnologiyasi	83
1.3.5. Fenol olishning boshqa usullari	84
1.4. Naften uglevodorodlarni oksidlash	85
1.4.1. Siklogeksanni oksidlab adipin kislota olish jarayonlari	85
2. Spirtlar ishlab chiqarish	87
2.1. Etilenni to'g'ridan to'g'ri gidratatsiyasi	87
2.1.1. Jarayonga sharoitlarning ta'siri	88
2.1.1.1. Haroratning ta'siri	88
2.1.1.2. Bosimning ta'siri	89
2.1.1.3. Suvning etilenga nisbatini ta'siri	89
2.1.1.4. Boshqa omillar ta'siri	90
2.1.2. Etilenni to'g'ridan to'g'ri gidratatsiya qilib etil spirti olish texnologiyasi	91
2.2. Olefinlarning sulfat kislota yordamida gidratatsiyasi	92
2.2.1. Olefinlarning gidratatsiyasi jarayoni bosqichlari	93
2.2.2. Izopropil spirti ishlab chiqarish texnologiyasi	96
2.3. Oksosintez usuli bilan spirtlar olish	98
2.3.1. Oksosintez jarayoniga ta'sir etuvchi omillar	98
2.3.2. Katalizatorning kiritish sxemasi	101

2.3.3. Katalizatorni regeneratsiya qilish usullari	101
2.4. Spirtlarni aluminiyorganik birikmalar asosida olish	101
2.5. Ikki atomli spirtlarni olish	103
2.5.1. Etilenglikol olish usullari	103
2.5.2. Etilenglikol ishlab chiqarish uchun ilk mahsulotlarni olish	103
2.6. Sintetik glitserin ishlab chiqarish	104
2.6.1. Propilendan allil xlorid orqali glitserin olish usullari	105
2.6.2. Propilendan akrolein orqali glitserin olish usullari	106
2.7. Spirtlarning qo'llanilishi	106

III BO'LIM

Poliolefinlar va polimerizatsion plastmassalar ishlab chiqarish	107
I. Poliolefinlarni ishlab chiqarish	109
1.1. Radikal polimerizatsiya	110
1.1.1. Quyi zichlikdagi (yuqori bosimli) polietilen ishlab chiqarish	111
1.1.1.1. Yuqori bosimda etilenni polimerlash jarayoniga ta'sir etuvchi omillar	111
1.1.1.2. Etilenni polimerlashda issiqlikni olib chiqib ketish usullari	113
1.1.1.3. Jarayonni texnologik bejash	113
1.1.1.4. Apparatlar	116
1.1.1.5. Yuqori bosimli polietilen xossalari	117
1.2. Ion polimerizatsiya	118
1.2.1. Yuqori zichlikdagi quyi bosimli polietilen ishlab chiqarish	118
1.2.1.1. Sigler metallorganik katalizatorlarini olish usullari	119
1.2.1.2. Etilenni Sigler katalizatorlarida anionli polimerizatsiyasi	120
1.2.1.3. Polimerizatsiya jarayoniga turli parametrlarning ta'siri	120
1.2.1.4. Etilenni quyi bosimda polimerizatsiya qilish jarayonini texnologik rasmiylashtirish	122
1.2.2. O'rta bosimda polietilen ishlab chiqarish	123
1.2.2.1. Xrom oksidi katalizatorida polimerlash	123
1.2.2.2. Alumolibden katalizatorlarida polimerlash	124
1.2.2.3. Nikelli katalizatorida polimerlash	124
1.3. Poliolefinlarni ishlatilishi	126
1.4. Polipropilen va boshqa poliolefinlar ishlab chiqarish	128
1.4.1. Polipropilen stereoizomerleri	129
1.4.2. Polipropilen polimerlarining xossalari	130
II. Plastmassalar ishlab chiqarish	132
2.1. Polistirol	133
2.2. Polivinilxlorid	135
2.3. Ftoroplastlar	136
1. Metodik qo'llanma	137
2. Organik moddalarning sintez qilinish metodlari	140
Neftkimyo sintezidan test savollari	154
Foydalanilgan adabiyotlar.....	169

**Bilol Abidov,
Obid G‘aniyevich Azimov,
Umida Alijanovna Ziyamuhamedova**

NEFT-GAZ SINTEZI ASOSLARI

o‘quv qo‘llanma

Muharrir *Q. Qayumov*
Musahhih *H. Zokirova*
Dizayner sahifalovchi *H. Sharipova*

«Faylasuflar» nashriyoti.
100029, Toshkent shahri, Matbuotchilar ko‘chasi, 32-uy.
Tel.: 236-55-79; Faks: 239-88-61.

Nashriyot litsenziyasi: AI №255, 16.11.2012.

Bosishga ruxsat etildi 15.08.2013. «Times New Roman» garniturasida. Ofset usulida chop etildi. Qog‘oz bichimi 60×90¹/₁₆. Bosma tabog‘i 11,0. Nashr hisob tabog‘i 11,5. Adadi 178 nusxa. Buyurtma №__.

«START-TRACK PRINT» MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent shahri, 8-mart ko‘chasi, 57-uy.