

O. MAKSUMOVA, S. TUROBJONOV

ORGANIK SINTEZ MAHSULOTLARI TEXNOLOGIYASI



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

631.62
M-80

O.S. MAKSUMOVA, S.M. TUROBJONOV

ORGANIK SINTEZ MAHSULOTLARI TEXNOLOGIYASI

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tomonidan darslik sifatida tavsiya etilgan*

TOSHKENT-2010



Darslikda organik sintez mahsulotlari kimyosi va ularni olish texnologiyasi haqida ma'lumotlar keltirilgan. Organik sintez mahsulotlari olish uchun xomashyo hisoblangan parafinlar, olefinlar, aromatik uglevodorodlar, atsetilen, uglerod oksidi va sintez-gaz olish texnologiyasi, galogenlash, gidroliz, gidratatsiya, eterifikatsiya, alkillash, sulfatlash, sulfirlash, oksidlash, degidirlash va gidrirlash jarayonlari asosida organik birikmalar, efirlar, karbon kislotalar va ularning hosilalari, vinil monomerlari, kaprolaktam, spirt va fenollar, aldegid va ketonlar, atsetallar, sirt-faol birikmalar, nitrobirikmalar, ftal, malein va boshqa yopiq zanjirli angidridlar, etilenoksid, stirol, butadien va izopren ishlab chiqarish texnologiyasi va nazariy asoslari haqidagi ma'lumotlar keltirilgan.

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

BBK 40.2873
УДК: 631.62(075)

TAQRIZCHILAR: A.T.JALILOV – k.f.d., professor;
A.S.RAFIQOV – k.f.d., professor

ISBN 978-9943-10-373-3

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2010.

SO'Z BOSHI

Ushbu darslik bakalavr yo'nalishining kimyoviy texnologiya 5522400- Organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarish, 5222100- Tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallarni qayta ishlash kimyoviy texnologiyasi va magistraturaning 5A522402-Og'ir (yoki asosiy) organik sintez mahsulotlari kimyoviy texnologiyasi mutaxassisligi bo'yicha tahsil oladigan talabalar uchun mo'ljallangan bo'lib, aspirantlar, ilmiy xodimlar va ushbu sanoat korxonalari xodimlarini ishlarida yaqindan yordam beradi. Hozirgi vaqtga kelib, dunyo bo'yicha juda ham ko'p miqdorda noyob asosiy organik va neft kimyosi sinteziga taalluqli bo'lgan organik birikmalar sintez qilinadi. Ularga bo'lgan ehtiyoj respublikada yildan-yilga ortib bormoqda.

Organik va neft kimyosi sintezi tarmog'ining asosiy vazifasi turli xil monomerlar, erituvchilar, dorivor preparatlar, o'simliklarni himoya qiluvchi vositalar va ularni sintez qilish uchun qo'llaniladigan xomashyo mahsulotlarini eng oddiy, arzon usullar bilan olish texnologiyasini o'rganishdan iborat. Shuningdek, ishlab chiqarish ko'p tonnali bo'lgani uchun texnologiyalar ekologik tomondan zararsiz bo'lishi kerak.

Shunday qilib, asosiy organik va neft kimyosi sintezi yetakchi tarmoqlardan biri bo'lib, kimyo sanoatining rivojlanishda muhim o'rinni egallaydi. Asosiy organik sintez sanoati chiqaradigan mahsulotlar sifati boshqa tarmoqlarda sotuvga va oraliq mahsulotlar chiqarish sifati bilan belgilanadi. Biroq, yangi mahsulot ishlab chiqarish uchun arzon xomashyo va sifatli mahsulot sanoat texnologiyasi talab qilinadi.

ASOSIY ORGANIK SINTEZ TEXNOLOGIYASI HAQIDA

Organik moddalar ishlab chiqarish qadim zamondan ma'lum bo'lib, xomashyo sifatida o'simlik va hayvonotdan foydalanilgan. Masalan, shakar, yog', sovun, spirt va h.k. ishlab chiqarish. Oddiy moddalar asosida murakkab organik moddalar sintez qilish XIX asr o'rtalarida paydo bo'ldi. Toshko'mir smolasidan aromatik uglevodorodlar sintez qilina boshladi. Keyinchalik XX asrga kelib, organik birikmalar olishda, xomashyo manbai sifatida, neft va tabiiy gaz muhim o'rinni egalladi.

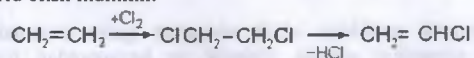
Shunday qilib, yuqoridagi uchta xomashyo: toshko'mir neft, gaz asosida organik sintez sanoati rivojlanmoqda va takomillashmoqda. Shu uchta xomashyoning fizik bo'linishi, kokslanishi asosida bir necha minglab boshqa kimyoviy birikmalar sintez qilishda qo'llaniladigan quyidagi beshta asosiy xomashyo moddalari olinadi:

- 1) parafinlar (metan CH_4 -dan boshlab CH_{15} - CH_{40} -gacha);
- 2) olefinlar (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} va h.k.);
- 3) aromatik uglevodorodlar (benzol; toluol; ksilol, naftalin va h.k.);
- 4) atsetilen ($\text{CH}\equiv\text{CH}$);
- 5) uglerod oksid va sintez gaz (CO va H_2 aralashmasi).

Rivojlanish natijasida organik sintez bir nechta tarmoqlarga bo'linadi (bo'yoqlar texnologiyasi, dori moddalari, plastmassalar, kimyoviy tolalar texnologiyasi va h.k.). Bu tarmoqlar orasida asosiy organik va neft kimyosi sintezi sanoati muhim o'rinni egallaydi. Asosiy yoki og'ir organik sintez degan iborani ma'nosi – bu ko'p tonnali mahsulot ishlab chiqarish bo'lib, ular boshqa organik mahsulotlar olish texnologiyalari uchun asos hisoblanadi.

Asosiy organik sintez sanoati mahsulotlarining turli xil tuzilishga, xossalarga egaligi va ko'p sohalarida qo'llanilishi bilan boshqa sanoat mahsulotlaridan farq qiladi. Asosiy organik sintez sanoati mahsulotlari – bu turli xil uglevodorodlar, xlor va fluorli birikmalar, spirtlar va fenollar, oddiy efirlar, aldegidlar va ketonlar, karbon kislotalar va ularning hosilalari, aminlar va nitrobirikmalar, oltingugurt, fluorli va h.k. moddalardir. Qo'llanilishi bo'yicha yuqoridagi birikmalar ikki guruhga bo'linadi: oraliq mahsulotlar (boshqa moddalar sintezi uchun qo'llaniladi) va turli tarmoqlarda qo'llaniladigan maqsadli mahsulotlar.

Oraliq mahsulotlar. Ular xalq xo'jaligida biror maqsadlar uchun qo'llanilmaydi, lekin ular asosida boshqa kerakli birikmalar sintez qilinadi. Bunday mahsulotlarni – organik sintez oraliq mahsulotlari deyiladi. Masalan, etilendan 1,2-dixloreten, uni degidroxlorlash bilan esa vinilxlorid olish mumkin:

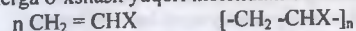


Oraliq mahsulotlar assortimenti juda keng, chunki oddiy va murakkab organik birikmalar sintezida oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi.

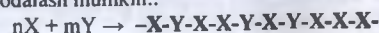
Monomer va polimer materiallari uchun xomashyolar. Organik sintez va neft kimyosi sintezida bu birikmalar eng muhim o'rinni egallaydi. Ular plastmassalar, sintetik kauchuk, sintetik laklar, kleylar, plyon-

ka materiallari, sintetik tolalar olishda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

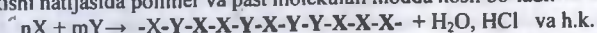
Barcha sintetik polimerlar asosan ikki usul – polimerlanish va polikondensatsiya yo'li bilan olinadi. Polimerlanish reaksiyalari uchun monomerlar qo'llaniladi. Monomerlar issiqlik, yorug'lik, nurlanish, katalizator, initsiator ishtirokida o'zaro birikishi natijasida elementlar zvenosi monomerga o'xshash yuqori molekulyar birikma hosil qiladi.



Sopolimerlanish reaksiyasida 2 va undan ortiq monomerlarni o'zaro birikishi natijasida hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmani quyidagicha ifodalash mumkin:



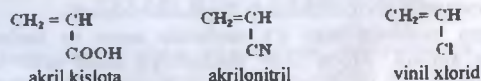
Polikondensatsiya reaksiyasida funksional guruhlarini o'zaro birikishi natijasida polimer va past molekulyar modda hosil bo'ladi.



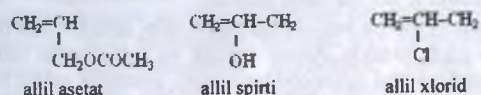
Hosil bo'lgan polimerlar tarkibi reaksiya uchun qo'llaniladigan reagentlar tarkibidan farq qiladi.

Monomerlarni quyidagi guruhlarga ajratish mumkin:

1. Vinil monomerlari



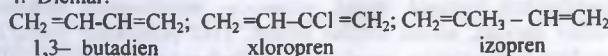
2. Allil monomerlari:



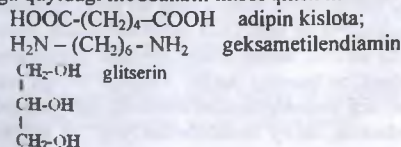
3. Olefinlar: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$; $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$

etilen propilen izobutilen

4. Dienlar:



5. Polikondensatsiya reaksiyasi uchun qo'llaniladigan monomerlar, ularga quyidagi moddalarni misol qilish mumkin:



Polimer materiallari uchun plastifikatorlar. Plastifikator (yoki yumshatgichlar) deb, ba'zi bir polimerlarni plastik, elastik xossalarini yaxshilash uchun 30–40% gacha qo'shiladigan moddalarga aytiladi. Bu plastifikatorlar, asosan presslash, valsash va boshqa usullar yordamida polimerlarni qayta ishlash jarayonlarida qo'llaniladi, chunki ishlov berishda polimerlar yetarli darajada oquvchan bo'lishlari, tayyor mahsulotlar elastik xususiyatlari yuqori bo'lishi kerak.

Plastifikatorlarning eng muhim vakillariga misol qilib yuqori haroratda qaynovchi murakkab efirlardan dibutil-dioktil ftalatlarini, yuqori spirtlarni dikarbon yoki yuqori karbon kislotalar bilan hosil qilingan efirlarni olish mumkin.

Sintetik faol va yuvish vositalari. Tarkibida gidrofil va gidrofob guruhlari bo'lgan organik moddalar sirt-faollik xususiyatlarini namoyon qiladi. Oddiy sovun–stearin yoki palmitin kislotalarning natriyli tuzida RCOONa bunday sirt-faollik xususiyatini karboksilat guruhi bajaradi. Suvli eritmalarida sirt-faol moddalardagi gidrofob guruhi sistemasidagi yog'-moy komponenti, gidrofil guruhi esa suvga tomon qaratilgan bo'ladi. Sirt-faol va yuvish vositalari ikki turga bo'linadi: noionogen va ionogen. Ionogenlar suvli eritmalarida dissotsiatsiyalanadi.

Ionogen moddalar ham o'z navbatida anion va kation aktiv moddalarga ajraladi. Anion aktiv moddalarga misol qilib sovunni, alkilarensulfonatlar – $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, alkilsulfonatlar – RSO_3Na va alkilsulfonatlarini $\text{R}^+\text{SO}_3^-\text{Na}$ olish mumkin.

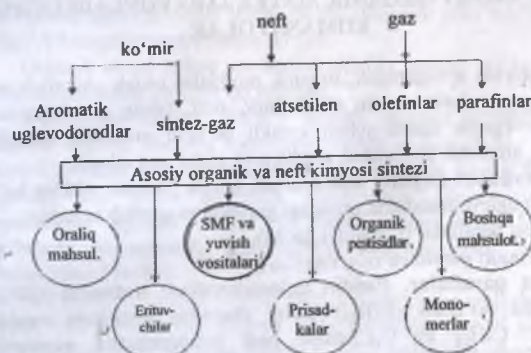
Kationaktiv yuvish vositalariga misol qilib, aminlar yoki to'rtlamchi tuzlarni olish mumkin. Asosiy organik va neft-kimyosi sintezining ko'pchilik mahsulotlari avtomobil taransporti, aviatsiya, raketa texnikasi va boshqa sohalarda keng qo'llaniladi. Bu mahsulotlarga sintetik motor va raketa yoqilg'ilari, antifrizlar, motor va tormoz suyuqliklari kiradi.

Hozirgi vaqtda raketa texnikasida sintetik yoqilg'idan keng foydalaniladi (metanol, etanol, etilaminlar, metallorganik birikmalar) Surkov moylari, asosan neftdan olinadi. Turli prisadkalar yoqilg'i va moylarni ekspluatatsiya xossalarini yaxshilash uchun qo'llaniladi.

Erituvchi va ekstragentlar. Ilgari erituvchilar sifatida benzin, benzol va etanol ko'p qo'llaniladigan. Sanoat xalq xo'jaligi rivojlanishi bilan erituvchi va ekstragentlarga bo'lgan talab oshib bormoqda. Sintetik erituvchilar arzon, zararsiz bo'lishi kerak. Ularni qaynash temperaturasi juda ham past yoki baland bo'lmasligi lozim. Hozirgi davrga kelib, erituvchi va ekstragentlar, neft mahsulotlaridan aromatik uglevodorodlar ajratishda; azeotrop haydashda; tabiiy moddalardan yog' va moylarni

ajratishda keng qo'llanilmoqda.

Kimyo sanoatida esa erituvchi va ekstragentlar qayta kristallash va tozalash jarayonlari uchun polimerlar olishda qo'llaniladi.



TAYANCH SO'Z VA IBORALAR

Asosiy organik sintez texnologiyasi, asosiy organik sintezining muhim mahsulotlari, organik moddalar, toshko'mir neft, gaz asosida organik sintez, parafinlar, olefinlar, aromatik uglevodorodlar, toluol, ksilol naftalin, atsetilen, uglerod oksid, sintez gaz, monomerlar, polimerlar materiallari, vinil monomerlari, olefinlar, dien uglevodorodlari, allil monomerlari, polikondensatsiya, plastifikator, ionogen moddalar, kationaktiv moddalar, anionaktiv moddalar, erituvchi va ekstragentlar.

MAVZU BO'YICHA SAVOLLAR

1. Asosiy organik sintez mahsulotlari uchun qanday xomashyo manbalarini bilasiz?
2. Asosiy organik sintez mahsulotlari qanday sohalarda qo'llaniladi?
3. Parafinlarga ta'rif bering va misollar keltiring.
4. Olefinlarga ta'rif bering va misollar keltiring.
5. Arenlarga ta'rif bering va misollar keltiring.
6. Oraliq mahsulotlar.
7. Monomerlarga ta'rif bering va sinflarga ajrating.
8. Plastifikatorlar va qo'llash sohalari.

I bob. ASOSIY ORGANIK SINTEZ JARAYONLARI UCHUN XOMASHYOLAR

Yuqorida aytilganidek, organik moddalar ishlab chiqarish uchun xomashyo manbalari – bu toshko'mir, neft, tabiiy gaz hisoblanadi. Ulardan organik sintez uchun kerakli bo'lgan moddalar: parafinlar, olefinlar, aromatik birikmalar, atsetilen va sintez gaz olinadi.

Parafinlar. Organik sintez uchun texnik jihatdan muhim bo'lgan to'yingan uglevodorodlarni quyidagi guruhlariga ajratish mumkin:

1. Past parafinlar (C_1 dan C_5 gacha).

2. Yuqori parafinlar (C_{10} dan C_{40} gacha).

Past parafinlar. Parafin uglevodorodlari: metandan (CH_4) to butangacha bo'lgani (C_4H_{10}) oddiy sharoitda gazsimon moddalar, pentanlar C_5H_{12} to C_{16} chasi past temperaturada qaynaydigan suyuqliklardir. Ularni xossalarini quyidagi 1-jadvaldan ko'rish mumkin.

Past parafinlarni xossalari

1-jadval

Parafinlar nomi	Formulasi	Qaynash temperaturasi, °C
Metan	CH_4	-161,6
Etan	C_2H_6	-88,6
Propan	C_3H_8	-42,1
n-butan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	-0,5
Izobutan	$CH_3-CHN-CH_3$ CH_3	-11,7
Izopentan	$CH_3-CH-CH_2-CH_3$ CH_3	27,8

Jadvaldagi raqamlardan ko'rinishicha, metandan boshqa uglevodorodlar bosim ostida suv bilan sovutilganda kondensatsiyalanish xossasiga ega. n-butan va izobutanlarni qaynash temperaturasi bir-biridan katta farq qilganligi sababli, izomerlarni rektifikatsiya usuli yordamida ajratish mumkin.

Past parafinlar suvda va qutbli erituvchilarda yomon eriydi, lekin boshqa uglevodorodlar va qattiq adsorbentlarga yutilish xususiyatiga

ega. Ularning molekula massasi ortishi bilan yutilish xususiyati ham ortib boradi, shuning uchun C_1, C_2, C_3, C_4 parafinlarni adsorbsiya yo'li bilan ajratish mumkin. Past parafinlar havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi, shuning uchun ularni ishlab chiqarish yoki iste'mol qilish seklari A kategoriyasiga mansub bo'ladi.

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

Yuqori parafinlar. To'g'ri zanjirli uglerod atomidan iborat parafinlar organik sintezda xomashyo sifatida muhim o'rinni egallaydi. Ularni C_{16} -gacha bo'lgan vakillari xona sharoitida suyuqlik, C_{16} -dan yuqorilari esa qattiq moddalar hisoblanadi. Ularni suyuqlanish temperaturasi uglerod zanjiri ko'payishi bilan ortib boradi, n-parafinlarni suyuqlanish temperaturasi tarmoqlangan izomerlarga nisbatan yuqori bo'ladi.

Neft mahsulotlaridan ajratish vaqtida n-parafinlar aralashma holda ajraladi. Ular orasida yumshoq va qattiq parafinlar muhim ahamiyatga ega. Yumshoq parafinlarning tarkibi $C_{11}-C_{20}$ uglevodorodlardan iborat bo'lib, ular 200 dan 320–350°C orasida qaynaydi.

Qattiq parafin $C_{20}-C_{35}$ uglevodorodlaridan iborat bo'lib, ular 300–350 dan 450–500°C qaynaydi.

Past parafinlarni ajratish. Past parafinlarning (C_1-C_5) asosiy manbai tabiiy va yo'ldosh gazlar, neft zavodlarida hosil bo'ladigan gazlardir.

Tabiiy gazlar deb, gaz konlaridan olinadigan gazlarga aytiladi. Yo'ldosh gazlar deb, neft konlaridan neftni qazib olish vaqtida ajralib chiqadigan gazlarga, aytiladi. Bu gazlarning bir qismi separatorlar yordamida ajratiladi, qolgan qismi esa neftda erigan holda qoladi va neftni stabilash jarayonida ajratiladi, ya'ni uchuvchan komponentlarni haydab olinadi. Turli gazlar tarkibi 2-jadvalda ko'rsatilgan.

2-chi jadvaldan ko'rinishida, tabiiy gaz asosan, metan olish uchun manba bo'lishi mumkin. Tabiiy gaz va gaz-kondensati konlaridagi gaz tarkibi bir-biriga yaqin. C_3-C_5 parafinlarini olishda yo'ldosh gazlar muhim ahamiyatga ega.

Gazlarni fraksiyalarga ajratish moslamalari. Yo'ldosh gazlarni ajratish uchun absorbsiya, adsorbsiya, kondensatsiya va rektifikatsiya usullaridan foydalaniladi. Ular orasida eng ko'p qo'llaniladigan rektifikatsiya bo'lib, bu usul yordamida 2–4 MPa bosim ostida sovuqda yo'ldosh gazlar individual komponentlarga ajratib olinadi.

Uglevodorod gazlari tarkibi (hajm %)

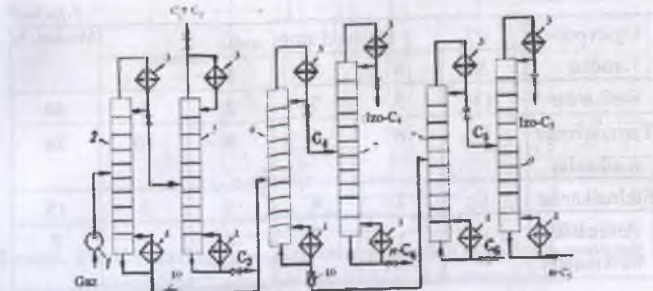
2-jadval

Gaz	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	H ₂ va h.k.
Tabiiy gaz	70-97,5	0,1-8	0,1-4	0,001-1	0-0,3	1-15
Gaz kondensat konlaridagi gaz	75-90	3-9	1-3	0,5-1	0,5-1	1-4
Yo'ldosh gaz						
Separatoridan so'ng	35-90	4-20	3-30	2-13	1-4	0,5-11
Stabilizatsiondan so'ng	1-5	5-15	20-30	30-40	15-25	-

Metan, etanni boshqa uglevodorodlardan ajratishda past haroratdagi rektifikatsiya bilan adsorbsiya usuli birgalikda qo'llaniladi. Yo'ldosh gazlarni qayta ishlash korxonalarida gazlarni ajratish uchun gaz fraksiyalovchi qurilmalardan (GFK) foydalaniladi.

Bu qurilmalar 6-10 kolonnadan iborat bo'lib, ulardagi tarelkalarining miqdori 400 dan 700 gacha yetadi. C₁-C₅ uglevodorodlarini ajratish sxemasi bilan tanishamiz (1-rasm). Yo'ldosh gaz 1-kompressorda suv yordamida sovutilgandan so'ng 2-rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi, u yerda C₁-N₂ uglevodorodlar ajratiladi. Flegma hosil qilish uchun 3-deflegmatorda sovutish vositasi sifatida suv yoki qaynovchi propandan foydalaniladi. Yengil fraksiya 5-kolonnada rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi. U yerda flegma hosil qilish uchun sovutish jarayonida qaynovchi propandan foydalaniladi. Kolonnaning yuqori qismida gaz, qoldiq qismida esa suyuq propan qoladi.

C₄H₁₀ dan iborat og'ir fraksiya 2-kolonnadan 0,8 MPa bosim ostida 6-kolonnaga yuboriladi va u yerda C₄ fraksiya haydaladi va 7-kolonnaga rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi. Natijada 98% (mass) normal va izobutan fraksiyalari hosil bo'ladi. 6-kolonnadagi kub suyuqligi 0,3 MPa bosimgacha drossellanadi va rektifikatsiyalanish uchun 8-kolonnaga keladi. U yerda C₅ uglevodorodlar boshqalaridan ajratiladi. 9-rektifikatsiya kolonnasida esa C₅ fraksiyalar n-pentan va izopentanga ajratiladi. Pentan va butanlar izomerlarini qaynash temperaturasi bir-biriga yaqin bo'lganligi sababli, ularni ajratish uchun kolonnalarga 100-180 tagacha tarelka o'rnatiladi.



1-rasm. C₁-C₅ uglevodorodlarini ajratish texnologik sxemasi:
1- kompressor; 2,5,6,7,8,9-rektifikatsiya kolonnalari;
3-deflegmatolar; 4- qaynatgichlar 10-drossel ventili.

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

Neftni qayta ishlashning dastlabki bosqichi – atmosfera bosimida to'g'ri haydashdir. Bu jarayon natijasida neftdan quyidagi fraksiyalar ajratib olinadi: benzin (40-200°C); turli normal va tarmoqlangan alkan uglevodorodlari aralashmasi; ligroin (150-250°C), tarkibi alkanlardan iborat; kerosin (180-300°C), tarkibi alifatik alkanlar, naftalin, aromatik uglevodorodlardan iborat; gazoyl (250-360°C) - dizel yoqilg'isi; mazut (qoldiq) - suyuq yoqilg'i.

Mazutni vakuum haydash natijasida turli qovushqoqlikdagi surkov moylari (solyar, transformator moylari va h.k.) olinadi. Surkov moylari, gazoyl va kerosin fraksiyalari tarkibi 30% gacha n-parafinlardan iborat.

Benzinning sifati uning oktan soni bilan aniqlanadi. U benzindagi izooktanni (2,2,4-trimetilpentan) hajmiy % miqdorini ko'rsatadi.

Ligroin fraksiyasining uglevodorod tarkibi

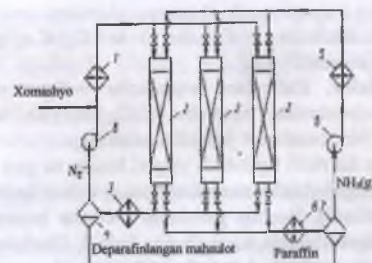
3-jadval

Uglevodorodlar	Uglerod atom soni					Miqdori, %
	5	6	7	8	9	
n-alkanlar	13	7	7	8	5	40
Tarmoqlangan alkanlar	7	6	6	9	10	38
Sikloalkanlar	1	2	4	5	3	15
Aromatik birikmalar	-	-	2	4	1	7

Neftdagi har bir uglevodorodlar sinfi ko'p sonli gomolog va izomerlar ko'rinishida: parafinlar to'g'ri zanjirli va tarmoqlangan izomerlar holida; naftenlar – 5 va olti burchakli, turli uzunlikdagi bir yoki bir nechta alkil guruhli; aromatik uglevodorodlar benzol va uning gomologlari (toluol, ksilollar va h.k.); shuningdek, kondensirlangan burchakli turli aromatik uglevodorodlar (naftalin, antrotsen, ularning gomologlari) bo'ladi.

Seolitlar yordamida n-parafinlarni ajratish yangi ilg'or usullardan hisoblanadi. Uni qo'llash bilan n-parafinlarni toza holda (98,0–99,2%) ajratishda yuqori ko'rsatkichlarga erishish mumkin (80–98%). Jarayon ikki bosqichdan iborat: n-parafinlar adsorbsiyasi va desorbsiyasi. Uni gaz va suyuq fazada 300–350° C turli bosimda olib borish mumkin. Parafinlar desorbsiyasini bosimni pasaytirgan, temperaturani oshirgan, boshqa moddalar yordamida siqib chiqargan (n-pentan, ammiak bilan) holda yoki ushbu usullarni birgalikda qo'llash bilan olib borish mumkin. Ushbu jarayonlardan biri (Pareks usuli) bilan tanishamiz (2-rasm).

Xomashyo neft fraksiyasi gaz-tashuvchi (azot) bilan aralashtiriladi va uning ishtirokida isitiladi va 1-chi isitgichda bug'latiladi. Hosil bo'lgan bug'-gaz aralashmasi seolit bilan to'ldirilgan uchta 2-adsorbsiya apparatlaridan birortasiga yuboriladi, u yerda n-parafinlar adsorbsiyasi sodir bo'ladi. Adsorberdan chiqayotgan aralashma 3-sovutgichda sovutiladi, 4-separatorda deparafinlangan kondensat gaz tashuvchidan ajratiladi, oxirgisi xomashyo bilan aralashtirish uchun qaytariladi.



2-rasm. Pareks usuli bilan n-parafinlarni ajratish texnologik sxemasi: 1,5-isitgichlar; 2-adsorber-desorberlar; 3,6-sovutgichlar; 4,7-separatorlar; 8-gaz purkagich.

Adsorbent parafin bilan to'liq to'yinganda gaz-tashuvchi bilan dastlabki fraksiya birgalikda desorbsiya bosqichi o'tkazilgan ikkinchi adsorberga yuboriladi. Birinchi adsorberga 5-chi isitgichda isitilgan gaz-desorbent (ammiak) yuboriladi. Desorbsiyadan so'ng desorbent aralashmasi bilan parafin 6-sovutgichda sovutiladi va 7-separatorda ajratiladi, ammiak esa yana desorbsiyaga yuboriladi. Uchta adsorbsiya moslamalaridan bittasi adsorbsiya, ikkitasi desorbsiya uchun qo'llaniladi, oqimlarni bir-biriga o'tishi avtomat tarzda sodir bo'ladi.

Olefinlar (alkenlar).

Asosiy organik va neftkimyosi sintezi uchun xomashyo sifatida qo'llaniladigan olefinlarni ikki asosiy guruhga ajratish mumkin:

1) gazsimon yoki past haroratda qaynovchi olefinlar - etilendan pentangacha (C₂-C₅) bo'lgan uglevodorodlar:

CH₂=CH₂ etilen;

CH₃-CH=CH₂ propilen

CH₃-CH₂-CH=CH₂ buten-1

CH₃-CH=CH-CH₃ buten-2

CH₃-CH₂-CH=CH₂ penten-1

CH₃-CH₂-CH=CH₂ penten-1

CH₃-CH=CH-CH₃ penten-2 (sis-shakli)

CH₃-CH=CH-CH₃ penten-2 (trans-shakli)

CH₃-CH=CH-CH₃ 2-metil-buten-1

CH₃-CH=CH-CH₃ penten-2 (sis-shakli)

CH₃-CH=CH-CH₃ penten-2 (trans-shakli)

CH₃-CH=CH-CH₃ 2-metil-buten-1

2) yuqori olefinlar - C_6 dan to $C_{12}-C_{18}$ gacha bo'lgan uglevodorodlar (asosan C_7-C_{15}).

Past olefinlar. Etilendan butengacha bo'lgan olefinlar oddiy sharoitda gaz, pentenlar boshlab (C_5-C_{10})-rangsiz suyuqlik. Past olefinlarni ba'zi bir xossalari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadvaldan ko'rinib turibdiki, yuqori bosim va past temperaturada etilenni suyuq holga keltirish mumkin (buning uchun qaynovchi ammiak yordamida sovutiladi). Boshqa gazsimon olefinlar bosim ostida siqilib suv yordamida sovutilganda suyuq holga keladi. Olefinlarni yuqoridagi parafinlar bilan taqqoslash, ko'rinib turibdiki, etilen etandan $15^{\circ}C$ past haroratda qaynaydi. Bu ko'rsatkichlar ularni qayta ishlash jarayonida muhimdir. Olefinlarning parafinlardan farq qiladigan xususiyatlaridan biri, ularni yaxshi eruvchanligi va yaxshi yutiluvchanligidir, chunki ularda to'yinmagan uglerod bog'i mavjud. Olefinlar parafinlarga nisbatan qattiq moddalarga yaxshi adsorbsiyalanadi, eritmalarga yutiladi. Ushbu xususiyatlarni mavjudligi sababli, ularni maxsus usullar bilan ajratish mumkin.

Past olefinlarning xossalari

4-jadval

№	Olefinlar turi	Kondensatsiya temperaturasi, $^{\circ}C$	Kritik temperatura, $^{\circ}C$	Kritik bosim, $^{\circ}C$	Havo bilan portlovchi aralashma hosil qilish chegarasi, % (hajm)
1	Etilen	-103,7	9,9	4,95	3,0-32
2	Propilen	-47,7	91,8	4,47	2,2-10,0
3	Buten-1	-6,3	146,2	3,80	1,6-9,4
4	Sis-buten-2	-3,7	157,0	4,02	1,6-9,4
5	Trans-buten-2	+0,9	-	-	1,6-9,4
6	Izobuten	-7,0	144,7	3,85	1,8-9,6
7	n-penten	30-37	-	-	1,3-8,8
8	Izopentenlar	20,1-38,6	-	-	1,3-8,8

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

$n-C_6N_{12}$ $63,5-68^{\circ}C$; $n-C_8N_{16}$ $121-126^{\circ}C$
 $n-C_7N_{14}$ $93,8-98,2^{\circ}C$; $n-C_{10}N_{20}$ $170-175^{\circ}C$
Tarmoqlangan tuzilishli olefinlar to'g'ri zanjirli olefinlarga

nisbatan past temperaturada qaynaydi. Reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lganligi sababli olefinlar organik sintezda xomashyo sifatida muhim o'rinni egallaydi. Ulardan eng muhimlari etilen va propilen hisoblanadi.

Sanoatda olefinlarni olishni asosiy yo'li bu neft fraksiyalarini yoki uglevodorod gazlarini parchalashdir.

Piroliz va kreking jarayonlari texnologiyasi

Piroliz jarayoni. Piroliz – grekcha so'zdan olingan bo'lib, «rur»- olov va «lysis»- parchalanish degan ma'noni bildiradi, ya'ni kimyoviy birikmalarni qizdirish natijasida parchalanish jarayonini ifodalaydi.

Organik kimyoda «piroliz» so'zining ma'nosi – organik birikmalarni yuqori temperaturada parchanishi natijasida kichik molekula massaga ega bo'lgan mahsulotlar hosil bo'lishidir. Piroliz yo'li bilan yoqilg'i va moylar yoki neftkimyosi sintezi uchun xomashyolar olinadi.

Piroliz jarayoni 19-asr oxiridan boshlab qo'llanila boshladi. Bunda neftni kerosin fraksiyasidan gaz olindi. 20-asrning 50-yillaridan esa piroliz natijasida etilen, propilen, butenlar, butadien, siklopentadien, benzol, toluol ksilollar va h.k olina boshlandi. 1980-yilga kelib, piroliz yo'li bilan dunyo miqyosida olinadigan neft va gazning 6% , 2000-yilga kelib, 20% dan ortiq turli xil uglevodorodlar olina boshlandi. Piroliz jarayonining asosiy xomashyosi neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'ladigan gazlar, neftning benzin va gazoyl fraksiyalari hisoblanadi.

Piroliz natijasida hosil bo'lgan mahsulot chiqimi, destruksiyaga uchratish darajasi xomashyoning uglevodorod tarkibiga bog'liq. C_2-C_4 tarkibli gazlar va benzin fraksiyasidagi n-parafinlarni piroliz qilish natijasida, asosan pirogaz hosil bo'ladi (5-jadval).

Piroliz jarayoni isitiladigan reaktorlarda olib boriladi. Jarayonga quyidagi texnologik parametrlar ta'sir etadi: temperatura, xomashyoni reaktorga kelish vaqti va suv bug'i konsentratsiyasi (suyultirgich). Temperatura ko'tarilishi bilan reaksiya tezligi ortadi. Piroliz jarayoni unumdorligi xomashyoni reaksiya zonasiga kelish vaqtiga bog'liq.

Suv bug'ini piroliz reaktorlariga yuborishdan asosiy maqsad, uglevodorodlarni parsial bosimini pasaytirish va oraliq reaksiyalar tezligini kamaytirishdir. Suv bug'i konsentratsiyasi ortishi bilan etilen, buten, butadien hosil bo'lishi ko'payadi, aromatik uglevodorodlar chiqimi kamayadi.

Hosil bo'layotgan pirogazni uglevodorod xomashyosi
tarkibiga bog'liqligi

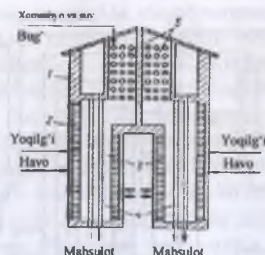
5-jadval

Uglevodorod xomashyosi	Hosil bo'lish miqdori, % (massasiga nisbatan)			
	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_4H_6
C_2-C_4	51,3	10,8	0,8	5,0
n- parafinlar	47,2	14,0	1,2	4,7
C_5 va undan yuqori monometilli parafinlar	12,5	27,1	11,4	2,0
Dimetilli parafinlar – C_7 va undan yuqori	11,7	20,7	14,6	2,8
Alkilsiklopentanlar	20,5	11,5	1,9	4,5
Alkilsiklogeksanlar	26,2	6,1	0,4	9,6
Alkilbenzollar	4,0	9,2	-	0,3

Suv bug'ini piroliz reaktorlariga yuborishdan asosiy maqsad, uglevodorodlarni parsial bosimini pasaytirish va oraliq reaksiyalar tezligini kamaytirishdir. Suv bug'i konsentratsiyasi ortishi bilan etilen, buten, butadien hosil bo'lishi ko'payadi, aromatik uglevodorodlar chiqimi kamayadi.

Trubkasimon piroliz pechi 3-rasmda ifodalangan. Piroliz jarayoni 850–870°C sodir bo'ladi.

Suyuq yoki gazsimon yoqilg'i 2-gorelkaga yuboriladi va yoqiladi, Piroliz pechining 3-seksiyasi 4-vertikal trubalardan tashkil topgan. Trubalarda piroliz jarayoni sodir bo'ladi va shu yerda temperatura rejimiga alohida e'tibor beriladi. Qisman sovutilgan gaz 5-konveksiya kamerasiga keladi. Bu yerdagi trubalar seksiyasida xomashyo va bug'-ajratgich kerakli temperaturagacha qizdiriladi, shundan so'ng ular trubalarning radiant seksiyasiga boradi va piroliz mahsulotlari keyingi qayta ishlash bosqichiga ketadi.



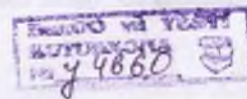
3-rasm. Piroliz pechining sxemasi:

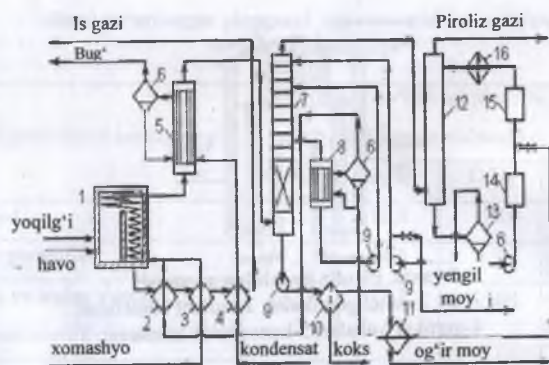
1-korpus; 2-panel gorelkalar; 3-radiant kameralar;
4-vertikal trubalar; 5-konveksion kamera.

Zamonaviy piroliz qurilmalari quvvati yuqori bo'ladi (3-rasm). Piroliz jarayoni trubkasimon pechlarda olib boriladi, uning gorelkasiga yoqilg'i va havo yuboriladi. Yonuvchi gazlarning konveksiya seksiyalaridan chiqadigan issiqligi 2,3 va 4-issiqlik almashtirgichlarda piroliz jarayoniga kelayotgan uglevodorod xomashyosini bug'latish va isitish, suv kondensatini isitish uchun foydalaniladi.

Piroliz mahsulotlarini 1-trubkasimon pechdan chiqish temperaturasi 850–870°C. Olefinlarni polimerlanishini oldini olish uchun, ular sovutiladi, natijada temperatura 500–700 °C ga tushiriladi, ya'ni chiniqtirishga uchratiladi. Chiniqtirishda bug'latish apparatlari qo'llaniladi. Ular gaz trubkali 5-utilizator qozonlaridan iborat. Piroliz mahsulotlarini trubalarda harakatlanish tezligi yuqori bo'lganligi natijasida, og'ir zarrachalarni devorga yopishish ehtimoli yo'qoladi, issiqlik uzatish koeffitsiyenti ko'payadi va 350–400°C gacha sovush jarayoni tezlashadi. ZIA apparatiga kelayotgan suv kondensatining issiqligi hisobiga, yuqori bosimdagi (11–13 MPa) bug' hosil bo'ladi, u 6-chi yig'gichda to'planadi, so'ngra 1-pechning birorta seksiyasida 450°C gacha isitiladi.

Qisman sovutilgan piroliz mahsulotlari 7-birlamchi fraksiyalash kolonnasiga yuboriladi. U yerda yengil moy va og'ir moy hisobiga flegma hosil bo'ladi. Birinchi moyni bug'lanishi va ikkinchini isishi hisobiga piroliz mahsulotlarini 100–120°C gacha sovushi sodir bo'ladi; ulardan og'ir moy kondensatsiyalanadi, u esa 7-chi kolonnaning pastki qismida koks va sajani yig'adi.





4-rasm. Benzinni piroliz qilish texnologik sxemasi:

1-piroliz pechi; 2-4, 11-issiqlik almashtirgichlar; 5,8-utilizator qozonlar; 6-bug' yig'gich; 7-og'ir fraksiya kolonnasi; 9-nasoslar; 10-filtrlar; 12-yengil fraksiya kolonnasi; 13-separator; 14-aylanma suvni tozalash bloki; 15-aylanma suv issiqligini reko'peratsiya qilish bloki; 16-sovutgich.

Ushbu aralashmadan 10-filtrda koks ajraladi, og'ir moyning issiqligidan (filtratning) aylanma suvlarni isitish uchun 11- issiqlik almashtirgichda foydalaniladi. 7-kolonnaning pastki qismidagi tarelkadan og'ir moy ajratiladi, undan ajralayotgan issiqlik bug' hosil qilish uchun 8- utilizator qozonga yuboriladi. Hosil bo'lgan bug' 2- issiqlik almashtirgichda isitiladi, u esa piroliz uchun qo'llaniladigan uglevodorod xomashyosiga qo'shiladi.

100-120 °C gacha sovutilgan piroliz mahsulotlari bilan suv bug'i 12-kolonnaga yuboriladi. Natijada piroliz gazidan suv kondensatsiya-lanadi, uni yengil moy deyiladi, piroliz gazi esa ajratish qurilmasiga yuboriladi. Yengil moy 13-separatorda suvdan ajratiladi, bir qismi 7-kolonnaga flegma hosil qilishga yuboriladi, qolgan qismi esa qurilmadan chiqariladi va keyingi ishlab chiqarish jarayoniga yuboriladi. 13-separatoridagi issiq suv 14-tozalash tarmog'idan o'tadi va bir qismi 11- issiqlik almashtirgich orqali 8-utilizator qozonga qaytib keladi, so'ngra bug' holida piroliz jarayoniga yuboriladi.

Kreking. Kreking jarayonida yuqori temperaturada qaynaydigan neft fraksiyasining katta molekulalari kichik molekulalarga ajraladi, natijada benzin va alkenlar hosil bo'ladi. Kreking 3 turga bo'linadi: gidrokreking, katalitik kreking va termik kreking.

Gidrokreking. Bu jarayonda krekinglanayotgan fraksiya juda yuqori bosim va vodorod ishtirokida qizdiriladi. Buning natijasida yirik molekulalar parchalanadi, vodorod birikishi sodir bo'ladi va kichik o'lchamdagi to'yingan molekulalar hosil bo'ladi. Gazoyl va og'ir fraksiyalardan benzin olish uchun gidrokreking jarayoni qo'llaniladi.

Termik kreking. Yumshoq yoki qattiq parafinlarni termik krekingi sanoatda $n-C_5-C_{20}$ uglevodorodli olefinlar olish uchun qo'llaniladi. Texnologiyasi bo'yicha bu ishlab chiqarish neft mahsulotlari pirolizi va termik krekingiga o'xshaydi. Parchalanish trubkali pechlarda 550 °C da olib boriladi. Olefinlarni hosil bo'lishini ko'paytirish uchun suv bug'i qo'llaniladi. Oraliq reaksiyalarni oldini olish uchun kreking jarayoni 20-25% parafinlar hosil bo'lguncha olib boriladi va yengil fraksiyalar ajratilgandan so'ng, yana jarayonga qaytariladi.

Kreking jarayonida 20% gacha gaz va suyuq uglevodorodlar (C_5 va yuqori) shuningdek, 1-2% koks hosil bo'ladi. Suyuq uglevodorod mahsulotlari katta qiziqish uyg'otadi, ularni gazdan ajratish va haydash natijasida turli fraksiyalar olinadi.

Parafinni kreking jarayoni natijasida hosil bo'lgan suyuq mahsulotlar fraksiya tarkibini quyidagi ma'lumotlar orqali ko'rish mumkin, %:

140°C (C_5-C_8).....20; 180-240°C ($C_{11}-C_{13}$)..... 11-13

140-180°C (C_9-C_{10})...10-15; 240-320°C ($C_{14}-C_{18}$)...14-16

Ushbu fraksiyalardagi olefinlar miqdori 70-80% tashkil qiladi. Ulardan 90-95% zanjir oxirida qo'shbog'i bo'lgan olefinlar, ya'ni α -olefinlar tashkil qiladi, sirt-faol moddalar sintezida ular muhim o'rinni egallaydi.

Katalitik kreking. Kichik molekula massali mahsulotlar olish uchun neft xomashyosini termokatalitik qayta ishlash jarayoniga katalitik kreking deyiladi. Katalitik kreking natijasida yuqori oktanli benzinlar, yengil gazoyl, C_3-C_4 uglevodorod gazlari olinadi (to'yingan va to'yinmagan mahsulotlar aralashmasi). Katalitik kreking nisbatan past temperaturada katalizator ishtirokida olib boriladi.

Katalitik kreking jarayonida uglevodorodlarni parchalanishi alyumosilikat katalizatorlari ishtirokida sodir bo'ladi. Bu katalizatorlar

ishtirokida parchalanish reaksiyasi ionli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Termik kreking esa erkin radikal mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi.

Katalitik kreking jarayonining maqsadi oktan soni 90–92% bo'lgan yuqori sifatli benzin olish. Katalitik krekingda, asosan butan-butilen fraksiyasidan iborat gazlar hosil bo'ladi. Katalitik kreking natijasida olingan gazoyldan saja va naftalin, og'ir gazoyldan esa yuqori sifatli «ignasimon» koks olinadi.

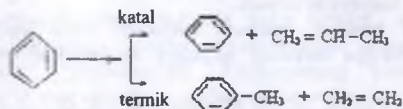
Alyumosilikat katalizatorlari tabiiy va sintetik bo'ladi: tabiiyga loylar misol bo'ladi, sintetik katalizatorlar sintez yo'li bilan olinadi.

Alyumosilikat katalizatorlari g'ovaksimon moddalar bo'lib sirt yuzasi 100–600 m²/g iborat.

Dastlab, tabiiy faol loy-montmorillonitdan ($H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$) foydalanilgan. Sintetik alyumosilikat katalizatorlar amorf strukturaga ega. Ularni sintez qilish uchun suyuq shisha $Na_2O \cdot 3SiO_2$ va $Al_2(SO_4)_3$ bir-biriga ta'sir ettiriladi. Buning natijasida alyumosilikat natriy Na_2O .

$Al_2SO_3 \cdot 2SiO_2$ hosil bo'ladi, keyinchalik u gidrogel holiga o'tadi.

Alkilaromatik uglevodorodlarni katalitik krekingi termik krekingdan farq qiladi. Bunda alkil zanjiri uzilmaydi, balki dealkillash natijasida aromatik uglevodorod va olefin hosil bo'ladi. H-propilbenzolni katalitik krekingi natijasida benzol va propilen, termik krekingda esa toluol va etilen hosil bo'ladi:



Katalitik kreking jarayoniga quyidagi asosiy omillar ta'sir etadi: katalizator xossasi, xomashyo sifati, temperatura, katalizator va xomashyoni o'zaro ta'sir vaqti, katalizatorni qo'llash muddati.

Katalitik kreking jarayonining sanoat qurilmalari bir necha turga bo'linadi: 1) harakatchan qatlamdan iborat yirik granulalangan katalizatorli (o'rtacha o'lchami 2–5 mm); 2) poroshoksimon katalizator qatlamli (120–150 mkm); 3) to'g'ri reaktorli (lift turidagi).

Sanoatda eng ko'p qo'llaniladigan usullardan biri 2-chi usuldir. Bu usulni flyuid-jarayon deyiladi. Bu jarayonda mikrosferik katalizator qo'llaniladi, u havo yoki bug'da muallaq holatda turadi.

Mikrosferik katalizator ishtirokida, ya'ni flyuid kreking jarayoni texnologik sxemasi bilan tanishamiz (5-rasm).



5-rasm. Flyuid-kreking jarayoni reaksiya tarmog'i sxemasi:

1-reaktor; II-regenerator; 1,5-siklonlar; 2-katalizator trubalari; 3,7-taqsimlash panjaralari; 4-oqim trubasi; 6-ko'taruvchi moslama.

Bu jarayonda 1-reaktor 2-regenerator bilan ustma-ust joylashgan bo'ladi, kolonnaning balandligi 60–70 metr iborat. 6-markaziy ko'targich yordamida issiq havo oqimi yordamida kokslangan katalizator II-regeneratorga chiqariladi. U yerga koksni tushirish uchun 3-chi taqsimlanish panjaralari orqali isitilgan havo yuboriladi. Regeneratorni sovutish uchun sovuq suvdan foydalaniladi, hosil bo'lgan bug' shu ishlab chiqarishda texnologik maqsadlar uchun foydalaniladi. Is gazlari bilan qo'shib chiqqan katalizator zarrachalari 1-siklon yordamida ajratiladi va ular 2-truba orqali orqaga qaytariladi. Tozalangan katalizator 4-truba orqali 1-reaktorga yuboriladi, u yerda 7-taqsimlovchi panjaralar orqali uglevodorod xomashyosi bug'lari ham keladi. Kreking mahsulotlari 5-siklondan o'tadi, u yerda ular katalizator zarrachalaridan ajratiladi va keyingi ishlab chiqarish bosqichiga yuboriladi. Ishlatilgan katalizatorga suv bug'i yordamida ishlov beriladi, so'ngra uni qayta tiklash uchun yuboriladi.

Turli kreking va piroliz jarayonlarida olinadigan gazlar tarkibiy jihatdan bir-biridan farq qiladi. Ularni uch guruhga ajratish mumkin:

1. Tarkibida C_3 va C_4 uglevodorodlar ko'p, lekin etilen kam bo'lgan termik va katalitik kreking gazlari. Ulardan propilen va butenlar olinadi.

2. Piroliz gazlari, ulardan etilen va propilen ajratiladi.

3. Suyuq neft mahsulotlarini piroliz gazlari. Ularning tarkibida C_2 - C_4 olefinlar ko'p bo'ladi.

Aromatik uglevodorodlar

Organik sintez sanoatida aromatik uglevodorodlar olefinlardan so'ng ikkinchi o'rinni egallaydi. Tabiiy manbalardan olinadigan aromatik uglevodorodlar orasida benzol, ksilollar katta ahamiyatga ega. Ba'zi bir aromatik birikmalarni fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari bilan tanishamiz (6-jadval).

Aromatik uglevodorod xossalari

6-jadval

Uglevodorod nomi	0,1 MPa bosimida qaynash temperaturasi, °C.	Suyuqlanish temperaturasi, °C	Chaqnash temperaturasi, °C
Benzol	80,1	+5,5	-14
Toluol (metilbenzol)	110,6	-95,0	+5
o-ksilol (1,2-dimetilbenzol)	144,4	-25,2	+29
m-ksilol (1,3-dimetilbenzol)	139,1	-47,9	+29
n-ksilol (1,4-dimetilbenzol)	138,3	+13,3	+29
Psevdokumol (1,2,4-trimetilbenzol)	169,3	-43,8	-
Durol (1,2,4,5-tetrametilbenzol)	196,8	+79,2	-
Naftalin	218,0	+80,3	-

6-jadvaldan ko'rinib turibdiki, ksilol izomerlarining qaynash temperaturasi bir-biriga yaqin, ularni qisman rektifikatsiya yo'li bilan ajratish mumkin. n-ksilol va durol boshqa izomerlarga nisbatan yuqori temperaturada suyuqlanadi, shuning uchun ularni aralashmalardan qayta kristallash usuli bilan ajratiladi. Bu usul naftalinni ajratish uchun ham qo'llaniladi.

Aromatik uglevodorodlar qutbli erituvchilardan dietilenglikol, fenolda yaxshi eriydi. Ular qattiq sorbentlarga (aktivlangan ko'mir, silikagel) yaxshi yutiladi. Ushbu xossalari hisobiga aromatik

uglevodorodlarni sanoatda ekstraksiya, ekstraktiv haydash va adsorbsiya yo'li bilan ajratish mumkin. 6-jadvaldan ko'rinishi bo'yicha aromatik uglevodorodlar benzol, toluol va ksilollarni chaqnash temperaturasi ancha past, shuning uchun ularni alanglanishi oson. Aromatik uglevodorodlar boshqa uglevodorodlar sinfiga nisbatan zaharli hisoblanadi. Qonni zaharlash xususiyatiga ega.

Aromatik uglevodorodlarni olish man'bai neft mahsulotlarini piroliz va riforming jarayoni hamda toshko'mimi kokslashdir.

Neft mahsulotlarini aromatlash Avval aytilganidek, pirolizning suyuq mahsulotlari tarkibida aromatik uglevodorodlar bo'ladi, keyin ular ajratib olinadi.

Benzinni piroliz qilish natijasida 20–25% smola hosil bo'ladi, smola tarkibi 85–95% aromatik uglevodorodlardan iborat. C_3 – C_4 uglevodorod gazlarini piroliz qilish natijasida esa 5–8% smola hosil bo'ladi. Piroliz natijasida olingan suyuq mahsulotlarni birlamchi qayta ishlash natijasida 4 ta fraksiya ajraladi:

1) «bosh» fraksiya, uning tarkibi C_5 dan iborat parafin va olefinlardan iborat;

2) «yengil» moy fraksiyasi (75 – 180°C), uning tarkibi monosiklik aromatik uglevodorodlar bilan olefin va parafinlar aralashmasidan iborat;

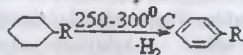
3) «o'rtacha» moy fraksiyasi (180 – 300°C);

4) qoldiq, benzol koksini olish uchun qo'llaniladi.

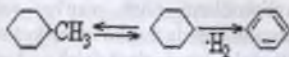
Katalitik riforming. Riforming jarayoni, haydalgan benzinni oktan sonini oshirish va aromatik uglevodorodlar olish uchun qo'llaniladi. Katalitik kreking jarayonida alyumosilikat katalizatorlar qo'llanilsa, katalitik riformingda esa bifunksiyali katalizatorlar qo'llaniladi. Ular orasida g'ovaksimon alyuminiy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

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

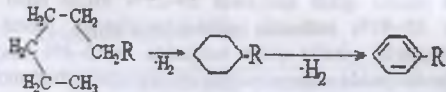
halqali naftenlarni degidirlash reaksiyasi muhim ahamiyatga ega.



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



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



Beshta S atomidan tashkil topgan izoparafinlar ham aromatlashish xususiyatiga ega.

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

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

Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar. Katalitik riformingda temperatura bosim va xomashyoni kelish tezligi jarayonga katta ta'sir ko'rsatadi. Shuningdek, tanlangan katalizatorni xossalari va jarayon kimyosi ham hisobga olinadi. Katalitik riformingni

o'ziga xos xususiyatlaridan biri shundaki, naftenlarni degidirlash reaksiyalari issiqlik yutilishi hisobiga sodir bo'ladi. Bosimni ortishi katalizatorni tez zaharlanishini oldini oladi, lekin aromatik uglevodorodlarni hosil bo'lishini kamaytiradi va gidrokrekning va dealkillash reaksiyalarini tezlashtiradi.

Bosimni pasayishi natijasida aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishi tezlashadi, lekin katalizatorni kokslanishi tezlashadi. Shuning uchun riformingni polimetall katalizatorlari ishtirokida 1,5 MPa bosimda olib borish, jarayon temperaturasi 20°C pasaytirish va aromatik uglevodorodlar miqdorini ko'paytirish imkoniyatini yaratadi.

Temperaturani ortishi katalitik riformingda katalizatorida aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishini ko'paytiradi, shuningdek, katalizatorida koks hosil bo'lishi ham tezlashadi.

Xomashyoni kelish tezligi ortishi bilan aromatik uglevodorodlar hosil bo'lish kamayadi, benzinni oktan soni ham kamayadi. Shuning uchun aniq bir temperatura va bosimda xomashyoni kerakli tezlikda berish uchun shart-sharoitni aniqlash kerak.

Yuqorida ko'rilgan omillardan ko'rinib turibdiki, riforming jarayonida bosim va temperatura muhim o'rinni egallar ekan.

Katalitik riforming texnologiyasi. Hozirgi vaqtda sanoatda riforming jarayoni ikkita asosiy maqsad uchun: 1) motor yoqilg'ilarini oktan sonini oshirish va 2) individual aromatik uglevodorodlar olish uchun qo'llaniladi.

1. Birinchi holatda xomashyo sifatida ligroin fraksiyasi yoki og'ir benzinlar qo'llaniladi. Ularni oktan soni 35–40 tashkil qiladi, riforming natijasida 80–90 ga yetadi.

2. Aromatik uglevodorodlar olish uchun xomashyo manbai neft fraksiyalari hisoblanadi. Ularning tarkibi C₆ va undan yuqori uglerod atomi bo'lgan parafin va naftendan iborat.

Benzol olish uchun 60–85 °C qaynovchi neft fraksiyalari, toluol olish uchun 85 dan 105–110 °C da qaynovchi, ksilollar uchun esa 110 dan 130–135 °C da qaynovchi neft fraksiyalari qo'llaniladi.

Takomillashib borishi natijasida katalitik riforming jarayoni texnologiyasi bir nechta bosqichga ajratish mumkin:

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

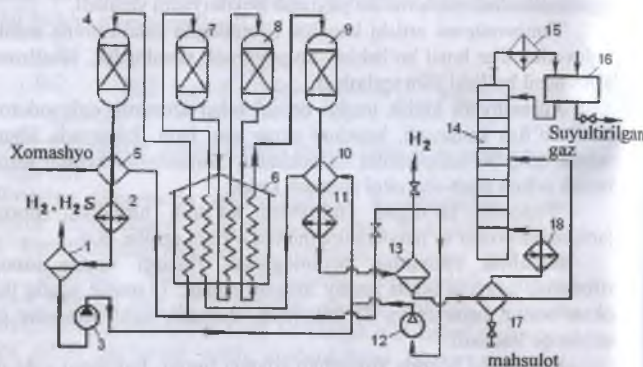
2. Leningrad neftkimyo tomonidan ikki turdagi qurilmalar ishlandi. Birinchi turdagilari 62–85 va 62–105°C olingan benzinlardan benzol, toluol olish uchun mo'ljallangan bo'lib, 2MPa bosimda ishlaydi;

ikkinchi turdagi qurilmalar 4MPa bosimda ishlaydi; unda oktan soni 78–80 teng bo'lgan avtomobil benzinlari olinadi. Xomashyo sifatida 85–180 va 105–180 °C qaynaydigan neft fraksiyalari qo'llaniladi.

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

4. Reniy katalizatori ishtirokida 1MPa bosimda ishlaydigan qurilmalar.

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



6-rasm Platforming jarayoni texnologik sxemasi:

1,13-separatorlar, 2,11-sovutgichlar, 3-nasos, 4- reaktor gidrotozalash uchun, 5,10,17- issiqlik almashtirgichlar, 6- trubkasimon pech, 7-9-reaktorlar, 12-sirkulatsiya kompressor, 14- stabillash kolonnasi, 15- kondensator, 16-yig'gich. 18- qaynatgich.

Xomashyo neft fraksiyasi 5-issiqlik almashtirgichda isitiladi, vodorod bilan aralashtiriladi va oltingugurtdan tozalash uchun kerakli temperaturada 6-trubkali pechda qizdiriladi. Katalizator solingan 4-reaktorda gidrotozalash jarayoni olib boriladi. 4-apparatdagi issiq gazlar 2-sovutgich apparatida sovutiladi. 1-separatorda kondensat H_2 va H_2S dan ajratiladi va 3-nasos yordamida riforming bosqichiga uzatiladi. 10-issiqlik almashtirgichga kelishdan ilgari xomashyo vodorod bilan aralashtiriladi, so'ngra 10-issiqlik almashtirgichda va 6-trubkali pechda

isitiladi. Platforming jarayoni adiabat turdagi 7,8 va 9-reaktorlarda olib boriladi. Issiq gazlarni issiqligidan 10-issiqlik almashtirgichda, riforming jarayoniga kelayotgan aralashmani isitish uchun foydalaniladi, so'ngra gazlar 11-sovutgichda sovutiladi. 13-separatorda kondensat vodoroddan ajratiladi va stabillash bo'limiga yuboriladi. 13-separatordan kelayotgan past parafinli vodorod aralashmasi uchta oqimga ajraladi. Bitta oqimni 12-sirkulatsiya kompressor yordamida riforming jarayoniga yo'naltirilgan tozalangan neft fraksiyasi bilan birgalikda yuboriladi, qolganini sistemadan chiqarib yuboriladi.

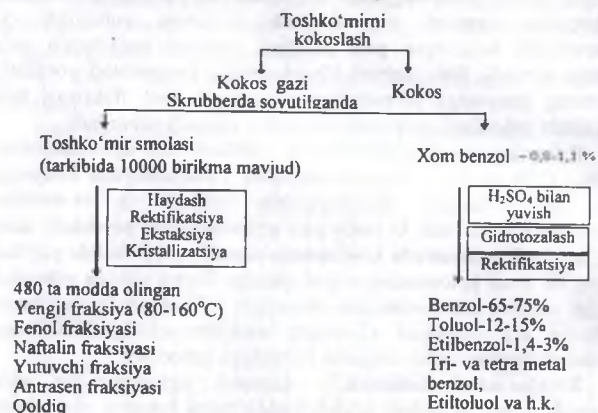
Riforming suyuq mahsulotlarini stabillash past uglevodorodlarni (C_4H_{10} , C_3H_8 va C_2H_6) haydash deganidir 13-separatordan kelayotgan kondensat 17-issiqlik almashtirgichda isitiladi va 14-stabillash kolonnasiga yuboriladi. U yerda past uglevodorodlar haydaladi, ularni bug'lari 15-kondensatorda kondensatsiyalanadi va 16-idishda yig'iladi. Uning bir qismi kolonnaning yuqori qismiga flegma sifatida yuboriladi, qolgan miqdori esa qurilmadan chiqariladi. 14-kolonnada stabillangan mahsulot o'z issiqligini 17-issiqlik almashtirgichdagi kondensatga uzatadi va keyingi ishlab chiqarish bosqichiga yuboriladi.

Toshko'mirni kokslash. Aromatik uglevodorodlar ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida toshko'mirni kokslash mahsulotlari (koks gazi, toshko'mir smolasi) va neftni qayta ishlash mahsulotlari qo'llaniladi. 1 tonna toshko'mirni kokslash va uni qayta ishlash natijasida 200 kg organik sintezda qo'llaniladigan mahsulotlar olinadi.

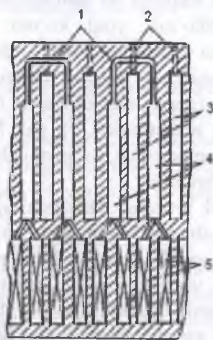
Maxsus turli toshko'mir yoki ko'mir aralashmalari maxsus kokslash pechlarida havo ishtrokisiz 1000°C da qizdiriladi. Kokslash ko'mirdagi organik massada chuqur kimyoviy o'zgarishlar sodir bo'lishi bilan boradi. Unda neft mahsulotlarini termik parchalanishdek, koks, kokslashni suyuq mahsulotlari va gaz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

Ko'mirning organik massasi tarkibida uglevodorodlar, kislorod, oltingugurt va murakkab tuzilishga ega bo'lgan azotli birikmalar mavjud. Kislorod oltingugurtli va azotli birikmalar kokslash jarayonida suv, uglerod oksidlari, vodorod sulfid, ammiak va quyi kislorodli, oltingugurt va azotli organik birikmalar (fenol, tiofen, piridin va h.k.) va kondensirlangan yadroli murakkab moddalar hosil bo'ladi. Ko'mirdagi uglevodorodlarni kokslash jarayoni natijasida quyidagi aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi: benzol, toluol, ksilollar, uch va tetrametilbenzollar, naftalin, antratsen va ularni gomologlari. Kokslash

harorati yuqori bo'lganligi sababli suyuq mahsulotlar to'liq aromatlanadi va boshqa sinf birikmalari 3–5% miqdorda hosil bo'ladi. Koks gazi tarkibida = 60% vodorod, 25% metan va 2–3% etilen bo'ladi. Koks gazi vodorod olishda yoqilg'i sifatida qo'llaniladi.



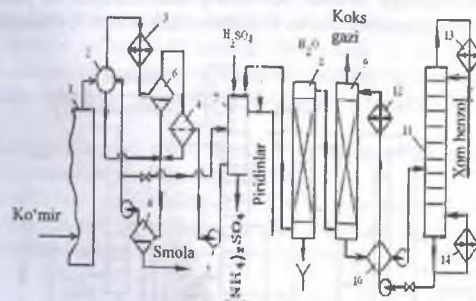
Koks pechlari. Ko'mirni kokoslash jarayoni kamerali pechlarda olib boriladi (7-rasm).



7-rasm. Koks pechining sxemasi: 1-o'tish kanallari; 2-truba; 3-kokoslash kameralari; 4- isitish moslamalari; 5- regeneratrlar.

Kokoslash pechida balandligi 4,3 va uzunligi 14 metr bo'lgan bir nechta parallel koks kameralari joylashgan. Har bir isitish moslamasida ikkitadan 5-regenerator joylashgan (ulardan biri havo va boshqasi esa yoqilg'i gazlar uchun). Nasadka yordamida isitilgan havo va yoqilg'i gazlar vertikal koks kameralarining pastki qismida yonadi, hosil bo'lgan gazlar yuqoriga harakat qiladi va o'tish kanali orqali qo'shni xonaga o'tadi va pastga tushadi. Regeneratorlarda gazlar nasadkani isitadi va umumiy yo'nalish bo'yicha koks pechidan chiqib ketadi. Uchuvchan mahsulotlar koks kameralaridan 2-trubalar orqali chiqariladi. Ko'mirni kameralarni ustki qismidan maxsus vagonetkalar yordamida tushiriladi, koks pechlardan koks tashuvchi mashinalar yordamida ajratiladi.

Piroliz pechidan chiqayotgan koks gazining tarkibida uchuvchan organik birikmalar, suv, ammiak bo'ladi. Koks gazining qayta ishlashni texnologik sxemasi bilan tanishamiz (8-rasm). Koks gazi 1-pechdan 2-gaz yig'gichga keladi. U yerdagi ammiakli suv maxsus purkagichlar orqali trubaga yuboriladi. Ammiakli suvning bug'lanishi hisobiga gazni birlamchi sovush va kondensatsiya jarayoni sodir bo'ladi.

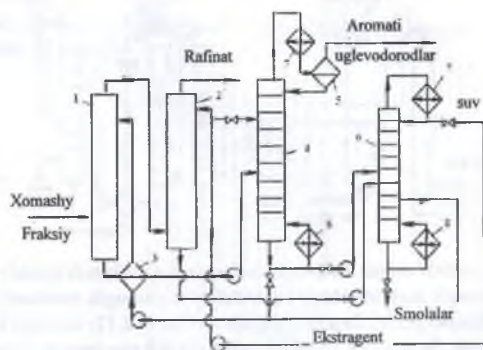


8-rasm. Toshko'mirni kokoslash mahsulotlarini kondensatsiyalash va yengil mahsulotlarini ajratishni texnologik sxemasi:

1-kokoslash pechi; 2- gaz yig'gich trubasi; 3,8,12- sovutgichlar; 6- separator; 7- ammiak va piridinlarni yig'ish moslamasi; 9- adsorber; 10- isitish vositasi; 11- desorber; 13- deflegmator; 14 -qaynatgich.

Natijada kokoslash mahsulotlari 85–90 °C gacha sovuqdi va ularni bir qismi kondensatsiyalanadi. Shundan so'ng koks gazi 30–35 °C gacha 3-sovutgichda sovutiladi, u yerda smolaning qo'shimcha miqdori kondensatsiyalanadi. Sovutgichdan chiqayotgan gaz tarkibidagi smolani

ajratish uchun 4-elektrofiltrdan o'tkaziladi, so'ngra 5-gaz purkagich orqali keyingi bo'limga yuboriladi. Kondensat 2-gaz yig'uvchi trubalar, 3-sovutgich va 4-elektrofiltrdan o'tib 6-separatorga keladi. U yerda organik va suv qismlariga ajratiladi. Organik qismi toshko'mir smolasidan tashkil topgan bo'lib, uning tarkibi yuqori qaynovchi organik moddalardan iborat, ushbu smolani haydash sexiga yuboriladi. Suvli qismning (ammiakli suv) bir qismi gaz yig'ish trubalariga koksash mahsulotlarini birlamchi sovutish uchun, qolgan qismi esa ammiak va piridinli moddalarni yig'ish uchun 7-moslamaga yuboriladi. U yerga kelgan gazning tarkibida uchuvchan organik birikmalar (benzol, toluol) bo'ladi, ularni yig'ish uchun 8-sovutgich orqali 9-adsorberga yuboriladi. Adsorber yutish moyi bilan sug'oriladi. Adsorberdan chiquvchi «qaytar» koks gazidan koks pechlarini isitish uchun foydalaniladi. To'yingan yutilish moyi absorberning pastki qismidan 10-isitish moslamasiga keladi, isigandan so'ng 11-desorberga yuboriladi. U yerda rektifikatsiya jarayoni natijasida yengil aromatik birikmalar haydaladi (xom benzol). Xom benzoldan tozalangan yutilish moyi o'z issiqligini 10-isitgichga uzatadi; 12-sovutgichda sovuydi va yana koks gazidagi benzol uglevodorodlarini absorbsiyalash uchun foydalaniladi.



9-rasm. Aromatik uglevodorodlarni ekstraksiya usuli bilan ajratish texnologik sxemasi:
1,4 rektifikatsiya kolonnalari; 2-skrubber; 3- issiq almashtirgich; 5-separator; 6-ekstragentni rekuperatsiyalash kolonnasi; 7- deflegmatorlar; 8-qaynatgichlar.

Aromatik birikmalarni ajratish va tozalash. Katalitik riforming jarayonida olinadigan katalizatdan aromatik uglevodorodlar olish uchun foydalaniladi. Sanoatda aromatik uglevodorodlarni ajratish uchun ekstraksiya usulidan foydalaniladi (9-rasm).

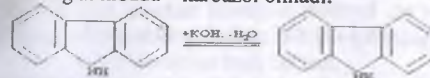
Uglevodorod fraksiyasini 1-ekstraksiya kolonnasining pastki qismiga yuboriladi, u yerda uglevodorod yuqoriga ekstragent tomonga harakat qiladi. Ekstragent kolonnaning yuqori qismidan yuboriladi.

Oqimlarni usti va tagida hosil bo'lgan bo'shlik separator vazifasini bajaradi. Kolonnaning tepasidan keladigan rafinat o'zi bilan ekstragentning bir qismini olib keladi, uning rekuperatsiyasi uchun rafinat 2-skrubberda suv bilan yuviladi, shundan so'ng u yoqilg'i sifatida foydalaniladi.

1-kolonnaning pastdagi to'yingan ekstragent 3-isitgichda issiq regenirlangan ekstragent yordamida isitiladi va 4-kolonnaga yuboriladi, u yerda aromatik uglevodorodlarni suv bilan ekstraktiv haydash jarayoni sodir bo'ladi. 5-separatorda suv ajratiladi va uni 4-kolonnaga qaytariladi, aromatik uglevodorodlar aralashmasi esa oxirgi rektifikatsiyaga jo'natiladi. Ekstragent sovutildandan so'ng 4-kolonnaning pastki qismidan ekstraksiya uchun yuboriladi, uning bir qismi esa regeneratsiya (qayta tiklash) uchun 6-kolonnaga chiqariladi. U yerda ortiqcha suv haydab olinadi va kondensatsiya mahsulotlaridan tozalanadi. Ushbu usul yordamida ajratilgan aromatik uglevodorodlar miqdori 93–99% tashkil qiladi.

Kondensirlangan siklli aromatik uglevodorodlar ajratish uchun, asosan kristallanish usulidan foydalaniladi.

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



Aromatik uglevodorodlar fraksiyalari. Aromatik xomashyoning ikki asosiy turi mavjud: koks kimyoviy va neft kimyoviy. Ular birbiridan, oltingugurt organik birikmalar miqlori jihatidan farq qiladi. Neft kimyoviy mahsulotlar tarkibida oltingugurt faqat 0,0001–0,002% bo'ladi, koks kimyoviy mahsulotlar tarkibida taxminan 100 marta ko'p S bo'ladi. Oltingugurt miqdorining ko'pligi sababli katalizator ko'p sarflanadi yoki uning tez zaharlanishi sodir bo'ladi. Boshqa aralashmalarga olefinlar va parafinlar kiradi.

Ksilol fraksiyalari ksilol izomerlari va etilbenzol nisbatlari jihatidan farq qiladi.

Turiga qarab benzol va toluol tartibida 99,0 dan 99,9% gacha asosiy mahsulot bo'ladi.

Ksilol fraksiyalarining taxminiy tarkibi quyidagicha:

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

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

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

Tetrametil benzol kokslash, piroliz va riforming mahsulotlarining 180–210 °C da olingan fraksiyalari tarkibida bo'ladi. Bu fraksiya murakkab tarkibga ega bo'lganligi sababli, sanoatda uni ajratish kamdan-kam holatlarda amalga oshiriladi.

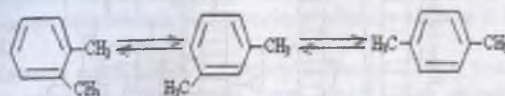
Naftalin. Naftalin toshko'mir smolasining 210–230 °C fraksiyasidan olinadi. Uni suv bilan sovutiladigan barabanli kristallizatorlarda kristallanadi va barabandan maxsus pichoq yordamida tushiriladi. Ho'l mahsulotni moydan ajratish uchun gidravlik presslarda qizdiriladi va presslangan naftalin olinadi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

Aromatik uglevodorodlarni izomerlanish va dealkillash reaksiyalari bilan olish

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

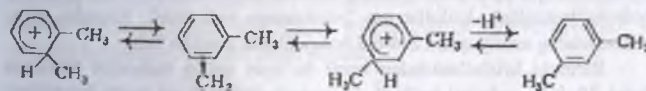
Shuning uchun qo'shimcha bu uglevodorodlarni olish uchun sanoatda benzol gomologlarini izomerlash usulidan foydalaniladi.

Benzol gomologlarini izomerlash qaytar jarayon bo'lib, ksilollar uchun muvozanat barcha uchta izomerlar orasida qaror topadi:



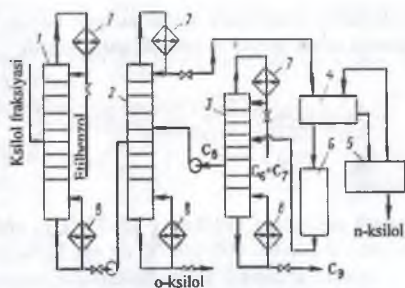
Muvozanatli aralashma tarkibini (25–75 °C) ≈60% meta, 24% para va 16% orta- izomerlar, 400–500 °C da esa 52 % meta-, 23% para va 25% orto – izomerlar tashkil qiladi. M-ksilollar miqdori ancha ko'p, chunki ular termodinamik jihatdan yuqori barqarordir.

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



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

Endi, izomerlanish reaksiyalari bilan birgalikda olib boriladigan ksilol fraksiyalarini ajratish jarayoni bilan tanishamiz (10-rasm). 1-rektifikatsiya kolonnasida ksilol fraksiyasidagi eng uchuvchan etilbenzol haydaladi. 2-kolonnaga kelayotgan va izomerlangan ksilollarning birgalikdagi rektifikatsiyasi sodir bo'ladi. Kolonna kubida eng kam uchuvchan o-ksilol yig'iladi, u tayyor mahsulot holida chiqadi.



10-rasm. Izomerlanish bilan birgalikda olib boriladigan kisilol fraksiyalarini ajratish texnologik sxemasi: 1-etil benzolni haydash kolonnasi, 2-o-kisilolni ajratish kolonnasi, 3-yengil va og'ir fraksiyalarni ajratish kolonnasi, 4,5-1 va 2 bosqichli kristallash moslamalari, 6-izomerlanish qurilmasi, 7-deflegmatorlar 8-qaynatgichlar.

2-kolonnaning yuqori qismidan m-va n-kisilollar aralashmasi 4-qurilmaga 1-kristallizatsiyaga yuboriladi, u yerda aralashmani minus 50–70°C sovutiladi. Cho'kmadagi kristallar sentrifuga yordamida ajratiladi. Filtrlash natijasida hosil bo'lgan eritma tarkibida 75–85% m-kisilol bor. Uni izomerlash uchun 6-qurilmaga yo'naltiriladi. Izomerlangan mahsulotdan 3-rektifikatsiya kolonnasida oraliq mahsulotlar ajratiladi (benzol, toluol, polimetilbenzollar), kisilollar esa 2-kolonnaga yuboriladi. Shunday qilib, mahsulotning asosiy qismi 2–4–6–2 bosqichlarda hosil bo'ladi.

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

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



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

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

Aromatik uglevodorodlar olish usullarini taqqoslash. Kokslash, piroliz va riforming jarayonlarida hosil bo'ladigan aromatik uglevodorodlar chiqimi quyidagicha (1 t'qazib olinadigan xomashyoga nisbatan kg miqdorida):

	Benzol	Toluol	Ksilollar	Naftalin
Ko'mirni kokslash.....	6,0–6,5	1,5	0,3	2,0–2,5
Ligroin pirolizi.....	7–9	4–6	1,5–2,5	2–3
Ligroin platformingi...	5–10	5–7	1–3	–

Xomashyo neft fraksiyasiga nisbatan hisoblanganda aromatik uglevodorodlar chiqimi ko'rsatilgandan taxminan 10 marta ko'p bo'ladi.

Har bir jarayonning ahamiyatini belgilanganda shunga e'tibor berish lozimki, kokslash va pirolizda aromatik uglevodorodlar koks va olefinlar olishda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi va ortishishga olib keladi. Shuning uchun hozirgacha ≈10% benzol uglevodorodlari va naftalin koks kimyoviy usul bilan olinadi.

Tayanch so'z va iboralar

Neft mahsulotlarini aromatlashtirish, benzol, toluol, kisilol izomerlari, rektifikatsiya, qayta kristallash, sorbentlar, ekstraksiya, piroliz, riforming, benzin, katalitik riforming, katalitik kreking, bifunksional katalizatorlar, naftenlar, gidrirlash-degidrirlash, izomerlash, dealkillash reaksiyasi, texnologik parametrlar, xomashyoni kelish tezligi, parafin va naftenli neft fraksiyalari, alyumoplatina katalizatorlari, platforming jarayoni, kondensat, toshko'mirni kokslash pechlari, koks, koks gazi, toshko'mir smolasi, adsorbsiya, kondensatsiya mahsulotlari, uch metil benzol, tetrametil benzol, naftalin.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Neft mahsulotlarini aromatlashtirish nima?
2. Aromatik uglevodorodlar va ularni xossalari.
3. Katalitik riforming jarayoni haqida nima bilasiz?
4. Aromatik uglevodorodlar olishda qanday reaksiyalardan foydalaniladi?
5. Riforming jarayonida qanday katalizatorlar qo'llaniladi?
6. Katalitik riformingdagi asosiy texnologik parametrlar.
7. Platforming jarayonining texnologik sxemasi.
8. Riforming jarayonining maqsadi nima?
9. Toshko'mirni kokslash natijasida qanday birikmalar hosil bo'ladi?
10. Toshko'mirni organik modda tarkibi qanday?
11. Kokslash pechlari.
12. Toshko'mirni kokslash texnologiyasi.
13. Rektifikatsiyani ekstraksiyadan farqi nimada?
14. Aromatik uglevodorodlar fraksiyalari.
15. Aromatik uglevodorodlarni izomerlash.
16. Aromatik uglevodorodlarni dealkillash.

ATSETILEN

Atsetilen—rangsiz gaz bo'lib, toza holda efir hidiga ega; $-83,8^{\circ}\text{C}$ temperaturada (0,102 MPa bosimda) kondensatsiyalanadi. Atsetilenning havo bilan 2,0–8,1% aralashmasi; kislorod bilan 2,8–78% aralashmasi portlash xavfiga ega. Atsetilen parchalanish natijasida katta miqdorda issiqlik ajraladi:



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

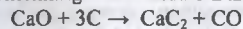
Atsetilenni yana bir muhim texnik xossalardan biri, uning boshqa uglevodorod gazlariga nisbatan yaxshi erish xususiyati hisoblanadi. Masalan, 20°C haroratda 1 hajm suvda 1 hajmga yaqin atsetilen eriydi,

60°C da esa 0,37 hajm eriydi. Atmosfera bosimi va 20°C da atsetilenning eruvchanligi quyidagicha, %: metanolda-11,2; atsetonda-23, dimetilformamidda-32; N-metilpirrolidonda-37. Atsetilenni olish va boshqa gazlar aralashmasidan ajratishda atsetilenning eruvchanligi muhim ahamiyatga ega.

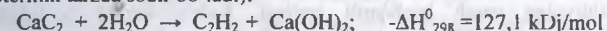
Atsetilen ishlab chiqarishning ikki usuli mavjud:

1. Kalsiy karbiddan olish.
2. Uglevodorodlardan olish.

Atsetilenni kalsiy karbiddan olish texnologiyasi. Bizga ma'lumki, kalsiy karbidi kalsiy oksidi va koksdan olinadi. Reaksiya kuchli ekzotermik bo'lib katta elektrenergiya sarfini talab etadi, bu esa ishlab chiqariladigan atsetilenning tan narxida o'z aksini topadi.



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



1 kg texnik kalsiy karbiddan (tarkibida koks, kalsiy oksid va boshqa aralashmalar) 230–280 litr atsetilen olinadi. Nazariy jihatdan olganda esa 1 kg toza CaC_2 dan 380 litr atsetilen olish mumkin.

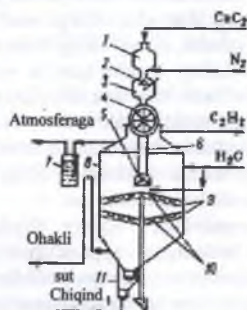
Kalsiy karbidni parchalanish reaksiyasida jarayonni yaxshi sodir bo'lishi uchun ma'lum bir shart-sharoitlarga amal qilish kerak. Reaksiya geterojen bo'lganligi sababli, uning tezligi kalsiy karbidning yirik yoki maydaligiga bog'liq. Kalsiy karbid qancha mayda bo'lsa, reaksiya tezligi shuncha katta bo'ladi. Reaksiya aralashmasini aralashtirib turish kerak, chunki karbidning sirtida ohak qatlami hosil bo'lishi mumkin; u esa CaC_2 ni to'liq parchalanishiga xalaqit beradi. Reaksiya muhitida hosil bo'lgan issiqlikni tashqariga chiqarib turish kerak, chunki atsetilen polimerlanishi yoki parchalanishi mumkin.

Atsetilen generatorlari. Kalsiy karbidni suv ta'sirida parchalanishi sodir bo'ladigan apparatlarni atsetilen genratorlari deyiladi. Issiqlikni chiqarish bo'yicha generatorlar ikki turga bo'linadi:

1. Ho'l turdagi generatorlar, bu generatorlardagi reaksiya issiqligi ortiqcha suv yordamida sovitiladi. Generatorlarda 1 kg CaC_2 ga 10 kg suv sarflanadi, bunda kalsiy gidroksid suvda suspenziya ko'rinishida hosil bo'ladi uni tiklash mumkin emas.

2. Quruq turdagi generatorlar. Ulardagi issiqlik ortiqcha olingan suvning bug'lanishi natijasida reaksiya muhitidan chiqariladi. Bu usulda kalsiy gidroksid quruq holda hosil bo'ladi va uni qurilish materiallari olishda qo'llash osonlashadi.

Se'ngra 2-konussimon qopqoq ochiladi va kalsiy karbid 2-bunkerga tushadi. Kalsiy karbidni kelishini avtomat tarzda 4-sektorli baraban boshqaradi. Sektorli baraban tezligini atsetilenga bo'lgan ehtiyojga qarab boshqarib turiladi. Kalsiy karbid bo'lakchalari 6-trubadan o'tib 5-konusga keladi va karbidning parchalanishi 10-aralashtirgich yordamida 9-tuyukchalarda sodir bo'ladi. Aralash-tirgich yordamida kalsiy karbid bo'lakchalaridagi ohak qatlami tozalanadi.

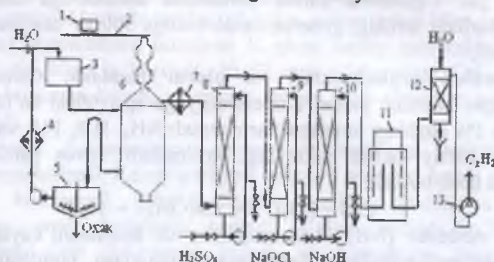


Kalsiy karbid suv ta'sirida parchalanishi natijasida kalsiy gidroksidining suvdagi suspenziyasi (ohakli sut), shuningdek, koks.

Endi ho'l usul yordamida kalsiy karbidan atsetilen olish texnologiyasi bilan tanishasiz (12-rasm). Kalsiy karbid 1-vagonetkalarda 2-monorelsdan «ho'l» turdagi 6-generator bunkeriga tushiriladi. Kalsiy karbidni parchalanishi natijasida hosil bo'lgan ohakli sut uzluksiz harakatlanuvchi aralashtirgichli 5-tindirgichga yuboriladi. Aralashtirgich hosil bo'lgan ohak loyqasini markaziy tushirish shutseri tomonga suradi. Ohak loyqasi maxsus nasoslar yordamida tindirish o'ralariga yuboriladi. Tindirilgan kalsiy gidroksidning suvli eritmasi 5-tindirgichdan 4-sovutgich orqali 3-bakka qaytib keladi, u yerda unga kerakli miqdorda suv qo'shiladi va 6-generatorga yuboriladi. Generatorda hosil bo'lgan atsetilennning temperaturasi 50–60°C bo'lgani sababli, uni 7-sovutgichda sovutiladi, kondensatdan ajratiladi va sulfat kislotasi eritmasi bilan namlangan 8-nasadkali skrubberdan o'tkaziladi. U yerda atsetilen ammiak qoldiqlaridan tozalanadi, so'ngra atsetilen gazini natriy gipoxlorit solingan 9-skrubberga yuboriladi. Oxirida atsetilen 10-ishqor solingan skrubberga yuboriladi, u yerda gipoxlorit kolonnasidan

ilashgan xlardan tozalanadi. Barcha yutuvchi eritmalar sirkulatsiyasi nasoslar yordamida bajariladi; ishlatilib bo'lingan eritmaning bir qismi sistemadan chiqariladi va tozasi bilan aralashtiriladi. Tozalangan atsetilen 11-ho'l gazgolderda yig'iladi, 12-yong'inni oldini oluvchi to'siqdan o'tadi va 13-kompressor yordamida iste'mol uchun yuboriladi.

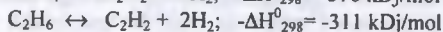
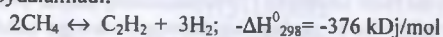
Atsetilenni quruq usuldagi generatorlar yordamida olish texnologiyasida tindirgich va sovutgich bo'lmaydi.



12-rasm. Kalsiy karbiddan atsetilen olish texnologiyasi:

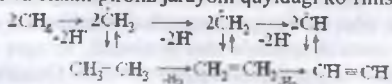
1-vagonetkalar; 2- monorels; 3- bak; 4-7- sovutgich; 5- tindirgich; 6- atsetilen generatori; 8-10- skrubberlar; 11-gazgolder; 12- yong'inni to'suvchi apparat; 13- kompressor.

Uglevodorodlardan atsetilen olish. Metan va boshqa parafinlardan atsetilen olish uchun yuqori temperaturada piroliz qilish jarayonidan foydalaniladi:



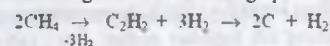
Ushbu reaksiyalar endotermik bo'lib, ularning muvozanati faqat 1000–1300 °C temperaturada o'ng tomonga siljiydi. Biroq, sanoatga tatbiq qilishda jarayonni tezlashtirish uchun undan ham yuqori temperaturada eritiladi: metan uchun 1500–1600°C; suyuq uglevodorodlar uchun 1200 °C.

Piroliz natijasida olefinlar hosil bo'lishga o'xshab, atsetilennig hosil bo'lish reaksiyasi radikal – zanjirli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Metan va etanni piroliz jarayoni quyidagi ko'rinishga ega:



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

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



Parchalanishning kamaytirish uchun, 50% atsetilen hosil bo'lganda reaksiya kamerasidagi gazlarni suv bilan purkash kerak, natijada harorat kerakli temperaturagacha pasayadi va atsetilenni parchalanishi sodir bo'lmaydi.

Uglevodorodlardan atsetilen olishda piroliz usullari

Uglevodorodlardan atsetilen olishda yuqori endotermik piroliz reaksiyalarining 4 turi mavjud:

1. Regenerativ piroliz. Bu jarayon olovga chidamli nasadkali pechlarda olib boriladi. Pechlar avval yoqilg'i gazlar bilan isitiladi, so'ngra qizitilgan nasadkalarga piroliz xomashyosi yuboriladi.

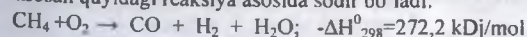
2. Elektrokreking. Bu jarayonda uglevodorod xomashyosi, volt yoyli pechlarda olib boriladi, elektrodlar orasidagi kuchlanish 1000 V. 1 t atsetilen olish uchun 13000 kVt soat elektr energiyasi sarf bo'ladi.

3. Gomogen piroliz. Bu piroliz jarayonida metanni kislorodli muhitda yonishi natijasida 2000°C temperaturagacha qizdirilgan yoqilg'i gazlar oqimiga xomashyo kiritiladi. Ushbu usulni piroliz boshqa jarayonlari bilan birgalikda olib borish mumkin. Bunda pirolizning birinchi bosqichi issiq gazlariga suyuq uglevodorod bug'lari kiritiladi, ularni atsetilenga parchalanish uchun ancha past temperatura kerak bo'ladi. Atsetilenni birgalikda olish ham mumkin.

4. Oksidlanish pirolizi. Bu jarayon uglevodorodlarni ekzotermik yonish reaksiyalari va endotermik piroliz jarayonlari bilan birgalikda bitta apparatda olib boriladi.

Uglevodorodlar pirolizining ushbu usullari sanoatda keng qo'llaniladi, lekin ular orasida eng tejamlisi oksidlanish pirolizi hisoblanadi.

Kislorod yetishmaganda va yuqori temperaturada metanning yonishi asosan quyidagi reaksiya asosida sodir bo'ladi:



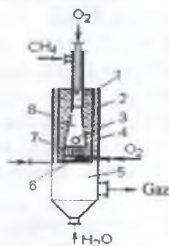
U juda tez sodir bo'ladi va atsetilenning hosil bo'lishini kislorodsiz muhitda sodir bo'ladi. Shu yerda uglerod oksidi konversiyasi ham ro'y beradi:



Tajribada taxminan 1/3 kislorod suv; 10–15% CO_2 va 50–55% CO hosil bo'lishi uchun sarflanadi.

Jarayon avtotermik sharoitda sodir bo'lgani sababli, metanni parchalanishi uchun kerakli $\approx 1500^\circ\text{C}$ temperaturani ushlab turishi uchun CH_4 va O_2 boshlang'ich hajmlari nisbati 100 : (60+65) bo'lishi kerak. Metanni o'z-o'zidan bir necha yonishi induksiya davri orqali sodir bo'ladi, bu induksiya davrining davomiyligi temperatura va bosimga bog'liq. Metan-kislorodli aralashmalar uchun atmosfera bosimi va 600°C da induksiya vaqti ≈ 2 .

Metanning oksidlanish piroliz reaktorlarini ko'rib chiqamiz (13-rasm). 13-rasmda ifodalangan 2-reaktoring qobig'i yuqori haroratga chidamli material bilan qoplangan. Metan va kislorod 1-aralashtirish kamerasiga 3-saqlovchi membranali 8-diffuzordan o'tadi va 7-yondiruvchi plitaning naychasiga keladi, u yerga stabilangan kislorod yuboriladi. 4-kamerada metanni chala yonishi natijasida, atsetilen va saja hosil bo'ladi. 6-forsunkalar orqali suv sepiladi, natijada piroliz mahsulotlari o'sha zahoti sovuydi. Hosil bo'lgan piroliz gazi 5-kameraning pastki qismidan chiqariladi, u yerda hosil bo'lgan koks ham yig'iladi. Koks suv bilan birgalikda tashqariga chiqariladi. Oksidlanish pirolizining normal sharoitida yonish uchun 55% metan; atsetilen olish uchun 23–25%; saja hosil bo'lishi uchun $\approx 4\%$ metan sarf bo'ladi, kislorodni konversiya darajasi 99% ortadi.

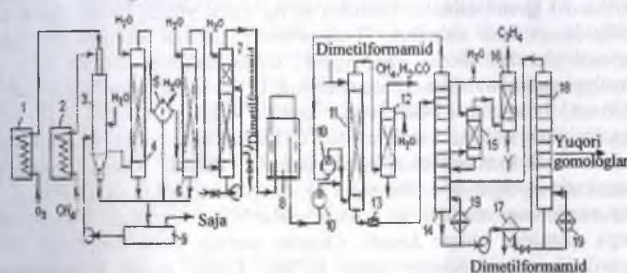


13-rasm. Metandan atsetilen olishda qo'llaniladigan oksidlanish piroliz reaktorining sxemasi: 1-aralashtirish kamerasi; 2-korpus; 3-saqlovchi; 4-yonish kamerasi; 5-pastki kamera; 6-purkagich; 7-yondirish plitasi; 8- diffuzor.

Piroliz gazlarining tarkibi va ularni ajratish. Piroliz natijasida hosil bo'lgan reaksiya gazlarining tarkibi murakkab bo'lib, faqat oksidlanish va gomogen pirolizda 7–9% elektrokrekning va regenerativ pirolizda esa 11–14% atsetilen hosil bo'ladi. Gazlarning asosiy komponentlari quyidagicha: H_2 –45–55%; CH_4 –5–25%; oksidlanish va gomogen pirolizda CO 26–27%; CO_2 3–4%; atsetilen gomologlari oksidlanish pirolizida 0,2–0,3% boshqa hollarda esa 1,0–1,5% tashkil qiladi.

Atsetilen metanolda, atsetonda (-70°C gacha sovutilganda), dimetilformamidda va N-metilpirolidonda yaxshi eriydi. Dastlab, atsetilen sajadan tozalanadi, so'ngra aromatik birikmalardan va atsetilen gomologlaridan ajratiladi, shundan so'ng atsetilen tozalandi. Tozalash bosqichli desorbsiya usuli bilan amalga oshiriladi.

Metandan oksidli piroliz yo'li bilan atsetilen olishning texnologik sxemasi bilan tanishamiz (14-rasm).



14-rasm. Metandan oksidli piroliz yo'li bilan atsetilen olish texnologik sxemasi:

- 1,2-trubkasimon pechlar; 3-reaktor; 4-saja ushlovchi skrubber;
- 5-elektrofiltr; 6-sovutgich; 7-forabsorber; 8-gazgolder;
- 9- tindirgich; 10-kompressorlar; 11- absorber; 12–15-skrubberlar;
- 13-droselli ventili; 14,18- desorberlar; 16-olovni to'suvchi to'usiq;
- 17-issiqlik almashtirgich; 19-qaynatgichlar.

Kislorod va metan 1 va 2 trubkasimon pechlarda $600\text{--}700^\circ\text{C}$ da qizdiriladi va 3-reaktorga yuboriladi. U yerda piroliz jarayoni sodir bo'ladi, suv bilan purkalgandan keyin hosil bo'lgan gazlar 80°C temperaturada reaktordan suvli 4-skrubber orqali 5-nam plyonkali elektrofiltrga keladi. U yerda sajadan tozalanadi. Gazlar 6-sovutgichda

suv bilan sovutiladi. Keyingi bosqichda gazlarni 7-forabsorberda oz miqdordagi dimetilformamid yoki N-metilpirrolidon bilan yuviladi va 8-gazgolderga jo'natiladi. Reaktorning gidravlik zatvori va saja-ushlovchi apparatdan kelayotgan suv tarkibida 2-3% saja va kam uchuvchan aromatik birikmalar bo'ladi. Ularni 9-tindirgichga yuboriladi, uning tepa qismidan saja va smolalar yig'ib olinadi va yoqish uchun yuboriladi. Tindirgichdagi suv reaktorga qaytariladi, undan gazlarni purkab sovutishda qo'llaniladi, ortiqcha suv tozalashga yuboriladi. Shu tariqa, oqova suvlardan foydalanishning yopiq tarmog'i, ya'ni chiqindisiz texnologiya paydo bo'ladi.

8-gazogolderdagi gaz 10-kompressor yordamida ≈ 1 MPa bosimgacha siqiladi, sovutgichlar orqali o'tib sovutiladi va separatsiya qilinadi. 11-absorberda dimetilformamid yoki N-metilpirrolidon bilan yuviladi, yutilmagan gazlar (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) esa 12-skrubberdan o'tadi, u yerda suvli kondensat bilan yuvilganda ular bilan birga kelgan erituvchi ajratib olinadi. Shundan so'ng gazni yoqilg'i yoki sintez-gaz sifatida qo'llash mumkin. 11-absorberdagi eritma atsetilen va uning gomologlaridan iborat, shuningdek, uning tarkibida ozgina CO_2 va boshqa gazlar aralashmasi ham mavjud. U 13-drossel ventildan o'tadi va birinchi bosqichli 14-desorberga keladi. Kubdagi bosimni 0,15 MPa gacha pasayishi va haroratni $40^\circ C$ ko'tarilishi natijasida eritmadagi atsetilen va kam eruvchan gazlar desorbsiyalanadi. Atsetilen yuqoriga harakatlanayotganda eritmadagi CO_2 ni yuqoriga siqib chiqariladi, CO_2 oz miqdordagi atsetilen va boshqa gazlar bilan birgalikda desorberning tepa qismidan chiqib ketadi. Chiqish vaqtida suvli kondensat bilan yuviladi va erituvchidan xalos bo'ladi. Ushbu gazlar kompressorga qaytariladi.

Konsentrlangan atsetilen 14-desorberning o'rta qismidan chiqariladi, 15-skrubberda suv bilan yuviladi va 16-olovni to'suvchi moslama orqali tashqariga chiqariladi. 14-desorberdagi kub suyuqligi (tarkibida ozgina atsetilen va uning gomologlari) ikkinchi bosqichli 18-desorberga jo'natishdan avval 17-isitgichda isitiladi. Kubning $100^\circ C$ gacha isishi natijasida eritma tarkibidagi barcha gazlar haydaladi, bunda kolonnaning o'rta qismidan chiqadigan atsetilen gomologlari yoqishga yuboriladi, kolonnaning tepasidan atsetilen va uning gomologlari aralashmasi 1-bosqichli desorberga qaytariladi. Shu tariqa olingan konsentrlangan atsetilen tarkibida 99,0-99,5% asosiy modda bo'ladi. Qolganlari metilatsetilen, CO_2 va h.k. (0,1-0,3%).

Erituvchida asta-sekin suv va polimerlar yig'iladi, ulardan tozalash uchun erituvchi regeneratsiya qurilmasiga yuboriladi.

Atsetilen olish usullarini taqqoslash. Karbid usuli bilan atsetilen olishning asosiy kamchiliklaridan biri, kalsiy karbid olish uchun ko'p elektr energiya sarfi va xomashyo hosil bo'lishining ko'p bosqichligi ($CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow CaC_2 \rightarrow C_2H_2$) hisoblanadi.

Usulning afzalligi shundan iboratki, bunda konsentrlangan atsetilen olinadi, aralashmalardan tozalash uncha kamchil bo'lmagan torshko'mir asosida olinadi.

Uglevodorodlarni pirolizi bilan atsetilen olishda jarayon bir tomonga boradi, kapital qurilish kam va elektr energiyasi kam mablag' sarflanadi (elektrokrekingdan tashqari). Lekin bu usulda atsetilen suyuqtirilgan holda olinadi va uni ajratish va tozalash uchun murakkab tarmoq kerak bo'ladi.

Uglerod oksid va sintez gaz. Organik sintezda toza uglerod oksid bilan bir qatorda uning vodorod bilan aralashmasi (sintez gaz) 1:1 dan 2-2,3:1 hajmiy nisbatda qo'llaniladi. Uglerod oksidi Co rangsiz qiyin suyultiriladigan gaz (atmosfera bosimida kondensatsiyalanish temperaturasi $-192^\circ C$). Havo bilan 12,5-74% konsentratsiyada portlovchi aralashmalar hosil qiladi. Uglerod oksid ancha zaharli modda, uning konsentratsiyasi 20 mg/m^3 tashkil qiladi. Uglerod oksidi faqat qattiq jismlargagina emas, balki suyuqliklarga ham kam yutiladi. Biroq ba'zi bir tuzlar u bilan kompleks hosil qiladi, shu nuqtayi nazardan uglerod oksidi sorbsiya uchun bir valentli mis tuzlarini suv ammiakli eritmaları qo'llaniladi.

Vodorod sintez gazning ikkinchi komponenti qiyin suyuqlanuvchi gaz (atmosfera bosimida $T_{\text{kond}} = -252,8^\circ C$). Havo bilan 4,0-75% portlovchi aralashma hosil qiladi. Shu sababli sintez-gaz ishlab chiqarish korxonalarida texnika xavfsizligi qoidalarga qat'iy rioya qilishni talab etadi.

Sintez-gaz ishlab chiqarish uchun dastlab ko'mirdan foydalanilgan. Keyinchalik uglevodorodlarni konversiyalash usuli muhim o'rinni egallaydi. Ushbu jarayonni ikki xil yo'l bilan: katalitik va yuqori temperaturada amalga oshirish mumkin. Uning xomashyosi sifatida metan yoki tabiiy gaz, shuningdek, neftning suyuq fraksiyalari qo'llaniladi.

Uglevodorodlarni katalitik konversiyasi

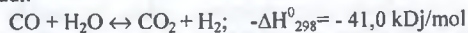
Ushbu usul asosini tashkil etuvchi asosiy reaksiya uglevodorodlarni suv bug'i yordamida Al_2O_3 ga shimdirilgan Ni katalizatori ishtirokida konversiyalashdan iborat:



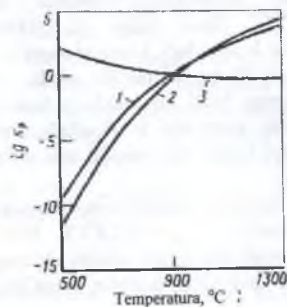
Reaksiya kuchli ekzotermik tarzda sodir bo'ladi va muvozanatni o'ng tomonga siljishi faqat temperaturani ko'tarilishi hisobiga boradi.

Metanning konversiya darajasini ko'paytirish uchun jarayonni 800–900°C ortiqcha olingan suv bug'i ishtirokida olib boriladi. Atmosfera bosimida ortiqcha olingan suv bug'i miqdori uncha ko'p emas (2:1), lekin bosimning ortishi muvozanat holatiga ijobiy ta'sir ko'rsatmaydi, shu sababli, bunday hollarda bug'ni metanga hajmiy nisbatini taxminan 4:1 bo'lishi lozim.

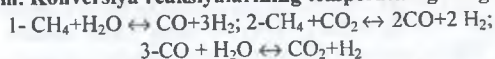
Metan konversiyasidan tashqari uglerod oksidi konversiyasi ham sodir bo'ladi:



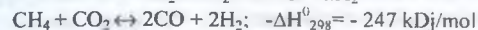
Ushbu reaksiya ekzotermik bo'lib, uning muvozanati temperatura ko'tarilishi bilan o'ng tomonga siljiydi (15-rasm, 3 egri chiziq), bunda ortiqcha olingan suv bug'i hisobiga uglerod oksidining hosil bo'lishi ko'payadi. Uglerod oksidi konversiyasi tez sodir bo'ladi va konversiyalangan gaz tarkibi uning muvozanati orqali aniqlanadi.



15-rasm. Konversiya reaksiyalarining temperaturaga bog'liqligi:



Suv bug'i bilan metan konversiyalashda hosil bo'lgan gaz H_2 : CO katta nisbatda (kamida 3:1) bo'ladi, lekin organik sintez uchun sintez-gaz H_2 :CO nisbati 1:1 dan to (2,0+2,3):1 talab etadi. Bunday nisbatda sintez-gaz olish uchun, birinchidan suyuq uglevodorodlarni konversiyalash lozim, ikkinchidan konversiyalashda suv bug'iga uglerod to'rt oksidi qo'shish kerak, u uglevodorodlarni konversiyalaydi:



Oxirgi reaksiya ekzotermik bo'lib, uning muvozanati ancha yuqori temperaturada o'ng tomonga siljiydi. (15-rasm, 2-egri chiziq). Suv bug'i bilan konversiyalashga nisbatan u sekinroq ketadi.

Yuqori endotermikligi sababli uglevodorodlar konversiyasi trubkasimon pechlarda (15a-rasm) olib boriladi. Geterogen katalizatorlar bilan to'ldirilgan yonishdan hosil bo'ladigan gazlar bilan isitilgan trubalarga xomashyo yuboriladi. Ushbu tarmoqning kamchiliklari olovbardosh trubalar va pechning foydali qo'llanish hajmining kichikligi, bunda katalizator uncha katta bo'lmagan qismini egallaydi.

Ushbu sabablarga ko'ra boshqa taromq yaratilgan bo'lib, ularda konversiyalash endotermik reaksiyalari ekzotermik jarayonlar bilan birga olib boriladi, shu sababli, umumiy jarayon ozgina ekzotermik tarzda sodir bo'ladi. Hisoblashlar natijasida ma'lum bo'ldiki, ushbu maqsadni amalga oshirish uchun konversiyaga beriladigan aralashma CH_4 va O_2 1,0:0,55 nisbatda olish kerak. Kislorodni metanga nisbatan hajmiy nisbatini qo'llanilayotgan bosimga bog'liq holda ancha kam olish mumkin, ya'ni 1:1 dan to (2,5+3,0):1. Ushbu oksidlanish yoki avtotermik konversiya jarayoni keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi. Bu usulda issilikni tashqariga chiqarish talab etilmaydi va katalizator qatlami shaxtali pechlarda olib boriladi.

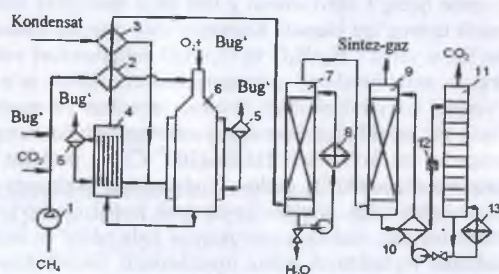
Konvertor qobig'i olovbardosh g'isht bilan muhofaza qilinadi va suvli sovutish tarmog'iga ulanadi. Konvertor tepa qismida aralashtirgich mavjud bo'lib, u yerga $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ va $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ aralashmalari yuboriladi. Aralashtirgich aralashmalarni gomogenizatsiyalanishini ta'minlaydi. Metanni yonishi konversiyalashga nisbatan taxminan 10 marta tezroq sodir bo'ladi, shu sababli, katalizatorning ustki qatlamlarida temperatura maksimumgacha tez ko'tariladi (1100–1200°C) va pechdan chiqish vaqtda pasayadi (800–900°C gacha). Trubkasimon pechlarda konversiyalashga nisbatan ushbu usulda olovbardosh trubalarga bo'lgan ehtiyojga barham beriladi, reaktor konstruksiyasi juda oddiy va uning ko'p qismi katalizator joylashtirish uchun foydalaniladi. Oksidli konversiyalashda hosil bo'lgan gaz tarkibida CO miqdori birmuncha ko'payadi.

Jarayon texnologiyasi. Jarayon bir nechta bosqichda boradi: xomashyoni tayyorlash. Xomashyoni tayyorlash vaqtida nikel katalizatorini oltingugurtli organik birikmalar bilan zaharlanishini e'tiborga olish lozim, chunki ularning miqdori uglevodorodlarda 1 m³ da 1 mg C dan ortmasligi kerak. Ushbu shartlarga javob berilmaydigan

xomashyoni tozalash uchun katalitik gidroooltingugurtsizlantirish jarayoniga yuboriladi va vodorod sulfid ajratib olinadi. Xomashyoni tayyorlash bosqichida, shuningdek, gaz komprimirlanadi, ya'ni suv bug'i bilan aralashtirilmaydi va aralashma isitiladi.

Uzoq yillar davomida katalitik oknversiyalash qurilmalari atmosferabosimiga, ya'ni bosimda ishladi va bunday qurilmalar hozirgi vaqtgacha mavjud. Oxirgi paytlarda yuqori, aynan 2-3 MPa bosimda ishlashga o'tilgan bo'lib, unda bir qator afzalliklar mavjud, birinchidan bosim ostida reaksiya tezligi ortadi natijada jarayon jadallashadi, jihoz va truboprovodlar o'lchash kichiklashadi, katta quvvatga ega bo'lgan qurilmalar yaratish imkoniyati paydo bo'ladi. Ikkinchidan, energiya sarfi pasayadi va qaynoq gazlar issiqligi foydali ishga sarflanadi. CO va H₂ dan sintez-gaz sintezi aslida bosim ostida olib boriladi va konversiyalanuvchi gazning hajmi dastlabki moddalar hajmiga nisbatan ko'p bo'lganligi uchun iqtisodiy tomondan olganda tabiiy gazni konversiyalash foydali hisoblanadi, shu bilan birga kislorod bosim ostida bo'ladi. Issiqlikdan foydalanish tarmog'i, shuningdek, konvertirilgan gazdagi ortiqcha suv bug'ini kondensatsiyalanish hisobiga ajralayotgan issiqlikdan yuqori bosimdagi bug'ni yuzaga keltirishda va undan truboprovod privodlarida gazlarni siqish uchun foydalanish mumkin.

Metanni yuqori bosimda kondensatsiya sxemasi (tabiiy gazdan) 16-rasmda ifodalangan.



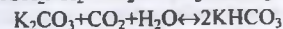
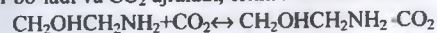
16-rasm. Tabiiy gazni yuqori bosimda oksidli konversiyalash texnologik sxemasi:

1-turbokompressor; 2,3,10-issiqlik almashtirgichlar; 4-utilizator-qozon; 5.5-bug' yig'gich; 6-konvertor; 7-skrubber; 8-sovutgich; 9-absorber; 11-desorber; 12-drossel ventili; 13-qaynatgichlar.

Tozalangan metan 1- truboprovodda 2-3 MPa bosimda siqiladi va kerakli miqdordagi suv bug'i va CO₂ bilan aralashtiriladi. Aralashma konversiyalangan gaz bilan sovutilgan 2- issiqlik almashtirgichda 400° C isitiladi va konvertorning 6-aralashtirgichga yuboriladi.

U yerga kislorod bilan teng hajmda olingan suv bug'i ham beriladi. Konvertor qaynovchi kondensat bilan sovutiladi, shu paytda 2-3 MPa bosim ostida bug' hosil bo'ladi, uni 5-bug' yig'gichda ajratiladi. Konvertordan 800-900° C chiqayotgan konversiyalangan gaz issiqligi yuqori bosimli bug' hosil bo'lishida 4-utilizator qozondan foydalaniladi. Hosil bo'lgan bug' kompressorga yuboriladi. Qisman sovutilgan gaz issiqligidan 2- va 3-issiqlik foydalaniladi. Gazni oxirgi sovutish jarayoni 7-skrubberda 8-sovutgichdagi suv yordamida olib boriladi.

Ushbu bosqichda olingan sintez gaz CO va H₂ nisbatan CO miqdordi 15-45% tashkil qiladi, H₂ 40-75%; CO₂ 8-15%; CH₄ 0,5%; H₂ va AR 0,5-1%. Ushbu gazni CO₂dan tozalash uchun bosim ostida suv bilan absorbsiya, monoetanolamin suvli eritmasi yoki kaliy karbonat xemosorbsiyasi qo'llaniladi. Isitishda va bosimni kamaytirishda teskari o'zgarish sodir bo'ladi va CO₂ ajraladi, eritma esa tiklanadi:



Konversiyalangan gaz 9-absorberga keladi, u yerda uglerod to'rt oksidi yutiladi, tozalangan gazni iste'molchilarga yuboriladi. To'yingan absorbent 10-issiqlik almashtirgichda issiq tiklangan eritma yordamida isitiladi va 11-desorberga yuboriladi, uning past tomonidan absorbent 10-issiqlik almashtirgich orqali, ya'ni CO₂ ni yutish uchun 9- absorberga keladi. Uglerod to'rt oksid 11-desorberning yuqori tomonidan kerakli bosimgacha siqiladi va konversiyalashga qaytariladi, unda 2-issiqlik almashtirgichga yuborishdan avval tabiiy gaz va suv bug'i bilan aralashtiriladi.

1 m³ tozalangan sintez-gaz olish uchun 0,35-0,40 m³ tabiiy gaz, 0,2 m³ texnik kislorod va qo'llaniladigan bosimga qarab 0,2-0,8 kg CO₂ qo'shiladi.

Tayanch so'z va iboralar

Atsetilen, kalsiy karbid, ekzotermik, polimerlanish, atsetilen generatorlari, xul turdagi generatorlar, quruq turdagi generatorlar, katalizator, parafinlar, piroliz, radikal-zanjir mexanizm, regenerativ piroliz, elektrokreking, gomogen piroliz, oksidlanish pirolizi, piroliz gazlari.

1. Atsetilenning fizik-kimyoviy xossalari.
2. Atsetilen ishlab chiqarishning nechta turi mavjud?
3. Kalsiy karbiddan atsetilen olish.
4. Ho'l turdagi atsetilen generatorlari.
5. Suvga karbid turidagi atsetilen generatorlari.
6. Atsetilen generatorlarining nechta turi mavjud?
7. Atsetilen aralashmalari va ularni tozalash.
8. Kalsiy karbiddan atsetilen olish texnologiyasi.
9. Uglevodorodlardan atsetilen olish.
10. Piroliz usuli bilan atsetilen olish.
11. Oksidlanish piroliz usuli bilan atsetilen olish.
12. Piroliz gazlarining tarkibi.

II bob. GALOGENLASH JARAYONLARI

Asosiy organik sintez texnologik jarayonlarida sodir bo'ladigan muhim kimyoviy reaksiyalarni quyidagi turlarga ajratish mumkin:

1. Galogenlash reaksiyalari; 2. Gidrolizlanish reaksiyalari; 3. Gidratatsiya; 4. Degidratatsiya; 5. Eterifikatsiya; 6. Alkillash; 7. Sulfatlash; 8. Sulfirlash; 9. Oksidlash; 10. Gidrlirlash; 11. Degidrlirlash va h.k.

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

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

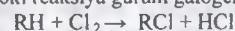
1) xlororganik oraliq mahsulotlar (1,2-dixlorethan, xlorgidrinlar, alkilxloridlar) molekula tarkibiga harakatchan xlor atomini kiritish bilan bir qator muhim moddalar olish mumkin;

2) xlor va flororganik monomerlar (vinil xlorid, vinilidenxlorid, tetraftoretilen); 3) xlororganik erituvchilar (metilen xlorid, uglerod to'rtxlorid, uch va to'rtxloretilen); 4) xlor va bromorganik pestitsidlar (geksaxlorsiklogeksan, kislota va fenollarni xlorli hosilalari) Undun tashqari, galogenli hosilalarni sovutish vositalari (xlorflor hosilalar, freonlar deyiladi), meditsinada (xloral, xlorethan), plastifikatorlar, moylovchilar va h.k. sifatida qo'llaniladi.

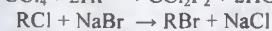
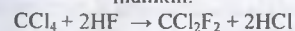
Galogenlash reaksiyalari 3 turga bo'linadi:

o'rin almashish; biriktirish; parchalanish.

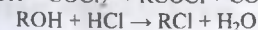
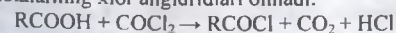
O'rin almashinish galogenlash reaksiyasida uglevodorod molekulasidagi vodorod atomi yoki reaksiya guruhi galogen bilan o'rin almashadi.



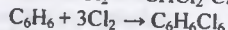
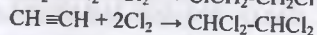
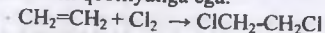
Galogen tutgan uglevodorodlardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomiga almashinishdan brom, flor va yodli hosilalarni olish mumkin:



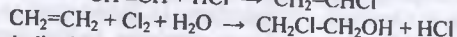
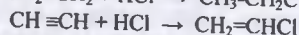
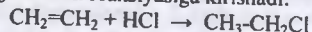
Organik birikmadagi OH-guruhni galogenga almashinishi natijasida kislotalarning xlor angidridlari olinadi:



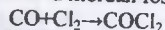
Biriktirish bilan galogenlash reaksiyalari to'yinmagan uglevododga galogen birikishi bilan boradi. Erkin galogenlar C=C, C-C va C_{Ar}-C_{Ar} bog'larga birikish qobiliyatiga ega:



Galogenvodorodlar qo'shbog' va uchbog'ga birikadi, shuningdek, olefinlar ham xlorgidrinlash reaksiyasiga kirishadi:



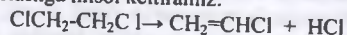
Ba'zi hollarda additiv xlorlash past valentlik holatida ham ro'y beradi. Masalan, uglerod oksid va xloridan fosgen olish mumkin:



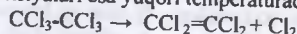
Xlorli hosilalarni reaksiyalari muhim ahamiyatga ega.

Xlorli hosilalarni parchalanish reaksiyalarini bir nechta turi mavjud: a) degidroxlorlash HCl birikishning parchalanishi; b) dextrorlash; d) xloroliz e) xlorinoliz; yoki yuqori temperaturada piroliz;

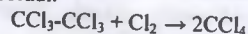
Degidroxlorlashga misol keltiramiz:



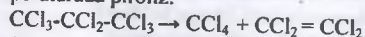
Dextrorlash reaksiyalari esa yuqori temperaturada keladi



Xloroliz yoki xlorinoliz reaksiyalari xlor ta'sirida uglerod uglerod bog'ini uzilishi bilan boradi:



Yuqori temperaturada piroliz:



Galogenlash reaksiyalari termodinamikasi.

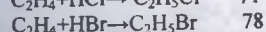
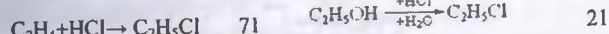
Galogenlash reaksiyalari energetik xarakteristikalarini jihatidan katta farq qiladi, bu esa ularni o'ziga xos xususiyatlarini namoyon etadi. Moddalarning ideal gazsimon holatini ifodalash uchun fluor, xlor, brom va yod ishtirokidagi reaksiyalarning issiqlik samarasini taqqoslovchi ma'lumotlar quyida keltirilgan:

$\text{RCH}_3 \xrightarrow{+\text{X}_2} \text{RCH}_2\text{X} \quad \Delta H_{298}^0$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{X}_2} \text{XCH}_2-\text{CH}_2\text{X} \quad \Delta H_{298}^0$
kJ/mol	kJ/mol
X=F 460	X=F 540
X=Cl 105	X=Cl 184
X=Br 34	X=Br 92
X=J -50	X=J 17

Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, issiqlik effekti $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ qator bo'yicha kamayib boradi. Bunda fluorlash va yodlash reaksiyalari alohida o'rinni egallaydi. Birinchidan juda katta issiqlik ajralishi bilan boradi, bunda C-C va C-H bog'larni uzilishi energiyasidan ko'ra ko'proq bo'ladi. Alohida choralar ko'rilmasa, buning oqibatida organik moddalarni chuqur parchalanishi sodir bo'lishi mumkin. Shu sababli, texnologiyasi jihatidan fluorlash xlorlashga nisbatan ancha farq qiladi va alohida o'rin tutadi. Boshqa tomondan qaraganda, yodlash juda katta bo'lmagan yoki manfiy issiqlik effekti bilan sodir bo'ladi va fluorlash, xlorlash va bromlashga nisbatan farqli ravishda qaytar tarzda ketadi. Bu esa yodning past faollikdagi reagent ekanligini e'tiborga olgan holda yodli hosilalarni boshqa usullar bilan olish imkoniyatlarini qidirish kerakligini ko'rsatadi. Shunday bo'lganligi sababli, ular kam miqdorda ishlab chiqariladi, asosiy organik va neftkimyosi sintezi mahsuloti hisoblanadi.

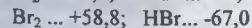
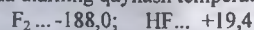
Moddalarning ideal gazsimon holatda galogenvodorodlar ishtirokida boradigan ayrim reaksiyalarni issiqlik effekti bilan tanishamiz:

Reaksiya $-\Delta H_{298}^0$, kJ/mol Reaksiya $-\Delta H_{298}^0$, kJ/mol



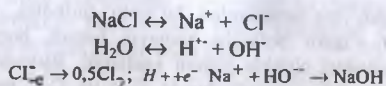
Yuqorida keltirilgan barcha reaksiyalar ekzotermik bo'lib, erkin galogenlarga nisbatan taqqoslaganda ΔH farqi uncha katta emas. Muhim, galogenvodorodlar ishtirokidagi barcha reaksiyalar qaytar tarzda sodir bo'ladi.

Galogenlovchi agentlar. Eng muhim galogenlovchi agentlar—bu erkin galogenlar va suvsiz galogenvodorodlardir. Atmosfera bosimi ostida ularning qaynash temperaturasi quyidagicha, °C:

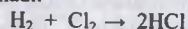


Ushbu galogenlar organik erituvchilarda yaxshi eriydi $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$ va $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. Bu xususiyatlari ularni suyuq fazada galogenlashda muhim ahamiyatga ega. Ular o'tkir hidli bo'lib, ko'zni, nafas olish organlarini yallig'lantiradi, erkin galogenlar bo'g'ish xususiyatiga ega.

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



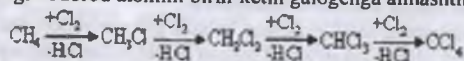
Yuqori temperaturada vodorod va xlorini o'zaro birikishi natijasida vodorod xlorid sintez qilinadi:



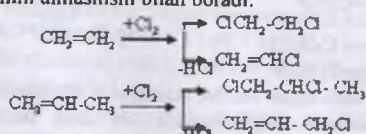
Radikal-zanjirli xlorlash. Barcha galogenlash jarayonlari, ularning sodir bo'lishi mexanizmi bo'yicha 2 guruhga bo'linadi: radikal-zanjirli va ion-katalitik.

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

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

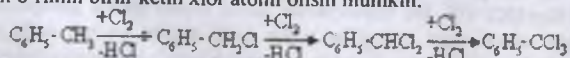


Olefinlar radikal-zanjirli xlorlanadi. Reaksiya gaz muhitida ion katalizatorlarisiz davom etadi va reaksiya xlorini qo'shbo'g'ga birikishi va vodorod atomini almashishi bilan boradi:



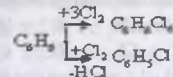
Olefinlarning xlor bilan reaksiyasi davomida temperatura oshishi bilan birikish reaksiyasi sekinlashadi, o'rin olish reaksiyasi esa tezlashadi.

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



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

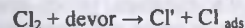
Temperatura pasayishi (<30°C) bilan benzol gomologlarini xlorlashda halqadagi C-C bog'ga xlor birikishi ko'payadi, temperatura ortishi bilan esa C-H bog'dagi vodorodning xlorga almashishi ko'payadi. Masalan, past temperaturada (<30°C) benzoldan geksa-xlor-siklogeksan, yuqori temperaturada esa xlorbenzol hosil bo'ladi:



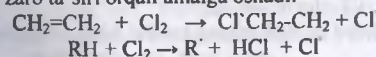
Radikal-zanjirli xlorlash reaksiyalari mexanizmi va kinetikasi

Radikal-zanjirli xlorlash reaksiyalari uch bosqichda sodir bo'ladi: zanjir paydo bo'lishi; zanjirni davom etishi (zanjirni o'sishi); zanjirni uzilishi.

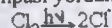
Zanjir paydo bo'lishi. Buni har xil yo'llar bilan amalga oshirish mumkin. Radikal-zanjirli xlorlash jarayonlari tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalar turiga mansub bo'lib, reaksiya natijasida oraliq xlor atomlari va erkin radikallar hosil bo'ladi. Gaz fazasida termik xlorlashda yuqori temperatura ta'sirida xlor molekularining idish devorlari yoki nasadkaga urilishi natijasida xemosorbsiya orqali Cl-Cl bog'larning uzilishi osonlashadi:



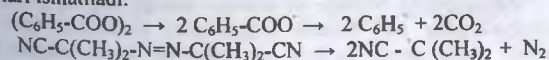
Ba'zi hollarda, termik xlorlash reaksiyasi past temperaturalarda (100–200°C) boshlanadi (xlor molekulasi bu temperaturada atomlarga ajrala olmaydi), bunda atom va radikallarni hosil bo'lishi xlorini organik modda bilan o'zaro ta'siri orqali amalga oshadi:



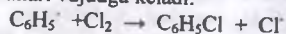
Fotokimyoviy xlorlashda xlor molekulasining atomlarga bo'linishi kvant nur energiyasini yutish hisobiga sodir bo'ladi. Masalan, ultrabinafsha nurlar yordamida xlor molekulasi xlor radikallariga parchalanadi (simob-kvars lampasi yordamida):



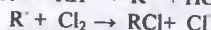
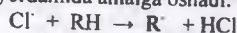
Kimyoviy initsirlashda initsiatorlar qo'shiladi, ya'ni mo'tadil haroratda erkin radikallarga parchalanuvchi moddalar. Xlorlashda ko'pincha benzoil peroksidi yoki 2,2-azo-bis(izobutironitril) (porofor) initsiatorlari ishlatiladi:



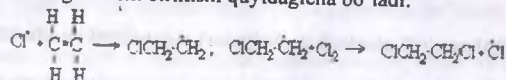
Hosil bo'lgan fenil radikallari xlor molekulasiga birikishi natijasida xlor radikallari vujudga keladi:



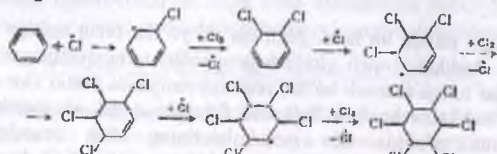
Zanjirni davom etishi (zanjirni o'sishi) paydo bo'lishida hosil bo'lgan xlor atomlari yordamida amalga oshadi:



Olefinlarga xlorini birikishi quyidagicha bo'ladi:



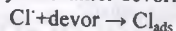
Aromatik uglevodorodlardagi xlorini birikish reaksiyasi ancha qiyin tarzda amalga oshadi:



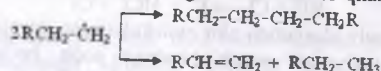
Zanjirining uzunligi, ya'ni zvenolarning soni o'ta toza moddalarni xlorlashda bir necha o'n mingtaga yetishi mumkin. Agarda texnik moddalar ishlatilsa, zanjir bir necha yuz zvenolardan iborat bo'ladi.

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

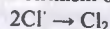
1) nasadka yoki reaktor devoriga urilishdan:



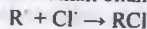
2) uglevodorod radikallarining bir-biri bilan to'qnashishidan:



3) xlor radikallarining o'zaro birikishi orqali:



4) uglerod radikalining xlor radikali bilan to'qnashishidan:



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

Zanjir paydo bo'lishi va uzilishi usuliga bog'liq holda xlorlash reaksiyalarining turli kinetik tenglamalari kuzatiladi. Gaz fazasida zanjirli chiziq paydo bo'lishi va uzilishida ikkala reagent bo'yicha

birinchi tartib kuzatiladi:

$$r = K_p H_p Cl_2$$

Suyuq fazada xlorlashda uch turdagi kinetik tenglamalar kuzatiladi:

$$r = k[J]^{0.5} P_{Cl_2}$$

$$r = k[J]^{0.5} P_{Cl_2}^{0.5} C_{RH}^{0.5}$$

$$r = k[J]^{0.5} C_{RH}$$

bu yerda, $[J]$ – initsiator konsentratsiyasi yoki nurlanish intensivligi, reaksiya massasi tomonidan uni to'liq yutishda.

Ingibitor ishtirokida tezlik ularning konsentratsiyasiga teskari proporsional bo'ladi, masalan,

$$r = K_p^2 Cl_2 P^{-1}_{O_2}$$

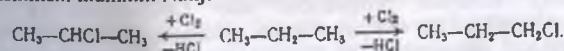
Bundan ko'rinish turibdiki, radikal-zanjirli xlorlashda toza moddalar qo'llanilishi lozim, shuningdek, xlor ham, unda kislorod bo'lmasligi kerak, ya'ni suyuq xlorini bug'latib olinadi. Kislorodni ingibitorlik ta'siri 350°C gacha seziladi, undan yuqori temperaturada ta'sir yo'qoladi.

Xlorlash jarayonlarining faollik energiyasi zanjir paydo bo'lishiga bog'liq. Termik xlorlashda ushbu energiya 125–170 kDj/mol, kimyoviyda ≈ 85 kDj/mol va fotokimyoviy reaksiyalarda 20–40 kDj/mol teng.

Yuqorida ko'rsatilganlardan tashqari termokatalitik usul ham mavjud. Ushbu jarayonda geterogen katalizator (masalan, faollashtirilgan ko'mir) qo'llaniladi. Ular ishtirokida faollik energiyasini pasayishi kuzatiladi va xlorlashni termik xlorlashga nisbatan 100–150°C past temperaturada olib borish mumkin.

Mahsulotlar tarkibi va reaksiya selektivligi.

Parafinlar va ularning galogenli hosilalari, tegishli polimerlari ham (polietilen, polivinilxlorid va boshqalar) faqat vodorod atomini xlorga almashtirish xususiyatiga ega. Turli vodorod atomlari parallel holda almashinishi mumkin. Natijada izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Barcha radikal zanjirli xlorlash reaksiyalarida mahsulotlar tarkibi va reaksiya selektivligi xlor atomi ishtirokida boradigan elementar reaksiyalar tezligi nisbatiga bog'liq bo'ladi, ayni holda turli vodorod atomlari uzilishiga ($Cl \cdot + RH \rightarrow R \cdot + HCl$). Ushbu reaksiyalari bir xil molekularligi parallel aylanishlarga nisbatan olganda selektivlik quyidagiga teng bo'ladi:

$$\Phi = \frac{1}{1 + k_2/k_1 + k_3/k_1 + \dots} = \frac{1}{1 + (k_{2,0}/k_{1,0}) e^{-(E_2 - E_1)/RT} + \dots}$$

Faollik energiyasi C-H bog'ni uzilish energiyasiga bog'liq, ya'ni quyidagi qator bo'ylab o'zgaradi. Bir-C-H> ikkilamchi -C-H> uchlamchi -C-R. Teskari tarkibida tezlik konstantasi o'zgaradi, ya'ni K_i/K birl.

Suyuq muhitda xlorlash texnologiyasi va olinadigan mahsulotlar

Suyuq muhitda radikal-zanjirli xlorlash nisbatan past temperaturada olib boriladi (40–150°C) va har doim initsiator yoki aralashmani nurlatish talab qilinadi. Bu esa, termik xlorlashda ortiqcha iqtisodiy mablag' sarf bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun, suyuq muhitda xlorlash usuli termik beqaror moddalar olishda, ya'ni HCl ni ajratuvchi moddalar sintezida o'zini oqlaydi (monoxlorparafinlar, polixloridlar S₂ va undan yuqori). Suyuq muhitda xlorlash molekulaga ikkita, uchta va undan ortiq xlor atomini kiritishda qulay hisoblanadi. Bu usul bilan ko'p moddalar olinadi.

Etanning polixlorli birikmalari. 1,1,2-trixloreten Cl₂CH-CH₂Cl suyuq modda, t_{kayn}=113,9°C (1,2-dixloreten olinadi, qo'shimcha 1,1,2,2, va 1,1,1,2-tetraxloreten hosil bo'ladi).

1,1,1-trixloreten yoki metilxloroform CH₃-CCl₃ suyuq modda t_{kayn}=74,1°C (1,1-dixloreten olinadi, qo'shimcha 1,1,2-trixloreten va tetraxloreten hosil bo'ladi). Ko'p miqdorda ishlab chiqariladi va yaxshi erituvchi hisoblanadi.

Pentaxloreten CCl₃-CHCl₂, suyuq modda, t_{kayn}=186,8°C (1,2-dixloreten yoki 1,1,2,2-tetraxloetanni xlorlab olinadi). Qimmatbaho erituvchi- tetraxloretilen CCl₂=CCl₂ olish uchun ishlatiladi.

Geksaxloreten CCl₃-CCl₃ kristall modda, (xloretenlarni xlorlab olinadi). Erituvchi: trifortrixlor etan Cl₂CF-CF₂Cl va freon trifortxloretilen CClF=CF₂ olish uchun ishlatiladi. Xlorparafinlar har xil markalarda chiqariladi va turli sohalarda ishlatiladi. Xlorparafin-13, tarkibida 12–14% xlor mavjud (kerosin yoki parafinli neftning (C₁₂-C₁₆) fraksiyasidan olinadi). Sirt faol moddalar sintezi uchun ishlatiladi.

Suyuq parafinlar (tarkibida 40 dan 49% xlor tutgan) plastifiqatorlar sifatida qo'shiladi.

Qattiq parafinlar tarkibida 70–72% xlor bo'ladi, plastmassa va kauchuklarga olovbardosh qo'shimcha sifatida qo'shiladi. Xlorli polimerlarga xlorkauchuk, xlorlangan polietilen, polipropilen va xlorlangan polivinilxlorid (xlor 70% gacha) kiradi. Polimerlar tarkibiga xlor kiritish bilan ularning elastikligi ko'payadi, adgeziya xususiyatlari yaxshilanadi.

Xlorli aromatik uglevodorod mahsulotlari. Benzil xlorid - C₆H₅-CH₂Cl, suyuqlik, t_{qayn}=179,3°C; turli xil moddalar tarkibiga benzil guruhini kiritish uchun ishlatiladi -benzilsetilyulozalar, benzil efirlari, benzil spirti, benzilsianid, butilbenzilfitalat va h.k. olishda qo'llaniladi. Toluoln xlorlash yo'li bilan olinadi.

m-geksaxlor va n-geksaxlor-ksilollar Cl₃C-C₆H₄-CCl₃ kristall moddalar bo'lib, m- va n-ksilolni xlorlash orqali olinadi. Ular izofital va terefital kislotalarning dixlorangidridlarini olish uchun ishlatiladi. Undan tashqari geksaxlor-n-ksilol meditsinada dorivor modda sifatida qo'llaniladi.

1,2,3,4,5,6-geksaxlorsiklogeksan yoki geksaxloran C₆H₆Cl₆. Kristall modda t_{kayn}=112–113 °C. Benzolni xlorlash bilan olinadi, oraliq moddalar gepta- va oktaxlorsiklogeksanlar hosil bo'ladi. Texnik mahsulot tarkibi sakkizta stereozomerlar aralashmasidan iborat bo'lib, ulardan faqat gamma izomer insektitsid faol hisoblanadi (u kristall modda bo'lib, uning suyuqlanish temperaturasi 112–113 °C). Texnik mahsulot tarkibida uning miqdori 11–18% tashkil qiladi, shuning uchun ekstraksiya usuli bilan gamma izomerni konsentrlantiriladi va 80–90 % gamma izomerli to'yintirilgan geksaxloran olinadi. Boshqa izomerlar degidroxlorlash bilan qayta ishlanadi va uchxlorbenzol olinadi.

Jarayonning shart-sharoitlari va reaktorlar tanlash. Suyuq muhitda xlorlashda gaz holidagi xlor suyuq reaksiya massasidan barbotaj yo'li bilan o'tkaziladi. Bunda xlor reaksiya massasida eriydi va reaksiya suyuq muhitda davom etadi. Ko'p hollarda suyuq muhit sifatida organik reagentning o'zi xizmat qiladi. Xlorlash jarayoni chuqurlashib ketmasligi uchun organik reagent ortiqcha miqdorda olinadi. Ushbu reagentda hosil bo'layotgan mahsulotlar yig'iladi va aralashma zichligi ortib boradi. Hosil bo'layotgan mahsulot chiqimini boshqarish uchun reagentning zichligi o'lchab boriladi. Suyuq polixlorparafin va geksaxlorksilollar olinayotganda reaksiya davomida suyuq faza tarkibi o'zgaradi va qovushqoq yoki suyuqlangan mahsulot hosil bo'ladi, uning tarkibida boshlang'ich moddalar deyarli bo'lmaydi. Qattiq polixlorparafinlar va xlorli polimerlarni sintez qilayotganda muhitni gomogen holda saqlash uchun erituvchilar ishlatiladi (CCl₄, o-dixlorbenzol), biroq ba'zi polimerlar suvli yoki boshqa suspenziyada xlorlanadi.

Sanoatda kimyoviy va fotokimyoviy initsirlash qo'llaniladi. Birinchi usulning afzalligi reaksiya ketma-ketligining osonligi bo'lsa-da, iqtisodiy tomondan initsiator uchun ortiqcha sarf-xarajat ketadi.

Fotokimyoviy initsirlashda reaktor konstruksiyasi ancha murakkablashadi, elektr energiya sarfi oshadi, lekin initsiator uchun ortiqcha sarf-xarajat qilinmaydi. Sintez qilingan mahsulot toza holda chiqadi, qaysi usulni tanlash iqtisodiy faktorga bog'liq.

Xlorlash jarayonlarida boshlang'ich mahsulotlarni miqdoriy mos kelishidan tashqari temperatura tanlash, initsiator konsentratsiyasi yoki nur intensivligi ham muhim o'rin tutadi. Fotokimyoviy xlorlashda temperatura reaksiya tezligiga ta'sir etmaydi. Shunday bo'lsa ham, gekssaxlorsiklogeksanni fotokimyoviy sintezi 40–60 °C da suv bilan sovutilgan holda olib boriladi.

Kimyoviy qo'llanilayotgan xlorlashda initsiator temperatura ta'sirida parchalanadi, masalan, 2,2-azo-bis(izobutironitril) initsiatori ishlatilayotgan reaksiyalar 70–100 °C, benzoil peroksid ishlatilayotgan reaksiyalar 100–120 °C da olib boriladi. Temperatura va initsiator konsentratsiyasi o'zaro bir-biri bilan bog'liq.

Mahsulot birligiga initsiatorni sarf bo'lishi quyidagi differensial formula bilan ifodalanadi:

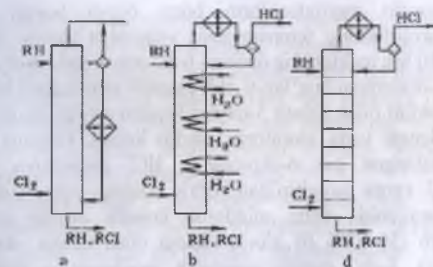
$$d[J]/d[B] = A[J]^{0.5} \cdot e^{-E_p/2RT}$$

bu yerda, J—initsiator; e—initsiatorning termik parchalanishidagi faollik energiyasi; B—mahsulot; A—proporsionallik koeffitsiyenti.

Ko'rinib turibdiki, initsiator sarfmi kamaytirish uchun temperatura va initsiator konsentratsiyasini pasaytirish maqsadga muvofiq bo'ladi. Endi suyuq fazadagi radikal-zanjirli xlorlash jarayoni sodir bo'ladigan reaktorlar bilan tanishamiz (17-rasm). 17-rasmdagi birinchi reaktor davriy jarayonlar uchun mo'ljallangan bo'lib, u barbotaj turidagi kolonnadan iborat. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan issiqlikni tashqariga chiqarish bilan kolonna sovutiladi. Bu usul bilan polixlorparafinlar olinadi. Eritmada polimerlarni xlorlash jarayonida, reaksiya natijasida hosil bo'lgan issiqlikni erituvchini bug'latish hisobiga tashqariga chiqarilishi mumkin, ya'ni bug'latilgan erituvchi kondensatsiyalanadi va sovutgich yordamida yana reaktorga qaytariladi (13a-rasm).

Uzluksiz ravishda ishlaydigan reaktorlar barbotajli kolonnalardan iborat bo'lib ichki sovutish moslamasi va qaytar kondensator bilan ulangan bo'ladi (17b -rasm). Suyuqlik va gaz bir-biri tomon harakat qiladi.

Past temperaturada qaynovchi moddalarni 1,1 va 1,2-dixloretanlarni xlorlashda ajralayotgan issiqlikni tashqariga chiqarish uchun shu moddalarni HCl da bug'latiladi. Bu holatda ichki sovutish moslamasi kerak bo'lmaydi, bu vazifani qaytar sovutgich bajaradi (17d -rasm).



17-rasm. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlorlash xloratorlar:

- davriy ravishda ishlab tashqariga chiqarish bilan sovutiladigan;
- uzluksiz ravishda ishlab ichki sovutish bilan;
- uzluksiz ravishda ishlab bug'latish hisobiga issiqlikni tashqariga chiqaruvchi.

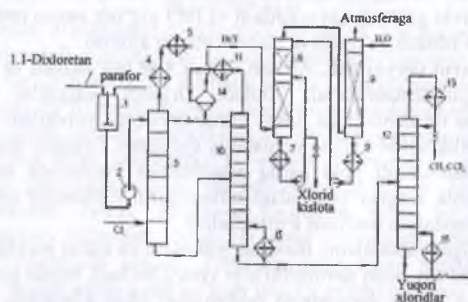
Jarayon texnologiyasi. Suyuq fazadagi radikal-zanjirli xlorlash texnologiyasi bir nechta bosqichdan iborat: xomashyoni tayyorlash, xlorlash, chiquvchi gazlarni qayta ishlash va HCl yig'ish, suyuq reaksiya massasini qayta ishlash va reaksiya mahsulotlarini ajratish.

Reagentlarni tayyorlash. Asosan, suyuq xlor bug'latiladi va xona haroratiga yaqin temperaturada isitiladi. Organik reagentlar ba'zi hollarda maxsus tozalanmasdan nasos orqali reaktorga yuboriladi. Ular tarkibidagi namlik sulfat kislota yordamida quritiladi. Organik reagent-azeotrop haydash orqali yoki qattiq adsorbentlar yordamida suvdan ajratiladi. Organik reagent tarkibidagi oltingugurtli birikmalar mavjud bo'lganda gidrotozalash usulidan foydalaniladi.

Uchmaydigan moddalarni, masalan, yumshoq va qattiq parafinlarni xlorlashda, gazni suv bilan sovutishni o'zi yetarli bo'ladi, bunda gazdagi HCl yutiliriladi. O'rin almashinish reaksiyalari bilan xlorlashda ko'p miqdorda HCl hosil bo'ladi, shuning uchun uni suv bilan absorbsiyalash natijasida 20–30 % li xlorid kislota olish mumkin.

Endi suyuq fazada radikal-zanjirli xlorlashni. 1,1-dixloretandan metilxloroform olish misolida ko'rib chiqamiz (18-rasm). 1-yig'gichga kerakli miqdordagi reagent 1,1-dixloretan va initsiator (porofor) solib aralashtiriladi. Hosil bo'lgan eritmani 2-nasos yordamida 3-chi xloratorning yuqori qismiga, pastki qismidan gazsimon xlor yuboriladi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan issiqlikni 0,2–0,3 bosimda HCl dagi 1,1-dixloretanni bug'latish yo'li bilan amalga oshiriladi. Hosil bo'lgan bug' 4,5-qaytar kondensatorlarga qaytib keladi. Reaksiya massasining

yuqori qaynovchi metilxloroform bilan boyib borish natijasida tarelkadagi suyuqlikning temperaturasi yuqoridan pastga 70–100 °C ortib boradi, bu esa reaktorning optimal temperaturasini hosil qiladi. Gaz o'zi bilan 1,1-dixloreten bug'larini olib chiqishi munosabati bilan, uning yo'qolishini oldini olish uchun 5-qaytar kondensatorda sovutiladi, hosil bo'lgan kondensat yana xloratorga qaytib keladi. Organik moddalar bug'idan tozalangan gaz 6-skrubberga HCl absorbsiya jarayoniga yuboriladi. U yerga suyultirilgan xlorid kislota yuboriladi. HCl ni absorbsiya jarayonida katta miqdorda issiqlik ajralib chiqishi va konsentrlangan (30–33% li) xlorid kislota olish uchun, skrubberning pastki qismiga 7-chi grafitli sovutgich moslamasiga ulanadi. HCl qoldig'i 8-skrubberdagi suvga yutiladi; chiqindi gazlar atmosferaga chiqariladi; 8-chi skrubberdagi xlorid kislota 9-sovutgichda sovutilgandan so'ng 6-chi skrubberga yuboriladi. 3-xloratorning pastki qismidan reaksiyaning suyuq massasi 10 rektifikatsiya kolonnasiga keladi, u yerda 1,1-dixloreten va HCl haydaladi. HCl kondensatdan ajratiladi va xloratordan chiqayotgan gaz tomonga yo'naltiriladi.



18-rasm. 1,1,1-trixloreten olish texnologik sxemasi:
1-yig'gich,

2-nasos, 3-xlorator, 4-5-qaytar kondensatorlar, 6,8-skrubberlar, 7,9-sovutgichlar, 11,13-kondensator-deflegmatorlar, 14-separator, 15-qaynatgichlar.

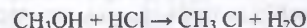
Hosil bo'lgan kondensatning bir qismi flegma hosil qilish uchun sarf bo'ladi, qolgan qismi esa xloratorning tepa tomoniga yuboriladi. 10-kolonnadagi kub qoldig'i 12-kolonnaga yuboriladi. Rektifikatsiya qoldig'idan metilxloroform olinadi. Rektifikatsiya qoldig'i tarkibida

1,1,2-trixloreten va tetraxloreten bo'ladi. Ulardan trixloretenni ajratib olish mumkin (undan vinilidenxlorid olinadi), tetraxloretenlar esa trixloretilen va boshqa organik mahsulotlar olishda qo'llaniladi.

Gaz fazasida xlorlash texnologiyasi. Gaz fazasida xlorlash bilan uncha ko'p mahsulotlar olinmaydi, aynan metanning xlorli hosilalari, allil va metallilxloridlar, dixlorbutenlar olinadi. Metanning xlorli hosilalari sanoatda muhim ahamiyatga ega.

Xlor metan CH_3Cl (atmosfera bosimida gaz, $T_{\text{kond}}=23,7^\circ\text{C}$). Dimetildixlorsilan ($\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, metilmerkaptan (CH_3SH) olishda metillovchi agent sifatida qo'llaniladi. **Metilenxlorid (dixlormetan) CH_2Cl_2** suyuqlik bo'lib $T_{\text{qay}}=39,8^\circ\text{C}$, erituvchi sifatida qo'llaniladi. **Xloroform (trixlormetan) CHCl_3** (suyuqlik, $T_{\text{qay}}=61,2^\circ\text{C}$) xladagent-freon CH_2ClF_2 olishda, hamda muhim monomer tetraflor etilen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ olishda qo'llaniladi. **Tetraxlormetan (uglerod to'rt xlorid) CCl_4** (suyuqlik $76,5^\circ\text{C}$) erituvchi sifatida qo'llaniladi, ba'zi bir pestitsidlar va asosan freonlar (CCl_2F_2 va CCl_3F) olinadi.

Ushbu hosilalarni metanni xlorlash bilan olish mumkin. Biroq xlor metanni sintez qilish uchun boshqa usuldan, ya'ni metanolni gidroxlorlashdan foydalaniladi:



bunda hosil bo'lgan mahsulot toza holda chiqadi. Allilxlorid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ va metallilxlorid $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ suyuqlik bo'lib ularning qaynash temperaturasi 45,0 va $72,2^\circ\text{C}$ ga teng. Allilxlorid turli moddalarga allil guruhi kiritishda (allil etirlari, allilamin, allilsaxarozalar) va ayniqsa, epixlorgidrin olishda keng qo'llaniladi:

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

Dixlorbutenlar: 1,4-dixlorbuten-2 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ va 1,2-dixlorbuten-3 $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}=\text{CH}_2$.

Bu moddalar gaz fazasida radikal zanjirli xlorlash bilan olinadi. Xomashyo sifatida 1,3-butadien qo'llaniladi. Bunda dastlab dixlorbutenlar aralashmasi hosil bo'ladi, so'ngra qo'sh bog'ni to'yinishi hisobiga tetraxlorbutan hosil bo'ladi:

Reagentlarni tayyorlash suyuq xlori bug'latish, gazsimon xlori qo'shimcha isitish, reagentlarni konsentrlangan sulfat kislotasi yoki adsorbentlar yordamida quritish, reagentlarni bir-biri bilan va retsirkulyat bilan aralashtirish. Allilxlorid va metalallilxlorid sintez jarayonida xomashyo uglevodorodlar bug'lantiriladi va kerakli temperaturagacha isitiladi.

Reaksiya o'tkazilgandan so'ng aralashma HCl tozalanadi va retsirkullanuvchi moddalar va tayyor mahsulot bir-biridan ajratiladi. Buning uchun ikki turdagi sxemadan foydalaniladi:

1) mahsulotlarni qiyin kondensatsiyasida (metilenxlorid sintezidagi metanni ortiqcha miqdorda olgandek) dastlab kislotasi olinadi, so'ngra koprimirlanadi, quritiladi, gazsimon retsirkulyat ajratiladi va suyuq mahsulotlar rektifikatsiyalanadi.

2) Mahsulotlarni oddiy kondensatsiyalanishda, dastlab ularni retsirkulyat va HCl dan ajratiladi, so'ngra rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi. Gazsimon aralashma HCl dan tozalanadi, retsirkulyat esa quritiladi va reaksiyaga qaytariladi.

1-apparatda suyuq xlor bug'lanadi va uning bug'lari 2-isitgichda isitiladi, so'ngra ular o'lgachigich orqali 4-xloratorga yuboriladi. 3-chi trubkasimon pechda propilen 350 °C isitiladi va aralashtirgich vazifasini bajaruvchi xloratorning tepa qismiga yuboriladi. Issiq reaksiya gazlari 5-siklon va 6-sovutgichdan o'tadi, u yerda koks va saja hosil bo'ladi, so'ngra 7-bug'latish-kondensatsiya kolonnasiga keladi. U suyuq propilen bilan sug'oriladi.

Propilenni bug'lanishi hisobiga gaz soviydi va uning tarkibidagi barcha xlorli hosilalar kondensatsiyalanadi. Kolonnaning yuqori qismidan propilen va (HCl) vodorod xlorid absorbsiyaga yuboriladi, bunda konsentrlangan xlorid kislotasi olinadi. 16-rasmda plyonkali absorbsiyani 8-grafitli apparatlarda olib borish ifoda etilgan, undagi absorbsiya issiqligi suv yordamida sovutiladi. Bu esa konsentrlangan xlorid kislotasi olish imkonini beradi. Har bir 8-absorberda gaz va suv (yoki xlorid kislotasi) bir-biriga tepadan pastga qarab harakat qiladi. 9-separatoridan chiqqan gaz HCl dan qo'shimcha tozalash uchun ishqorli 11-skrubberga yuboriladi, reaksiyaga kirishmagan propilen 1,5-2,0 MPa bosim ostida 18-kompressor yordamida siqiladi va 17-sovutgichda sovutiladi, 16-separatorida kondensatsiyalangan suvdan ajratiladi, shundan so'ng gaz Al₂O₃ li 15-absorberda quritiladi (aslida davriy ravishda ishlaydigan 2-3 quritgichlar bo'lib, ularda ketma-ket adsorbsiya olib boriladi). Quruq propilenni bir qismi gaz holida

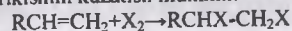
drosellanadi, u 3-chi trubkasimon pechga, u yerdan reaksiya muhitiga yuboriladi. Propilenni qolgan qismi 14-apparatda kondensatsiyalanadi va 13-idishga yig'iladi. Suyuq propilen drosellanadi, shu vaqtda u soviydi va qisman bug'lanadi. Bu bug'lar 13-idishdan kelayotgan gaz bilan reaksiyaga kelayotgan propilenga qo'shiladi va suyuq propilen 7-kolonnani sug'orish uchun yuboriladi.

Ion katalitik galogenlash.

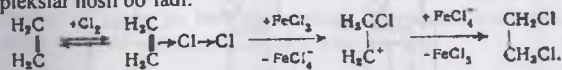
Bu jarayonlarga qo'shbog' va uch bog'larga galogenlarni birikish, olefinlarni xloridirlash, gidroxlorlash, aromatik halqada o'rin almashinish va ba'zi bir kislorod va azotli birikmalarni xlorlash kiradi.

Erkin galogenlar yordamida additiv galogenlash. Galogenlarni C=C bog'larga birikishi.

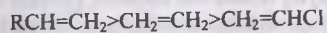
Agar gaz fazasida xlorli olefinlarga radikal-zanjirli mexanizm asosida birikishi kuzatilgan edi. Agarda suyuq faza paydo bo'lsa, unda reaksiya keskin tozalanadi va eritmada sodir bo'ladi. Reaksiya mexanizmi o'zgaradi, bu esa jarayonga yorug'lik va kimyoviy initsiatorlar ta'siri yo'qligini ko'rsatadi. Reaksiyaga kirishayotgan reagentlarni suyuq faza orqali o'tkazilganda qo'shbog'ga xlor yoki bromni osongina birikishini kuzatish mumkin:



Ushbu reaksiya past temperaturada ham deyarli tez sodir bo'ladi, lekin uni aproton kislotasi katalizatorlari (masalan, FeCl₃) tezlashtira oladi. Jarayon mexanizmi bo'yicha elektrofil brikishida π va σ-oraliq komplekslar hosil bo'ladi:



FeCl₃ vazifasi π-kompleksni σ-kompleksga aylanishini tezlashtirishdan iborat bo'lib qolmay, balki, Cl→Cl: kompleksini hosil qilishdir. Katalitik reaksiya olefin, Cl₂ va FeCl₃ bo'yicha yuqori tartibli, lekin unga xlor bo'yicha yuqori tartibga ega bo'luvchi nokatalitik jarayon ham qo'shilib ketadi. Olefinlarni reaksiyaga kirishini qobiliyati oraliq kationning barqarorligiga bog'liq bo'lib, quyidagi tartibda o'zgaradi:



Xlori biriktirish atsetilenga ham xosdir:

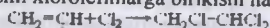
Olinadigan mahsulotlar qaytarilish kerak:

1,2-dixloretan - CH₂Cl CH₂Cl (suyuqlik, T_{qay}=83,5°C);

1,2 dixlorpropan - Cl CH₂CH ClCH₃ (suyuqlik T_{qay}=98,6°C);

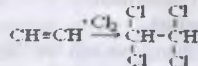
Propilen xlorlash bilan olinadi:

1,1,2-trixloreten va geksaxlor etan. Oxirgi paytlarda ushbu moddalar xlori tegishli xlorolefinlarga birikishi natijasida olinmoqda:



Geksaxloreten $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_3-\text{CCl}_3$

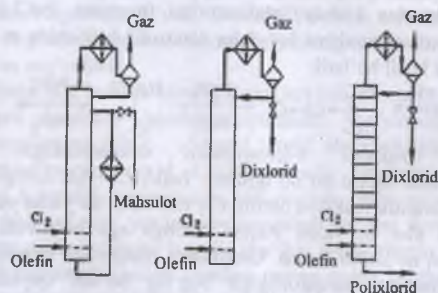
1,1,2,2-tetraxloreten atsetilenni xlorlash bilan olinadi:



Trixloretilen esa erituvchilar olishda qo'llaniladi.

Jarayon texnologiyasi. Yuqoridagi reaksiyalar yuqori tezlik va tanlovchanlikda sodir bo'ladi, shuning uchun ularning xomashyolari toza bo'lishi shart emas. Jarayon gazsimon reagentlarni suyuq mahsulotga barbotirlash yo'li bilan amalga oshiriladi, reaksiya eritmada 70–100°C da kislorod va katalizator ishtirokida sodir bo'ladi. Katalizator sifatida FeCl_3 (yoki reaktorga temir bo'laklari taxlanadi va xlor ta'sirida FeCl_3 hosil qilinadi). Organik reagentning xlorga nisbatan stexiometrik koeffitsiyentiga yaqin yoki olefinning miqdorini 5% ortiqcha olish mumkin. Bunda xlor to'liq reaksiyaga kirishadi.

Ion katalitik xlorlash olib borishda uch xil reaktordan foydalanish mumkin (21-rasm).



21-rasm. Suyuq fazada ion katalitik xlorlash reaktori:

a) tashqariga chiqarish bilan sovutiladigan; b) bug'latish yo'li bilan issiqlikni tashqariga chiqaruvchi; d) xlorlash va retifikatsiya jarayonlarini birgalikda olib boruvchi reaktortar.

a) reaktarlarda reaksiya barbotajli kolonnalarda olib boriladi. Bu kolonnalarga qaytar sovutgichlar ulangan bo'lib, ajralib chiqayotgan

gazlar bilan ilashib chiqqan mahsulot bug'lar kondensatsiyalanadi. Kondensat reaktorga qaytariladi, hosil bo'lgan mahsulot esa kolonnaning yon qismidan keyingi qayta ishlash jarayoniga yuboriladi;

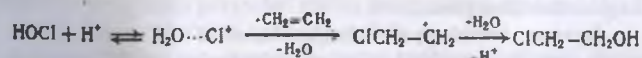
b) reaktortar takomillashtirildi, natijasda, ya'ni ularning yon qismidan mahsulotni ajratib olmasdan, balki qaytar kondensatordan kerakli qismi olinadi, qolgan qismi esa kerakli temperatura va hajmni ushlab turish uchun yana kolonnaga qaytariladi. Bu usulda katalizator mahsulotni ifloslantirmaydi, kolonnada qoladi va uzoq vaqt ishlaydi.

Hozirgi vaqtda d) reaktortar sanoatda o'z o'imini egallagan, chunki xlorlash va retifikatsiya jarayonlari birgalikda olib boriladi. Reaktor vazifasini bajaruvchi kolonna kubiga xlor va etilen kiritiladi. Kolonnaning retifikatsiya qismidan 1,2-dixloreten trixloretenidan ajratiladi. Kubdagi reaksiya issiqligidan mahsulotni ajratish uchun foydalaniladi.

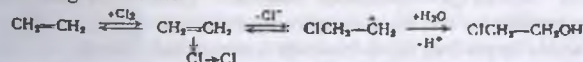
Xlorgidrinlash reaksiyalari. Olefinlarga suvli muhitda xlor ta'sir ettirish bilan xlorgidrinlar olinadi:



Dastlab, xlorgidrinlash reaksiyasi xlori suvda gidrolizlanishi natijasida hosil bo'lgan gipoxloridni birikishi hisobiga sodir bo'ladi, deb hisoblanganligi sababli gipoxlorlash degan nom berilgan. Keyinchalik, HClO neytral muhitda olefinlar bilan juda sekin reaksiyaga kirishishi, lekin eritmaning kislotaligi ortishi bilan reaksiya tezlashishi ma'lum bo'ldi. Bu hodisani xlorning gidratlangan kationi hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin, chunki u kuchli elektrofil agent bo'lib olefinlardagi qo'shbog'ga birikishi hisobiga σ -kompleks hosil qiladi va u suv bilan birikishi natijasida xlorgidrin hosil bo'ladi:



Agar reaksiya xlorning suvli eritmasida sodir bo'lsa, xlor kationi hosil bo'lish ehtimoli kamayadi. Bu holda qo'shbog'ga hujum qiluvchi elektrofil agent xlor molekulasini hisoblanadi:



Ushbuni reaksiya tezligini ikkinchi tartibli oddiy tenglama bilan ifodalash orqali izohlash mumkin:

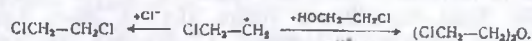
$$r = k [\text{RCH}=\text{CH}_2] [\text{Cl}_2]$$

Olefinlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati xlori olefinlarga birikishi kabi quyidagi qator bo'yicha o'zgaradi:



Bunda etilen gomologlari va ularni hosilalari uchun xlorgidrinlash jarayoni shunday sodir bo'ladiki, bunda xlor eng gidrirlangan uglerod atomi bilan bog'lanadi. Buning natijasida propilendan 1-xlorpropanol-2 hosil bo'ladi $ClCH_2CH(OH)CH_3$, uning tarkibida 2-xlorpropanol-1 $CH_2(OH)CHClCH_3$ izomeri aralashmasi mavjud.

Oraliq σ -kompleksni reaksiya natijasida yig'iladigan xlor anioni va xlorgidrin bilan ta'sirlashuvchi natijasida ikki xil oraliq mahsulot-dixlorid va dixlorialkil efiri hosil bo'ladi:



Ushbu oraliq reaksiyalar xlorgidrinlashga nisbatan ketma-ket bo'lgani sababli jarayon selektivligi olinadigan suvli eritmadagi Cl anionlari va xlorgidrin konsentratsiyasiga bog'liq. Shuningdek, reaksiya selektivligi qo'llaniladigan reaktor turiga ham bog'liq.

Xlorgidrinlash reaksiyalari yordamida olinadigan mahsulotlar

Ushbu jarayonning sanoat ahamiyati shundan iboratki, xlorgidrinlar ishqorlar bilan ishlov berilganda olefinlarni α -oksidlari hosil bo'ladi. Ilgari shu usul bilan etilenxlorgidrin orqali $CH_2(OH)CH_2Cl$ etilenoksid olingan, lekin hozirgi kunda uni sintez qilishni iqtisodiy tomondan samarali yo'li topilgan.

Propilenxlorgidrin $CH_3CH(OH)CH_2Cl$ izomerlari aralashmasi propilenni xlorgidrinlash natijasida hosil bo'ladi.

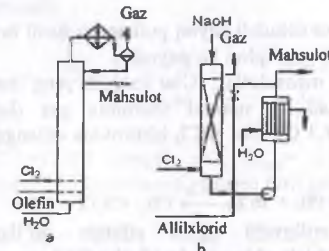
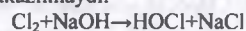
Dixlorgidrin glitserin $ClCH_2CH(OH)CH_2Cl$ va uning izomeri

$CH_2(OH)CHClCH_2Cl$ 5%-li suvli eritma holida allilxloridni xlorgidrinlash bilan olinadi.

Jarayon texnologiyasi xlorgidrinlashni 2 xil usuli mavjud: birinchi usulda propilen va xlor kolonnaning bo'sh qismidagi mahsulotlarning suvli eritmaları ustidan o'tkaziladi (22-rasm). Kolonnaning pastki qismidan suv yuboriladi, suvning isishi hisobiga issiqlik tashqariga chiqariladi. Agarda gazlar tarkibida inert qo'shimchalar bo'lsa, unda issiqlikning bir qismi qaytar kondensator yordamida qayta bug'latish hisobiga kamaytiriladi. Bunda suv bilan birgalikda dixlorpropan ham bug'lanadi. Bug'lar kondensatsiyalanadi, ularni separatorada ajratiladi. Suv kolonnaga qaytariladi, 1,2-dixlorpropan tozalangandan so'ng sotuvga chiqariladi. Xlorgidrin eritmasi kolonnaning yon tomonidan chiqariladi, uni ohak yordamida neytrallanadi va propilenoksidi sintez qilishiga yuboriladi.

Bu usul dixlorgidrin glitserin olish uchun ham qo'llaniladi, bunda allilxloridni bug' holida reaksiya zonasiga kiritiladi.

Allilxlorid va xlor organik faza mahsulotlarida yaxshi eriydi, u yerda xlorni birikishi sodir bo'ladi, shuning uchun selektivlikni oshirish uchun aralashmani kuchli dispergirlash lozim. Glitserin dixlorgidrin sintezida reaksiyani boshqa usulda olib boriladi, bunda dastlab $HOCl$ kislota tayyorlab olinadi va xlorgidrinlash olib boriladi. Ko'rsatilgan eritma tayyorlash uchun karbonat yok natriy va kalsiy gidroksidining suvli eritmasidan xlor o'tkazilmaydi:



22-rasm. Xlorgidrinlash reaktori: a) qaytar kondensatorli barbotajli kolonna; b-retsirkulyatsiyali trubkasimon reaktorda alohida gipoxlorlash va xlorgidrinlash moslamasi.

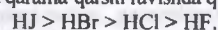
Gidrogalogenlash. Uglerod-uglerod qo'sh yoki uchbog'lar hisobiga galogenlash jarayonlari muhim amaliy ahamiyatga ega.

$C=C$ bog'lar bo'yicha gidrogalogenlash.

Gidrogalogenlash ekzotermik qaytar reaksiya hisoblanadi. Uning muvozanati temperatura pasayishi bilan o'ng tomonga siljiydi va $< 50^\circ C$ da reaksiya qaytmaydi:



Turli galogenvodorodlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati erkin galogenlarning faolligiga qarama-qarshi ravishda quyidagicha ortib boradi:



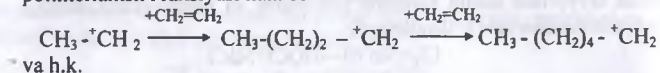
Gidroxlorlashda katalizator sifatida ko'pincha $AlCl_3$ yoki $FeCl_3$ qo'llaniladi. Reaksiya elektrofil mexanizmi asosida sodir bo'ladi. MCl_3 faolligini π -kompleksni σ -kompleksga o'tishining osonligida deb tushuntirish mumkin.

Yoki oraliq metallilxloridvodorod kislotasi AlCl_3 (yoki FeCl_4) hosil bo'ladi, undagi proton yuqori faollikka ega bo'ladi.

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

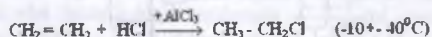
$$r = [\text{MCl}_3][\text{HCl}][\text{RCH}=\text{CH}_2]$$

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



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

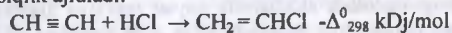
Olinadigan mahsulotlar. Ular orasida eng muhimi etil xlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ hisoblanadi, u normal sharoitda gaz (kondensatsiyalanish temperaturasi $+12,3^\circ\text{C}$). Uni AlCl_3 ishtirokida etilenga HCl ta'sir ettirib olinadi:



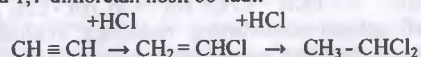
Etilxlorid etillovchi agent sifatida qo'llaniladi. Masalan, dietildixlorislan ishlab chiqarishda $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, to'rt etil qo'rg'oshin $\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ va h.k. qo'llaniladi.

Etil bromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ suyuqlik ($T_{\text{qay}}=38,4^\circ\text{C}$). Uni, motor yoqilg'ilarini oktan sonini oshirish uchun tetraetilqo'rg'oshin eritmasini tayyorlashda qo'llaniladi.

C=C bog'lar bo'yicha gidroxlorlash. Bu reaksiya ekzotermik tarzda sodir bo'ladi va olefinlarni gidroxlorlash jarayoniga nisbatan ikki marta ko'p issiqlik ajraladi:

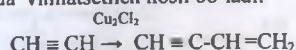


HCl ni atsetilenga birikishi bosqichma-bosqich sodir bo'ladi, avval vinilxlorid, so'ngra 1,1-dixloreten hosil bo'ladi:



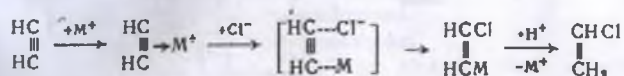
Shuning uchun atsetilening gidroxlorlash reaksiyalari faqat birinchi reaksiyani tezlashtirish uchun selektiv katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Bunday maqsad uchun simobning ikki valentli va misning bir valentli tuzlarini qo'llash ijobiy ahamiyatga ega. Simobning ikki valentli tuzlari orasida HgCl_2 sulema gaz fazasida $150-200^\circ\text{C}$ da quruq reagentlar ishtirokida qo'llaniladi. Bunda atsetaldegid va 1,1-dixloreten

hosil bo'ladi. Cu_2Cl_2 ishtirokida oraliq jarayon atsetilening dimerizatsiyasi natijada vinilatsetilen hosil bo'ladi:



Bu reaksiyani to'xtatish uchun yuqori konsratsiyali HCl olinishi va katalizator konsentrlangan xlorid kislotada erigan bo'lishi kerak.

Simob va mis tuzlarini gidroxlorlash reaksiyalariga katalitik ta'sirini koordinatsion kompleks hosil bo'lishi orqali tushuntirish mumkin, bunda atsetilen faollashadi va xlor anioni bilan o'zaro ta'sirlashadi va haqiqiy metall-organik birikma hosil bo'ladi, ular kislotaga ta'sirida tez parchalanadi:



Vinilxlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (rangsiz gaz, $T_{\text{kond}}=-13,9^\circ\text{C}$). U eng muhim monomerlardan biri hisoblanadi. Undan turli polimer materiallar olinadi:



Xloropren $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (suyuqlik, $T_{\text{qayn}}=59,4^\circ\text{C}$)

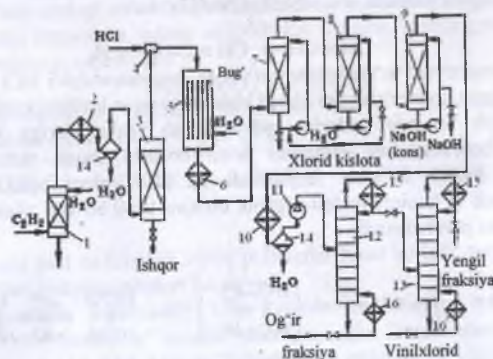
Sanoatda vinilatsetilenni suyuq fazada $40-60^\circ\text{C}$ Cu_2Cl_2 ishtirokida gidroxlorlash orqali olinadi.



Atsetilendan vinilxlorid olish. Gaz fazasida geterogen katalitik jarayon yo'li bilan atsetilen va vodorod xlorididan vinilxlorid sintez qilinadi. Faollashtirilgan ko'mirga sulema shimdirish yo'li bilan katalizator tayyorlanadi. Hosil bo'lgan katalizator tarkibida 10% (mass) HgCl_2 bo'ladi. Atsetilenni gidroxlorlash bilan vinilxlorid olish texnologiyasi bilan tanishamiz (23-rasm).

Tozalangan atsetilen 1-olovni to'suvchidan o'tadi va namlikni kondensatsiyalanishi hisobiga 2-sovutgichda quriydi, so'ngra 3-kolonaga keladi. 4-aralashtirgichda u, quruq vodorod xlorid bilan aralashadi va 5-trubkasimon reaktorga keladi. Atsetilenni konversiya darajasi 97-98% tashkil qiladi, bunda reaksiya gazlari tarkibida 93% vinilxlorid, 5% HCl , 0,5-1,0% C_2H_2 , 0,3% atsetaldegid va 1,1-dixloreten bo'ladi. Ular o'zlari bilan sulema bug'ini olib ketadi. Gaz 6-sovutgichda soviydi, 7,8-skrubberlarda sulema va HCl dan tozalanadi (20% li xlorid kislotasi, ishqor yordamida). Shundan so'ng gaz 10-nomakopli sovutgich-

da sovutiladi va 11-kompressor yordamida 0,7–0,8 MPa bosim ostida siqiladi.



23-rasm. Atsetilenni gidroxlorlash bilan vinilxlorid olish texnologik sxemasi: 1–olovni to'suvchi; 2,6,10–sovutgichlar; 3–quritish kolonnasi; 4–aralashtirgich; 5–reaktor; 7–9–skrubberlar; 11–kompressor; 12,13–rektifikatsiya kolonnalari; 14–separator; 15–deflegmator; 16–qaynatgich.

Aralashma navbatma-navbat 12 va 13-rektifikatsiya kolonnalarida ajratiladi. Dastlab, og'ir qoldiq (1,1 dioxloreten), so'ngra yengil qismi (atsetilen, atsetaldegid) ajratiladi.

Tayanch so'z va iboralar

Galogenlash jarayonlari, radikal-zanjirli xlrlash, suyuq fazada xlrlash, gaz fazada xlrlash, ion-katalitik galogenlash, atsetilen, vinil xlorid, gidrogalogenlash, gidrolizlanish reaksiyalari, ftorlash, xlrlash, bromlash va yodlash, 1,2-dioxloreten, xloridrinlar, aleilxloridlar, xloridrinlash, reaktorlar.

Mavzu bo'yicha savollar:

1. Galogenlash jarayonining tavsifi.
2. Galogenlash reaksiyalarining sinflanishi.
3. Radikal zanjirli xlrlash.

4. Suyuq fazada xlrlash texnologiyasi.
5. Etanning polixlorli hosilalari.
6. Xlorparafinlar.
7. Arenlarning xlorli hosilalari.
8. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlrlash xloratorlari.
9. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlrlash texnologiyasi.
10. 1,1,1-trioxloretenni olish texnologiyasi.
11. Gaz fazasida xlrlash.
12. Metanning xlorli hosilalari.
13. Dioxlorbutenlar.
14. Gaz fazasida xlrlash reaktorlari.
15. Gaz fazasida xlrlash texnologiyasi.
16. Ion katalitik galogenlash reaksiyalari.
17. Galogenlarni $C=C$ bog'larga birikishi bilan olinadigan mahsulotlar.
18. Ion-katalitik xlrlash reaktorlari.
19. Xloridirlash reaksiyalari bilan olinadigan mahsulotlar.
20. Hidrogalogenlash reaksiyasi bilan olinadigan mahsulotlar.
21. Vinilxlorid olish texnologiyasi.

III bob. GIDROLIZ, GIDRATATSIYA, DEGIDRATATSIYA, ETERIFIKATSIYA JARAYONLARI

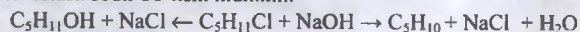
Xlorli hosilalar gidrolizi va ishqorli degidroxlorlash

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

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

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

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



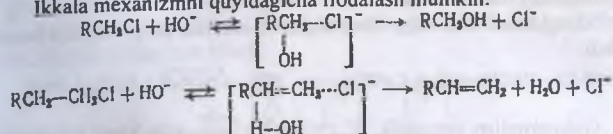
Xloridrinlarga ishqor ta'sir ettirilganda o'rin almashinish va glikollar va α -oksidlar hosil qilib parchalanish sodir bo'ladi.



Xlorli birikmalarni gidrolizi va ishqorli degidroxlorlash nukleofil o'rin almashinish va parchalanish reaksiyalar turiga mansub. Ko'pincha bu reaksiyalar biomolekulali mexanizm asosida sodir bo'ladi.

Gidrolizning dastlabki bosqichida gidrolizlovchi agent xlor bog'langan uglerod atomiga hujum qiladi (C_N2 mexanizm bo'yicha), avvalgi bog'ni uzulishi hisobiga yangi bog' hosil bo'ladi. HCl ajratilganda, OH-ionning hujumi β -uglerod atomidagi vodorod atomiga qaratilgan bo'ladi ($E2$ mexanizm).

Ikkala mexanizmi quyidagicha ifodalash mumkin:

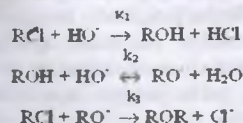


Yuqorida kursatilganidek, xlorli birikmalarga ishqor ta'sir etganida parallel ikki reaksiya: o'rin almashinish va HCl ajralishi sodir bo'lishi mumkin, lekin ulardan bittasi maqsadli hisoblanadi.

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

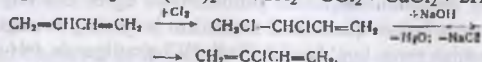
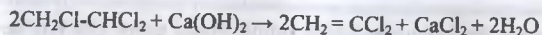
Yuqoridagi reaksiyadan ma'lum bo'lishicha o'rin almashinish reaksiyalarida gidrolizlovchi agent uglerod atomiga hujum qilib, o'zining nukleofil xossalarini namoyon qilsa, parchalanishda esa uglerod atomi bilan bog'lanib o'zini asosligini namoyon qiladi. Xulosa qilganda, o'rin almashinishda yuqori nukleofilikka ega bo'lgan kuchli asos kerak bo'ladi, HCl parchalanishida esa uncha yuqori nukleofilikni namoyon qilmaydigan kuchli asos kerak bo'ladi. Masalan, NaOH yoki $Ca(OH)_2$.

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



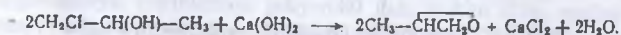
Xlorli hosilalarning gidroliz jarayonlarini ikki asosiy usul orqali xlorolefinlar va α -oksidlar olish mumkin.

Xlor olefinlar olish. Ishqor bilan degidroxlorlash orqali 1,1,2-trixlorotandan vinilidenxlorid va 1,3-butadiendan 1,2-dixlorbuten-3 orqali xloropropen sintez qilinadi:



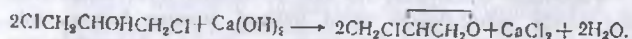
α -oksidlar olish. Xlorgidrinlarni ishqor bilan degidroxlorlash orqali α -oksidlar sintez qilinadi; masalan, propilenoksid, epixlorgidrin, bis (xlormetil) oksatsiklobutan.

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



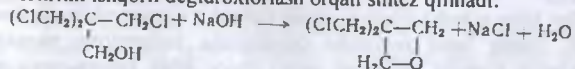
Gidropipilen (suyuqlik, $T_{\text{qay}}=33,9^\circ\text{C}$), sanoatda katta miqdorda olinadi va propilenglikol ishlab chiqarishda qo'llaniladi ($\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2$), shuningdek, ionogen sirt faol moddalar, pestitsidlar sifatida (oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda) qo'llaniladi.

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



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

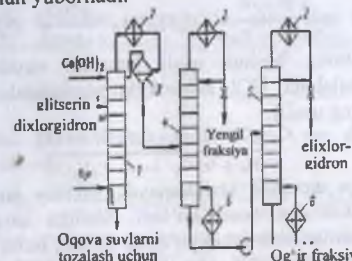
Bis (xlormetil) oksatsiklobutan – monomer bo'lib, u trixlorgidrin penta eritritni ishqorli degidroxlorlash orqali sintez qilinadi:



Jarayon texnologiyasi. Yuqorida ko'rib chiqilganidek, ishqorli degidroxlorlash jarayoni kuchli ishqorlarning suvli eritmaları ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ va NaOH) ta'sirida sodir bo'ladi, hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti haydash yo'li bilan reaksiya muhitidan ajratib olinadi. HCl ni parchalanishi xlorgidrinlarda oson, etanning polixlorli hosilalarida qiyinroq sodir bo'ladi, lekin jarayon atmosfera bosimida 100°C temperaturada olib boriladi.

Epixlorgidrin olish texnologiyasi bilan tanishamiz (24-rasm). 1-reaktorga $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ning suvli eritmasi va glitserindixlorgidrin yuboriladi, kubga kuchli bug' yuboriladi, u isitish va mahsulotlarni qayta haydash uchun xizmat qiladi. Kolonna likopchalarida epixlorgidrin va oraliq mahsulot glitserin hosil bo'ladi. Oxirgisi

(glitserin) kolonna kubiga oqib tushadi, u yerdan CaCl_2 ning suvli eritmasi va ishqorning ortiqchasi tozalash uchun chiqariladi. Uchuvchan mahsulotlar suv bug'i bilan birgalikda 2-sovutgich-kondensatorda kondensatsiyalanadi va kondensat 3-separatorda 2 fazaga ajratiladi: suvli faza 6% erigan epixlorgidrin organik faza 85–90% epixlorgidrin va aralashmalar suv, trixlorpropan, reaksiyaga kirishmagan dixlorgidrin glitserin hamda uchuvchan moddalar-allilxlorid 2,3-dixlorpropilendan iborat bo'ladi. Suvli fazani 1-reaktorga flegma sifatida, organik fazani esa ajratish uchun yuboriladi.



24-rasm. Epixlorgidrin olish texnologiyasi sxemasi:

1-reaktor, 2-kondensator- sovuqgich, 3-separator, 4-yengil fraksiya haydash kolonnasi, 5-og'ir fraksiyani ajratish kolonnasi, 6-qaynatuvchilar.

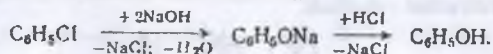
Dastlab, 4-kolonnada suvni uchuvchan moddalar bilan birgalikda haydaladi, kub suyuqligini 5-kolonnaga distillatsiya jarayoniga yuboriladi, u yerda epixlorgidrin og'ir mahsulotlardan haydash bilan ajratib olinadi. Ushbu aralashmani, reaksiyaga kirishmagan xlorgidrin va trixlorpropanlarni yana qo'shimcha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

Ishqor bilan degidroxlorlash usuli bilan xlorolefinlar olishda reaksiya tarmoqlari yuqoridagi texnologiyaga o'xshash bo'ladi. Propilenoksid olishda suv bilan to'liq aralashtirilgandan so'ng, 2-sovutgichda bug'larni qisman kondensatsiyasi olib boriladi, 3-separator esa kondensat va bug'larni ajratuvchi vazifasini bajaradi. Kondensat 1-reaktorni sug'orishga, propilen oksidlardan iborat bug'lar esa rektifikatsiyaga yuboriladi.

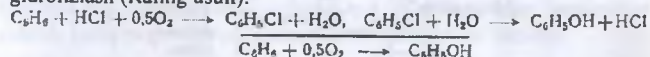
Ishqor va gidrolizlash usuli bilan spirtlar ishlab chiqarish.

Yuqorida bayon qilingandek, xlorli hosilalar gidrolizi xlor atomini almashinishi bilan ortiqcha olingan suv muhitida Na_2CO_3 (fenollar sintezi) ishtirokida ro'y beradi. Xlorli hosilalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga qarab gidroliz jarayoni 120–125°C dan (allilxlorid gidrolizi) 300–350° gacha (xlorbenzol gidrolizi) temperaturada olib boriladi. Bosim 0,5–1,0 dan 10 MPa bo'ladi, bunday sharoitda kontakt vaqti bir necha minutda to 20–30 minutgacha o'zgaradi.

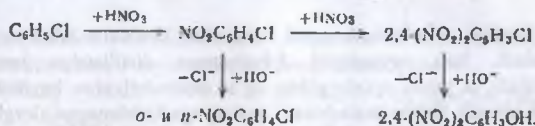
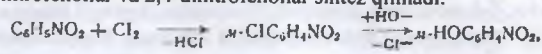
Ilgari fenol xlorbenzoldan olinar edi:



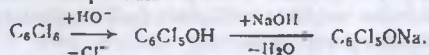
Fenol olishning boshqa usuli benzolni oksidli xlorlash va oksixlorlash bosqichida HCl ishtirokida xlorbenzolni gaz fazasida gidrolizlash (Raling usuli):



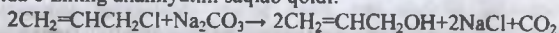
Natijada xlor umuman sarflanmaydi, yakuniy jarayon natijasida benzolni oksidlanishidan hosil bo'ladi. Shunga qaramasdan, fenol olishning xlorli usullari asta-sekin yo'qolib boradi, biroq ular yordamida fenollarning ba'zi bir hosilalari sintez qilinadi, masalan, m-nitrofenol, o- va n-nitrofenollar va 2,4-dinitrofenollar sintez qilinadi:



Ishqoriy gidroliz reaksiyalari bilan ko'pgina xlorfenollar olinadi. Masalan, geksaxlorbenzoldan pestitsidlar pentaxlorfenol va natriy pentaxlorfenol sintez qilinadi:

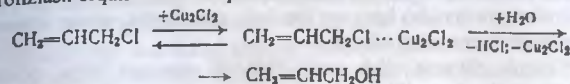


Spirtlar olish uchun xlorli hosilalar gidrolizi allil spirti sintez qilishda o'zining ahamiyatini saqlab qoldi:



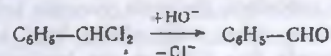
Allil spirti $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}$ (suyuqlik bo'lib, $T_{\text{key}} = 96,2^\circ\text{C}$) ftal, fosfor va boshqa kislotalarning allil efirlari ishlab chiqarishda qo'llaniladi, allil spirt glitserin olishda oraliq modda sifatida qo'llaniladi.

Allil xloridni katalizator ishtirokida (bir valentli mis xlorid) suv bilan gidrolizlash orqali ham allil spirti olish mumkin:

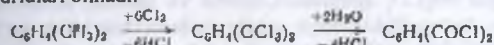


Gidroliz jarayoni Cu_2Cl_2 0,2% li eritmasida 2,0–2,5% li xlorid kislota ishtirokida olib boriladi. Oraliq mahsulotlar diallil efir va propion aldegid hosil bo'ladi.

Gem-dixlorli hosilalar gidrolizida aldegidlar olinadi, ularni amaliyotda benzoxloriddan benzaldegid olishda qo'llaniladi:

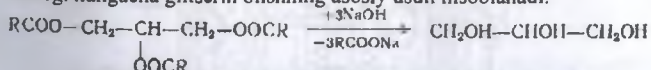


m- va n- geksaxloroksilolardan izo- va tetraftal kislota xlorangidridlari olinadi:



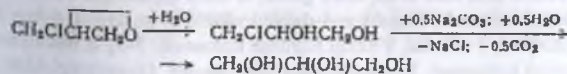
ular esa issiqlikka chidamli polimerlar olishda qo'llaniladi. Gidroliz jarayoni davriy ravishda 80–100° C aralashtirilgan holda ozgina miqdorda katalizator (FeCl_3) qo'shilgan geksaxloridga stexiometrik miqdorda suv qo'shiladi.

Glitserin-siropsimon shirin ta'mli suyuqlik (qaynash temperaturasi 290° C). Uni ftal angidrid bilan polikondensatsiya mahsulotlari glifal polimerlari olishda, nitroglitserin poroxlari tayyorlashda, triatsetin erituvchisi (glitserin triatsetat), shuningdek, kosmetik va meditsina preparatlari olishda keng qo'llaniladi. Glitserin tabiatda turli hayvonlar va o'simliklar yog'larida murakkab efir holida uchraydi. Ularni gidrolizi natijasida bir vaqtning o'zida glitserin hamda sovun olish birinchi va hozirgi kungacha glitserin olishning asosiy usuli hisoblanadi:



Jarayon texnologiya. Gidrolizlovchi agentlar sifatida 5–10% li Na_2CO_3 yoki NaOH eritmasi qo'llaniladi.

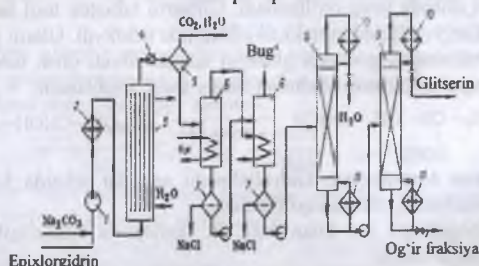
Epixlorgidrinni suv bilan Na_2CO_3 yordamida katalizlash orqali glitserin olish mumkin:



Glitserin – siropsimon shirin ta'mli suyuqlik ($T_{qay}=290^{\circ}\text{C}$). Uni glifital polimerlari olishda (ftal anhidridi bilan polikondensatsiya reaksiyalari yordamida) keng qo'llaniladi, shuningdek, undan kosmetik va meditsina preparatlari olinadi.

Sintetik glitserin olish usuli 1948-yili sanoatga tatbiq qilinadi. Bunda propilendan allilxlorid, dioxloridrin glitserin, epixloridrin va undan sintetik glitserin olinadi.

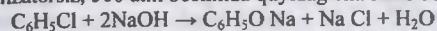
Epixloridridan glitserin olish texnologiyasi bilan tanishamiz. (25-rasm). Epixloridridin va 5–6%li Na_2CO_3 eritmasi 1-nasos yordamida emulsiyalanadi, 0,6–1,0 MPa bosimda siqiladi va 2-isitigich orqali 3-trubkali reaktorga yuboriladi. Bu yerda yuqorida keltirilgan reaksiya sodir bo'ladi, natijada uning oddiy efirlari hosil bo'ladi. Reaksiya aralashmasi 4-klapanda faza (CO_2 va suv bug'lari) suyuq fazadan (glitserinning suvli eritmasi, uning efirlari, NaCl) va reaksiyaga kirishmagan Na_2CO_3 ajratiladi. Glitserin va suvning uchuvchanligida katta farq bo'lganligi sababli asosiy massani bug'latish yo'li bilan amalga oshiriladi: suyuqlik ketma-ket 6-bug'latish kublaridan o'tadi, ulardan birinchisi tashqaridan yuboriladigan bug', ikkinchisi esa birinchi kubdan keladigan bug' yordamida isitiladi. Har bir bug'latish apparatidan so'ng suyuqlik 7-filtrdan o'tkaziladi va u yerda NaCl dan ajratiladi. Taxminan 80% glitserin bug'latilgandan so'ng 8-kolonnada suvdan ajratish uchun rektifikatsiyalanadi va 9-kolonnada esa yuqori qaynaydigan glitserin efirlaridan ajratiladi. Kolonnaning oxirgi distillyati 98–99% li glitserindan iborat. Uni ko'pincha aktivlangan ko'mir yordamida adsorbirlash orqali qo'shimcha tozalanadi.



25-rasm. Xlorlash usuli bilan glitserin olish texnologik sxemasi: 1-nasos, 2-isituvchi, 3-reaktor, 4-drossel ventili, 5- separator, 6-bug'latish kublari, 7- filtrlar, 8-suvni haydash kolonnasi; 9-og'ir fraksiyani ajratish kolonnasi, 10-kondensator deflegmator, 11-qaynatgichlar.

Bosim ostida xlorbenzolni ishqor bilan gidrotozalab fenol olish.

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

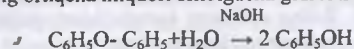


Yuqoridagi sharoitdagi gidroliz reaksiyasi uchun 15–20% li NaOH suvli eritmasi qo'llaniladi. Ushbu reaksiya katalizator ishtirokida 350°C va 200 atm bosimida bir necha muhitda sodir bo'ladi. Jarayon trubkasimon reaktorlarda olib boriladi.

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

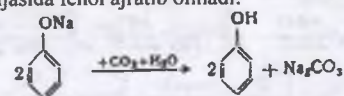


Hosil bo'lgan difenil efiri xlorbenzolga nisbatan olganda 10% ni tashkil qiladi. Agarda xlorbenzolni ishqorning suvli eritmasi bilan gidrolizlash jarayonida reaksiya aralashmasiga 10% dan ortiq difenil efir qo'shilsa, uning ortiqcha miqdori fenolgacha gidrolizlanadi:



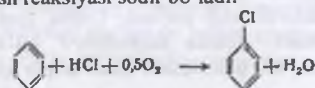
Shuning uchun suvdan ajratilgan difenil efiri gidrolizga yuborilayotgan xlorbenzolga qo'shiladi.

Fenolni sanoatda ishlab chiqarish quyidagicha sodir bo'ladi: xlorbenzolga eritilgan difenil va ishqorning suvli eritmasi (mol. nisbatda $\text{NaOH}:\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}=2,25:1$ dan $2,5:1$) yuqori bosimda ishlaydigan nasoslar yordamida trubkasimon reaktorga yuboriladi. U yerda aralashma 350°C gacha isitiladi. So'ngra reaktordan chiqayotgan aralashma sovutiladi, drossel ventili yordamida bosimni atmosfera bosimigacha pasaytiriladi va aralashma tarkibidagi difenil efiri suv bug'lari bilan birgalikda haydaladi. Fenolyat eritmasiga uglerod ikki oksidi yoki xlorid kislota ta'sir ettirish natijasida fenol ajratib olinadi:



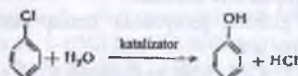
Xlorbenzolni bug' fazasida katalitik gidrolizlash (Rashing usuli).

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



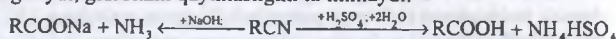
Xlorlash jarayoni bug' fazasida alyuminiy oksidga shimdirilgan $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3$ katalizatorlari ishtirokida olib boriladi. Reaktordagi temperatura $235-245^\circ\text{C}$ tashkil qiladi. Benzol, HCl va kislorodning miqdor nisbatlari 10:2:3 tashkil qiladi. Xloridlar aralashmasi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

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

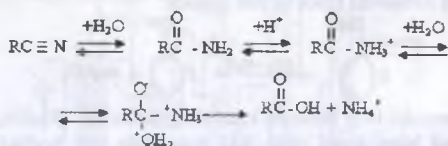


Katalizator sifatida $\text{Ca}_3(\text{RO}_4)_2$ yoki kalsiy fosfat yoki mis fosfatlar aralashmasi qo'llaniladi. Reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan HCl yana oksidlash xlorlash jarayonida qo'llanilishi mumkin. Raling usuli bilan 1t fenol olish uchun taxminan 0,998 t benzol va 0,172t vodorod xlorid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

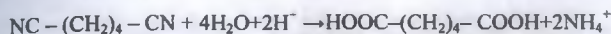
Nitrillar gidrolizi va eterifikatsiyasi. Karbon kislotalar olishda nitrillar gidrolizi eng keng tarqalgan usullardan hisoblanadi. Nitrillar gidrolizi oraliq amidlar hosil bo'lishi bilan boradi va kislota hamda ishqorlar bilan katalizlanadi. Katalizatorlar reaksiya mahsulotini tuzga bog'laydi, gidrolizni qaytmasligini ta'minlaydi.



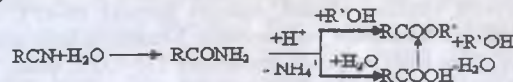
Aslida kislotali gidroliz usuli eng qulay hisoblanadi, unda karbon kislota erkin holda olinadi. Bu jarayon suvli muhitda stexiometrik miqdordan kam bo'lmagan kislota ishtirokida $50-80^\circ\text{C}$ quyidagi bosqichlarda sodir bo'ladi:



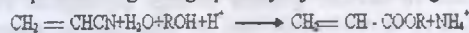
Reaksiya kuchli ekzotermik bo'lgani sababli, isitilgan sulfat kislota eritmasiga asta-sekinlik bilan nitril solinadi. Reaksiya sovutilgan aralashtirgichli reaktorda olib boriladi. Ushbu usul bilan fenilsirka, malon kislota olinadi. Agarda adipodinitril 1,3-butadiendan yoki akrilonitrildan olinsa, uni gidrolizlash bilan adipin kislota sintez qilish mumkin:



Agarda reaksiya mahsuloti sifatida kislotalar emas, balki ularning murakkab efilari hosil bo'lsa, unda nitrillar gidrolizini eterifikatsiya jarayoni bilan birgalikda olib borish mumkin. Bu holda jarayon suv va spirt aralashmasida olib boriladi, sulfat kislota gidroliz va eterifikatsiya reaksiyalarida katalizator vazifasini bajaradi:

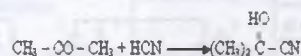


Yaqin vaqtgacha ushbu usul akrilonitrildan akril kislota efilari olish uchun qo'llaniladigan eng iqtisodiy tejimli hisoblangan:

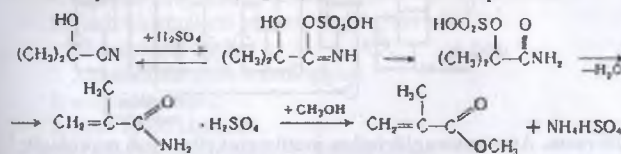


Hozirgi vaqtga kelib, bu usul o'z ahamiyatini yo'qotgan, chunki undan ko'ra samarali akril kislota eterifikatsiya usuli paydo bo'ldi.

Dastlab, akril kislota va uning efilari atsetalgid siangidrinidan olinar edi. Metakril kislota va uning efilari ham shu usul yordamida olinadi. Buning uchun atseton va sinil kislotalardan atsetonsianogidrin sintez qilinadi:



Oxirgi mahsulot gidrolizlanishi natijasida α -gidroksiizomoy kislota $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$ hosil bo'ladi, lekin atsetonsianogidrinni 100% li H_2SO_4 natijasida imid, so'ngra uning gidratatsiyalanishi bilan to'yinmagan amid hosil bo'ladi. Metan va suv qo'shilganda eterifikatsiya sodir bo'ladi, H_2SO_4 katalizator sifatida qo'shiladi:



Oraliq mahsulotlar dimetil efir, α -gidroksiizomoy kislota, oz miqdorda smola va polimerlar hosil bo'ladi.

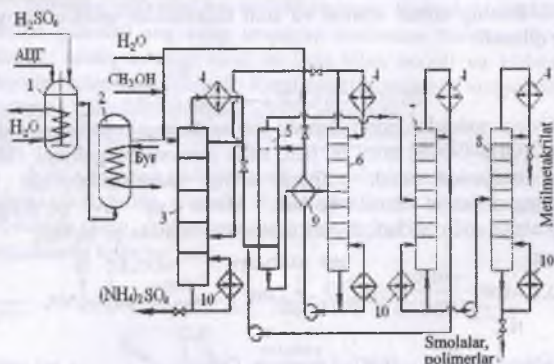
Yuqoridagi usullarning umumiy kamchiliklaridan biri katta miqdorda sulfat kislotalari sarflanishi bo'lib, uni uncha katta ahamiyatga ega bo'lmagan o'g'it ko'rinishida chiqindiga chiqarish (ammoniy sulfat).

Hozircha atsetonsiangidrididan metilmetakrilat olish yuqoridagi usul bilan amalga oshirilmoqda (26-rasm).

Setonsiangidrin (ATSG) va 100% li sulfat kislota (monogidrat)ni 1,0:1,5 mol nisbatda uzluksiz ravishda 1-aralashtirgichga yuboriladi, u yerda imid hosil bo'ladi. Aralashtirish vaqtida ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqishi sababli, aralashtirgichga sovutish trubalari va aralashtiruvchi moslama ulanadi, reaksiya jarayoni 80–85°C tashkil qiladi. Reaksiya aralashmasi yon tomondan 2-reaktorga kelib tushadi, u yerda bug' bilan isishi natijasida temperatura 130–135°C ortadi. Ushbu sharoitda imid metakrilamid sulfatga aylanadi.

Hosil bo'lgan reaksiya massasini suv va bir qism metanol bilan aralashtiriladi va tarelkali kolonna turidagi qaynatgichli efrizatorga yuboriladi. U yerda metilmetakrilatni suv bilan azeotrop aralashmasi va ammoniy sulfat eritmasidagi metanol haydaladi va kubdan chiqariladi.

Etanol uchuvchan bo'lgani uchun metanolni bir qismi efrizatorning pastki tarelkalaridan birortasiga kiritiladi, bunda barcha tarelkalarda metanol bo'lishi ta'minlanadi.



26-rasm. Atsetonsiangidrididan metilmetakrilat olish texnologik sxemasi: 1–aralashtirgich; 2 – reaktor; 3– efrizator; 4– kondensator-deflegmatorlar; 5 – ekstraktor; 6 – bug'latish kolonnasi; 7,8 – rektifikatsiya kolonnalari; 9,10–issiqlik almashtirgich.

Azeotrop aralashma va metanol bug'lari 4-kondensator-deflagmatorda kondensatsiyalanadi, bunda kondensatning bir qismi 3-efrizatonga flegma sifatida qaytariladi, qolgan qismi qayta ishlash uchun yuboriladi.

Qayta ishlashni birinchi bosqichida 5-ekstraktorda kondensatni ishqorli suv bilan yuviladi, u yerda organik qatlamdan metanol va kislotali aralashmalar yuviladi (metakril kislota). Ushbu suvli ekstraktning bir qismini 3-efrizatorga yuborishdan oldin metakrilamid sulfatni suyultirish uchun qo'llaniladi, uning qolgan qismini 6-bug'latish kolonnasida haydash bilan metanol va ekstrada metilmetakrilat olinadi, uni reaksiya muhitiga qaytariladi. Kub suyuligi 8-kolonnaga keladi: yuqoridagi mahsulot toza metilmetakrilat, kubda esa smola va polimerlar keladi, ular yoqish uchun yuboriladi. Metilmetakrilatni polimerlanishini oldini olish uchun eterifikatsiya va ajratish bosqichlarida ingibitor qo'yiladi (gidroxinon).

Tayanch so'z va iboralar

Galogenlash jarayonlari, radikal-zanjirli xlorlash, suyuq fazada xlorlash, gaz fazada xlorlash, ion-katalitik galogenlash, atsetilen, vinil xlorid, gidrogalogenlash, gidrolizlanish reaksiyalari, ftorlash, xlorlash, bromlash va yodlash, 1,2-dixloreten, xlorgidrinlar, alkilxloridlar, xlorgidrinlash, reaktorlar.

Mavzu bo'yicha savollar

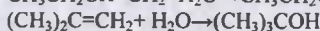
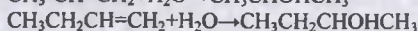
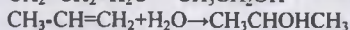
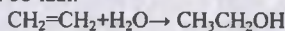
1. Gidroliz reaksiyalari.
2. Gidroliz jarayonlarini sinflanishi.
3. Gidroliz jarayoni kimyosi.
4. Gidroliz jarayonining selektivligi.
5. Xlorli birikmalarni ishqoriy degidroxlorlash.
6. Xlorolefinlar olish.
7. Xlorolefinlar olish texnologiyasi.
8. α -oksidlar olish.
9. Spirt ishlab chiqarish.
10. Glitserin ishlab chiqarish texnologiyasi.

Gidratatsiya va degidratatsiya jarayonlari

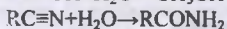
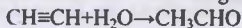
Gidratatsiya va degidratatsiya usullari bilan ko'p miqdorda turli xil moddalar, ayniqsa, past spirtlar va ko'plab to'yinmagan birikmalar olish mumkin. Ushbu reaksiyalar kislota-katalitik jarayonlar turiga mansub.

Jarayonlar kimyo va texnologiyasi asoslari.

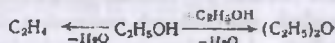
Olefinlarga suvni birikishi doimo Markovnikov qoidasi asosida sodir bo'ladi, buning natijasida etilendan etanol, propilen va n-butendan izopropanol va ikkilamchi butanol, izobutendan esa uchlamchi butanol hosil bo'ladi:



Atsetilen va nitrillardagi uchbog'ga gidratatsiyalanish natijasida karbonil birikmalar-atsetaldegid va amid hosil bo'ladi:



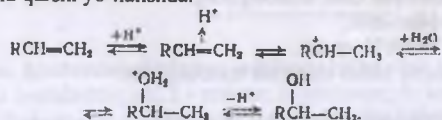
Ko'rsatilgan barcha reaksiyalar qaytar, biroq spirtlardan suvni ajralishi (umuman gidroksibirikmalardan) ikki yo'nalishda borishi mumkin -ichki yoki molekulararo:



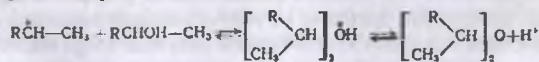
Reaksiya mexanizmi va kinetikasi. Ko'rsatilgan barcha reaksiyalar kislota-katalitik jarayon turiga mansub.

Gidratatsiya jarayonining katalizatorlari sifatida kuchli protonli kislotalar: fosfat kislota (tashuvchida), polivolfrom kislota, sulfokationlar qo'llaniladi. Degidratatsiya jarayonlarida esa fosfat kislota (tashuvchida) alyuminiy oksid, sulfat kislota, fosfatlar (masalan, CdHPO_4) va h.k. katalizator sifatida qo'llaniladi.

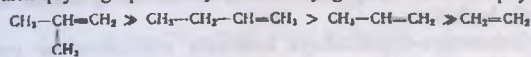
Gidratatsiya jarayonlaridagi katalizatorlarni vazifasi oraliq π - va σ -komplekslar hosil qilish orqali olefinlarni proponlashdan iborat bo'lib, unda teskari degidratatsiya reaksiyasi o'sha bosqichlar bilan boradi, lekin qarama-qarshi yo'nalishda:



Molekulararo degidratatsiyada karbakation protonni ajratmaydi, balki spirti boshqa molekulasini bilan birikadi:



Olefinlar gidratatsiyasi elektrofil mexanizmi yuqorida aytilgan Markovnikov qoidasi bo'yicha birikish yo'nalishini, shuningdek, olefinlarni quyidagi qator bo'yicha reaksiyaga kirishishini aniqlaydi:

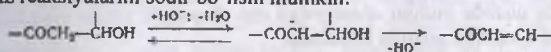


Turli sharoit va katalizatorlar uchun olefinlarni reaksiyaga kirishish nisbatlari o'zgaradi, masalan, 80% li sulfat kislota uchun 16000:1000:500:1 va kuchsiz kislotalar uchun o'zgaradi. Bular gidratatsiya sharoitini tanlashda muhim hisoblanadi, ayniqsa, temperaturalar: oxirgisi juda past (muvozanat uchun zamin) bo'lishi mumkin, masalan, izobuten va ayniqsa, etilen uchun propilenga nisbatan olganda.

Gidratatsiya degidratatsiya muvozanati, yuqorida ko'rganimizdek, olefin va spirtning tuzilishiga unchalik bog'liq bo'lmaydi, shuning uchun olefinlarni gidratatsiyaga kirishish qobiliyati spirtlarni degidratatsiyalanish qatoriga o'xshash bo'lishi kerak:

Uchlamchi>Ikkilamchi>Birlamchi

Ushbu qobiliyat β -keto va β -nitrospirtlarda, ayniqsa kuchayadi, chunki ulardagi elektroaksetor guruhlar qo'shni HO-guruhli uglerod atomidagi joylashgan vodorod atomini kislotaligini ortiradi. Buning natijasida nokatalitik degidratatsiyani yoki asoslar bilan boradigan kataliz reaksiyalarini sodir bo'lishi mumkin:



Geterogen -katalitik jarayonlardagi gaz-fazasida boradiganlararo degidratatsiya kinetikasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$r_{0, \text{deg}} = \frac{k p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} + K p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad r_{\text{deg}} = \frac{k (p_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 - p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 / K_p)}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} + K p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Bunda amaliy qaytmas ichki molekular degidratatsiya hisobiga katalizator faol markazlarida yaxshi adsorbirlanadigan spirt va suvni to'xtatish xususiyati e'tiborga olinadi.

Olefinlar degidratatsiyasida suv doimo ortiqcha miqdorda olinadi, shuning uchun spirtning reaksiyani to'xtatishi mumkinligini e'tiborga olmasa ham bo'ladi.

$$r_{\text{ROI}} = k \left(p_{0, \text{deg}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{K_p} p_{\text{C}_2\text{H}_4} \right) / p_{\text{H}_2\text{O}} = k \left(p_{0, \text{deg}} - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

Bir qator hollarda suvning vazifasi ancha murakkab. Binobarin, g'ovakli tashuvchiga kiritilgan fosfor kislota, uning yuzasida yupqa plyonka hosil qiladi, u esa gaz fazasidagi suvni adsorbirlaydi. Har bir

temperatura ko'rsatishi va suv bug'larining parsial bosimida gaz fazasida fazalar muvozanati qaror topadi va plyonkadagi fosfor kislota aniq bir konsentratsiyaga ega bo'ladi, bu esa uning katlitik faolligiga muvofiq bo'ladi.

Gidratatsiya-degidratatsiya katalizida sulfokationitlar yordamida quyidagi kinetik tenglama topilgan:

$$r = \frac{kC_{cn}}{1 + K_{cn}C_{cn} + (K_{H_2O}C_{H_2O})^2} + k'C_{cn}$$

Uning birinchi a'zosi kationitni sulfogruppalari bilan katalizga, ikkinchisi esa gidroksoniy ionlar H_3O^+ bilan o'ziga xos katalizga tegishli.

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

Etanol CH_3-CH_2OH suyuqlik bo'lib, $78,3^\circ C$ qaynaydi. Havo bilan 3–20% aralashmasi portlash mumkin. Suv bilan 95,6% etanol azeotrop aralashma qiladi, u $78,1^\circ C$ da qaynaydi.

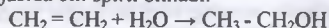
Etanol ko'p tonnada chiqariladigan, keng qo'llaniladigan organik sintez mahsuloti bo'lib, u erituvchi sifatida, ko'p miqdorda oziq-ovqat sanoatida va meditsinada qo'llaniladi. Oraliq mahsulotlar sifatida etanol murakkab efirlar, xloroforli, xloral, dietilefiri, atsetaldegid va sirka kislota olishda muhim ahamiyatga ega. Suyuqlik raketa dvigatellarida yoqilg'i, antifriz sifatida ishlatiladi.

Izopropanol $CH_3CH(OH)-CH_3$ – suyuqlik (qaynash temperaturasi $82,5^\circ C$) suv bilan aralashadi. Suv bilan 878% spirt azeopron aralashma hosil qiladi, uning qaynash temperaturasi $80,3^\circ C$. Izopropanol, erituvchi sifatida foydalaniladi. Undan murakkab efirlar, atseton olinadi.

Ikkilamchi butanol $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ ($T_{kay}=99,5^\circ C$) va uchlamchi butanol ($CH_3)_3COH$ ($T_{kay}=82,8^\circ C$) – rangsiz suyuqliklar.

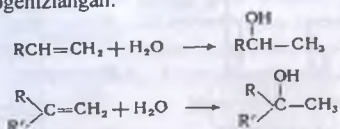
Ikkilamchi butanol suvda chegarali eriydi, uchlamchi butanol esa suv bilan yaxshi aralashadi va 78% spirt bilan azeotrop aralashma hosil qiladi.

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

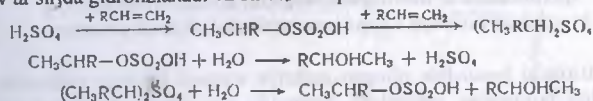


Etilendan tashqari barcha olefinlar gidratatsiyada ikkilamchi va uchlamchi spirtlar hosil qiladi, chunki Markovnikov qoidasiga asosan,

vodorod atomi eng gidrogenizlangan uglerod atomiga birikadi, gidroksil esa eng kam gidrogenizlangan:

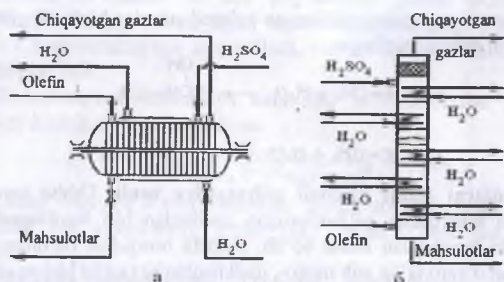


Olefinlarni sulfat kislotali gidratatsiya usuli. Ushbu usul eng birinchi va hozirgacha qo'llaniladigan usullardan biri hisoblanadi. Bu jarayon ikki bosqichdan iborat bo'lib, birinchi bosqichda olefinlar sulfat kislota bilan o'zaro ta'sir etib mono-, dialkilsulfatlar (sulfat kislota efirlari) hosil bo'ladi: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



Olefinlarni sulfat kislota bilan gidratatsiyalashda jarayonni muvaffaqiyatli amalga oshirish uchun etilen boshqa gomologlardan yaxshilab tozalangan bo'lishi lozim, chunki ular (boshqa gomologlar) H_2SO_4 ta'sirida polimerlanish va smolasimon birikmalar hosil bo'lishi mumkin. Polimerlanishni oldini olish uchun absorbsiya o'tkaziladi. Bunda 60–98% li sulfat kislota $0-70^\circ C$ temperatura va 0,2–2 MPa bosimda sulfat kislota va olefin shunday olinadiki, 1 mol H_2SO_4 1,2–1,3 mol olefinni yutishi lozim, bu esa kislota sarfini kamaytiradi.

Etilen va propilenni sulfat kislota yordamida absorbsiyalash uchun 2 xil turdagi apparatdan foydalaniladi (27-rasm). 27-rasmidagi a-turdagi apparat aralashtirgichli gorizontol absorber bo'lib, uning o'qiga ko'plab disklar mahkamlangan. Absorberning ichki tomoniga taxminan 1/3 qism sulfat kislota solinadi, disklar harakatlanganda tuman hosil bo'ladi, u esa fazalar yuzasida o'zaro muloqot bo'lishini kuchaytiradi. Reaksiya issiqligi suv yordamida sovutiladi. Bu apparat davriy ravishda ishlaydi. Rasmidagi b-turdagi apparat uzluksiz ravishda ishlaydi, u 20–25 tarelkadan iborat kolonnani tashkil qiladi. Har bir tarelkada trubkasimon sovutgich joylashgan bo'lib, undan sovuq suv o'tib turadi, sovuq suv ajralayotgan reaksiya issiqligini pasaytirishga yordam beradi. Kolonnaning yuqoridagi tarelkasi kerakli konsentratsiyali toza sulfat kislota yuboriladi, kubdan kerakli tarkibdagi reaksiya massasi ajratiladi. Etilen yoki propilen kolonnaning pastki qismidan suyuqlikka qarama-qarshi yo'nalishda yuboriladi.



27-rasm. Etilen va propilenni sulfat kislotasi bilan gidratlash qurilmalari: a) diskli aralashtirgichli gorizontal absorber; b) uzluksiz ravishda ishlaydigan tarelkali-kolonnali absorber.

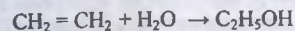
Birinci bosqichda olingan reaksiya massasi keyingi sulfonatlar gidrolizi bosqichiga yuboriladi. Suyuqlik suv bilan suyultiriladi va kuchli bug' bilan isitiladi, so'ngra spirt, oddiy efir va polimerlar tindirish jarayoniga yuboriladi va rektifikatsiya yo'li bilan ajratiladi. Bunda 90% li spirt olinadi. Gidrolizdan keyingi sulfat kislotaning konsentratsiyasi 40–50% ni tashkil qiladi. Undan alyuminiy sulfat olinadi yoki uni konsentrlantiriladi, so'ngra absorbsiyaga qaytariladi. Sulfat kislotasi bilan olefinlarni gidratatsiyalash jarayonining asosiy kamchiligidan biri, ishlatilgan kislotani utilizatsiya qilinishidir.

Yuqorida ko'rsatilgan kamchilik tufayli olefinlarni to'g'ridan-to'g'ri gidratlash usulini yaratishga sabab bo'ldi. Bu usulda kislotali katalizatorlar ishtirokida olefindagi qo'shbo'g'ga suvni birikishi sodir bo'ladi. Katalizator sifatida qattiq tashuvchiga (silikagel, alyumosilikat) shimdirilgan fosfat kislotadan foydalaniladi. Etilen gidratatsiyasi 260–300°C 2,5–3,0 MPa bosimda olib boriladi. Bunda olefin konsentratsiyasi 97–99% tashkil qilishi lozim. Reaksiya uzluksiz ravishda ishlaydigan apparatlarda olib boriladi, uni gidratator deyiladi. U diametri 1,5 va balandligi 10 metr bo'lgan po'lat kolonnadan iborat. Fosfat kislotasi ta'sirida yemirilishni oldini olish uchun jihozning qobig'i va tag tomoni qizil mis bilan qoplanadi. Katalizator reaktorga baland qilib solinadi, olefin va suv bug'i qo'shimcha isitiladi (reaksiya haroratigacha) va apparatning yuqori qismidan yuboriladi, katalizator qatlamidan o'tgandan so'ng, u gidratatorning pastidan chiqariladi.

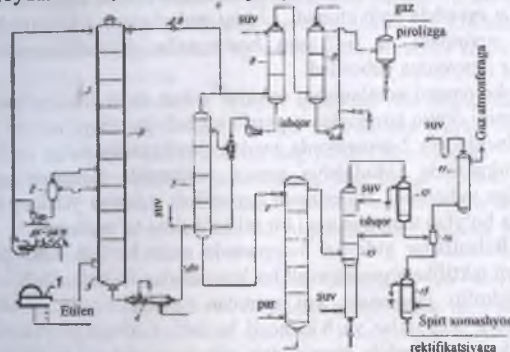
Gidratatsiya jarayonida katalizator tashuvchi sirtidan fosfat

kislotaning doimiy ravishda chiqib ketishi sababli, 400–500 soatdan so'ng katalizator faolligini yo'qotadi. Shu sababli, yangi katalizator tayyorlanadi, bunda tashuvchiga 60–65% li fosfat kislotasi shimdiriladi va u 100°C da quritiladi. Unda 35% erkin fosfat kislotasi bo'ladi.

Etanoli ishlab chiqarish. Etanolni etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyalab olish mumkin:



Bu jarayon katalizator va bosim ostida yuqori temperaturada sodir bo'ladi. Jarayon yuqori temperaturada sodir bo'lgani sababli energiyani tejash muhim ahamiyatga ega. Etilen gidratatsiyasida suv bug'i va suvdan foydalaniladi, bunda uch xil jarayon sodir bo'lishi mumkin:



28-rasm. Etanol olish texnologiyasi:

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

Etanolni olish texnologiyasi 28-rasmda keltirilgan. Xomashyo sifatida tarkibida 47–50% etilen, 50–52% etan va 1% miqdorida aralashmalardan iborat gaz qo'llaniladi. 1-kompressor yordamida gaz 3-reaksiya kolonnasining pastki tomoniga yuboriladi. Gaz mayda barboter orqali o'tib, yuqoriga ko'tariladi.

Har bir tarelkada gaz suyuqlik qatlamida barbaterlanadi, buning natijasida uning kislota bilan uchrashi yuzasi kattalashadi. Reaksiya isiqqligini chiqarish uchun har bir tarelkada sovuq suv aylanadigan trubkali sovutgichlar joylashtirilgan. Reaksiya kolonnasidan chiqayotgan gazlar tarkibi 90% etan, 4-6% etilendan iborat bo'lib, suyuqlikning sachrash natijasida ajraladi.

Kolonnadan chiqayotgan gazlar 8-10 atm bosimgacha drossellanadi, 8-nasadkali skrubberdan o'tadi, so'ngra to'liq neytrallash uchun 9-skrubberda 5-10% li natriy ishqori bilan yuviladi.

Neytrallangan gazni pirolizlashga etanni etilengacha degidrlash uchun yuboriladi. 3-reaksiya kolonnasining past tomonidan etilsulfat kislota dietilsulfat va reaksiyaga kirishmagan sulfat kislota aralashmasi uzluksiz ravishda oqib chiqadi. Ushbu aralashmani 4-sovutgichda 50°C gacha sovutiladi va 6-7 atm bosimgacha drossellangandan so'ng gidroliz jarayoniga yuboriladi.

3-kolonnani nomlanishni oshirish uchun suyuqlikning (ekstragent) bir qismini oraliq tarelkadan qaytarib olinadi (gazni yo'nalishi bo'yicha sakkizinchisi) va 2-separatorda gazdan ajratilgandan so'ng sulfat kislota bilan birgalikda sirkulatsiya nasosi yordamida kolonnaning yuqori tomoniga yuboriladi. Bu etilenni suyuqlikda erishiga yordam beradi va kolonna bo'ylab temperaturani bir xil bo'lishini ta'minlaydi.

Alkilsulfatlar gidrolizi 5-apparatda sodir bo'ladi. Gidroliz uchun etil spirti rektifikatsiyasida xosil bo'lgan suvdan foydalaniladi.

Gidroliz jarayonida, etil spirtidan tashqari oraliq mahsulotlar - dietil efiri, polimerlar va h.k. hosil bo'ladi. Gidrolizga yubarilayotgan suyuqlikni drosselashda, shuningdek, gidroliz reaksiyasi issiqqligi va sulfat kislota suvultirishda ajralayotgan issiqlik hisobiga eritmada gazlar ajralishi sodir bo'ladi (etilen, etan va h.k.). Ushbu gazlar dietil efiri bug'lari bilan birgalikda gidrolizerning tepa qismidan 8 va - skrubberlarga ular bilan birgalikda kelgan sulfat kislota qoldiqlarini yuvish va neytrallash uchun yuboriladi. Yuvilgan va neytrall gazlar 3-kolonnadan chiqib ketyotgan gazlar bilan birga piroliz sexiga yuboriladi.

Gidrolizerdagi suyuqlikni muntazam ravishda aralashtirib turish uchun 8-skrubberni past tomonidan chiqayotgan suvni 6-nasosga yo'naltiriladi. U yerda suv gidrolizerning tepa tomonidagi gidrolizat bilan aralashgan holda gidrolerni pastki qismiga keladi. Gidrolizat sirkulatsiyasi va uning suv bilan jadal aralashishi hisobiga alkilsulfatlarni deyarli to'liq gidrolizlanishi sodir bo'lishiga olib keladi. Gidrolizni 5,5-6 atm bosimda va 92-96°C olib boriladi. Gidrolerning

pastki tomonidan kelayotgan suyuqlik tarkibida etil spirti, suv, sulfat kislota, dietil efiri, shuningdek, gidrolizlanmagan etilsulfatlar mavjud. Gidrolizatda erigan, shuningdek, oz miqdorda etilen va etan bo'ladi. Ushbu suyuqlik uzluksiz ravishda gidrolizerning pastidan 7-bug'latish kolonnasining yuqori tarelkalariga oqib keladi. U yerdan etilsulfat kislota va dietilsulfat gidroliz jarayonini nihoyasiga yetkazish uchun bug'latish kolonnasining pastki qismiga yuboriladi. So'ngra, suyuqlikdagi spirt, efir va suv bug'ining bir qismi haydab ajratiladi. Bug'latish 1,4-1,5 atm bosimda 125°C kolonnaning kub qismida va 110°C da yuqori qismida olib boriladi. 7-bug'latish kolonnasining kub qismidan 45-47% li sulfat kislota ajratiladi va smolasimon moddalardan tozalangandan so'ng konsentrlantirishga (boyitishga) yuboriladi. Suyultirilgan kislota 90% hosil bo'lguncha bug'latiladi va 96-98% li H₂SO₄ olish uchun oleum qo'shiladi. Ayrim hollarda esa foydalanilgan sulfat kislota tozalanilgandan so'ng superfosfat, ammoniy sulfat va h.k ishlab chiqarishga yuboriladi.

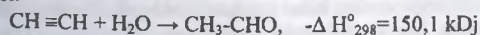
7-bug'latish kolonnasining yuqori qismidan olinadigan tarkibida suv bug'i, etil spirti, dietil efiri, etilen va etandan iborat bug'-gaz aralashmasi tarelkali 13-neytrallash-bug'latish kolonnasiga keladi. Aralashma keladigan joyida balandroqda kolonnaga 5% li natriy ishqorining suvli eritmasi yuboriladi. Ishqoriy eritmada o'tayotgan bug'-gaz aralashmasi neytrallanadi va yuqoridagi tarelkalarda tepadan kelayotgan suv bilan yuviladi.

Spirtni haydash uchun 13-kolonna kubiga o'tkir suv bug'i yuboriladi. 13-kolonnaning yuqori qismidan chiqayotgan neytrallangan bug'lar 12-apparatda kondensatsiyalanadi; 14-separatorda kondensat gazlardan ajratiladi, so'ngra 11-skrubberda suv bilan yuviladi va atmosferaga chiqariladi. 14-separatoridan kelayotgan spirtning suvli eritmasi 15-sovutgichda sovutiladi va rektifikatsiyaga yuboriladi. Spirt mahsulotining taxminiy tarkibi (%).

Etil spirti25-35; Suv 60-6

Dietil efiri 3-5; Polimerlar 0,05

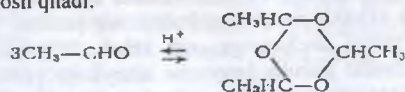
Atsetilen gidratatsiyasi. Kucheroov reaksiyasi bo'yicha atsetilen gidratatsiyasi:



Ushbu reaksiya asosida atsetaldegid uzoq yillar davomida sintez qilingan hozir esa atsetilen etilendan olinadi.

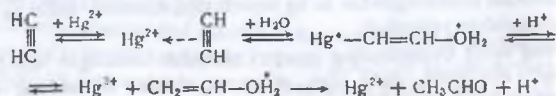
Atsetaldegid uchuvchan suyuqlik (T_{qay}=20,8°C), suv bilan to'liq aralashadi va havo bilan 4-57% konsentratsiyada portlovchi aralashma

hosil qiladi, pentaeritrit $C(CH_2OH)_4$ va boshqa qimmatli mahsulotlar olish uchun qo'llaniladi. Kislota ishtirokida suyuq siklik trimer, paraldegid hosil qiladi:

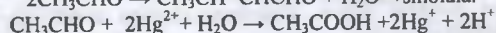
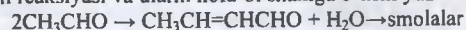


Simobli katalizator bilan gidratatsiyalash M.G.Kucherov tomonidan taklif qilingan ushbu reaksiya suyuq fazada tarkibi 10–20% li sulfat kislota, 0,5–0,6% HgO bo'lgan va eritmada $HgSO_4$ holida bo'lgan birikma bilan atsetilenni barbotirlash orqali amalga oshiriladi.

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

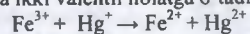


Yuqorida ko'rsatilgan sharoitda atsetilen gidratatsiyasidan tashqari oraliq ikki jarayon sodir bo'ladi—aldegid konsentratsiyasi natijasida krotan aldegid va smolalar hamda atsetaldegid bilan simob tuzlarini qaytarilishi reaksiyasi va ularni nafa'ol shaklga o'tishi yuz beradi:



Reaksiya muhitida aldegid konsentratsiyasini kamaytirish bilan oraliq mahsulotlar hosil bo'lish reaksiyalarini kamaytirish mumkin.

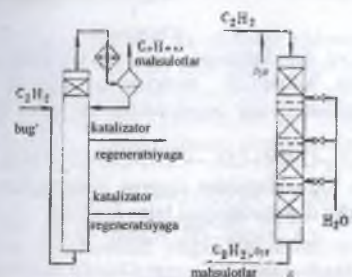
Simob tuzlarini qaytarilish jarayonini oldini olish uchun amaliyotda yana bir usuldan foydalaniladi. Reaksiya aralashmasiga uch valentli temir tuzlari qo'shiladi, u qaytarilgan simobni oksidlash xususiyatiga ega, natijada ikki valentli holatga o'tadi:



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

Endi suyuq fazadagi atsetilen gidratatsiyasi reaksiya jihozining sxemasi bilan tanishamiz (29-rasm).

29a-rasmdagi reaktor kislota ga chidamli plitkalar bilan qoplangan bo'sh kolonnadan iborat. Kolonnaning yuqori qismiga nasadka joylashtirilgan. U sachragan eritmani yig'uvchi vazifasini bajaradi. Reaktorga katalizator suyuqligi tuldirilgan bo'lib, kolonnaning pastki tomonidan atsetilen yuboriladi. Reaktor 90 °Cda avtotermitik holda ishlaydi: ajralayotgan issiqlik suvni bug'latish yo'li bilan tashqariga chiqariladi va qaytar sovutgich orqali yana reaktorga qaytariladi. Katalizatorning bir qismi uzluksiz ravishda regeneratsiyaga chiqarib turiladi va tiklangan eritma bilan almashtiriladi. Reaksiya tarmog'idan chiqayotgan gaz aralashmasi tarkibidagi atsetaldegid suv bilan absorberlash orqali ajratiladi, atsetilen esa reaksiya jarayoniga qaytariladi, atsetaldegidning suvli eritmasi rektifikatsiyaga yuboriladi.



29-rasm. Atsetilen gidratatsiya reaksiya jihozining sxemasi:

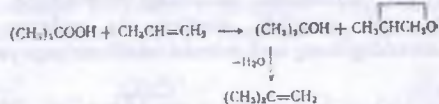
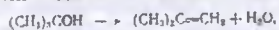
- a) simobli katalizator yordamida suyuq fazada boriladigan jarayon;
b) simobsiz geterogen katalizator yordamida gaz fazasida sodir bo'ladigan jarayon.

Simobsiz katalizatorlar yordamida gidratatsiya olib borish.

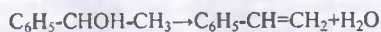
Yuqorida ko'rilgan usulning eng katta kamchiliklaridan biri, katalizator sifatida zaharli va qimmat simob tuzlarini qo'llash hisoblanadi. Shuning uchun uzoq vaqtlar davomida simobsiz katalizatorlar qo'llash ustida ishlar olib borildi va natijada fosfat kislota, magniy, rux, kaliy fosfatlar katalizator vazifasini bajarish mumkinligi aniqlandi. Ushbu katalizatorlarni simob tuzlariga nisbatan faolligi ancha past bo'lib, ular geterogen katalizatorlariga o'xshab faqat yuqori temperaturada ishlaydi. Ular orasida $CdHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ aralashmasi amaliyotda o'z o'rnini

topdi, chunki u davriy sistemada simob qatori metallar qatoriga tegishli bo'lib, kislotada xususiyatini namoyon qiladi.

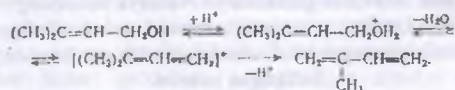
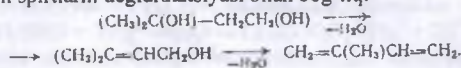
Degidratatsiya jarayonlari. To'yinmagan birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya. Ilgari bu usul yordamida tegishli spirtlardan past olefinlar olinar edi, bunda suyuq fazada 100–160° C sulfat kislotasi katalizi qo'llanilgan yoki Al_2O_3 katalizatori ishtrokida 350–400° C da gaz fazasidagi jarayon olib borilgan. Kreking va piroliz gazlaridagi S_4 -fraksiyalardan izobutenni ajratishda yuqoridagi usuldan foydalaniladi. Unda bu usulning bir bosqichi sulfat kislotasi yoki sulfokationlar katalizida uchlamchi butanolni degidratatsiyalashdan iborat. Boshqa ko'rinishda esa uchlamchi butanol dan izobuten olinadi:



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

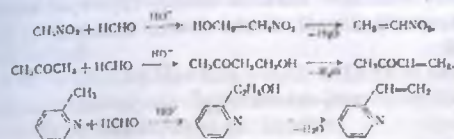


Izobuten va formaldegiddan izopren sintez qilish usuli diol va to'yinmagan spirtlarni degidratatsiyasi bilan bog'liq:

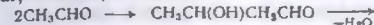


Dioldan suv molekulasini ajralishi natijasida turli xil to'yinmagan spirtlar aralashmasi hosil bo'ladi, lekin ularning degidratatsiyasi natijasida izopren olinadi, bunda reaksiya qo'sh bog'ni siljishi bilan sodir bo'ladi:

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



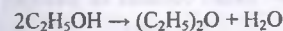
Degidratatsiya reaksiyalari bilan metakril kislotasi efirlari, ba'zi bir birlamchi spirtlar, masalan, n-butanol:



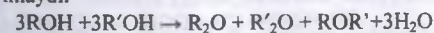
2-etilgeksanol, metilizobutylketon va ko'pgina boshqa moddalar olish mumkin.

Oddiy efirlar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya

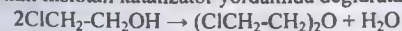
Xlorli birikmalar gidrolizi va olefinlar gidratatsiyasi jarayonlari bilan oraliq oddiy efirlar hosil bo'lishi haqida yuqorida ko'rsatilgan edi. Bu usul bilan kerakli miqdorda diizopropil efiri olish mumkin. Biroq dietilefiri keng qo'llanilganligi sababli, uni 250° C da geterogen Al_2O_3 katalizatori ishtirokida molekullararo degidratatsiyalash bilan sintez qilinadi:



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

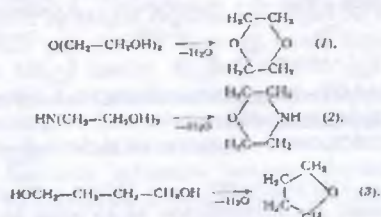


Uglerod atomlari to'g'ri zanjiridan iborat bo'lgan simmetrik oddiy efirlar orasida β, β' -dixloridietil efiri (xloreks) muhim ahamiyatga ega, chunki u erituvchi, ekstragent sifatida qo'llaniladi polisulfid polimerlari olishda kerakli xomashyo hisoblanadi. Uni olish uchun suvsiz etilenxloridinni kislotali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



Kislotali katalizda ikki atomli spirtlar barqaror besh yoki olti halqali birikmalar hosil qiladi: Bu usul bilan dietilenglikoldan dioksan

(1), dietanol amindan— morfolin olinadi (2), 1,4- butandioldan - tetragidrofuran (3) olinadi. Ushbu barcha moddalar (1-3) erituvchi hisoblanadi:



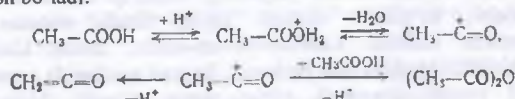
Karbon kislotalar degidratatsiyasi. Bu jarayonda ichki va molekulararo degidratatsiyalash mahsulotlari keten va sirka anhidrid hosil bo'ladi:



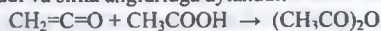
Bu reaksiyalar endotermik tarzda sodir bo'ladi, yuqori temperatura ta'sirida muvozanat o'ng tomonga siljiydi: 500–600°C da anhidrid va 700°C da keten hosil bo'ladi. Keten hosil bo'lishida muvozanatli aylanishiga past bosim ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

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

Reaksiya mexanizmi degidratatsiyaning boshqa jarayonlari o'xshash bo'ladi:



Keten o'tkir hidli gaz, 41°C da suyuqlanadi. U sirka kislota bilan reaksiyaga kirishadi va sirka anhidridga aylanadi:



Sirka anhidrid o'tkir hidli suyuqlik (qaynash temperaturasi 141°C).

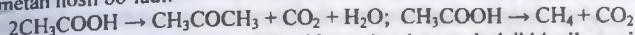
Avval sirka anhidridi xlorli usulda olingan, bunda sulfurilxloridga natriy atsetat ta'sir ettirilgan:



Reagentlar sarfi ko'pligi va chiqindi tuzlar hosil bo'lgani sababli, ushbu usul o'z ahamiyatini yo'qotdi.

Sirka anhidridini sintez qilishni to'g'ri yo'li mavjud bo'lib, u sirka kislotalarini degidratatsiyalash usulidan iborat. Buni ikki yo'l bilan

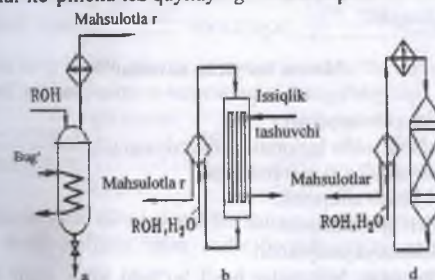
amalgama oshirish mumkin: molekulararo degidratatsiya yoki oraliq keten hosil bo'lishi orqali. Bu reaksiyalarda oraliq moddalar atseton va metan hosil bo'ladi:



Jarayon texnologiyasi. Degidratatsiya jarayonlari ikki xil asosiy usul orqali sodir bo'ladi: suyuq va gaz fazasida.

Xomashyo yoki hosil bo'ladigan mahsulotlar yuqori temperatura ta'siriga be'qaror bo'lganda suyuq fazasidagi degidratatsiya jarayonidan foydalaniladi. Bu xloreks, dioksan va morfolin sinteziga tegishli, lekin suyuq fazada nitrospirtlar, gidroksialdegidlar va gidroksiketonlar ko'pincha degidratatsiyalanishi va tegishli to'yinmagan moddalar hosil bo'lishi mumkin. Katalizator sifatida sulfat kislota (70% gacha konsentratsiyali) fosfat kislotalari, magniy yoki kalsiy fosfatlar, sulfokationitlar qo'llaniladi. Jarayon 100 dan 160–200°C, atmosfera bosimida olib boriladi.

Suyuq fazada degidratatsiya jarayonlari olib borishning asosan, ikki xil uzluksiz usuli mavjud (30-rasm, a). Birinchi usulda jarayon uzluksiz ravishda sodir bo'ladi, bunda katalizatorli eritmadan yengil mahsulotlar - to'yinmagan moddalar yoki oddiy efir va suv haydaladi, bu moddalar ko'pincha tez qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.



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

Reaktor bug' bilan isitiladi va apparatga uzluksiz ravishda xomashyo sifatida organik reagent yuboriladi. Reaktoring tepa qismiga qaytar sovutgich ulangan, uning yordamida kondensat qaytishini boshqarish mumkin, bunda katalizator konsentratsiyasi o'zgarmasligi lozim.

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

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

Gaz fazasidagi degidratatsiyalash ham, ikki xil usul yordamida olib boriladi. Birinchi usul endotermik jarayon bo'lgani uchun ichki molekular degidratatsiyalash reaksiyalari orqali amalga oshiriladi. Reaktor sifatida isitiladigan trubkali apparatdan foydalaniladi, trubkalar geterogen katalizator bilan to'ldiriladi (30b-rasm). Bu apparatlar tayyorlashga ko'p metall sarflanganligi sababli 30-rasmdagi, d turdagi reaktorlar ishlab chiqildi. Bu reaktorlarga geterogen katalizatorlar to'ldiriladi, ularning yuzasida issiqlik almashinmaydi. Bu apparatlar kuchsiz ekzotermik reaksiyalar olib borish uchun, oddiy efir sintez qilish uchun mo'ljallangan.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Olefinlar gidratatsiyasi.
2. Olefinlarni sulfat kislotali gidratatsiyasi.
3. Olefinlarni to'g'ri gidratatsiyasi.
4. Etanol ishlab chiqarish.
5. Atsetilen gidratatsiyasi.
6. Degidratatsiya jarayonlari.
7. To'yinmagan birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya.
8. Oddiy efirlar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya.
9. Karbon kislotalar degidratatsiyasi.

Tayanch so'z va ifodalar

Olefinlar gidratatsiyasi; olefinlarni sulfat kislotali gidratatsiyasi; olefinlar to'g'ri gidratatsiyasi; etanol ishlab chiqarish; atsetilen

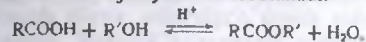
gidratatsiyasi; degidratatsiya jarayonlari; to'yinmagan birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya, oddiy efirlar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya, karbon kislotalar degidratatsiyasi.

ETERIFIKATSIYA JARAYONLARI

Murakkab efirlar hosil bo'lishiga olib keluvchi barcha jarayonlarga eterifikatsiya reaksiyalari deyiladi. Ushbu mavzu bo'yicha kislotalar ularning anhidridlari va xloranhidridlarini spirtlar va olefinlar bilan reaksiyalarini ko'rib chiqamiz.

Jarayon kimyosi va nazariy asoslari.

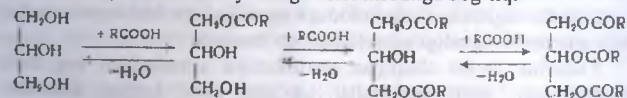
Eterifikatsiya reaksiyalarining eng muhimlaridan biri organik va noorganik kislotalarini spirtlar bilan o'zaro ta'siri natijasida murakkab efirlar va suv hosil bo'lishi jarayonlari hisoblanadi.



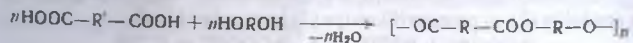
Ikki asosli kislotalar ishtirokida ikki qator nordon va o'rtacha efirlar hosil bo'ladi, ularning chiqimi ta'sir etayotgan reagentlar nisbatiga bog'liq:



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



Kislota va spirt bifunksional bo'lganda, jarayon yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni poliefirler hosil bo'ladi:

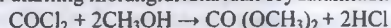


Yuqoridagi reaksiyalar muvozanatda sodir bo'ladi, qayta jarayonlarda esa murakkab efirlar gidrolizga uchraydi.

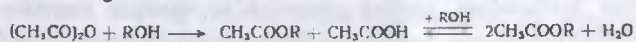
Spirtlarni karbon kislotalar bilan eterifikatsiyasini katalizatorlarsiz olib borish mumkin, lekin bu hol u juda sekin ketadi, reaksiyani yetarli tezlikda olib borishi uchun yuqori temperatura kerak bo'ladi (200–300 °C). Agarda katalizator aralashmasi yomon yuvilsa va mahsulot sifatiga salbiy ta'sir etganda, nokatalitik jarayon qo'llaniladi.

Kislota katalizatorlari (H_2SO_4 , HCl , ion almashinuvchi smolalar) ishtirokida murakkab efirlar eterifikatsiya va gidroliz jarayolari $70-150^\circ C$ suyuq fazada olib boriladi. Katalizator sifatida geterogen kislota turidagilari (Al_2O_3 , alyumosilikatlar, fosfatlar) ham qo'llaniladi. Bunda eterifikatsiya jarayoni gaz fazasida olib boriladi, lekin bu usul deyarli kam qo'llaniladi.

Ba'zi hollarda, masalan, ko'mir va fosfat kislota bilan spirtlar asosida murakkab efirlar olishda reaksiya kerakli natija bermaydi, shuning uchun ularning xlorangidridlaridan foydalaniladi:



Karbon kislota xlorangidridlarining narxi ancha qimmat bo'lganligi sababli, ularning o'miga kislota angidridlaridan foydalanish mumkin. Ularning spirtlar bilan reaksiyalari ikki bosqichda sodir bo'ladi. Dastlab murakkab efir va kislota hosil bo'ladi va jarayon shu bilan tugaydi. Lekin sharoit o'zgartirilsa, ajralib chiqayotgan kislota bilan spirt eterifikatsiya reaksiyasiga kirishadi, bunda angidriddagi ikkala atsil guruhi ishtirok etadi:



Ozgina qizdirishi natijasida birinchi bosqich boshlanadi va kuchli mineral kislotalar ta'sirida tezlashadi. Ikkinchi bosqich ham erkin kislotalar ishtirokidagi eterifikatsiyaga o'xshaydi va u ham kislotali katalizatorlarni talab etadi.

Kislota angidridlari ishtirokidagi eterifikatsiya kislota nisbatan ancha qimmat bo'lganligi sababli, kam qo'llaniladi.

Yuqorida ko'rib chiqilgan eterifikatsiya agentlaridan eng faoli xlorangidridlar, past angidridlar va eng past karbon kislotalar hisoblanadi:



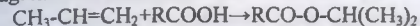
Qo'shilayotgan sinf reaksiyalariga murakkab efirlar alkagolizi (1) va atsidolizi (2) va pereeterifikatsiya (3) jarayonlari kiradi.



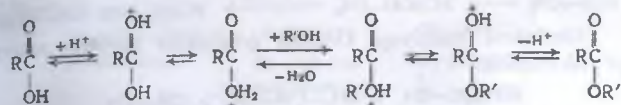
Ulardan eng ahamiyatli murakkab efirlar alkagolizm hisoblanadi. Alkagoliz, atsidoliz va pereeterifikatsiya jarayonlar karbon kislotalar eterifikatsiyasi kabi kuchli kislotalar katalizatorligida sodir bo'ladi.

Oxirigi vaqtlarda karbon kislotalarni olefinlar bilan to'g'ri eterifikatsiyasi katta ahamiyatga ega bo'lmoqda. Bu jarayonda

olefinlarni spirtlarga gidratatsiya bosqichi sodir bo'lmaydi, reaksiya kislota turidagi katalizatorlar ishtirokida tezlashadi:



Reaksiya mexanizmi va kinetikasi. Ko'p hollarda eterifikatsiya reaksiyasi biomolekulali mexanizm asosida atsil-kislorod bug'ni uzilishi bilan ro'y beradi, qachonki protonlangan kislota spirt molekulasiga hujum eng sekin bosqich bo'lsagina:



Barcha bosqichlar muvozanatli va ularni teskari ketma-ketligi murakkab efirni gidroliziga (yoki alkagolizga, agar suv o'rniga spirt olinsa) olib keladi. Ushbu mexanizmga quyidagi kinetik tenglama mos keladi:

$$r = k_1[H^+][RCOOH][R'OH] - [RCOOR'][H_2O]/K$$

Bu yerda, k_1 -to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi; K -muvozanat konstantasi.

Amaliy sharoitda aralashmadagi uchuvchan reaksiya mahsulotlari (suv yoki efir) ajratilsa, uning konsentratsiyasi kamayadi, uni massa almashinish kinetikasini hisobga olgan holda topish mumkin. Nokatalitik eterifikatsiyada kislota bo'yicha to'g'ri reaksiya tartibi turli ma'lumotlarga asosan 1,5-2 gacha ortadi, buni kislotali katalizi ro'y beradi, deb tushuntirish mumkin. Unda quyidagi kinetik tenglama mos keladi:

$$r = k_1[RCOOH]^{0.5+1}([RCOOH][R'OH] - [RCOOR'][H_2O]/K).$$

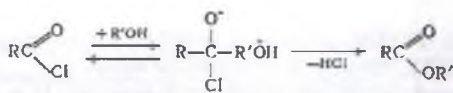
Kislotali katalizda spirtlarni angidridlar bilan eterifikatsiya mexanizmi yuqorida ko'rilganga o'xshash bo'ladi. Jarayon aniq ikki bosqichga bo'linadi: spirtni angidrid bilan tez reaksiyasi. U quyidagi kinetik tenglama orqali ifodalanadi:

$$r = k[H^+][(RCO)_2O][R'OH]$$

Va sekin eterifikatsiya, karbon kislota tomonidan sodir bo'ladi, uning uchun yuqoridagi birinchi tenglama mos keladi.

Xlorangidridlar bilan eterifikatsiyada kislotali kataliz ro'y bermaydi yoki kuchsiz ko'rinishda bo'ladi.

Reaksiyaning biomolekular mexanizmiga



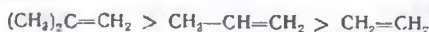
Ikkinchi tartibli kinetik tenglama mos keladi:

$$r = k[\text{RCOCl}][\text{R}'\text{OH}]$$

Karbon kislota va olefinlar asosida murakkab efirlar sintez qilish mumkin. Reaksiya ekzotermik va qaytar tarzda sodir bo'ladi:



Olefinlarni reaksiyaga kirishish qobiliyatini quyidagi qatorga qo'yish mumkin:

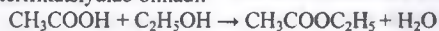


Karbon kislotalar efirlarini sintez qilish texnologiyasi. Olingan mahsulotlar.

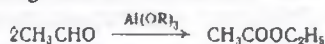
Karbon kislotalar murakkab efirlari muhim amaliy ahamiyatga ega, ular erituvchi, gidravlik suyuqlik, moylovchi moylar, plastifikator va monomerlar sifatida qo'llaniladi.

Sirka kislota va past spirtlar asosida olingan murakkab efirlar ancha arzon bo'lganligi sababli erituvchi sifatida qo'llaniladi. Ushbu barcha efirlar rangsiz bo'lib, ular suvda yomon eriydi. Ular yonish va portlash xususiyatiga ega.

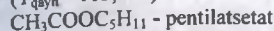
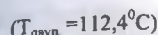
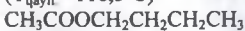
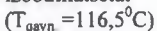
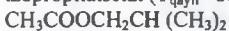
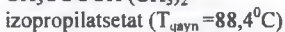
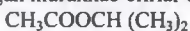
Etilatsetat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($T_{\text{qayn}} = 77,1^\circ\text{C}$). Uni etanolni sirka kislota bilan eterifikatsiyalab olinadi:



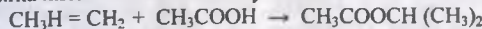
Sanoatda Tishenko reaksiyasi asosida, ya'ni alyuminiy alkogolyat ishtirokida atsetaldegidan etilatsetat olinadi:



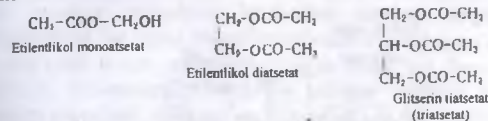
Bir atomli spirtlar-etanol gomologlari bilan sirka kislota asosida olingan murakkab efirlar orasida eng muhimi quyidagilar hisoblanadi:



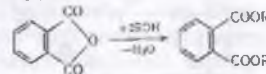
Izopropil va ikkilamchi butilatsetat olish uchun propil yoki n-butenni sirka kislota bilan eterifikatsiyalanadi:



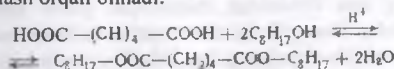
Ko'p atomli spirtlar-etilenglikol va glitserin bilan sirka kislota asosida ham murakkab efirlar olish mumkin, ularni erituvchi sifatida qo'llaniladi:



Ftal anhidridi va $\text{C}_4\text{-C}_8$ spirtlar asosida olingan murakkab efirlar plastifikator sifatida muhim ahamiyatga ega, ayniqsa, izooktanol va 2-etilgeksanol bilan sintez qilinganlari:



Ko'pincha murakkab efirli plastifikatorlar tarkibi jihatidan murakkab efirli surkov moylariga o'xshaydi. Bunday plastifikatorlarga misol qilib, ikki asosli alifatik kislotalarni (adipin, metiladipin, sebatsin kislotalar) yuqori bir atomli spirtlar (n-oktanol, izooktanol, 2-etilgeksanol, izononal, izodekanol, butilsellozol) bilan efirlarni olish mumkin. Ular kislotali katalizatorlar ishtirokida spirtlarni kislotalar bilan eterifikatsiyalash orqali olinadi:



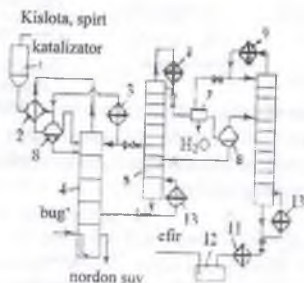
Eterifikatsiya jarayoni texnologiyasi. Murakkab efirlar olish jarayonini ikki katta guruhga ajratish mumkin:

1) Katalizatorsiz suyuq fazada boruvchi yoki gomogen katalitik jarayonlar, bunda kimyoviy reaksiya ajratish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi; 2) Suyuq yoki gaz fazasida boruvchi geterogen katalitik reaksiyalar ajratish jarayonisiz alohida apparatlarda olib boriladi.

Birinchi turdagi jarayonlar eterifikatsiya texnologiyasida keng tarqalgan. Etilatsetat olish uzluksiz texnologik sxemasi bilan tanishamiz (31-rasm).

1-bakdan sirka kislota, etanol katalizator sulfat kislotalardan iborat reagentlar aralashmasi 2-isitgichda isigandan so'ng 4-eferizatorning tepa

qismiga yuboriladi. Kolonnani bug' bilan isitish natijasida hosil bo'lgan etilatsetat spirt va suv bug'lari bilan birgalikda kolonnadan haydaladi. Tarelkalardan pastga harakat qilayotgan suyuqlik esa suv bilan to'yinadi. Reaksiya massasini efirizatorida bo'lish vaqtini va xomashyo reagentlar shunday nisbatda olish kerakki, bunda kub suyuqligi tarkibida oz miqdorda reaksiyaga kirishmagan sirka kislotasi (H_2SO_4 ham) bo'lishi kerak. Bu suyuqlikni kubdan tashqariga chiqariladi va neytrallangandan so'ng kanalizatsiyaga yuboriladi.



31-rasm. Uzluksiz usul bilan etilatsetat olish texnologiyasi:

1-bak; 2-issiqlik almashtirgich; 3-kondensator; 4-efirizator; 5,10-rektifikatsiya kolonnalari; 6,9-kondensator-deflegmatlar; 7-aralashtirgich; 8-separator; 11-sovutgich; 12-yig'gich; 13-qaynatgich.

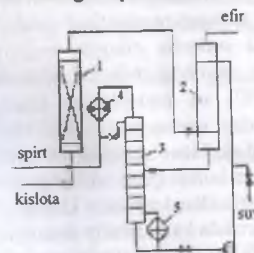
Reaktoring tepa tomonidan chiqayotgan gazlar tarkibida 70% spirt va 20% efirdan iborat. Bu gazlar sovutish va kondensatsiyalanish uchun dastlab 2-issiqlik-almashtirgichga keladi, u yerda isigandan so'ng 3-kondensatga yuboriladi, 2-apparatdagi kondensat va 3-apparatdagi kondensatning bir qismini 4-reaktoring tepa tomoniga yuboriladi. Qolgan qismi 5-rektifikatsiya kolonnasiga keladi, u yerda azeotrop aralashma suvli spirtidan ajratiladi. 5-kolonna kubi 13-qaynatgich yordamida isitiladi, 6-apparatda esa flegma hosil qilinadi, uning bir qismi sug'orish uchun ishlatiladi. 5-kolonna suyuqligi spirtidan va suvdan iborat. U kolonnadan chiqariladi va 4-eterizatorning pastki tarelkalariga kelib tushadi, shu bilan kolonnaning pastki qismi kerakli miqdordagi spirt bilan ta'minlanadi. 5-kolonnadan keladigan bug'lar 6-apparatda kondensatsiyalanadi, hosil bo'lgan kondensatning bir qismi u

yardan sug'orishga, qolgan qismi esa 7-aralashtirgichga keladi va teng miqdordagi suv bilan aralashtiriladi.

Hosil bo'lgan emulsiya 8-separatorda ajratiladi, ikkita qatlam hosil bo'ladi, yuqori qismi efir va unda erigan spirt, suvdan iborat, pastki qismi esa spirt va efirning suvli eritmasidan iborat. Pastki qismini 5-kolonnaning o'rta tomonidagi tarelkalariga yuboriladi. 8-separatordagi efirni suv va spirtidan tozalash uchun yuboriladi. Bu jarayon 10-rektifikatsiya kolonnasida olib boriladi, bunda efir, spirt va suvdan iborat azeotrop aralashma bir-biridan haydash orqali ajratiladi. Aralashmaning bir qismi 9-kondensatordan o'tgandan so'ng 10-kolonnani sug'orish uchun yuboriladi, qolgan qismi esa 7-aralashtirgichga qaytariladi. Etalatsetatni 10-kolonna kubidan sovutish uchun 11-sovutgichga yuboriladi, u yerdan esa 12-yig'gichda yig'iladi.

Geterogen kataliz bilan eterifikatsiyalash. Proton kislotalar ishtirokida eterifikatsiyalash jarayonida albatta, mahsulotni neytrallash bosqichini amalga oshirish lozim. Bunda ko'pincha efir kub kolonnada qoladi. Kislotani neytrallangandan so'ng efirni yuvish jarayoni sodir bo'ladi. Bu jarayonlar ko'p miqdordagi reagentlarni sarflashga, oqova suvlarni hosil bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun oxirgi yillarda eterifikatsiya jarayonini geterogen kataliz usuli bilan amalga oshirilmoqda, katalizator sifatida sulfokationitlardan foydalanilmoqda, reaksiya $150-160^{\circ}C$ temperaturada olib boriladi.

Sulfokationitlar ishtirokidagi eterifikatsiya jarayoni katalizator qatlamli kolonna turidagi reaktorlarda olib boriladi. Reaksiya suyuq fazada ortiqcha miqdorda olingan spirt muhitida sodir bo'ladi.



32-rasm. Sulfokationitlar ishtirokida sodir bo'ladigan eterifikatsiya jarayonining texnologik sxemasi: 1-reaktor;

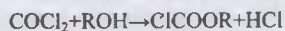
2- ekstraksiya kolonnasi; 3-spirtni rekuuperatsiyalash kolonnasi; 4-kondensator; 5-qaynatgich.

32-rasmda nasadkali adiabatik reaktor, ekstraktsiya kolonnasi, bug'latish kolonnasidan iborat eterifikatsiya qurilmasi ifodalangan. Ushbu qurilmada olingan efir ekstraktsiya kolonnasining yuqori qismidan rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi.

Sulfokationitlar ishtirokida olefinlardan ham murakkab efirlar olish mumkin. Masalan, 110–120 °C temperatura va 1,5–2,0 MPa bosim ostida n-buten va sirka kislotadan ikkilamchi butilakrilat olish mumkin.

Xlorangidridlardan efirlar olish. Xlorangidridlardan karbon kisloata efirlari olish juda kam qo'llaniladi, chunki ular juda qimmat moddalar hisoblanadi. Bundan farqli ravishda ko'mir kisloata efirlari (karbonatlar) va fosfat kisloata efirlari asosan xlorangidridlar asosida sintez qilinadi, chunki tegishli kisloata eterifikatsiya reaksiyasiga kirishmaydi.

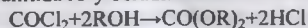
Xlorakarbonatlar va karbonatlar sintezi. Ushbu efirlari fosgendan COCl_2 olinadi, u ko'mir kisloata xlorangidridi hisoblanadi (oddiy sharoitda u gaz, +8 °C suyuqlikka aylanadi). Katalizator ishtirok etmaganda, xlor atomini alkoksi-guruhiga almashinishi bilan reaksiya sodir bo'ladi. Unda ikkala xlor atomi ham almashinish xususiyatiga ega, lekin ularning birinchisi tez, ikkinchisi esa undan sekinroq almashinadi. Bu esa ancha temperatura va reagentlarni 1:1 nisbatida xlor ko'mir kisloata efirini yuqori chiqim bilan olish imkonini berdi, ularni boshqa klassifikatsiya bo'yicha xlorformiatlar deyiladi, ya'ni xlorchumoli kisloata efirlari:



Xlorakarbonatlarni yuqori chiqim bilan hosil bo'lishiga temperatura va reagentlar nisbatidan tashqari reagentlarni qanday tartibda solish ham ta'sir ko'rsatadi: bunda ortiqcha olingan fosgenga spirt qo'shiladi. Shunday qilib, davriy ravishda olingan sharoitda xlorakarbonatlar sintezini sovuq ($\approx 0^\circ\text{C}$) va aralashtirish bilan, asta-sekin suyuq fosgenga kerakli miqdordagi spirt qo'shish bilan olib borish lozim. Hosil bo'lgan mahsulotni haydash bilan ajratiladi va ajralgan HCl fosgendan tozalanadi va xlorid kisloata holida qayta ishlashga yuboriladi.

Xlorakarbonatlar pestitsidlar-karbamin kisloata efirlari (karbamatlar) RNHCOOR ishlab chiqarishda katta amaliy ahamiyatga ega.

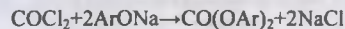
Ko'mir kisloata diefirlari (karbonatlar)sintezi 70–100 °C fosgen va ortiqcha olingan muhitida ro'y beradi:



Natijada oraliq reaksiya sodir bo'ladi, ya'ni spirt va HCl dan xloralkan hosil bo'ladi. Agar uning o'rni muhim bo'lsa, unda hosil

bo'lgan HCl ni quruq soda, kalsiy karbonat yoki uchlamchi amin bilan bog'lash mumkin.

Fenol efirlari olishda reaksiyani fenolyatlarni suvli eritmalarida o'tkaziladi:



Ushbu holda fosgenning oraliq gidrolizini oldini olish uchun jarayonni fenolyatning konsentrlangan eritmasida va erkin fenol ishtirokida olib boriladi (gidroksil ionlari konsentratsiyasini kamaytirish uchun).

Tayanch so'z va iboralar

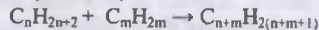
Olefinlardan efirlar olish, karbon kislotalar efirlari, sintez, murakkab efirlar, eterifikatsiya reaksiyalari, angidridlar, xlorangidridlar, olefinlar, katalizatorsiz suyuq fazada boruvchi, gomogen katalitik jarayonlar, suyuq yoki gaz fazasida boruvchi geterogen katalitik reaksiyalar, proton kislotalar ishtirokida eterifikatsiyalash, sulfokationitlar ishtirokidagi sodir bo'ladigan eterifikatsiya.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Eterifikatsiya jarayoni haqida tushuncha.
2. Olefinlardan alkil-kislorod bog'i orqali efir olish reaksiyalari.
3. Karbon kisloata efirlari sintez qilish.
4. Gilitserin va etilenglikol asosida olinadigan murakkab efirlar.
5. Bir atomli spirtlar va sirka kislotasi asosida olinadigan murakkab efirlar.
6. Murakkab efirlar olish texnologiyasini necha guruhga ajratish mumkin?
7. Etilatsetat olish texnologiyasi.
8. Geterogen kataliz bilan sodir bo'ladigan eterifikatsiyalash.

IV bob. ALKILLASH JARAYONLARI

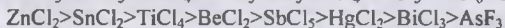
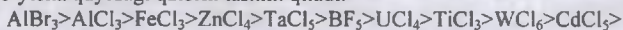
Alkillash jarayoni tavsifi. Organik va ayrim noorganik moddalar molekulari tarkibiga alkil guruhini kirish jarayoni alkillash deb ataladi. Amalda alkillash olefin uglevodorodini parafin uglevodorodlari bilan bog'lanish jarayonidir, masalan,



Ushbu reaksiyalar organik sintez sanoatida amaliy ahamiyatga egadir. Monomerlar, yuvish vositalari va boshqa shu kabi moddalar ishlab chiqarishda alkillash jarayonlari oraliq bosqich hisoblanadi. Alkillash mahsulotlarini ishlab chiqarish yildan-yilga oshib borayapti. Jumladan, AQSh da bir yilda 4 mln. tonnadan ortiq etilbenzol, 1,6 mln. tonna izopropilbenzol, 0,4 mln. tonna yuqori molekulari alkilbenzollar, 4 mln. tonna glikol va boshqa moddalar olinayapti. Buning uchun yiliga 30 mln. tonna izoparafin alkilati, 1 mln. tonna tret-butilen efiri qayta ishlanmoqda.

Alkillash jarayoni nazariy asoslari. Aromatik uglevodorodlarni alkillash—murakkab ko'p bosqichli jarayon bo'lib, u bir qator o'zaro bir-biri bilan bog'liq reaksiyalardan: alkillash, izomerlanish, disproporsionirlanish, polimerlanish va h.k. tashkil topgan. Shu sababli, barcha oraliq reaksiyalarni e'tiborga olgan holda alkillash jarayoni muvozanatini hisoblash ancha murakkab masala hisoblanadi.

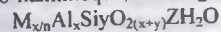
Alkillash jarayoni katalizatorlari sifatida protonli va aprotonli kislotalardan foydalaniladi. Benzolni olefin va spirtlar bilan alkilashda proton kislotalari keng qo'llaniladi, jumladan, ularning faolligini quyidagi qator bo'yicha ko'rish mumkin: $HF > H_2SO_4 > H_3PO_4$. Benzolni alkillash katalizatori sifatida qo'llaniladigan Lyuis kislotalari faollik bo'yicha quyidagi qatorni tashkil qiladi:



Katalizatorlar faolligi, selektivligi va barqarorligi quyidagi omillar: temperatura, bosim, alkilovchi agentlar tabiati va strukturasi bilan bog'liq. Alkillashda qattiq va suyuq katalizatorlardan foydalaniladi. Qattiq geterogen katalizatorlarini qo'llash maqsadga muvofiqdir, chunki bu holda reaksiya mahsulotlarini katalitik sistemalardan ajratish osonlashadi, natijada xomashyoni tayyorlashga, reaksiya massasini

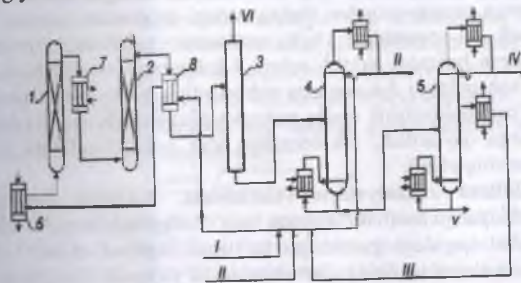
yuvish va neytrallash, tozalash, oqova suvlarni neytrallashga ketgan sarf-xarajatlar kamayadi.

Oxirgi vaqtlarda benzolni olefin va spirtlar bilan alkillash uchun sintetik seolitlar keng qo'llanilmoqda, ularning umumiy formulasi:



bu yerda, M—metall; n—oksidlanish darajasi; x—Al—atomlari soni; u—Si—atomlari soni; Z—suv molekulari soni.

Geterogen katalizatorlar ishtirokida eilbenzolni propilen bilan alkillash uchun quyidagi geterogen katalizatorlar qo'llaniladi: metall oksidlari va tuzlar asosidagi fosfor-kislotali katalizatorlar, VF_3 bilan modifikatsiyalangan oksidlar, amorf alyumosilikatlar, seolitlar va kationitli katalizatorlar qo'llaniladi. Qattiq katalizatorlar qo'llash texnologik sxemani soddalashtiradi, jarayonni avtomatlashtirish imkonini yaratadi, jihozlarni korroziyalanish muammosini hal qiladi, reaksiya mahsulotlarini ajratishni osonlashtiradi. Ushbu katalizatorlarni regeneratsiyalash (qayta tiklash) va ulardan ko'p marta foydalanish mumkin. Endi seolitli va kationitli katalizatorlar ishtirokida alkillash texnologiyasi bilan tanishamiz.



33-rasm. Seolitli katalizatorlar ishtirokida benzolni alkillash bilan izopropilbenzol olish texnologik sxemasi: I-alkillash reaktori;

2- perealkillash reaktori; 3-depropanizator; 4,5-rektifikatsiya kolonnalari; 6-isitgich; 7-sovutgich; 8-issiqlik almashtirgich; I-propan-propilen fraksiyasi; II-benzol; III-diizopropilbenzol; IV-kumol; V-poliizopropil-benzollar; VI- propan.

Katalizatorlar sifatida seolitlar ishlatilganda oddiy adiabat reaktorlaridan foydalaniladi. Jarayon issiqlik ajralishi bilan sodir bo'lgani sababli, reaksiyani tezligi va temperaturasiga ta'sir etadi.

Reaktor ishini boshqarishdagi asosiy ko'rsatkich selektivlik hisoblanadi, shuni aytish lozimki, o'rtacha o'zgaras temperaturada kumol (izopropilbenzol) bo'yicha selektivlik benzol: propilen nisbatlarini ko'payishi bilan kontakt vaqtiga bog'liq bo'lmagan holda ortadi. Temperatura ta'siri esa ancha murakkab, chunki reaksiya hajmining katta qismida qaytar va ekzotermik reaksiya sodir bo'ladi, ya'ni temperatura pasayishi bilan selektivlik ortadi.

Benzolni seolitli katalizatorlar ishtirokida alkilash bilan izopropilbenzol olish texnologik sxemasi 33-rasmda ifodalangan.

Ushbu sxemada 1-reaktor alkilatort vaqzifasini bajarada, 2-reaktorda alkilashni keyingi bosqichi va katalizatorni regeneratsiyasi olib boriladi. Alkilashda suyuq xomashyoni yuqori tezlikda yuborish (15–25soat⁻¹) benzol va propilenni (7–8):1 mol nisbatida reaktorga kirish lozim, bunda temperatura 210–215°C va reaktordan chiqish temperaturasi 250–255 °C bo'lishi lozim.

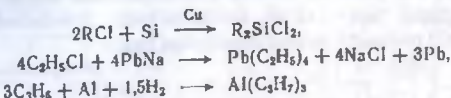
Alkilash mahsulotlarini 2-reaktorga yuborishdan avval 7-sovut-gichda 220°C gacha sovutiladi. Bunda katalizatoridan foydalanilmaydi, chunki propilen bilan o'zaro ta'sirlashmaydi. So'ngra ularni 3-depropanizatorga propan-propilen fraksiyasidagi propandan ajratish uchun yuboriladi. 3-apparatdagi kub mahsuloti tarkibidagi reaksiyaga kirishmagan benzolni ajratish uchun 4-kolonnaga yuboriladi. 4-kolon-naning kub qoldig'i 5-kolonnaga yuboriladi, u yerda asosiy mahsulot-kumol (izopropilbenzol), oraliq mahsulot diizopropilbenzol ajratiladi va 1-reaktorga qaytariladi. 5-kolonnadan kub qoldig'i sifatida polikil-benzollar chiqariladi.

Alkilash reaksiyalarini sinflanishi. Alkilash jarayonlarini sinflanishi yangi hosil bo'layotgan bog' turiga asoslangan. Alkilash reaksiyalari quyidagi guruhlariga bo'linadi: uglerod atomi bo'yicha alkilash; kislorod va oltingugurt atomlari bo'yicha alkilash; azot atomi bo'yicha alkilash; boshqa elementlar atomlari bo'yicha alkilash.

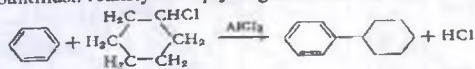
Uglerod atomi bo'yicha alkilash. Uglerod atomi bo'yicha alkilash jarayoni ugleroddagi vodorod atomini alkil guruhiga almashinishi hisobidan sodir bo'ladi. Bunday almashinish reaksiyalariga ko'proq parafin uglevodorodlari uchraydi. Ammo aromatik uglevodorodlar ham shunday alkilalanadi, masalan, Fridel-Krafts reaksiyasi:



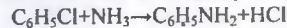
Boshqa element atomlari bo'yicha alkilash. Bu reaksiyalar element va metallorganik birikmalar olishda qo'llaniladi, bunda alkil guruhi geteroatom bilan bog'lanadi:



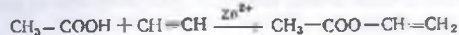
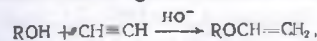
Sikloalkilash reaksiyalari quyidagicha sodir bo'ladi:



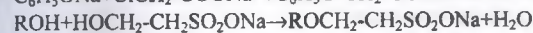
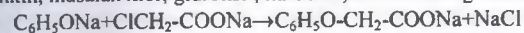
Fenil yoki aril guruhi kiritilganda aromatik yadrodagi uglerod atomi bilan bog'lanish hosil bo'ladi, bu reaksiyani alkilash deyiladi.



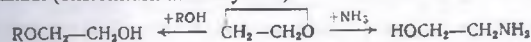
Vinil guruhi kiritish muhim ahamiyatga ega bo'lib, bu reaksiya asosan atsetilen yordamida amalga oshiriladi:



Va nihoyat alkil guruhlari tarkibida turli o'rinbosarlar bo'lishi mumkin, masalan xlor, gidroksi-, karboksi, sulfokislota guruhlari:



Ushbu reaksiyalar orasida eng muhimi β-oksialkilash jarayoni hisoblanadi (oksietilash ham deyiladi):



Kislorod, oltingugurt va azot atomlari bo'yicha alkilash. O, S va N atomlari bo'yicha alkilash jarayoni merkaptan va aminlarni sintez qilishda asosiy usullardan biri hisoblanadi. O-alkilash jarayonlaridan amaliyotda qo'llaniladiganlar ikkita: 1) spirt va fenollarni xlorli birikmalar bilan alkilash, 2) spirtlarni olefinlar bilan alkilash.

Xlorli birikmalar bilan O-alkilash. Xlorli birikmalarni spirtlar bilan o'zaro ta'siri qaytar va sekin jarayon hisoblanadi, shuning uchun bu reaksiyani ishqorlar yordamida olib boriladi, bunda spirt va fenollar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchaygan alkogolyat yoki fenollarga aylanadi:



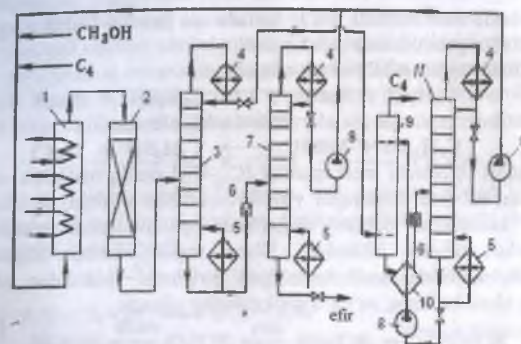
$$\begin{array}{ccc}
 \text{ONa} & & \text{OCH}_2\text{COONa} \\
 | & & | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 & + \text{ClCH}_2\text{COONa} \xrightarrow{-\text{NaCl}} & \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \\
 | & & | \\
 \text{Cl} & & \text{Cl} \\
 \text{2,4-D}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \text{ONa} & & \text{OCH}_2\text{COONa} \\
 | & & | \\
 \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 & + \text{ClCH}_2\text{COONa} \xrightarrow{-\text{NaCl}} & \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \\
 | & & | \\
 \text{Cl} & & \text{Cl} \\
 \text{2,4,5-}
 \end{array}$$
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{+\text{Cu}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}-\text{Cu}^- \xrightarrow{+\text{ArO}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{OAr} + \text{Cl}^- + \text{Cu}^+$$

Ushbu usul bilan difenil efiri $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, shuningdek, polifenil efiri $\text{H}_5-(\text{OC}_6\text{H}_4)_n-\text{H}$ olinadi.

$$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightleftharpoons{+H^+} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{+CH_3OH} (CH_3)_3C-O-CH_3 \xrightleftharpoons{-H^+} (CH_3)_3COCH_3$$

Buten fraksiyasi (1,3-butadiendan tozalangan), toza metanol 1,2 reaktorlarga yuboriladi. Birinchi reaktorga qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator (kationt) solinadi, reaktor suv bilan sovutiladi, ikkinchi reaktor qo'zg'almas qatlamli katalizator bilan to'ldiriladi va u sovutilmaydi. Reaksiya massasi 3-rektifikatsiya kolonnasiga keladi, u yerda yengil fraksiya og'iridan ajratiladi (S_4 uglevodorodlar, uchlamchi-butilmetilfenir, metanol).



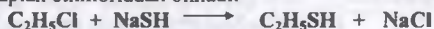
Uchlamchi-butilmetil efir 7-rektifikatsiya kolonnasiga keladi, kolonnaning yuqori qismidan esa metanol reaksiyaga qaytadan yuboriladi. 3-kolonнадan kelayotgan yengil fraksiya 9-ekstraksiya kolonnasida suv bilan yuviladi, natijada C_4 uglevodorodlardan metanol qoldiqlari ajratiladi, 9-kolonna pastidan metanol ekstrakti 10-issiqlik almashtirgichda isitiladi va 11-kolonnada undagi metanol haydab olinadi va sintez jarayoniga yuboriladi. 11-kolonnaning pastidan kelayotgan suv 10-apparatda sovutiladi. Sintez jarayonida metanol izobutenga nisbatan ortiqcha miqdorda olinadi.

$$\text{RCl} + \text{NaSH} \longrightarrow \text{RSH} + \text{NaCl}$$

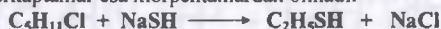
Reaksiya gidroliz jarayoniga o'xshaydi va qaytmaz tarzda sodir bo'ladi. Gomogen muhitda olib borish uchun reaksiya ikkala reagent eriydigan metanol, metanol yoki spirtning suvdagi eritmasida olib boriladi. Jarayon 60-160 °C temperaturada olib boriladi, bunda ba'zi hollarda bosimni ko'tarish talab qilinadi, chunki reaksiya massasi suyuq holda bo'lishi talab qilinadi. Reaksiya davriy ravishda aralashtirgichli

avtoklavlarda olib boriladi. Ba'zi hollada esa jarayon NaHS ning suvli eritmasi bilan heterofazada olib boriladi.

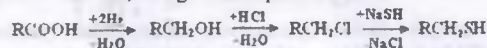
Etilmerkaptan etilxlorididan olinadi:



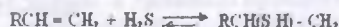
Pentilmerkaptanlar esa xlorpentanlardan olinadi:



Yuqori birlamchi merkaptanlar (C_{10} – C_{15}) oraliq mahsulot sifatida etilenoksid asosida noionogen yuvish moddalarini olishda, shuningdek, sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda polimerlanish reaksiyalari regulatorlari sifatida ishlatiladi. Ularni tegishli karbon kislotalarni gidrlash natijasida hosil bo'ladigan birlamchi spirtlardan olinadi. Spirtidan xlorli birikma, so'ngra merkaptanlar olinadi:



Olefinlar va vodorod sulfid asosida merkaptanlar olish. Bu jarayon olefinlarni to'g'ri gidratatsiyalash reaksiyasiga o'xshash bo'lib, u qaytar tarzda sodir bo'ladi:

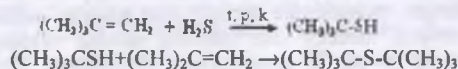


biroq, reaksiya muvozanati o'ng tomonga siljigan bo'ladi, vodorod sulfidni reaksiyaga kirishish qobiliyati esa suvga nisbatan yuqori bo'ladi. Buning natijasida merkaptanlar sintez qilish sharoitlarini boshqarish imkoniyati paydo bo'ladi.

Bu jarayonni olib borishni ikki xil usuli mavjud:

- 1) katalitik;
- 2) radikal-zanjirli.

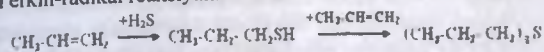
Birinchi usulda kislotali katalizatorlar qo'llaniladi (masalan, protonli kislotalar, alyuminiy oksidi va boshqalar). Alyuminiy oksidi ishtirokida reaksiya 100–150 °C va 7 MPa bosimda suyuq fazada olib boriladi. Bunda reaksiya parametrlari olefinlarni reaksiyaga kirishish qobiliyatiga bog'liq bo'ladi, u quyidagi qator bo'yicha o'zgaradi: izoolefinlar > n-olefinlar > etilen. Birikish Markovnikov qoidasi bo'yicha amalga oshadi, natijada izoolefinlardan uchlamchi-alkilmerkaptanlar hosil bo'ladi:



Sulfidlar hosil bo'lishini oldini olish uchun reaksiyada vodorod sulfid miqdorini olefinga nisbatan ortiqcha olish talab qilinadi (1,5:1,0

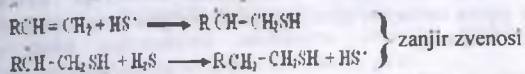
mol nisbatida). Ushbu usul bilan izobuten yoki past molekulyar propilen yoki izobuten polimerlari asosida uchlamchi alkilmerkaptanlar olinadi.

Vodorod sulfidni olefinlarga radikal-zanjirli birikishi suyuq fazada xona yoki pastroq temperaturada va ultrabinafsha nurlar ta'sirida olib boriladi. Bunda H_2S Markovnikov qoidasi bo'yicha birikmaydi, albatta, bu hol erkin-radikal reaksiyalar uchun



Ushbu reaksiya asosida 5 minutda 90% mahsulot olinadi.

Vodorod sulfidni olefinlarga radikal-zanjirli birikishi reaksiyasi quyidagicha sodir bo'ladi:



Azot atomi bo'yicha alkylash. Ammiak yoki aminlarni azot atomi bo'yicha alkylashda alkyllovchi vosita sifatida xlorli birikmalar va spirtlar olinadi.

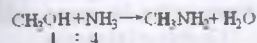
Ammiakni spirtlar bilan alkylash natijasida past alifatik aminlar sintez qilinadi.

Metil amin CH_3NH_2 , dimetilamin $(CH_3)_2NH$ va uchlamchimetilamin $N(CH_3)_3$, ular oddiy sharoitda gazsimon modda.

Etilamin $C_2H_5NH_2$, dietilamin $(C_2H_5)_2NH$, trietilamin $(C_2H_5)_3N$ suyuqlik. Ushbu moddalar suv bilan yaxshi aralashadi.

Aminlar sintezi gaz fazasida 380–450 °C va 2–5 MPa bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida faol alyuminiy oksid yoki alyumosilikat va ba'zan promotorlar ham qo'shiladi.

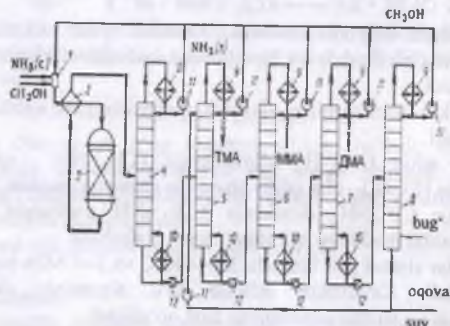
Endi metilamin ishlab chiqarish texnologiyasi bilan tanishamiz (35-rasm).



Toza metanol, ammiak va retsirkulyat 2–5 MPa bosim ostida 1-aralashtirgichda aralashtiriladi va 2-issiqlik almashtirgichga yuboriladi, u yerda ular bog'lanadi va issiq reaksiya gazlari bilan isitiladi. 3-reaktorda yuqorida bayon qilingan reaksiya sodir bo'ladi va aminlar hosil bo'ladi. Issiq gazlar o'zining issiqligini 2-issiqlik almashtirgichda xomashyoga beradi va keyingi qayta ishlash jarayoniga yuboriladi.

Olingan mahsulotlar ko'p bosqichli rektifikatsiya usuli bilan ajraladi, har bir bosqichda bosim hosil qilinadi, suv bilan sovutish orqali flegma olinadi. Dastlab 4-kolonnada eng uchuvchan ammiak haydaladi va uni retsirkulatsiyaga yuboriladi. Kub suyuqligi 5-kolonnaga suv bilan ekstraktiv distillatsiya keladi (suv ishtirokida uchmetilamin boshqa metilaminlarga nisbatan yuqori uchuvchanlikka ega bo'ladi).

Haydalgan trimetilaminni oxirgi mahsulot sifatida ajratib olinadi, lekin uning asosiy miqdorini retsirkulatsiyaga yuboriladi. Qolgan boshqa aminlarni qaynash temperaturasi bir-biridan katta farq qilganligi sababli (-6,8 va 7,4°C), ularni rektifikatsiya yo'li bilan 6,7 kolonnada ajratiladi. Ularning har biri kolonnalarning tepa qismidan ajratib olinadi va retsirkulatsiyaga jo'natiladi. 8-kolonnada reaksiyaga kirishmagan metanol oqova suvlardan ajratiladi. Hosil bo'lgan aminlarning umumiy yig'indisi 95% teng.



35- rasm. Metilamin ishlab chiqarish texnologiyasi:

1- aralashtirgich; 2- issiqlik almashtirgich; 3- reactor; 4-8- rektifikatsiya kolonnalari; 9- deflegmatorlar; 10- qaynatgichlar; 11- nasoslar; 12- drossel klapanlar.

Alkillash jarayoni reagentlari va katalizatorlari. Reaksiya mobaynida uglevodorod molekulasini bog'ining uzilishi jihatidan alkillash jarayonida ishtirok etuvchi birikmalarni quyidagi guruhlariga ajratish mumkin:

1) To'yinmagan birikmalar (olefinlar va atsetilen). Ular ishtirokida uglerod atomlari orasidagi π -elektron bog'lari uziladi.

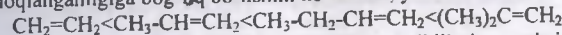
2) Yetarli darajada harakatchan bo'lgan xlor atomi bor organik birikmalar.

3) Alkillash reaksiyasi borganida uglerod-kislorod (C-O) bog'i uzilish sodir bo'ladigan, spirt, oddiy va murakkab efirlar, olefin oksidlari.

Olefinlar (etilen, propilen, butenlar va undan yuqori) alkillanish jarayonida juda faol agentlar bo'lib hisoblanadi. Parafin va aromatik uglevodorodlarni alkillash jarayoni eng ko'p tarqalgan bo'lib hisoblanadi. Olefinlar bilan alkillash oraliq karbkationlar hosil bo'luvchi ionli mexanizmi bo'yicha boradi. Karboniy kationlari jarayonda katalizator sifatida ishlatilayotgan kislotani protoni hisobidan quyidagicha hosil bo'ladi:



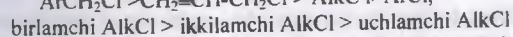
Bu holat uglevodorod molekulasini zanjirini uzunligi va tarmoqlanganligiga bog'liq bo'lishini ko'rsatadi, ya'ni



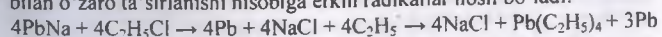
Ko'pchilik hollarda olefinlar bilan alkillash reaksiyalari initsiatorlar ishtirokida, yorug'lik va temperatura ta'sirida sodir bo'ladi.

Xlorli birikmalar eng ko'p tarqalgan alkillash vositalari hisoblanadi. Ular C-, O-, S- va N- alkillash reaksiyalarida element va metallorganik birikmalar sintez qilishda qo'llaniladi.

Xlorli birikmalarni reaksiyaga kirishish qobiliyatini quyidagi qatorda quyishi mumkin:



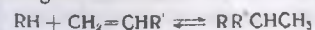
Xlorli birikmalar bilan alkillash jarayonlarining ko'pchiligi erkin radikal mexanizmi asosida sodir bo'ladi. Bu asosan element va metallorganik birikmalar sintez qilishda qo'llaniladi, bunda metallar bilan o'zaro ta'sirlanishi hisobiga erkin radikallar hosil bo'ladi:



Spirt va oddiy efirlar C=O-, N va S-alkillash reaksiyalarida alkillovchi vosita sifatida foydalaniladi. Oddiy efirlar sifatida olefin oksidlaridan ham foydalanish mumkin.

Parafinlarni alkillash. Ushbu jarayon yuqori oktanli motor yoqilg'ileri sintez qilish uchun qo'llaniladi.

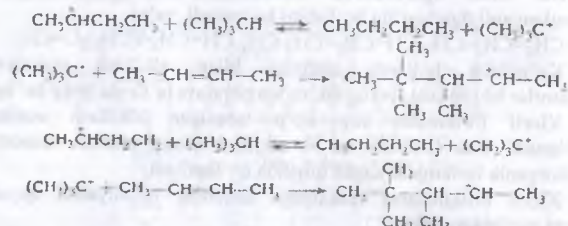
Parafinlarni olefinlar bilan alkillash ekzotermik jarayon bo'lib, uglevodorodlar krekingini teskarisidir:



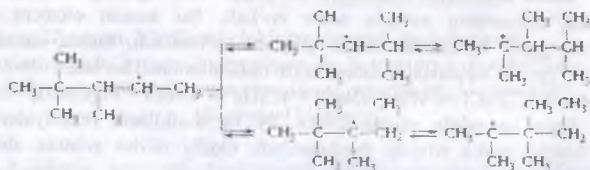
Alkillash katalizatorlari sifatida kislotali katalizatorlar qo'llaniladi - AlCl_3 , HF , H_2SO_4 va h.k.

Izoparaffinlar katalitik alkillash reaksiyalariga kirishadi. Olefinlar turli xil bo'lishi mumkin (etilen ham), lekin ko'pincha n-butenlardan foydalaniladi, ular izobutanni alkilab C_8H_{18} uglevodorodini hosil qiladi. n-butenni izobutan bilan o'zaro birikish natijasida 2,2,4-, 2,3,4- va 2,3,3- uch metilpentanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Birinchi izomerni izooktan deyiladi, u oktan soni shkalasida etalan hisoblanadi. uning uchun oktan soni 100 teng deb qabul qilingan.

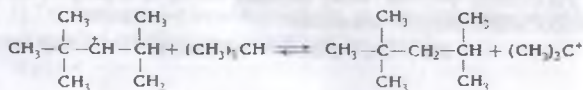
Reaksiya ionli mexanizm asosida sodir bo'ladi. H-olefindan hosil bo'lgan ikkilamchi karbokation uchlamchiga nisbatan beqaror bo'lganligi sababli, gidrid-ionni izoparaffin bilan tez almashinishi sodir bo'ladi, bunda hosil bo'ladigan uchlamchi-butyl kation keyinchalik olefin bilan o'zaro ta'sir etadi:



Hosil bo'lgan karbakation ichki molekular o'zgarishlarda ishtirok etadi, bunda vodorod va metil guruhlari migratsiyasi yuz beradi.



Ushbu karbakationlar izobutan bilan reaksiyaga kirishadi, natijada C_8H_{18} uglevodorodi va uchlamchi butil kationi hosil bo'ladi.



U esa ion-zanjirli jarayon borishini ta'minlaydi. Izomerlar tarkibi oraliq karbokationlar barqarorligi va izobutan almashinish reaksiya tezligi bilan bog'liq.

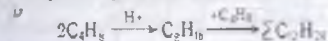
Shubhasiz, hosil bo'ladigan oraliq izooktil kationi ham olefinlar bilan reaksiyaga kirishishga qodir.



Xuddi shuningdek, alkillashning ketma-ket parallel reaksiyalari sodir bo'ladi, yuqori uglevodorodlar miqdorini kamaytirish uchun olefinga nisbatan izoparaffin miqdorni ko'proq olish kerak.

Izobutanni butenlar bilan alkillashda hosil bo'lgan alkilat tarkibida 6-10%. C_5 - C_7 uglevodorodlar, 5-10% C_9 va undan yuqori uglevodorodlar bo'ladi. Ular yuqori temperatura ta'sirida ro'y beradigan destruksiya jarayonlari natijasida hosil bo'ladi.

Yana bir oraliq reaksiya-olefinlarni kationli polimerlanishi



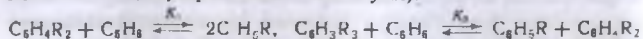
reaksiyasi natijasida past molekularli to'yinmagan polimerlar hosil bo'ladi, ular alkilat sifatini birmuncha yomonlashtiradi va katalizator sarfini ko'payishiga olib keladi.

Sulfat kislotasi katalizatorligida alkillash reaksiyasini 0-10° C temperaturada, suvsiz vodorod florid bilan 20-30°, bosim ostida olib boriladi. Izobutanni etilen bilan AlCl_3 ishtirokida alkillash jarayoni bosim ostida 50-60° C da sodir bo'ladi.

Sanoatda olefinlardan alkillovchi vosita sifatida n-butenlar (1 va 2 izomerlar aralashmasi) eng ko'p qo'llaniladi, ular izobutan bilan alkilat hosil qiladi. Alkilat C_8 uglevodorodlari, ya'ni izooktan bilan to'yingan bo'ladi. Ko'pincha xomashyo sifatida kreking gazlarning butan-buten fraksiyasidan foydalaniladi, ularning tarkibi barcha kerakli reagentlardan iborat va ular 1,3-butadiendan tozalangan bo'ladi.

Jarayon uchun ikki turdagi apparatlar qo'llaniladi, ulardan ajralayotgan issiqlik tashqariga chiqarish usuli bilan bir-biridan farq qiladi: suyuq ammiak (yoki propan) bilan ichki sovutish yoki ortiqcha izobutanni bug'latish bilan amalga oshiriladi. Birinchi holda alkilatlar aralastirgich bilan ulangan bo'lib, sovutish trubalari mavjud bo'ladi. unda issiqlik beruvchi bug'lantiriladi. Uning bug'lari sovutish qurilmasiga yuboriladi, u yerda ular yana suyuqlikka aylanadi.

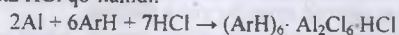
Eng samarali usullardan biri, bu ortiqcha izobutanni bug'latish bilan issiqlikni chiqarish hisoblanadi, bunda temperaturani boshqarish

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2 + \text{C}_6\text{H}_8 \xrightleftharpoons{K_1} 2\text{C}_6\text{H}_6\text{R}, \quad \text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightleftharpoons{K_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{R} + \text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2$$


Etilbenzol $C_6H_5C_2H_5$ rangsiz o'ziga xos hidli suyuqlik bo'lib, $136,2^{\circ}C$ qaynaydi.

Xomashyolar. Alkalis reaksiyalarida qo'llaniladigan benzol yoki boshqa aromatik uglevodorodlar kuritiladi. Buning uchun aromatik uglevodorod bilan suvdan azetrop aralashma hosil qilinadi va undagi suv haydaladi. Bunday azetrop haydash natijasida aromatik uglevodorod tarkibidagi namlik 0,002–0,005% gacha kamayadi.

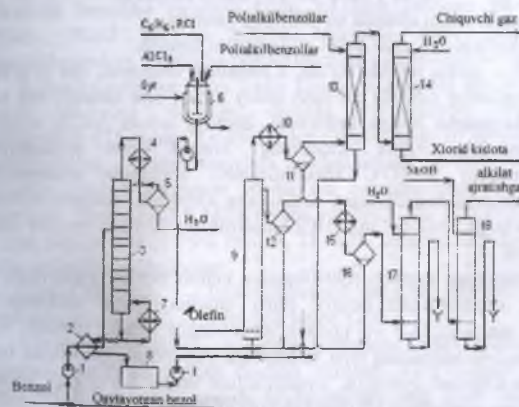
Oxirgi paytlarda kompleksni tayyorlash markazlashtirilgan holda olib boriladi. Bunday alyuminiy metalli chiqindisi, aromatik uglevodlar va suvsiz HCl qoʻllanadi.



The diagram illustrates the catalytic cracking process. It starts with a feed of Benzol + olefin (yokirici) and catalyst, which is mixed with H₂O. This mixture then enters a reactor where it is catalyzed, producing Alkilat, Alkilochu vosita, and katalizator. The final stage is a separation column that yields Gaz, Alkilat, Olefin, and Benzol.

126

Aromatik uglevodorodlarni gazsimon olefinlar bilan alkillash reaksiyalari barbotajli kolonnalarda olib boriladi (37 d-rasm).



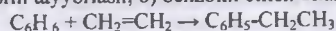
1-nasoslar; 2- issiqlik almashtirgich; 3- benzolni quritish kolonnasi; 4,10- kondensapitorlar; 5- separator; 6- katalitik kompleks hosil qiluvchi apparat; 7- qaynatgich; 8- yig'gich; 9- alkilator; 11- gaz ajratgich; 12,16-separatorlar; 13- absorber; 14- suv skrubber; 15- sovutgich 17,18-yuvish kolonnalari.

Kolonnaning ichki qismi kislotaga chidamli plitkalar bilan qoplanadi. Kolonna suyuq reaksiya massasi katalitik kompleks va u erimaydigan aromatik uglevodorodlarlar aralashmasi bilan to'ldiriladi. Kolonnaning pastki tomonidan quruq benzol va olefin fraksiyasi yuboriladi.

Etil benzol ishlab chiqarish sanoatda eng muhim alkilash jarayonlaridan biri. Benzolni etilen bilan alyuminiy xlorid ishtirokida o'zaro ta'siri natijasida etilbenzol hosil bo'ladi. Bu jarayonda xomashyoning sifati katta ahamiyatga ega: texnik benzol aralashmadan tozalangan va quritilgan bo'lishi kerak, benzoldagi suv miqdori 0,005%, oltingugurtli birikmalar miqdori 0,1% dan ortmasligi lozim. Etilenning tozaligi 99,8–99,9% bo'lishi kerak.

Etilbenzolni olishni texnologik sxemasi quyidagi bosqichlardan iborat:

a) katalizatorni tayyorlash; b) benzolni etilen bilan alkilash:



d) katalizatorni ajratish va alkilatni yuvish:

e) rektifikatsiya usuli bilan etilbenzolni ajratish.

$AlCl_3$ – qattiq modda bo'lib, u benzolda erimaydi, uni to'g'ridan-to'g'ri katalizator sifatida qo'llash qulay emas. Shu sababli, uni suyuq katalitik kompleks holiga keltiriladi. Buning uchun $AlCl_3$, etilxlorid, dietilbenzol va ozgina miqdordagi benzol bilan aralashtiriladi. Komponentlarni 60–70°C aralashtirgichli apparatda aralashtiriladi. Bunda etilxlorid benzol bilan reaksiyaga kirishadi, natijada etilbenzol vodorod xlorid hosil bo'ladi. HCl katalizatorni faollashtiruvchi sifatida qo'llaniladi.

3-kolonnaga azetrop rektifikatsiya uchun benzol yuboriladi. Past haroratda qaynaydigan benzol bilan suvdan iborat azeotrop ikki qatlamga ajraladi. Suv va unda erigan benzol ajratib olinadi, suvsiz benzol esa 3-kolonnaning tepa tarelkasiga yuboriladi. Quritilgan benzol 3-kolonna kubidan 2-issiqlik almashtirgich orqali 8-yig'gich keladi, u yerdan nasos yordamida alkilatorga yuboriladi.

Katalitik kompleks 6-apparatda tayyorlanadi. 6-apparatga polialkilbenzol (PAB) yoki benzol va PAB aralashmasi taxminan 1:1 nisbatan hamda alyuminiy xlorid (1 mol 2,5–3,0 mol aromatik uglevodorodga nisbatan) solinadi, isitib aralashtirilgan so'ng xlorli birikma yuboriladi. Tayyorlangan katalitik kompleks davriy ravishda alkilatning pastki qismiga yuboriladi. 10-kondensatordan keladigan gazlar tarkibida benzol bo'lgani sababli, bu gazlarni 13-absorberga

yuboriladi, absorber polialkilbenzollar bilan sug'oriladi. Absorberning pastki qismida yig'iladigan polialkilbenzoldagi benzol 9-reaksiya apparatiga qayta alkilashga keladi. 13-absorberdan chiqqan gazlarni 14-skrubberda suv bilan yuviladi HCl dan tozalash uchun, so'ngra atmosferaga chiqariladi yoki yoqilg'i sifatida foydalaniladi.

12-separatoridan chiqqan uglevodorod qatlami tarkibi benzol, mono- va polialkilbenzoldan iborat. Uning tarkibida boshqa benzol gomologlari ham bo'lishi mumkin, ular $AlCl_3$ ta'sirida qisman destruksiya uchraydi.

Alkilatning tarkibi 45–55% benzol, 35–40% etilbenzol, 8–10% dietilbenzol va 2–3% oraliq moddalardan iborat. Ushbu aralashmani rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi.

Benzolni propilen bilan alkilash orqali izopropilbenzol (kumol) olish. Sanoatda izopropilbenzol olishni ikki xil yo'l bilan amalga oshirish mumkin. Birinchi holatda izopropilbenzol olish texnologik sxemasi etilbenzol olishda farq qilmaydi (38-rasm). Alyuminiy xlorid ishtirokida benzolni propilen bilan alkilash jarayoni 80–90°C olib boriladi. Hosil bo'lgan alkilat tarkibida 64% benzol, 30% izopropilbenzol va 5% gacha polialkilbenzol va smolalar bo'ladi.

Benzolni propilen bilan fosfat kislotasi ishtirokida alkilab izopropilbenzol olishning ikkinchi usulida trubkasimon reaktorlardan foydalaniladi (38-rasm). Trubkalar katalizator bilan to'ldiriladi. Benzol bilan propilen 1-aralashtirgichda aralashtiriladi, 2-issiqlik almash-tirgichda isitiladi va nasos yordamida 3-reaktorning pastki qismiga yuboriladi. Reaksiya 2,5 MPa bosim va 250°C da olib boriladi. Hosil bo'lgan alkilat tarkibi 75% benzol, 21–22% izopropilbenzol va 3–4 % oraliq mahsulotlardan iborat.

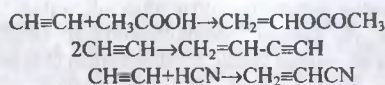
$C_6H_5-CH(CH_3)_2$ – Izopropilbenzol rangsiz suyuqlik, qaynash temperaturasi 152,4°C, zichligi 861 kg/m³ (20°C).

Vinillash. Vinillash, ya'ni turli birikmalar tarkibiga vinil guruhini kiritishni to'g'ri va teskari usullari mavjud. To'g'ri usul bilan vinil guruhi kiritishda atsetilendan foydalaniladi, uni ham ikki guruhga ajratish mumkin:

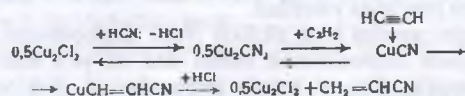
1) O'zgaruvchan metallar (Zn va Cu) tuzlari katalizatorlari ishtirokidagi vinillash;

2) ishqor bilan katalizlangan vinillash reaksiyalari.

1) O'zgaruvchan metallar tuzlari katalizatorligi ishtirokidagi vinillash. Bu usul bilan sanoatda vinilatsetat, vinilatsetilen va akrilonitril olinadi;

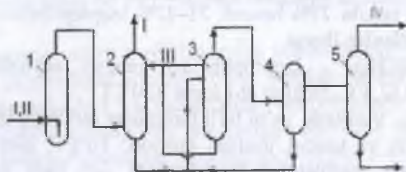
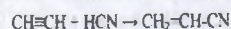


Akrilonitril olish texnologiyasi. Atsetilendan akrilonitril olishda Nyulend katalitik sistemasidan foydalaniladi. Uning tarkibida 35–40% suvli eritmadagi Cu_2Cl_2 , NH_4Cl va NaCl yoki KCl bo'ladi. Bu sistemada mis ammiakli kompleks hosil bo'ladi, u atsetilen bilan koordinatsion kompleks hosil qilish va ligandlarni almashtirish xususiyatiga ega. Ushbu katalizator ishtirokidagi sintez quyidagi mexanizm asosida sodir bo'ladi:



Mis xlorid suvda yomon eriydi. Ammoniy xlorid qo'shilish natijasida suvda eriydigan kompleks hosil bo'ladi, masalan, Cu_2Cl_2 , NH_4Cl . Katalizator tarkibida 40% gacha bir valentli mis xlorid bo'ladi. Katalizator faolligini kuchaytirish uchun eritmaga rHql teng bo'lguncha xlorid kislota qo'shiladi. Atsetilen suvda erimaydi, lekin uni katalizator qatlamidan o'tkazilganda mis bilan faol kompleks hosil qiladi, u esa vodorod sianid bilan reaksiyaga kirishadi.

Atsetilen va vodorod sianiddan akrilonitril olish texnologiyasi 5-rasmida ifodalangan.

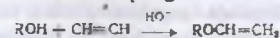


39-rasm. Atsetilen va vodorod sianiddan akrilonitril olish texnologiyasi: 1- reaktor; 2- absorber; 3- bug'latish kolonnasi; 4- separator; 5- akrilonitrilni tozalovchi rektifikatsiya kolonnasi.

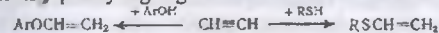
10:1 nisbatda olingan atsetilen va vodorod sianid katalizator bilan to'ldirilganning pastki qismiga yuboriladi. 1-reaktordan chiqayotgan reaksiya gazlari yutiladi. Hosil bo'lgan eritmani (2% yaqin akrilonitril,

qolganlari vodorod sianid, atsetaldegid va boshqa suvda eriydigan aralashmalardan iborat) 3-bug'latish kolonnasiga yuboriladi, u yerda akrilonitril va past qaynovchi aralashmalar haydaladi. Haydalgan mahsulot sovutiladi va ajratish uchun 4-separatorga yuboriladi, kub qoldig'i esa sug'orish uchun 2-absorberga jo'natiladi. Separatoridagi suyuqlikning pastki qismi, ya'ni akrilonitrilni suvga to'yinmagan eritmasini 3-kolonnaga, tepa qismi, ya'ni akrilonitrilni (unda 3% gacha erigan suv, uglevodorodlar qoldig'i, atsetildegid va boshqa aralashmalar bo'ladi) 5-rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi. Tozalangan akrilonitrilni tozaligi 99,5% kerakli yo'nalishga yuboriladi.

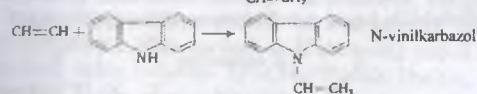
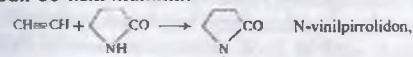
Ishqor katalizatorlari ishtirokida vinillash. Spirtlarni ishqorlar ishtirokida vinillash orqali oddiy vinil efirlari sintez qilish A.Ye.Favorskiy tomonidan taklif qilingan:



Spirtlardan tashqari fenol merkaptanlar ham xuddi shunday reaksiyaga kirish qobiliyatiga ega:



Atsetilen bilan vinillash aminlarda yoki amidlarda azot atomi bo'yicha sodir bo'lishi mumkin:



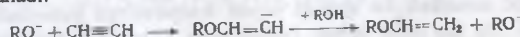
Vinillashda spirtlarni reaksiyaga kirish qobiliyati, ularning kislotalik xususiyati ortishi bilan kamayib boradi. Shuning uchun to'yingan bir atomi spirtlardan metanol eng sekin reaksiyaga kirishadi, uni vinillashda haroratni 160–170°C ushlab turish kerak (boshqa spirtlar uchun 130–140°C).

Spirtlarni atsetilen bilan vinillashda katalizator sifatida alkogolyatlar, fenollarda esa fenolyatlar qo'llaniladi, lekin ko'pincha ishqoriy metallar gidroksidlaridan foydalaniladi, eng yaxshi natija KOH bilan olinadi. KOH kislota xususiyatiga ega bo'lgan organik reagent bilan metall hosilasi hosil qiladi:



uning anioni kuchli asos xossasini namoyon qiladi. Reaksiya

davomida atsetilen bog' orqali nukleofil birikish sodir bo'ladi; jarayon anionning hujumi bilan boshlanadi va proton almashinish bilan tugallanadi:

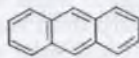


Reaksiyaning tezligi reagentlarning nukleofil faolligiga bog'liq. Atsetilen va spirtlar asosida olinadigan oddiy vinil efirlari monomer sifatida amaliy ahamiyatga ega, chunki ular asosida muhim polimer materiallar olinadi. Masalan, N-vinilpirrolidon polimerlanganda polivinilpirrolidon olinadi, u meditsinada qon o'rini bosuvchi plazma, parfyumeriya sanoatida kosmetik preparatlarni quyultiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi. N-vinilkarbazol polimerlanganda polivinilkarbazol hosil bo'ladi. U yuqori mexanik va dielektrik ko'rsatkichlarga va issiqlik o'tkazuvchanlik xususiyatiga ega, shuning uchun uni issiqlikka chidamli dielektrik (asbestni o'rniga) va televizor va radio qurilmalarda izolator sifatida qo'llaniladi.

Kondensirlangan halqali uglevodorodlar. Aromatik uglevodorodlar (naftalin, antratsen, fenantren) ajratish uchun katalizatsiya usulidan foydalaniladi.

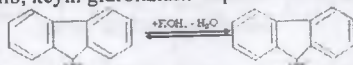


naftalin



antratsen

Toshko'mir smolasining antratsen fraksiyasini (270–350°C) qon bilan suyuqlashtirilib, keyin gidrolizlash orqali karbazol olinadi:



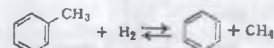
Aromatik uglevodorodlar olish uchun aromatik xomashyoning ikki turi mavjud: koks-kimyoviy va neft-kimyoviy. Ular bir-biridan oltingugurtli organik birikmalar miqdori bilan farqlanadi.

Neft-kimyoviy mahsulotlarni gidrotozalash natijasida ulardagi C miqdori 0,0001–0,002% tashkil qiladi, koks-kimyoviy xomashyoda esa C miqdori 100 marta ko'p.

Aromatik uglevodorodlarni dealkillash. Benzol toluolga nisbatan ko'p iste'mol qilinadi. Toluol katalitik reforming va piroliz jarayonlari orqali olinadi. Shuning uchun bezolni bir qismi toluolni dealkillash orqali olinadi.

Toluolni dealkillash. Bu jarayonning bir necha usullari mavjud:

1) Gidrodealkillash yoki termik dealkillash:



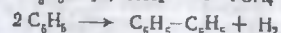
Jarayon 700–760°C bosimda olib boriladi.

1) Katalitik dealkillash.

Katalitik dealkillashda Co_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3

$t = 580 - 620^\circ C$; 3–4 MPa bosimda olib boriladi.

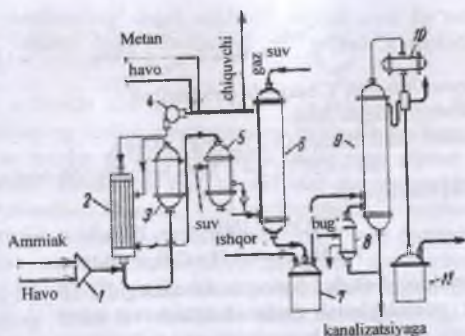
Oraliq reaksiyalar.



Formaldegid olish. Sanoatda formaldegid 2 xil yo'l bilan metan va uning gomologlarini chala oksidlash va metil spirtini oksidli degidirlash 40-rasmda konsentrlangan metanni havo kislorodi va katalizator azot oksidlari (gomogen kataliz) ishtirokida chala oksidlash bilan formaldegid olish usuli ko'rsatilgan oksidlashni trubkasimon reaktorda 600°C temperaturada olib boriladi. Trubkalar olovbardosh sixromal qotishmasidan tayyorlanadi, ichkari tomoniga keramik massa bilan qoplanadi (80%SiO₂, 20%Al₂O₃). 3;7:1 hajmiy nisbatdagi metan va havo 400°C gacha 2-issiqlik almashtirgichda isitiladi va 3-rekaktorga yuboriladi. Reaktorga kirishdan ilgari gazlarga ammiakni 1-gorelkada havo kislorodi bilan oksidlanishdan hosil bo'lgan. 0,08 hajm % azot kislotaga qo'shiladi. Reaksiya mahsulotlari 2-issiqlik almashtirgichda, so'ngra 5-suv sovutgichida sovutiladi va 6-skrubberga yuboriladi, u yerda formaldegid suv bilan yuviladi. 6-skrubbernig yuqori tomonidan gaz chiqariladi, uning tarkibida 12%CH₄, 5%CO, 2%CO₂, 6% O₂ va 75% H₂ bo'ladi. Ushbu gazning bir qismi reaktorga qaytariladi, bunda 1 hajm xomashyo aralashmasiga 9 hajm retsirkulyatsiyalangan gaz to'g'ri kelishi kerak. 6-skrubberdan keladigan 10% li formaldegidning suvli eritmasini 7-neytralizatorida chumoli kislotani bog'lash uchun neytrallanadi. So'ngra eritmani 4 atm bosim ostida 9-rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi, u yerda 34% li formaldegid eritmasi olinadi. Metanga nisbatan hosil bo'lgan formaldegidning chiqimi 38% teng.

Formaldegid olishni yana bir usuli mavjud bo'lib, bunda katalizator ishtirokida metil spirtini oksidlash degidirlash jarayonidan foydalaniladi. Ushbu usulda qo'llaniladigan katalizatorlarni ikki guruhga ajratish mumkin:

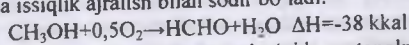
1) oksidlash katalizatorlar, masalan, temir-molibden oksidlari, ba'zi hollarda boshqa metallar oksidlari bilan qo'shimchalar qo'llaniladi (magniy, marganets, kadmij).



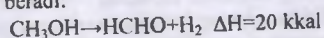
40-rasm Metanni oksidlash usuli bilan formaldegid olish texnologik sxemasi: 1-gorelka; 2-issilik almashtirgich; 3-reaktor; 4-gaz purkagich; 5-suv sovutgich; 6-suv skrubberi; 7-formaldegid eritmasini neytrallovchi idish; 8-qaynatgich; 9-rektifikatsiya kolonnasi; 10-deflegmator; 11-formaldegid yig'gich.

2) metall mis yoki ko'mish metall setka ko'rinishda yoki serg'ovak tashuvchiga cho'ktirilgan (masalan, penza).

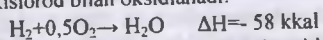
Reaksiya issiqlik ajralish bilan sodir bo'ladi:



Taxmin qilinishga ko'ra bir vaqtin o'zida metanolni degidirlash jarayoni ham ro'y beradi:



va vodorod kislorod bilan oksidlanadi:

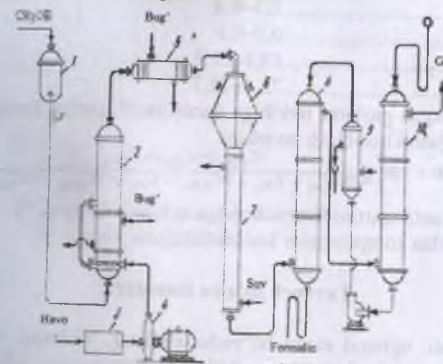


Asosiy reaksiyalardan tashqari, jarayon sharoitida CH_4 , CO_2 hosil bo'lishi bilan boradigan oraliq reaksiyalar ham sodir bo'ladi, bunda oz miqdorda HCOOH va hosil bo'ladi.

Oksidlanish katalizatorlar ishtirokida formaldegid olishda jarayon temperaturasi $300-400^\circ\text{C}$ oralig'ida bo'ladi, reaksiya chiqimi yuqori 90% va undan ham yuqori bo'ladi.

Kumushli katalizator ishtirokida jarayon $600-650^\circ\text{C}$ da ketadi. Kumushli katalizator bilan olinadigan formalin tarkibida 10% gacha metanol bo'ladi. Metanolni ajratish uchun olingan formalin 10-12% suvli metil spirti rektifikatsiyaga yuboriladi. 1-o'lchagich orqali bug'

yoki issiq suv bilan isitiladigan 2-bug'latgichga yuboriladi. Shu vaqtning o'zida chang va boshqa aralashmalardan tozalangan havoni bug'latgich orqali 4-havo purkagichga yuboriladi. $45-50^\circ\text{C}$ gacha isigan metil spirti qatlamidan barbotirlangan havo, u bilan to'yinadi. 1 l bug'-havo aralashmasi tarkibida taxminan 0,5 g CH_3OH bo'ladi. Aralashmaning ushbu tarkibini o'zgartirmaslik muhim ahamiyatga ega, chunki portlash xavfini oldini oladi va jarayonni yaxshi borishini ta'minlaydi. Shuning uchun bug'latgichdagi suyuqlik sathini doimiyligi, uning temperaturasini ($48-50^\circ\text{C}$) va havoni berigi tezligini o'zgartirmasligi ta'minlanadi, shuning uchun kerakli temperatura sharoiti va adiabatik reaktordagi konversiya darajasi ta'minlanadi.



41-rasm. Metil spirtni oksidlash bilan formalin olish texnologik sxemasi: 1-o'lchagich; 2-bug'latgich; 3-filtr; 4-havo purkagich; 5-isitgich; 6-kontakt apparati; 7-sovutgich; 8, 10-absorberlar; 9-oraliq sovutgich.

Bug'-havo aralashmasidagi spirt bug'larini kondensatsiyasini oldini olish uchun, uni 5-apparatda 110°C gacha bug' bilan isitiladi va shu temperaturada 6-kontakt apparatiga uzatiladi. Ko'rsatilgan sharoitda oksidlanish autotermik holda sodir bo'ladi. Kontak apparatdagi temperatura boshqarib turiladi. Sistemani ishlatishdan avval reaksiyani initsirlash uchun platina-asbestli kontaktdan foydalaniladi. Kontakt apparatidan chiqayotgan reaksiya mahsulotlari 7-sovutgichda $100-130^\circ\text{C}$ gacha sovutiladi. Undan past temperaturada sovutish kerak emas, chunki

formaldegid polimerlanib qolishi, natijada truboprovodlar polimer bilan to'lib qolishi mumkin.

Keyin 8 va 10 absorberlarda kontakt gazlari tarkibidagi formaldegid yutiladi. 10-absorber suv bilan sug'oriladi, 8-absorber esa 10-absorberdan kelayotgan formaldegid eritmasi bilan. Absorbsiya issiqligini chiqarish uchun oraliq sovutgichlar o'rnatilgan. 8-absorberdan tarkibida 37,6% HCHO va 10% gacha CH₃OH formaldegidning suvli eritmasi formalin oqib tushadi. Formaldegidning chiqimi 90% teng 10 absorberdan chiqayotgan gazlarning tarkibi quyidagicha: (hajmiy %):

CO ₂	4,0-5,5
CO	0,2-0,6
CH ₄	0,3-0,8
O ₂	0,3-0,5
H ₂	17,5-21,2
N ₂	73,4-75,7

Chiqayotgan gazlarni tarkibiga qarab metil spirtini formaldegidga aylanish darajasini hisoblash mumkin:

$$\alpha = 100 - 100 \left[\frac{C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4}}{0,528C_{N_2} + C_{H_2} + 2C_{CH_4} - C_{CO} - 2C_{CO_2} - 2C_{O_2}} \right]$$

bu yerda, α —metil spirtini formaldegidga aylanish darajasi, %
s—gazdan komponentlar konsentratsiyasi, hajmiy %.

Tayanch so'z va iboralar

Alkillash, uglerod atomi bo'yicha alkillash, kislorod, oltingugurt va azot atomlari bo'yicha alkillash, katalizator, sikloalkillash reaksiyalari, etilbenzol, izopropilbenzol, aromatik uglevodorodlarni alkillash, fenollarni alkillash, parafinlarni alkillash, izobutan, uchlamchibutilmetil efir, metilamin olish, vinillash, ishqor katalizatorligidagi vinillash, vinilpirrolidon.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Alkillash jarayonlari haqida umumiy tushuncha.
2. Alkillovchi vositalar va katalizatorlar.
3. Uglerod atomi bo'yicha alkillash.
4. Aromatik uglevodorodlarni alkillash.
5. Aromatik uglevodorodlarni alkillashda qo'llaniladigan xom-ashyolar.

6. Aromatik uglevodorodlarni alyuminiy xlorid katalizatorligida qo'llaniladigan reaksiya uskunolari.

7. Etilbenzol olish texnologiyasi.

8. Izopropilbenzol olish texnologiyasi.

9. Kislorod atomi bo'yicha xlorli birikmalar bilan alkillash.

10. Olefinlar bilan kislorod atomi bo'yicha alkillash.

11. Uchlamchi butilmetilefir ishlab chiqarish texnologiyasi.

12. N-alkillash.

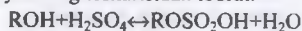
V bob. SULFATLASH VA SULFIRLASH JARAYONLARI

Sulfat kislota-alkilsulfatlarga ROSO_2OH asosida murakkab efirlar hosil qilish reaksiyalariga sulfatlash deyiladi. Undan farqli ravishda sulfirlashda sulfokislotalar (RSO_2OH yoki ArSO_2OH), shuningdek, ularning hosilalari hosil bo'ladi, ularda oltingugurt atomi bevosita uglerod atomi bilan bog'langan. Sulfatlash jarayoni yuqorida ko'rib o'tilgan eterifikatsiya reaksiyalarining ma'lum bir ko'rinish hisoblanadi, lekin bir qator afzalliklarga ega bo'lib, uni organik moddalarni sulfirlashga yaqinlashtiradi.

Ushbu reaksiyalar katta amaliy ahamiyatga ega. Alkilsulfatlar, alkan va arensulfonatlar sintetik sirt-faol moddalar orasida eng ko'p tarqalgandir.

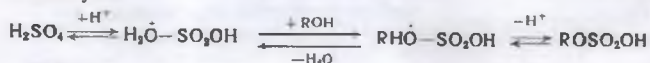
Spirtlarni sulfatlash. Ushbu jarayon, asosan alkilsulfatlar turidagi sirt-faol moddalar (s.f.m.) olishda qo'llaniladi, bu reaksiyani sulfat kislota, xlorosulfon va amidsulfon (sulfamin) kislotalar, shuningdek, oltingugurt uch oksidi yordamida amalga oshiriladi.

Spirtlarni sulfat kislota bilan o'zaro ta'sir etish reaksiyasi eterifikatsiya reaksiyasining teskarisidan iborat:



Termodinamik ko'rsatkichlarga ko'ra 1-reaksiya karbon kislotalar eterifikatsiyasiga o'xshaydi, lekin farq qiladigan tomoni shundan iboratki, sulfatlash reaksiyasi yuqori ekzotermik tarzda sodir bo'ladi. lekin bu issiqlik sulfat kislotalar spirt bilan suyultirish va suvning hosil bo'lishi hisobiga ajralib chiqadi. Shuning uchun issiqlik effekti sulfat kislotalarning konsentratsiyasiga va uning spirtga bo'lgan mol nisbatiga bog'liq. Masalan, 1 mol spirt 1,9 mol 100% li sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishganda 117 kJ/mol issiqlik ajralib chiqadi.

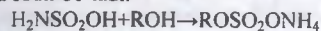
Spirtlarni sulfat kislota bilan sulfatlash reaksiyasining mexanizmi eterifikatsiya jarayonlariga o'xshaydi. Bunda kislota ham reagent va katalizator vazifasini bajaradi, reaksiya S-O bog'ni uzulishi hisobiga sodir bo'ladi, bu esa alkil guruhida izomerlanishni bo'lmasligini ta'minlaydi:



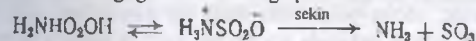
Kuchli kislotali muhit bo'lishiga qaramasdan, reaksiya nisbatan sekin (1–3 soat) ketadi va hosil bo'lgan suv hisobiga to'xtaydi. Yuqori spirtlarni sulfatlashda, uzluksiz aralashtirish talab etiladi, chunki ular sulfat kislotalarda kam eriydi.

Sulfatlashda bir qator oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan, sulfat kislotalar dehidratlash ta'siri hisobiga olefinlar hosil bo'ladi, ikkilamchi va ayniqsa, uchlamchi spirtlarda ularning miqdori ko'payadi. Sulfat kislota oksidlash xususiyatiga ega reaksiyalarida bo'lganligi sababli sulfatlashda aldegid va ketonlar ham hosil bo'ladi, ular ham smolalanishi va kondensatsiyalanishi mumkin. Ushbu oraliq reaksiyalarni oldini olish uchun sulfatlash reaksiyalarini 20–40°C da olib borish ko'zlagan natijani beradi.

Boshqa sulfatlovchi vositalar ishtirokida reaksiya qaytmas tarzda sodir bo'ladi: Sulfon kislota amidi ishtirokida reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha sodir bo'ladi:

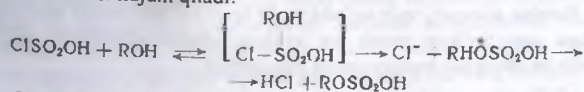


reaksiya tartibi sulfon kislota amidi bo'yicha birinchi tartibli, spirt bo'yicha esa nolga teng. Bundan ko'rinib turibdiki, reaksiyaning dastlabki bosqichida kislota molekulasida qandaydir o'zgarish bo'lishi, balki ammiak va oltingugurt uch oksidiga parchalanish mumkin:



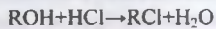
Sulfon kislota amidi sulfatlovchi vosita sifatida faolligi sekin bo'lgani uchun «yumshoq» ta'sir etadi: uning spirtlar bilan reaksiyasi 110–125°C sodir bo'ladi. Sulfon kislota amidining narxi baland bo'lganligi sababli, undan mahsul hollarda foydalaniladi, ya'ni boshqa sulfatlovchi vositalar kerakli natija bermaganda.

Spirtlarni sulfatlashda xlorosulfon kislota ham qo'llaniladi. Boshqa xlorangidridlar singari, u ham yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega reaksiya katta tezlikda xona haroratida ro'y beradi, kislota va spirt bo'yicha reaksiya tartibi birga teng bo'ladi va bunda oltingugurt atomiga spirt molekulasi hujum qiladi:



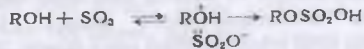
Yuqori faollikka ega bo'lishiga qaramasdan, xlorosulfon kislota «yumshoq» ta'sir etish qobiliyatiga ega va reaksiya deyarli nazariy chiqim bilan hosil bo'ladi. Temperatura ortishi natijasida va ayniqsa, ikkilamchi spirtlarni sulfatlashda xlorli birikmalarni hosil bo'lishi

ko'payadi:



Temperaturani pasaytirish va HCl ni reaksiya muhitidan tez chiqarish hisobiga yuqoridagi reaksiyani to'xtatish mumkin.

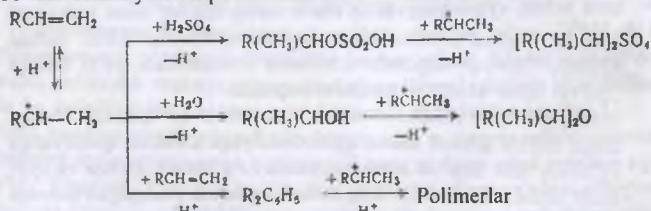
Oxirgi vaqtlarda sulfatlovchi vosita sifatida oltingugurt uch oksidi qo'llanilmoqda. Vakant orbitalar mavjudligi sababli, u elektrofil xususiyatga ega, shuning uchun u spirdagi kislorod atomi bilan bog'lanish natijasida kompleks hosil qilishi mumkin, u alkilsulfat kislotağa aylanadi:



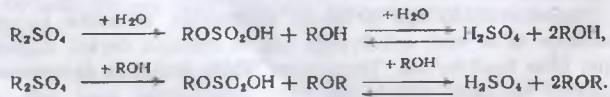
Reaksiya ekzotermik tarzda sodir bo'lganligi sababli oraliq mahsulotlar (olefin, karbonilli birikmalar, smolalar) hosil bo'ladi, ular SFM xiralanish va sifatini yomonlashuviga olib keladi. Shuning uchun reaksiya temperaturasini boshqargan holda, hosil bo'ladigan issiqlikni tashqariga chiqaruvchi usulni tanlash maqsadga muvofiq.

Olefinsulfatlash. Bu reaksiyani amalga oshirish uchun faqat sulfat kislotadan foydalaniladi, chunki boshqa vositachilar faol emas yoki sulfatlar hosil qilmasdan, boshqa moddalar hosil qiladi.

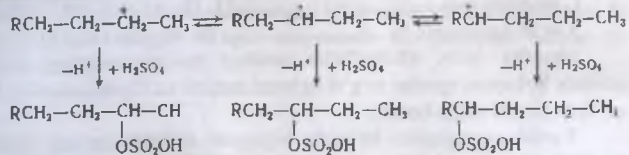
Olefinlarni H_2SO_4 bilan reaksiyasi bosqichli tarzda mono- va dialkilsulfatlar, olefin polimerlari hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi, agarda sulfat kislota tarkibida suv bo'lsa, spirt va oddiy efir ham hosil bo'ladi. Reaksiya oraliq karbkation hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi:



Bundan tashqari, spirt va oddiy efir hosil bo'lishi kuchli alkilovchi xossaga ega bo'lgan mono va ayniqsa, dialkilsulfonatlarini qaytar gidroliz va alkogoliz reaksiyalariga asoslangan:



Reaksiyada olefin va H_2SO_4 nisbatini 1:1 olish kerak. Sulfat kislotani olefinlarga birikishi Markovnikov qoidasi asosida ro'y beradi, bunda normal olefinlardan ikkilamchi alkilsulfonatlar hosil bo'ladi. Yuqori n-olefinlar sulfaofir guruhi turli holatlarda joylashgan ikkilamchi alkil sulfatlar aralashmalarini hosil qiladi:



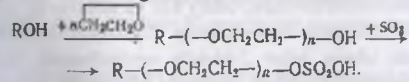
n-olefinlarni sulfat kislota bilan reaksiyasi nisbatan past haroratda qaytmas holda va yuqori ekzotermik ($-\Delta H_{298}^0 = kDj/mol$) tarzda sodir bo'ladi.

Sulfatlash texnologiyasi alkilsulfatlar turidagi sirt-faol moddalarni uch guruhga ajratish mumkin:

1. Birlamchi alkilsulfonatlar, chiziqli uglerod zanjirli birlamchi spirtlardan olinadi. Bu spirtlar qisman tabiiy yog'larni gidrolizlanishi mahsulotlari hisoblanadi (masalan, lauril spirti $C_{12}H_{23}OH$, miristil spirti $C_{14}H_{29}OH$), lekin ko'pincha ularni yuqori yog' kislotalarini gidrirlash bilan sintez qilinadi.

2. Ikkilamchi alkilsulfatlar (tipollar), ular H_2SO_4 va chiziqsimon tuzilishli olefinlar (α -olefinlar), shuningdek, yumshoq parafinni to'g'ri oksidlash natijasida sintez qilinadigan ikkilamchi spirtlardan olinadi.

3. Efirsulfatlar, 2–3 mol etilenoksidini spirt yoki alkilfenollarga birikishi natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarni sulfatlash orqali olinadi:



Alkilsulfatlarni sirt-faollik xossalari alkil guruhining tuzilishi va uzunligiga, shuningdek, undagi sulfat qoldig'ini holatiga (joylashishiga) bog'liq. Bu xossalalar uglevodorod zanjirini tarmoqlanishi natijasida keskin pasayadi, shuning uchun ularni sintez qilishda spirt va chiziqsimon olefinlardan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi.

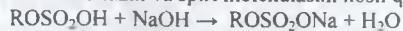
Sulfofpir guruhi zanjirining oksidida joylashgan alkilsulfatlar yuqori yuvish xususiyatiga ega bo'ladi (ya'ni birlamchi), u guruh zanjiridan uzoqlashgan sari yuvish xususiyati pasayadi. Pentaldesulfat $C_{15}H_{31}OSO_2Na$ uchun bu bog'liq quyidagicha ifodalanadi:

OSO₂Na-guruhi bo'lgan C atomining tartib raqami.... 1 2 4 6 8
 Yuvish xususiyati, % 120 100 80 50 30
 Birlamchi alkilsulfatlarda maksimal yuvish qobiliyati zanjiridagi 12–16 uglerod atomlarida, ikkilamchi alkilsulfatlarda esa 15–18 uglerod atomlarida bo'ladi. 1-alkilsulfatlarda yuvish qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:
 C atomlari soni 11 13 15 17 19
 Yuvish xususiyati, % 20 40 120 140 130
 Shunday qilib, alkilsulfatlar turidagi yuvish vositalari sintez qilishda birlamchi spirtlar to'g'ri uglerod zanjirli va C₁₂–C₁₈ α-olefinlar qo'llash yaxshi natija beradi.

Yuvish xususiyatlari bo'yicha birlamchi alkilsulfatlar eng yaxshi sirt-faol moddalar hisoblanadi; sifati bo'yicha ikkilamchi alkilsulfatlar ulardan keyingi o'rinda turadi.

Sulfat kislotalar bilan sulfatlash. Spirt va olefinlarni H₂SO₄ bilan sulfatlab sirt-faol moddalar olish jarayonlarini bir-biriga o'xshash tomonlari mavjud. Ikkala reaksiya ham past temperaturada (0–40°C), namokob bilan sovutish va aralashtirish orqali olib boriladi. Davriy usulda aralashtirgichli reaktordan foydalaniladi, bunda kislotaga spirt yoki olefin qo'shib turiladi. Reaksiya aralashmasi quyuglashib borganligi sababli, uni aralashtirish va sovutish qiyinlashadi. Uzluksiz sintez jarayonida aralashtirgichli reaktorlar kaskadi, shnekli apparatlar va h.k. qo'llaniladi.

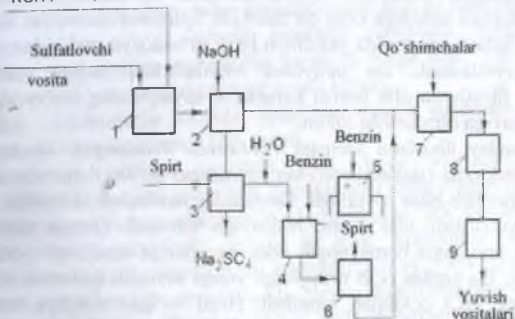
Spirtlarni sulfatlashda hosil bo'lgan reaksiya massasining tarkibi asosan, alkilsulfat kislotadan iborat bo'lib, shuningdek, reaksiyaga kirishmagan spirt va H₂SO₄ ham bo'ladi. Olefinlarni sulfatlashdagi aralashma tarkibida undan tashqari, reaksiyaga kirishmagan olefin va oz miqdorda dialkilsulfat kislotasi, oddiy efir va polimerlar ham bo'ladi. Bu massani qayta ishlashni blok-sxemasida keltirilgan. Massani konsentrlangan ishqor bilan 2-blokda neytrallanadi, bunda harorati 60°C dan oshirmaslik lozim. Natijada alkilsulfat kislotalar tuz holiga o'tadi, dialkilsulfat usha tuzni va spirt molekulasini hosil qiladi:



sulfat kislotalar esa natriy sulfatga aylanadi. Aralashmani ajratish 3-blokda etanol yoki izopropanol bilan ekstraksiyalash orqali amalga oshiriladi, ularda organik moddalar va alkilsulfat eriydi, lekin natriy sulfat erimaydi (uni sanoat chiqindisi sifatida ajratiladi). Shundan so'ng moddalarning spirtli eritmasini suv bilan suyultiriladi va 4-blokda reaksiyaga kirishmagan organik reagentlar va oraliq mahsulotlarni benzin bilan ekstraksiyalanadi.

O'sha ekstraktdan 5-qurilmada benzin haydaladi (qoldiq sulfatlash jarayoniga yuboriladi). 4-qurilmada kelayotgan alkilsulfatning suv-spirtli eritmasi 6-qurilmaga spirtni haydash bo'limiga keladi, qolgan alkilsulfatning konsentrlangan suvli eritmasi 7-qurilmaga yuboriladi, u yerda yuvish vositalarining boshqa komponentlari (fosfatlar, soda, karboksimetilsellyuloza, oqartiruvchi) bilan aralashtiriladi. Aralashma 8-quritish qurilmasiga, so'ngra maydalash va qadoqlash uchun 9-qurilmaga yuboriladi.

ROH (olefin)



42-rasm. Alkilsulfat turidagi SFM ishlab chiqarishdagi asosiy jarayonlar sxemasi: 1- sulfatlash; 2- neytrallash; 3- natriy sulfatlash ajratish bo'limi; 4- ekstraksiya; 5- benzinni regeneratsiyalash va reaksiyaga kirishmagan organik reagentlarni ajratish; 6- spirt-erituvchini regeneratsiyalash; 7- yuvish vositalarini boshqa komponentlar bilan aralashtirish; 8- quritish; 9- maydalash va qadoqlash.

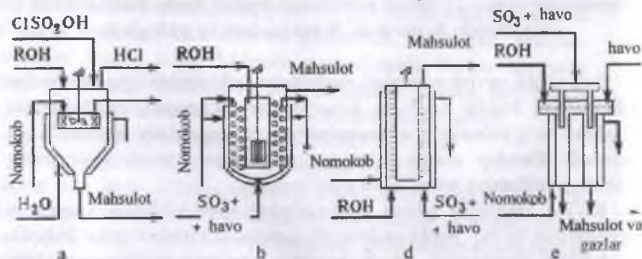
Past sifatli yuvish vositalari olishda esa soddalashtirilgan sxemadan foydalaniladi, bunda 3,4,5 va 6-qurilmalar bo'lmaydi, neytrallangan aralashma to'g'ridan-to'g'ri aralashtirish va qadoqlash qurilmalariga yuboriladi. Bunday sxema bilan sintez qilingan yuvish vositasining tarkibidagi sulfatning miqdori ko'p bo'ladi.

Ko'rib chiqilgan ishlab chiqarishning kamchiliklari: xomashyo reagentlardan to'liq foydalanilmaydi, sanoat chiqindisi yoki Na₂SO₄ hosil bo'ladi, shuningdek, ishlab chiqarish texnologiyasining murakkabligi sababli, spirtlarni H₂SO₄ bilan sulfatlash bilan alkilsulfatlar olishni boshqa sintez usullariga almashtirilmoqda.

Spirtlarni xlorosulfon kislota bilan sulfatlash. Ushbu reaksiyani yuqori tezlikda olib borish uchun xomashyo reagentlarni ekvimol nisbatida olish lozim. Bu spirt va sulfatlovchi vositalar sarfini ancha kamaytiradi. Oraliq reaksiyalar deyarli sodir bo'lmaydi, hosil bo'ladigan yo'ldosh mahsulotni (gazsimon HCl) 20–30% li xlorid kislota ko'rinishida ajratib olish mumkin. Natijada, reaksiya massasining tarkibi faqat alkilsulfat kislota iborat bo'ladi, bu esa uni qayta ishlashni osonlashtiradi va SFM tarkibida noorganik tuzlar bo'lmashligini ta'minlaydi. Bu afzalliklar tufayli spirtlarni xlorosulfon kislota bilan sulfatlash usuli sanoatda keng qo'llaniladi. Spirtlarni xlorosulfon kislotasi bilan sulfatlash jarayonida gazsimon HCl ni reaksiya muhitidan ajratish ancha qiyinlashadi. Bu jarayonni osonlashtirish uchun reaksiyani shunday jihozlarda olib borish kerakki, u suyuqlikning nisbiy yuzasini kattalashuviga olib kelishi lozim.

Shunday jihozlarni sxemasi 43a-rasmda ifodalangan. 36a-rasmdagi bortikli reaktorda (stakansimon) tarelka mavjud bo'lib, ilonsimon trubalar va aralashtirgich bilan sovitiladi. Tarelkaning markaziga xlorosulfon kislota va spirt yuboriladi, ular o'zaro reaksiyaga kirishadi. Qisman reaksiyaga kirishgan aralashma bortik orqali jihoz devorlariga oqadi, suv yordamida sovitiladi. Bu yerdan oqib tushayotgan yupqa suyuqlik qatlamida reaksiya tugallanadi, HCl qoldiqlari ajratiladi. Hosil bo'lgan reaksiya massasini ishqor bilan neytrallash jarayoniga yuboriladi.

43-b,d,e-rasmlarda spirtlarni oltingugurt uch oksidi ishtirokida sulfatlash uchun qo'llaniladigan reaktorlar ifodalangan. 38-b-rasmda turbinali aralashtirgichli ikki-uch reaktorlar kaskadi ifodalangan bo'lib, ular turli sovitish moslamalari bilan ta'mirlangan.



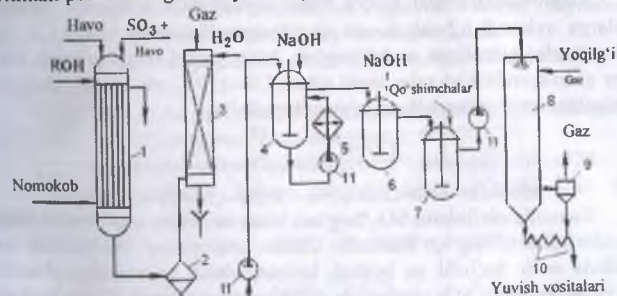
43-rasm. Sulfatlash va sulfirlash jarayonlari uchun qo'llaniladigan reaktorlar: a-tarelkali (stakan) reaktor; b- turbinali aralashtirgichli reaktor; d- ichki aylanma barabanli reaktor; 2- plenkali reaktor.

43 d-rasmdagi reaktor tashqaridan sovitiladi va u ichki aylanma aralashtirgichli barabanga ega, uning tashqi sirtida (yuzasida) teshikchalar mavjud bo'lib, ular reagentlar oqimini yaxshi aralashishi va turbulizatsiyalanishini ta'minlaydi. Bu konstruktsiya ancha murakkab bo'lganligi sababli, hozirgi vaqtda asosan plyonkali reaktorlardan foydalaniladi (43e-rasm).

Bu reaktorlar bir va ko'p trubali bo'ladi. Organik reagentlar reaktoring tepa qismidan maxsus tortuvchi moslama orqali yuboriladi, u reaktor devorlarida bir tekisda oquvchi suyuqlik plyonkasini hosil bo'lishini ta'minlaydi. Havo bilan aralashtirilgan SO3 ni ham reaktorni yuqori tomonidan to'g'ri suyuqlik tomonga yuboriladi, bunda SO3 reaktoring tepa qismiga tushmasligi kerak, u yerga havo yuboriladi, suyultirilgan SO3 esa maxsus trubalar orqali keladi.

Endi, alkilsulfatlar asosida olinadigan yuvish vositalari sintezi texnologiyasi bilan tanishamiz (44-rasm).

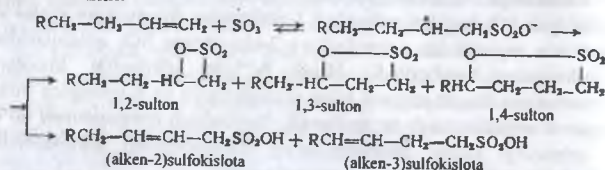
1-reaktorga uzluksiz ravishda spirt, havo va havo bilan suyultirilgan SO3 bug'lari yuboriladi 1-reaktordan chiqayotgan gazlar 2-separatorda suyuqlikdan ajratiladi va 3-absorberga SO3 qoldiqlaridan tozalash uchun yuboriladi. Hosil bo'lgan alkilsulfat kislotani konsentrlangan ishqor eritmasi bilan aralashtirgich va 5-sovitgich bilan ulangan 4-neytralizatorda neytrallanadi. Neytrallash temperaturasi 60°C dan ortmasligi lozim. Shundan so'ng aralashtirgichli 6-moslamada eritmani pH=7 bo'lguncha yana neytrallanadi.



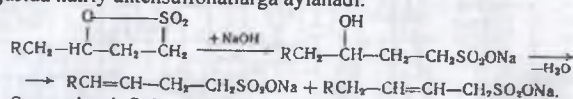
44-rasm. Alkilsulfatlar asosida olinadigan yuvish vosialari ishlab chiqarish texnologiyasi: 1-reaktor; 2- separator; 3- absorber; 4,6-neytralizatorlar; 5- sovitgich; 7-aralashtirgich; 8- quritgich; 9-siklon; 10-shnek; 11-nasoslar.

Neytrallangan, tarkibi alkilsulfat va suvdan iborat reaksiya massasi 7-aralashtirgichga yuboriladi, u yerda kir yuvish vositasining boshqa komponentlari (fosfatlar yoki difosfatlar, soda, oqartiruvchi, karboksimentitsellyuloza) qo'shiladi. Hosil bo'lgan aralashmani nasos orqali 8-purkagichli quritgichga yuboriladi, uni maxsus purkagich bilan issiq yoqilg'i gaz oqimiga purkaladi. Gaz bilan birgalikda olib ketilgan qattiq zarrachalarni 9-siklon yordamida tutiladi. Poroshoksimon kir yuvish mahsuloti quritish apparatini pastidan va siklondan 10-shnek orqali qadoqlash bo'limiga yuboriladi.

Olefinlarni sulfirlash. Yuqorida ko'rib o'tilgan olefinlarni H_2SO_4 bilan sulfatlash jarayonidan farqli ravishda, olefinlarga oleum yoki SO_2 ta'sir ettirilganda sulfirlash reaksiyalari sodir bo'ladi va bunda C-C bog'lar hosil bo'ladi. SO_3 ni elektrofillik xossasi tufayli birlamchi bipolyar kompleks hosil bo'ladi, u gidrid-ionni migratsiyalash bilan izomerlanishi va alkensulfokislota va sulfonlar aralashmasini hosil qilishi mumkin:

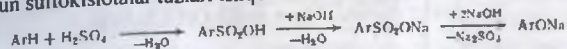


Alkenskulfokislotalar ishqor bilan neytrallanish natijasida tegishli tuzlarga aylanadi, 1,2-sulton esa α -gidroksisulfokislota tuziga, 1,3- va 1,4-sultonlar gidrolizga ancha turg'un, lekin yuqori temperaturada ular ham gidroksisulfokislotalar hosil qiladi, 130–150°C suv ajralib chiqishi natijasida natriy alkenskulfonatlariga aylanadi:



Sanoatda olefinlarni SO_3 bug'lar bilan sulfirlash usuli (havo bilan suyultirilganda) keng qo'llaniladi. Ushbu usul yuqori ekzotermik va tezlikda sodir bo'lishi va boshqa ko'rsatgichlari va reaksiya sharoiti bo'yicha spirtlarni SO_3 yordamida sulfatlashga o'xshaydi. O'sha turdagi reaktorlar qo'llaniladi, texnologik jarayondagi farq shundan iboratki, ushbu sulfirlashda reaksiya massasi neytrallashdan so'ng texnologik sxemga qo'shimcha degidratlanish tarmog'i ulangan. U isitgich 150°C da ishlaydigan reaktor-gidrolizdan tashkil topgan.

Aromatik birikmalarni sulfirlash. Bu reaksiya organik sintezda sanoatda tatbiq qilingan usullardan biri hisoblanadi. Bu usul bilan hozirgi vaqtgacha fenollar olinadi (β -naftol, rezorsin krezol). Buning uchun sulfokislotalar tuzlari ishqor bilan eritiladi:

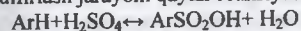


Sulfokislotalar, shuningdek, ba'zi bir bo'yoqlar olishda oraliq moddalar hisoblanadi; ularni oshlovchi va katalizatorlar (toluolsulfokislota, Petrov va Tvitchel kontaktlari) sifatida qo'llaniladi. Choklangan polimer va sopolimerlarni sulfirlash bilan (ayniqsa, stirol va divinilbenzol asosida) eng ko'p tarqalgan ionalmashinuvchi smolalar (sulfokationitlar) olinadi, ular noyob metallar kationlarini ajratish uchun qo'llaniladi. Lekin, eng keng qo'lamda sulfirlash jarayoni alkilarensulfonat $RArSO_3ONa$ turidagi SFM ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Reaksiya kimyosi va nazary asoslari.

Aromatik birikmalar sulfirlash uchun asosan H_2SO_4 , oleum va SO_3 qo'llaniladi.

H_2SO_4 bilan sulfirlash jarayoni qaytar reaksiyadir:



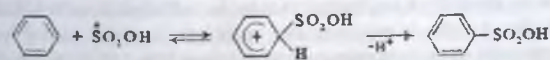
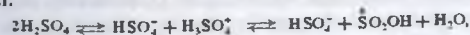
Reaksiya natijasida ancha miqdorda issiqlik ajraladi. Reaksiyaning issiqlik effekti kislotaning dastlabki konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib ≈ 146 kDj/molga teng. Oddiy sharoitda muvozanat o'ng tomonga siljigan bo'ladi, temperaturani ko'tarilishi va uglevodorodlarni haydalashi hisobiga ba'zi hollarda muvozanat chap tomonga siljiydi.

Sulfirlash aromatik yadroga elektrofil almashinish reaksiyalari turiga kiradi.

Reaksiya kislotada tarkibidagi va sulfirlashda hosil bo'lgan tezligini ko'pincha quyidagi tenglama bilan ifodalaniadi:

$$r = K[ArH]/[H_2O]^n$$

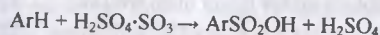
Aromatik yadroga hujum qiluvchi agent SO_3OH ioni deb hisoblanadi:



Sulfat kislotada bilan sulfirlashda hosil bo'ladigan oraliq moddalar miqdori uncha ko'p bo'lmaydi va asosan uning oksidlash ta'siri orqali aniqlanadi.

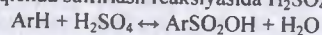
Oleum va SO₃ bilan sulfirlash.

Oleum bilan sulfirlash jarayoni ikki bosqichda sodir bo'ladi birinchi bosqichda

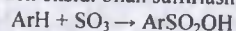


Bu reaksiya qaytmas va yuqori ekzotermik tarzda ro'y beradi, uning issiqlik effekti oleumning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, 20%-li oleum uchun 180 kDj/molga teng.

Ikkinchi bosqichda sulfirlash reaksiyasida H₂SO₄ ishtirok etadi:



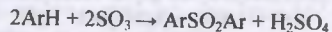
Erkin oltingugurt uch oksidi bilan sulfirlash:



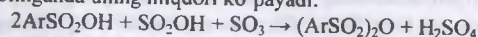
Bu jarayon ham qaytmas tarzda ekzotermik holda ro'y beradi.

Oleum va SO₃ bilan sulfirlash reaksiyalarida oraliq mahsulotlar ham hosil bo'ladi, masalan

Sulfonlar:



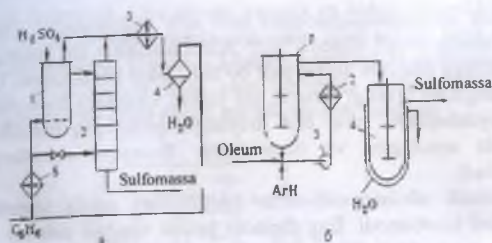
yana bir oraliq mahsulot-sulfokislota anhidridlari ham hosil bo'ladi, SO₃ ortiqcha olinganda uning miqdori ko'payadi:



Ozgina suv ta'sir ettirish natijasida oraliq mahsulotlar hosil bo'lishini oldini olish mumkin.

Jarayon texnologiyasi. Aromatik birikmalarni sulfirlashda paydo bo'ladigan muammolardan biri sulfirlash vositasidan suyultirilgan kislotalar va tuzlar ko'rinishidagi chiqindi hosil qilmasdan to'liq foydalanishdir. H₂SO₄ bilan sulfirlashda uchuvchan uglevodorodlar uchun bu muammoni yechish ancha oson hisoblanadi, chunki hosil bo'lgan suvni reaksiyaga kirishmagan uglevodorod bilan azeotrop aralashma holida haydash mumkin. Shuning uchun bu usulni «bug'dagi sulfirlash» deyiladi va uni benzol va toluolni sulfirlashda qo'llaniladi.

Sulfat kislota bilan «bug'da» sulfirlash jarayoni ancha yuqori temperaturada suvni tamoman yo'qotish uchun 160–180°C olib boriladi. Bu usulni davriy va uzluksiz ravishda olib borish mumkin. Benzolni «bug'da» uzluksiz sulfirlash reaksiya sxemasi 45-rasmda ifodalangan.



45a-rasm. Benzolni bug'da sulfirlash sxemasi:

1,2-reaktorlar; 3-kondensator-sovutgich; 4-separator; 5-bug'latgich.

Toza va aylanma benzol 5-bug'latgichda bug'latiladi, isitiladi va 1-reaktorga yuboriladi. Sulfat kislota ham (90–93% H₂SO₄ bilan ko'poros yog'i ko'rinishida) uzluksiz ravishda shu reaktorga keladi. 1-reaktor isitilmaydi, unda aralashtirgich ham bo'lmaydi (ularni vazifasini 4–5 marta ortiqcha yuboriladigan benzol bug'lari bajaradi). 1-reaktordagi suyuqlik 2-reaktorga keladi, shu reaktorning patki tomoniga benzol bug'lari yuboriladi. Kolonna qalpoqsimon tarelkalar bilan jihozlangan bo'lib, u yerdagi reaksiya massasi qatlamida sulfirlash sodir bo'ladi. Sulfomassa yuqoridan pastga harakatlanishi natijasida uning tarkibi o'zgaradi; u benzolsulfokislota bilan to'yinib boradi. 2-reaktor kubidan sulfomassa keyingi qayta ishlash jarayoniga yuboriladi. 1 va 2 jihozlardagi benzol bug'lari o'zi bilan olib ketilgan suv bug'i bilan 3-kondensator-sovutgichda kondensatsiyalanadi, kondensat 4-separatorda ajratiladi, natijada suv va benzol qatlami hosil bo'ladi. Benzol neytrallangandan so'ng yana jarayonga qaytariladi.

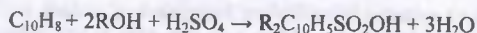
45b-rasmda esa aromatik birikmalarni oleum ishtirokida sulfirlash uzluksiz ravishda aralashtirgichli reaktorlar kaskadida olib boriladi. 1-reaktor namokopli sovutgich bilan ulangan bo'lib, unda birinchi eng ekzotermik jarayon ortiqcha olingan SO₃ reaksiyaga kirishguncha olib boriladi, so'ngra sovutilgan reaksiya massasini oleum bilan 3-nasos yordamida aralashtiriladi. Qolgan reaktorlar suv bilan sovutiladi.

Alkilarsulfonatlar turidagi SFM tarkibi aromatik yadro (gidrofob qism) bog'langan alkil guruhi va gidrofil sulfonat guruhi SO₂ONa iborat. Ularni ikki guruhga ajratish mumkin:

1) neft sulfonatlar. Ularni neft fraksiyalarini sulfirlash bilan olinadi; 2) sintetik sulfonatlar.

Neft alkilarensulfonatlarini turli neft fraksiyalariga oleum bilan ishlov berish orqali olinadi. Neft sulfonatlarining sirt faolligi sintetik sulfonatlariga nisbatan ancha past bo'ladi, lekin narxi arzon. Ular o'tkir hidli, rangli bo'lganligi sababli, kir yuvish vositalari tayyorlashda juda kam foydalaniladi, lekin ular moylarga qovushqoq prisadkalar, neft sanoatida emulgator va deemulgator flotatsiya agentlari sifatida qo'llaniladi.

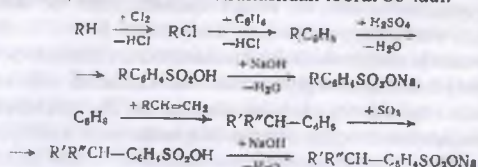
Sintetik alkilarensulfonatlar (sulfonollar) asosiy sintetik yuvish moddolari hisoblanadi. Eng birinchi yuvish vositasi nekalni naftalinni izopropanol (yoki izobutanol) va H_2SO_4 ishlov berish bilan olingan. Sulfat kislotasi bilan bir vaqtini o'zida alkillash katalizatori va sulfirlash vositasi vazifasini bajaradi, bunda yadroga o'rta ikkita alkil guruhi kiritiladi:



Alkilarensulfonatlar sintez qilish uchun alkil guruhi $C_{10}-C_{15}$ bo'lgan alkilbenzollar qo'llaniladi. Hozirgi vaqtda alkil guruhi manbai sifatida parafinli neftlarning kerosin fraksiyasi, yumshoq parafinlar, n-olefinlar (α -olefinlar) yoki qo'shbog'i ichki holatda bo'lgan olefinlar qo'llaniladi.

Alkilarensulfonatlar—qattiq kristall moddalardir. Alkil guruhi tarmoqlanganda, ular suvda yaxshi eriydi, to'g'ri zanjirli va alkil guruhi uzoqlashgan sulfonatlar suvda va spirtida eruvchanligi yomonlashib boradi. Ular rangsiz va hidsiz bo'ladi.

Parafinlar qo'llanilganida jami jarayon xlrlash, benzol alkilxlrid bilan alkilash, sulfirlash va neytrallash, olefinlar qo'llanilganida esa jarayon alkilash, sulfirlash va neytrallashdan iborat bo'ladi:

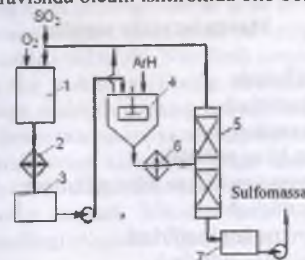


Olingan mahsulot: turli uzunlikdagi alkil guruhiga ega bo'lgan sulfonatlar aralashmasidan iborat bo'ladi. Undan tashqari $AlCl_3$ izomerlanuvchanlik ta'siri tufayli alkilashda moddalar aralashmasi hosil bo'ladi, ulardagi fenilsulfonat guruhi bilan bog'langan bo'ladi.

Alkil guruhi tarmoqlangn bo'lsa, ular suvda yaxshi eriydi; alkil zanjirining to'g'rilanishi va uzayishi bilan suvda va spirtlarda

eruvchanligi kamayadi. Ular deyarli rangsiz va hidsiz. Ularni kiyim va motorlarni yuvishda yuvish kompozitsiyalari olish uchun, idish va turli xil sherstlarni yuvishda, kimyoviy tolalarni oqartirishda qo'llaniladi.

Ushbu SFM olishda uzoq vaqt davomida sulfirlash bosqichini davriy va uzluksiz ravishda oleum ishtirokida olib borilgan.



46-rasm. Suyuq uglerod to'rt oksidi eritmasida sulfirlash sxemasi:

1- SO_2 ni SO_3 gacha oksidlash bloki; 2-sovutgich; 3,7-yig'gichlar; 4-reaktor; 5-bug'latgich; 6-isitgich.

Hozirgi vaqtga kelib, eng ilg'or SO_3 qo'llash usulidan foydalaniladi (46-rasm). Bu ishlab chiqarishda SO_3 ni texnik kislorod bilan qisman oksidlab SO_3 olish 1-blokda olib boriladi. 2-sovutgichda sovutilgan va konsentratsiyalangan mahsulotlar suyuq SO_2 da 10–15% li SO_3 eritmasi holida 3-yig'gichga yig'iladi. Ushbu eritma, shuningdek, suyuq SO_2 dagi alkilaromatik uglevodorodlar eritmasi 4-reaktor tarelkasiga kiritiladi, u reaktor qobig'i devoridan pastga plyonkaga o'xshab oqib tushishi natijasida reaksiya tugaydi. Reaktordan chiqayotgan suyuqlik tarkibida 5–7% SO_2 bo'ladi, ajratish uchun isitiladi va 5-vakuum bug'latgichga yuboriladi, shundan so'ng u 7-yig'gichga oqib keladi va boshqa qayta ishlash bosqichlariga yuboriladi (neytrallash, aralashtirish, quritish). Gazsimon SO_2 reaktoring tepa qismi va bug'latgichdan so'ng 1-blokka qaytariladi.

Tayanch so'z va ifodalar

Olefinlar gidratatsiyasi; olefinlarni sulfat kislotali gidratatsiyasi; olefinlarni to'g'ri gidratatsiyasi; etanol ishlab chiqarish: atsetilen gidratatsiyasi; degidratatsiya jarayonlari; to'yinmagan birikmalar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya, oddiy efirlar hosil bo'lishi

bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya, karbon kislotalar degidratatsiyasi. Sulfatlash, sulfirlash, olefinlar, sulfat kislota, xlorosulfon kislota, spirtlar, aromatik birikmalar, oleum, benzolni «bug'da» sulfirlash, sintetik sulfonatlar

Mavzu bo'yicha savollar

1. Spirtlarni sulfatlash.
2. Olefinlarni sulfatlash.
3. Sulfatlash texnologiyasi.
4. Sulfat kislota bilan sulfatlash.
5. Spirtlarni xlorosulfon kislota bilan sulfatlash.
6. Olefinlarni sulfirlash.
7. Aromatik birikmalarni sulfirlash.
8. Benzolni «bug'da» sulfirlash.
9. Aromatik birikmalarni sulfat kislota bilan sulfirlash.
10. Aromatik birikmalarni oleum bilan sulfirlash.

NITROLLASH JARAYONLARI

Nitrobirikmalar biologik moddalar hisoblanadi. Ularning barchasi ozmi-ko'pmi zaharli ta'sir etuvchi vositalardir. Molekulaga gidroksil yoki karboksil guruhi kiritilganda zaharlilik xususiyati kamayadi. Nitroguruh markaziy asab sistemasi va jigarga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Lekin nitroguruhli moddalarni ko'pchiligi biologik xususiyatni ham namoyon qilishi sababli, turli mikroblar va hasharotlarga qarshi preparatlar sifatida qo'llaniladi. Masalan, antibiotiklardan levometsitin, p-nitrobenzilpenitsillin bunga misol bo'la oladi. Dorivor vositalar va vitaminlar olishda aromatik va geteroaromatik, alifatik nitrobirikmalar oraliq mahsulot sifatida muhim ahamiyatga ega.

Organik birikmalar tarkibidagi vodorod atomi o'rniga NO_2 guruhi almashinish jarayoniga nitrollash reaksiyasi deyiladi. Nitrollash vositalari sifatida nitrat kislota, nitrat va sulfat kislota aralashmasi (melanj), nitrat va sirka kislota aralashmasi, azot oksidlaridan foydalaniladi. Nitrollash reaksiyasi tez sodir bo'luvchi, qaytmas va ekzotermik jarayondir. Nitrollashda aromatik uglevodorodlar, ularning hosilalari, to'yinmagan birikmalar va alkanlar xomashyo sifatida qo'llaniladi.

Organik birikmalarga nitroguruh turli usullar yordamida kiritilishi mumkin. Sanoatda eng muhim ahamiyatga ega bo'lganlari quyidagilar hisoblanadi: 1) aromatik yadroda nitrollash; 2) to'yingan uglevodorodlarni nitrollash.

Nitrollash jarayoniga quyidagi omillar ta'sir ko'rsatadi:

- 1) kislota konsentratsiyasi; 2) aralashtirish tezligi; 3) temperatura.

Kislota konsentratsiyasi ta'siri. Nitrollash jarayonini muvaffaqiyatli amalga oshirishda eng muhim omillardan biri kislota konsentratsiyasi hisoblanadi. Reaksiya muhitida suvning konsentratsiyasini ortishi nitrat kislotali dissotsiatsiyasiga va nitroniy-kationlarini kamayishiga sabab bo'ladi. Suvsiz nitrat kislota tarkibida taxminan 1% nitroniy-ionlari mavjud bo'ladi, lekin 5% suv qo'shilishi natijasida NO_2^+ konsentratsiyasi nolga tushadi. Nitroniy ionining sulfat va nitrat kislotalar aralashmasidagi miqdori 7-jadvaldan ko'rish mumkin.

Sulfat va azot kislotalar aralashmalarida nitroniy kationi miqdori
7-jadval

Nitroniy kationi	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$, %				
NO_2^+ ga dissotsiatsiyalangan HNO_3	100	62,5	16,7	5,9	1
aralashmadagi NO_2^+	10	12,5	10	5,3	1

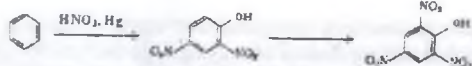
Jadvaldan ko'rinib turibdiki, sulfat va azot kislota aralashmalarida nitroniy-ioni miqdori nisbatan ancha yuqori.

Nitrollash jarayoniga temperatura ham katta ta'sir ko'rsatadi. Temperaturani 10°C ga ko'tarilishi natijasida reaksiya tezligi uch marta ortadi. Nitrollash reaksiyasida aralashtirish tezligi ortishi bilan reaksiya tezlashadi. Nitrollash asosan kislota qatlamida sodir bo'ladi, chunki uglevodorodlarni kislota aralashmasidagi eruvchanligi NO_2^+ ni uglevodorodda eruvchanligiga nisbatan ancha yuqori bo'ladi.

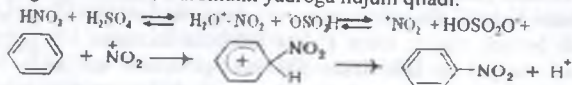
Nitrollovchi vositalar tabiati nitrollash jarayoni sharoitiga katta ta'sir ko'rsatadi. Konsentrlangan nitrat kislota yoki nitrollash aralashmasi ishtirokida reaksiyani past temperaturada va reaksiya massasini doimo sovutish orqali olib boriladi.

Suyultirilgan HNO_3 yoki azot oksidlari ishtirokida esa jarayon reaksiya massasini isitish bilan yuqori temperaturada olib boriladi.

Nitrollash jarayonida katalizatorlar deyarli qo'llanilmaydi. Biroq, simob va uning tuzlari ishtirokida benzolni nitrat kislota bilan nitrollash natijasida pikrin kislota sintez qilish mumkin.

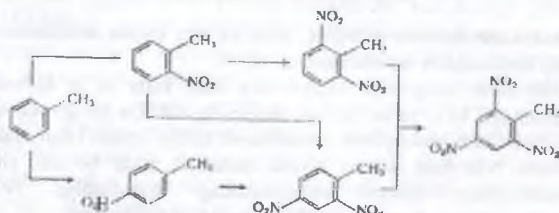


Aromatik birikmalarni nitrollash. Bu usul ko'pincha nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi yordamida amalga oshiriladi. H_2SO_4 ham katalizator, ham suvni tortib oluvchi vosita sifatida qo'llaniladi, u HNO_3 ni to'liq sarflanishiga va oksidlanish jarayonini sodir bo'lmisligiga yordam beradi. Nitrollovchi aralashmada kislota-asosli ta'sir sodir bo'ladi, bu esa juda faol nitrollovchi agent nitroniy ioni NO_2^+ hosil bo'lishiga olib keladi, u aromatik yadroga hujum qiladi:



Nitroguruhni reaksiyaning borishiga ta'sir etishi sababli nitrollashning keyingi bosqichi avvalgisigacha nisbatan sekinroq boradi $[(K_n/K_{n-1} \ll 1)]$. Shuning uchun mahsulotning yuqori chiqimi bilan olish uchun (mono-, di-, trinitro hosilalar) kerakli nitrollovchi agent va temperatura tanlash lozim.

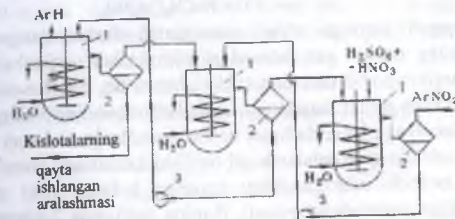
Masalan, toluol nitrollanganda ($40^\circ C$), dastlab mononitrotoluol (58–59% orto, 4–5% meta va 36–39% para izomer) hosil bo'ladi, so'ngra ular $70–80^\circ C$ da dinitrotoluollarga aylanadi (2,4 va 2,6-izomerlari), oxirida esa trinitrotoluol hosil bo'ladi:



Bu reaksiya asosan temperatura va $HNO_3 + H_2SO_4$ aralashmasining nitrollash xususiyatiga va aromatik birikmaning reaksiyaga kirishi qobiliyatiga bog'liq.

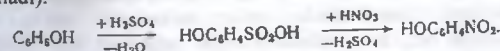
Aromatik birikmalarni nitrolash qaytmaydigan va ekzotermik tarzda sodir bo'ladigan reaksiya hisoblanadi (≈ 151 kJ bir nitroguruhga). Sulfirlash kabi, issiqlik effekti nitrollovchi aralashmani reaksiya natijasida ajralayotgan suv bilan suyulishi hisobiga sulfat kislotalaning konsentratsiyasiga bog'liq holda o'zgaradi.

Uglevodorodlar yoki xlorli birikmalarni nitrollashda reaksiya massasi bir-biri bilan aralashmaydigan ikki xil suyuqlikdan iborat bo'ladi. Reaksiya massasini isib ketishini va oraliq qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmisligini oldini olish uchun, eritma doimo sovutilishi va yaxshilab aralashtirilishi lozim. Jarayon asosan aralashtirgichli reaktorlar to'plamida olib boriladi; har bir reaktordan so'ng organik fazani nitrollovchi aralashmadan ajratish uchun separator qo'yiladi. Bunda toza nitrollash aralashmasi (yoki uglevodorod) oxirgi reaktorga beriladi, chunki u yerda xomashyoni yaxshilab nitrollash uchun kerakli shart-sharoit ta'minlanishi lozim. Ushbu reaktorda foydalanilgan kislotalar ajratiladi va oldingi apparatga yuboriladi va h.k. (47-rasm).



47-rasm. Aromatik birikmalarni nitrollash reaksiya qurilmasi: 1-nitratlar; 2-separatorlar; 3-nasoslar.

Aromatik nitrobirikmalar portlovchi moddalar va oraliq mahsulotlar sifatida muhim ahamiyatga ega (nitrobenzoldan anilin, mononitrotoluoldan toluidin, m-fenilendiamin va dinitrobenzoldan m-toluilendiamin olishda foydalaniladi). Nitrofenollarni asosan sulfirlash bosqichi orqali olinadi (fenollar nitrat kislota ishtirokida oson oksidlanadi):

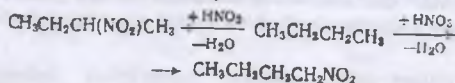


Nitrofenollar bir qator sintezlarda, shu qatorda o'simliklarni himoya qilish vositalari ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

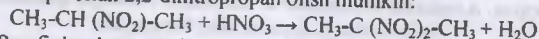
Parafinlarni nitrollash. Parafinlarni nitrollashni birinchi marta M.I. Kononov XIX asrni oxirlarida kashf qildi. Keyinchalik parafinlarni nitrollashni quyidagi usullari yaratildi:

1) Gaz fazasida 350–500°C da 40–70% li HNO₃ yordamida; 2) suyuq fazada 100–200°C da 50–70% li HNO₃ bilan; 3) suyuq yoki gaz fazasida azot ikki oksidi bilan.

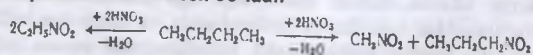
Parafinlarni nitrollashda nitroguruh turli uglerod atomlaridagi vodorod atomi bilan o'rin almashadi; ularni reaksiyaga kirishish qobiliyatini parafinlarni xlorlashdagi kabi quyidagi tartibda joylashtirish mumkin: uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi. Temperaturani ko'tarilishi bilan ularni reaksiyaga kirishish qobiliyati tenglashadi, lekin doimo nitroparafinlar izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi, bunda uglerod skeleti izomerizatsiyasi ro'y bermaydi:



Nitroguruh keyingi o'rin almashinish reaksiyalariga to'siqlik qiladi, shuning uchun gaz fazasidagi nitrollashda ortiqcha miqdorda olinadigan uglevodorod (3:1 dan 10:1) ishtirokida, dinitrohosilalar hosil bo'lmaydi. Lekin suyuq fazadagi nitrollashda mononitrobirikmalar nitrat kislotada reaksiyaga ishlatiladigan uglevodorodlarga nisbatan yaxshiroq eriydi, natijada dinitrohosilalar hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunda ikkinchi nitroguruh birinchi nitroguruhdan uzoqroq holatga yoki nitroguruhi mavjud bo'lgan uglerodga birikadi. Buning natijasida 2-nitropropandan yaxshi chiqim bilan 2,2-dinitropropan olish mumkin:



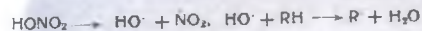
Parafinlarni yuqori temperaturada gaz fazasida nitrollash jarayonlarida uglerod zanjiri destruksiyasiga uchrashi natijasida doimo past nitroparafinlar ham hosil bo'ladi:



Bu jarayon destruktiv nitrollash deyiladi. Bu jarayon tarmoqlangan uglevodorodlar uchun to'g'ri zanjirligiga nisbatan kamroq uchraydi.

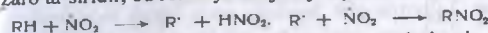
Nitrollash jarayonlarida sodir bo'ladigan oraliq, noxush reaksiyalardan biri, bu parafinlarni nitrat yoki azot ikki oksidi bilan oksidlanishi hisoblanadi. Shuning uchun hosil bo'ladigan mahsulot unumi 50–80% ni tashkil qiladi. Oksidlash mahsulotlari tarkibida aldegid va ketonlar, karbon kislotalar, uglerod oksidlari borligi aniqlandi. Oksidlash jarayonlari temperatura ko'tarilishi bilan kuchayadi. Shuning uchun har bir uglevodorodni nitrollash uchun o'zining optimal temperaturasi mavjud bo'lib, unda mahsulotning chiqimi eng yuqori bo'ladi.

Nitrollash reaksiyalari erkin-radikal mexanizmi asosida sodir bo'ladi. Nitrat kislotasini gomolitik parchalanishi va hosil bo'lgan radikallarni uglevodorod bilan o'zaro ta'siri natijasida radikallar hosil bo'ladi.



Birinchi reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan azot to'rt oksidi o'sha zahoti nitrollash vositasi sifatida ishlatiladi, shuningdek, u uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishish xususiyatiga ega, undagi vodorod atomini tortib oladi (chunki NO₂ da juftlanmagan elektronlar mavjud).

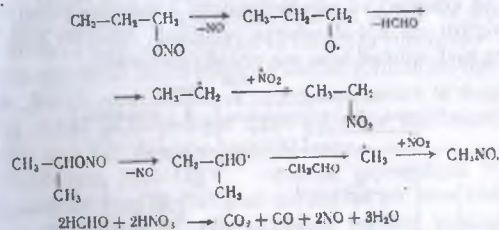
Nitrollashdagi asosiy reaksiya erkin radikallarni azot to'rt oksidi bilan o'zaro ta'siridir, bu reaksiya zanjirli jarayonni rivojlantiradi:



Destruktiv nitrollash va oksidlash jarayonlari nitrat kislotasi, shuningdek, nitritlar hosil bo'lishiga asoslangan:



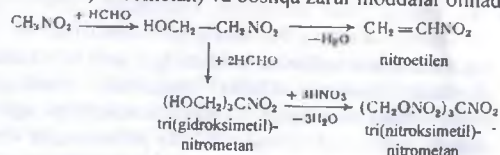
Propanni destruktiv nitrollash reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Jarayon texnologiyasi. Parafinlarni gaz fazasida nitrollash reaksiyalari orasida propanni 40–70% li nitrat kislotasi bilan nitrollash jarayoni sanoatga tatbiq qilingan usullardan biri hisoblanadi. Bu jarayon 400–450°C, 0,5–1 MPa bosim ostida olib boriladi, bunda propanni nitrat kislotaga 5:1 mol nisbatda olinadi. Hosil bo'ladigan nitroparafinlar tarkibi quyidagi mahsulotlardan iborat: 25% nitrometan (qaynash temperaturasi 101,2°C), 10% nitroetan (qaynash temperaturasi 114°C) 20% 1-nitropropan (qaynash temperaturasi 131,6°C) va 40% 2-nitropropan (qaynash temperaturasi 120,3°C). Ularni retifikatsiya usuli bilan bir-biridan ajratish mumkin.

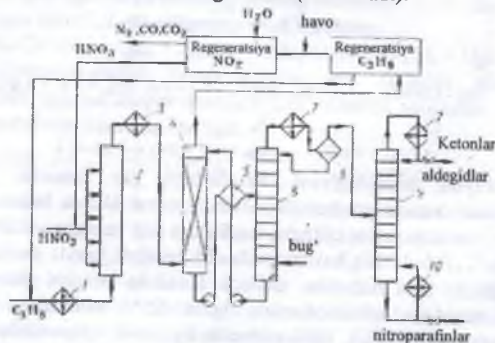
Nitroparafinlar rangsiz suyuqlik bo'lib, uncha o'tkir bo'lmagan hidga ega. Ular erituvchi sifatida keng qo'llaniladi va organik sintezning

muhim oraliq mahsulotlari hisoblanadi. Ulardan nitrospirtlar, aminospirtlar, nitrofenollar va bir qator portlovchi moddalar (masalan, uch (nitroksimetil) nitrometan) va boshqa zarur moddalar olinadi:



Endi gaz fazasida propanni nitrat kislota bilan nitrollash texnologiyasi bilan tanishamiz (48-rasm). Jarayon adiabat turidagi silindrsimon 2-jihozda olib boriladi, unda isitish moslamalari mavjud bo'lmaydi. Reaksiya natijasida ajralayotgan issiqlik, xomashyo uglevodorodlarni isitish va nitrat kislota bug'latish uchun sarf bo'ladi.

Isitilgan propan 2-reaktoring pastki tomoniga keladi. Nitrollash va oksidlash mahsulotlarini reaksiyaga kirishmagan propan bilan birgalikda suv yordamida 3-sovutgichda sovutiladi va oksidlanish mahsulotlari (aldegid va ketonlar) va nitrobirikmalarni kondensatsiyalanish mahsulotlarni yig'ish uchun 4-absorberga yuboriladi. Absorber gidroksilamin xloridning suvli eritmasi bilan sug'oriladi (namlanadi).



48-rasm. Propanni nitrollash texnologik sxemasi:

1-istigich; 2-reaktor; 3-sovutgich; 4-absorber; 5- issiqlik almashtirgich; 6- bug'latish kolonnasi; 7- kondensator; 8-separator; 9-retifikatsiya kolonnasi; 10-qaynatgichlar.

Absorber kubidagi suyuqlik 6-bug'latish kolonnasiga keladi. U yerda nitroparafinlar hamda oksimlar gidrolizida hosil bo'lgan aldegid va ketonlar absorbentdan haydab ajratiladi va 5-sovutgichda sovutilgandan so'ng absorberga qaytariladi. 6-bug'latish kolonnasidagi bug'lar 7-kondensatorda kondensatsiyalanadi, 8-separatorda esa ikkita qatlamga ajraladi. Hosil bo'lgan pastki suv qatlamini bug'latish kolonnasining yuqori qismiga, yuqori organik qatlamini esa 9-retifikatsiya kolonnasiga yuboriladi. Nitroparafinlar keyingi qayta ishlash jarayoniga, ya'ni tozalash va retifikatsiyalashga yuboriladi, unda suv, nitrometan, nitroetan, 2-nitropropan va 1-nitropropan ajratib olinadi.

Jarayonning tejankorligi absorberdan ketayotgan gazlar tarkibidagi propan va azot oksidlarini regeneratsiyasi bilan bog'liq. Ushbu gazlarda $\approx 85\%$ C_3H_8 va 10% NO bo'ladi. Regeneratsiya bo'limida aralashmadagi propanni sovutish yoki kerosin bilan absorbsiyalash orqali ajratiladi, chunki kerosinda boshqa H_2CO , CO_2 komponentlari erimaydi. Qolgan gazga havo aralashtiriladi, hosil bo'lgan azot to'rt oksidi suv yoki suyultirilgan nitrat kislota yordamida yig'iladi. Bunda azot oksidlari nitrat kislota aylanadi, qolgan gaz esa atmosferaga chiqariladi. Regeneratsiyalangan propan va nitrat kislota toza xomashyo bilan aralashtiriladi va nitratorga yuboriladi.

Nitroparafinlar ishlab chiqarish sanoati portlash xavfiga ega, undan tashqari, kuchli nitrat kislota va yuqori temperatura ta'siriga uchraydi. Shuning uchun qo'llaniladigan asbob-uskunalar legirlangan po'latdan, ferrosilid, titan yoki tantaldan yasash lozim.

Parafinlarni ($160-180^\circ\text{C}$ yuqorida qaynaydigan $>\text{C}_{10}$) suyuq fazada nitrollashning eng samarali usullaridan biri azot kislota bug'ida nitrollash hisoblanadi. Ushbu jarayonda barbataj turidagi reaktorda suyuq uglevodorod $130-220^\circ\text{C}$ nitrollanadi. Reaksiya massasiga tushirilgan ilonsimion trubalarga suyuq kislota yuboriladi. Reaksiya vaqtida ajralayotgan issiqlik kislota tomonidan yutiladi. So'ngra kislota bug'lari taqsimlanish moslamasiga keladi va reaksiya massasi orqali barbotirlanadi, uglevodorodlar nitrollanish amalga oshadi. Ushbu usulning afzalligi shundan iboratki, bunda reaksiya hajmida nitrat kislota bug'lari uncha ko'p miqdorda bo'lmaydi, shuning uchun jarayon xavfsiz va oson boshqariladi.

Propan, nitrollash, texnologiya, oksidlanish, absorber, nitrollash vositalari, nitrat kislota, nitrat va sulfat kislota aralashmasi (melanj), nitrat va sirka kislota aralashmasi, azot oksidlari, ekzotermik reaksiya, kislota konsentratsiyasi, aralashtirish tezligi, temperatura.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Nitrollash jarayoni va uning turlari.
2. Nitrollovchi vositalar.
3. Nitrollash jarayoniga ta'sir etuvchi omillar.
4. Aromatik birikmalarni nitrollash.
5. Aromatik birikmalarni nitrollashda qo'llaniladigan reaktorlar.
6. Parafinlarni nitrollash usullari.
7. Parafinlarni nitrollash texnologiyasi.
8. Propanni nitrollash jarayoni.

VI bob. OKSIDLASH JARAYONLARI

Asosiy organik sintez sanoatida oksidlash jarayonlarini amaliy ahamiyati katta. Ularning birlamchi vazifalari quyidagi sabablarga asoslangan:

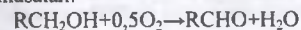
1. Oksidlanish natijasida olinadigan birikmalar katta ahamiyatga ega (spirtlar, aldegid va ketonlar, karbon kislotalar va ularning angidridlari, oksidlar, nitrillar va h.k.), ular organik sintezda oraliq mahsulotlar, erituvchilar, monomer va polimer materiallari ishlab chiqarishda xomashyo, plastifiqatorlar vazifasini bajaradi.

2. Oksidlanish reaksiyalarining turli-tumanligi ko'p organik moddalar, shuningdek, uglevodorodlarning barcha sinflarining ushbu reaksiyalarga moyil ekanligini ko'rsatadi. Bu esa oksidlanish jarayonlarini uglevodorod xomashyolarini birlamchi qayta ishlash va ular asosida ko'p sonli kerakli moddalar olish imkoniyatini yaratadi.

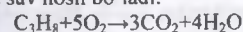
3. Ko'pchilik oksidlovchi vositalar, ular orasida, ayniqsa, havo kislorodi arzon va qulaydir. Shuning uchun, boshqa usullarga nisbatan oksidlash bilan mahsulotlar olishni ancha arzonga tushishini ta'minlaydi.

Yuqoridagi sabablarga ko'ra, oksidlanish jarayonlari organik sintezda keng tarqalgandir va iqtisodiy samarasiz mahsulotlar olishning ko'p usullari siqib chiqarildi.

Oksidlanish jarayonlari tavsifi. Organik kimyoda oksidlanish reaksiyalarini tavsiflash uncha oson emas, chunki noorganik kimyo singari ularda elementlarning valent o'zgarishi sodir bo'lmaydi. Shuningdek, ularning umumiy maqsadi molekulaga kislorod atomini kiritish emas; buksidlanishga aloqasi bo'lmagan boshqa reaksiyalarda (gidroliz, gidratatsiya) ham uchraydi, undan tashqari shunday oksidlanish reaksiyalari borki, reaksiya natijasida molekuladagi kislorod atomlari soni o'zgarmaydi, masalan:



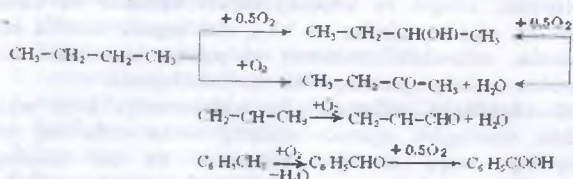
Shunday qilib, organik kimyoda va texnologiyasida oksidlanish jarayonlari deganda, moddalarni oksidlovchi vositalar ta'sirida oksidlanishi tushuniladi. Oksidlanishda to'liq va to'liq bo'lmagan oksidlanish reaksiyalari mavjud. Birinchi usulda moddalarni yonishida uglerod to'rt oksidi va suv hosil bo'ladi:



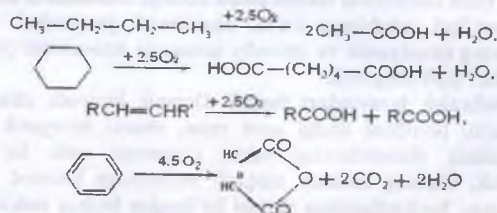
Organik kimyoda to'liq oksidlanish jarayonida noxush oraliq reaksiya hisoblanadi. Sintez uchun to'liq bo'lmagan oksidlanish muhim hisoblanadi, ularni uchta asosiy guruhga ajratish mumkin:

1) Uglarod zanjiri uzulmasdan sodir bo'ladigan oksidlanish, bunda uglerod atomlari soni reaksiyaga kirishayotgan uglerod atomlari soni bilan bir xil bo'ladi. Bu reaksiyalarni ham o'z navbatda ikkiga ajratish mumkin:

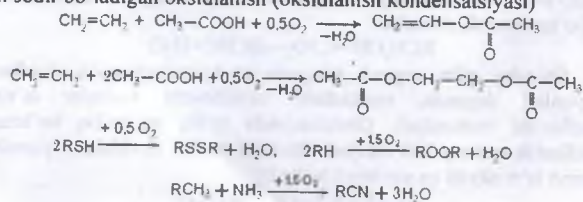
a) Parafin, naften, olefin va alkilaromatik uglevodorodlar va ularning hosilalaridagi, ayniqsa, spirt va aldegidlardagi to'yingan uglerod atomi bo'yicha alkilash:



b) Destruktiv oksidlanish. Bu jarayon uglerod-uglerod bog'larni parchalanishi bilan sodir bo'ladi. Bu jarayon parafinlar, naftenlar, olefin va aromatik uglevodorodlarga xosdir. Destruksiya C-C, C=C yoki C_{ar}-C_{ar} bog'larda ketadi:



2) Reaksiyaga kirishayotgan reagent molekularini bog'lanishi bilan sodir bo'ladigan oksidlanish (oksidlanish kondensatsiyasi)



Oxirgi reaksiyani oksidlanish ammonoliz deyiladi.

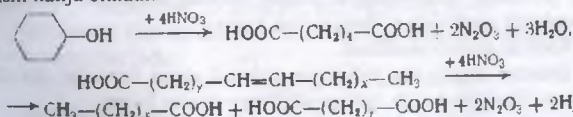
Oksidlovchi vositalar va oksidlash jarayonidagi texnika xavfsizligi qoidalari. Asosiy va nozik organik sintezda laboratoriya sharoitida oksidlovchi sifatida permanganatlar (ishqoriy, neytral yoki kislotali muhitda), bixromat, xrom uch oksidi, ba'zi metallarning peroksidlari (manganets, natriy, qalay) qo'llaniladi, lekin asosiy organik sintez sanoatida arzon oksidlovchi vositalardan foydalaniladi. Ular qatoriga molekular kislorodni, nitrat kislotalari, peroksidli birikmalarni misol qilib olish mumkin.

Molekular kislorod (havo, texnik kislorod, yoki azot-kislorod aralashmasi tarkibida ozgina O₂)-oksidlovchi vositalar orasida eng muhimi hisoblanadi. U yuqorida ko'rilganidek kuchli oksidlash ta'siriga ega, lekin uni havoni parchalash uchun qo'llash qo'shimcha sarf-xarajatlar bilan bog'lanadi.

Gaz fazasida oksidlash jarayonida texnik kislorod ham qo'llaniladi.

Nitrat kislota (ba'zida azot oksidi) qo'llanilishi bo'yicha ikkinchi o'rinda turadi. Uning ta'siri ko'pincha organik birikmani oraliq nitrolash bilan ro'y beradi, bu jarayon kislota konsentratsiyasini ortishi bilan kuchayadi. Shu sababli, oksidlash reaksiyalari uchun 40-60% li HNO₃ dan foydalaniladi. Parafinlarni oksidlashda HNO₃ dan oksidlovchi sifatida foydalaniladi.

Siklik va to'yinmagan birikmalarni destruktiv oksidlashda nitrat kislotadan foydalaniladi, bunda kislorod bilan oksidlashga nisbatan yaxshi natija olinadi:

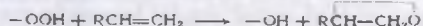


Nitrat kislota bilan oksidlanganda ular azot oksidlarigacha parchalanadi (NO va N₂O₃). Sanoatda bu usulni afzalligi hosil bo'lgan oksidlarni utilitatsiyasi va reaksiyaga kirishmagan HNO₃ ni regeneratsiyasi bilan bog'liq. Birinchi masalani yechish uchun suv yoki nitrat kislota muhitida azot oksidlari havo bilan oksidlanadi, bunda nitrat kislota hosil bo'ladi:



Peroksidli birikmalar. Asosan vodorod peroksidi va sirka kislota (oxirgi paytlarda gidroperoksidlar) oksidlovchi vosita sifatida asosiy organik va neftkimyosi sintezida yaqindan boshlab keng qo'llanilmoqda. Narxi ancha qimmat bo'lgani sababli, ularni molekular kislorod yoki nitrat kislotasi bilan oksidlash sodir bo'lmaydigan jarayonlar uchun

qo'llaniladi. Bu asosan to'yinmagan birikmalarni epoksidlash jarayonlariga taalluqli:

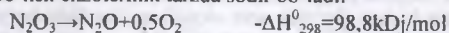


Texnika xavfsizligi. Oksidlash jarayonlarida oksidlovchi vositalar organik moddalar bilan portlovchi aralashmalar yoki parchalanadigan birikmalar hosil qiladi.

Suyuq fazadagi oksidlash reaksiyalarida organik moddalarning bug' bosimi qancha yuqori bo'lsa, portlash xavfi shuncha kuchli bo'ladi, bunda havo yoki kislorod bilan portlovchi aralashmalar hosil bo'ladi.

Nitrat kislota va boshqa oksidlovchilar ham organik moddalar bilan portlovchi aralashmalar hosil qiladi.

Vodorod peroksid va persirka kislota ishtirokida xavf bo'lishini sababi shundan iboratki, ularning parchalanish natijasida suv va sirka kislota hosil bo'lish ekzotermik tarzda sodir bo'ladi:



Ko'rsatilgan peroksid birikmalarning parchalanishi o'zgaruvchan valentli metallar (Fe, Cu, Mn, Co, Cr) va ularning tuzlari ishtirokida katalizlanadi. Shuning uchun konsentrlangan vodorod peroksid va ayniqsa, peroksid kislotalar organik modda yo'qligi portlash xususiyatiga ega. Ularni eritmalarida va boshqariladigan temperatura sharoitida qo'llash bunday kiyinchiliklarni oldini olishga imkoniyat yaratadi.

Oksidlash vositalari va ularning aralashmalarini organik moddalar bilan portlashi mumkinligini bilgan holda, oksidlash texnologik jarayonlarini yaratishda e'tiborga olish lozim.

Radikal zanjirli oksidlash.

Bunday reaksiyalar to'yingan uglerod atomi bo'yicha oksidlash uchun qo'llanilgan bo'lib, uch guruh jarayonlardan iborat:

parafin va ularning hosilalarini oksidlash; sikloparafin va ularning hosilalarini oksidlash; alkilaromatik uglevodorodlar yon zanjirlarini oksidlash.

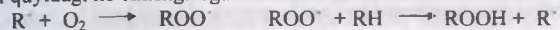
Ushbu jarayonlarda gidroperoksidlar, spirtlar, aldegidlar, karbon kislotalar va ularning angidridlari hosil bo'ladi.

Radikal-zanjirli oksidlash asosan suyuq fazada gomogen sharoitda sodir bo'ladi. Uning ikki xili mavjud: termik (avtooksidlash) va o'zgaruvchan valentli metall tuzlari katalizatorligida (Co, Mn va h.k.) boradigani.

Uglevodorodlarning oksidlanishi natijasida bir qator molekular mahsulotlar: gidroperoksidlar, spirtlar, ketonlar, aldegidlar, karbon kislotalar, murakkab efirlar va murakkab polifunksional birikmalar hosil bo'ladi. Oraliq faol zarrachalar, bu uglerod atomidagi (R·) yoki kislorod-

lar atomidagi (ROO·, RCOOO·) erkin valentli radikallar hisoblanadi.

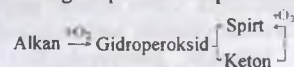
Gidroperoksidlar-uglevodorodlarning oksidlanishdan hosil bo'lgan birlamchi molekular mahsulot bo'lib, ularning hosil bo'lishdagi zanjir zvenosi quyidagi ko'rinishga ega:



Gidroperoksidlar beqaror birikmalar hisoblanadi, oksidlanish natijasida boshqa mahsulotga aylanadi. Shuning uchun ularning konsentratsiyasi reaksiya massasida, ayniqsa, katalitik oksidlanishi yoki yuqori haroratda uncha yuqori emas.

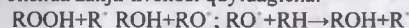
Spirt va karbonilli birikmalar uglevodorodlar oksidlanishning ikkilamchi mahsulotlari hisoblanadi. Spirtlar parafin va naftenlarni oksidlash natijasida ko'p miqdorda hosil bo'ladi, lekin alkilaromatik birikmalardan emas.

Langerbek-Pritskovning an'anaviy sxemasiga ko'ra, ushbu mahsulotlar oksidlanishda gidroperoksid orqali hosil bo'ladi:

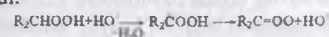


Yuqori temperatura yoki katalizatorlar ta'sirida gidroperoksidlar parchalanganda spirt va karbonilli birikmalar hosil bo'ladi. Ushbu parchalanish molekular mexanizm asosida sodir bo'ladi, lekin oksidlanish jarayonida mahsulotlar asosan zanjirli usul bilan hosil bo'ladi.

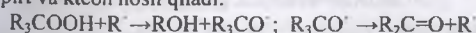
Spirtlar olishda zanjir zvenosi quyidagicha:



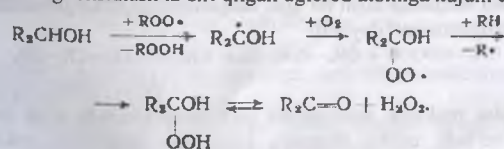
Ikkilamchi gidroksidlardan radikal-gidroperoksidlar bosqichi orqali ketonlar hosil bo'ladi:



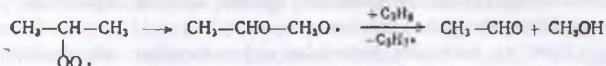
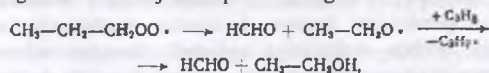
Uchlamchi gidroperoksidlardagi uglerod bog'ning destruksiya hisobiga spirtidan tashqari, shuningdek, uglerod atomlari soni kam bo'lgan spirt va keton hosil qiladi:



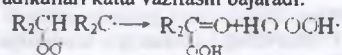
Spirtlarni ketonga aylanishi zanjirli usul bilan boradi, bunda spirt molekulasidagi oksidlash ta'siri qilgan uglerod atomiga hujum qilinadi:



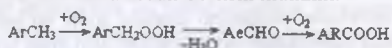
Yuqorida ko'rsatilgan reaksiya mexanizmi asosan nokatalitik suyuq fazada, o'rtacha haroratda boradigan oksidlashga xosdir. Gaz fazasida yuqori temperaturada oksidlashda barcha mahsulotlar peroksid radikallari orqali hosil bo'ladi, bunda uglerod-uglerod bog'ining destruksiya uchrashi natijasida spirt va aldegid hosil bo'ladi:



Oxirgi paytlarda suyuq fazada oksidlashda mahsulot hosil bo'lishi uchun peroksid radikallari katta vazifasni bajaradi:



Uglerodlarni oksidlashda, ularni uglerod zanjirini saqlagan holda yoki C-C bog'dan destruksiyanishi natijasida karbon kislotalar hosil bo'ladi. Birinchisi birlamchi gidroperoksidlarni o'zgarishlari va alkilaromatik birikmalarni oraliq oldegid bosqichi orqali metil guruhining oksidlanishi bilan sodir bo'lishi mumkin:

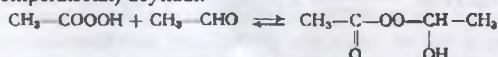


Parafin va naftenlarni oksidlanishda arbon kislota hosil bo'lishi uglerod zanjirining destruksiya bilan boradi:

Aldegid eng oson oksidlanadigan birikmalar bo'lgani uchun uglevodorodlarni suyuq fazada oksidlanishi natijasida ular oz miqdorda hosil bo'ladi yoki umuman hosil bo'lmaydi. Radikal-zanjirli oksidlashda ular oraliq atsil va peroksiatsil radikallari va peroksikislota hosil qiladi:

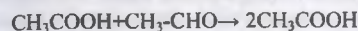


Peroksikislota (masalan, persirka) aldegidlarga birikishi va peroksidli birikma hosil qilishi qobiliyatiga ega. Atsetaldegidni oksidlanish natijasida hosil bo'lgan mahsulotni atsetaldegidperatsetat (2-gidroksietilperatsetat) deyiladi:



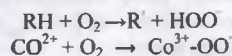
Ushbu reaksiya muvozanati past temperaturada o'ng tomonga siljigan bo'ladi, ushbu sharoitda katalizator ishtirokida yoki uning

miqdori kamroq bo'lganda peratsetat oksidlanish jarayonining oxirgi mahsuloti hisoblanadi. Qizdirish natijasida va o'zgaruvchan valentli metall tuzlari ishtirokida peratsetat tezda parchalanadi va ikki molekula karbon kislota hosil bo'ladi. Ushbu sharoitda peratsetat oz miqdorda hosil bo'ladi va reaksiya aldegidni persirka kislota bilan oksidlanish bilan tugaydi:

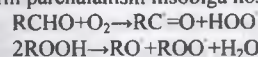


Aldegidlarni oksidlanishida peroksikislotalar va karbon kislotalardan tashqari angidridlar ham hosil bo'ladi.

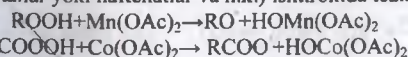
Reaksiya kinetikasi va katalizi. Gomogen radikal zanjirli oksidlanish quyidagi bosqichlardan iborat zanjirni paydo bo'lishi; zanjirni davom etishi; zanjirni uzilishi va tarmoqlanishi. Radikallarni birlamchi paydo bo'lishi uchun oksidlash reaksiyalari initsiatorlar (gidroperoksidlar va peroksidlar, 2,2 azobis-izobutironitril suyuq fazada); HNO_3 , NO va HBr gaz fazasida) qo'shiladi Organik moddani avtooksidlanishi yoki kislorodni katalizator bilan o'zaro ta'siri natijasida radikal hosil bo'ladi:



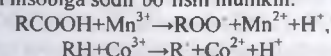
Oksidlanish jarayonlarida radikal hosil bo'lishining yana bir manbai bu zanjir tarmoqlanish reaksiyalari hisoblanadi. Gaz fazasida yuqori temperaturada reaksiyaga kirishuvchan aldegidlarni oksidlanish natijasida o'rtacha temperaturada suyuq fazada esa gidroperoksidlar yoki peroksikislotalarni parchalanishi hisobiga hosil bo'ladi:



Oxirgi reaksiya o'zgaruvchan valentli metall tuzlari (kobalt, manganets atsetallar yoki naftenatlar va h.k.) ishtirokida tezlashadi:

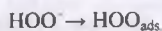


Undan tashqari, radikallar hosil bo'lishi gidroperoksidlar, aldegidlar yoki uglevodorodlarni yuqori valentli shakldagi katalizator bilan oksidlanishi hisobiga sodir bo'lishi mumkin:



Zanjirni davom etishi oksidlanishni turli xil mahsulotlari olishda yuqorida ko'rib o'tilgan edi.

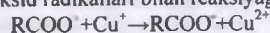
Gaz fazasidagi zanjir uzulishi aslida chiziqli tarzda peroksid radikalini devorga urilishi natijasida sodir bo'ladi:



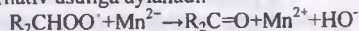
Suyuq fazadagi oksidlanishda esa kvadratli uzilish, eng sust reaksiya qobiliyatiga ega peroksidli yoki preoksietsetil radikalida molekular mahsulot hosil bo'lishi bilan boradi.

Boshqa radikal-zanjirli jarayonlardagi kabi, zanjir uzilishi ingibitorlar bilan uchrashish hisobiga ketishi mumkin (oltingugurtli birikmalar, fenollar bilan). Xomashyo tarkibida shunday aralashmalar bo'lganda oksidlanishda kam yoki uzoqroq induksiya vaqti paydo bo'ladi, uni qisqartirish uchun reaksiya muhitiga initsiator yoki katalizator qo'shish lozim, biroq jarayonni to'xtatib qolishini oldini olish uchun oksidlanishga yuboriladigan xomashyoni tozaligiga yuqori talab qo'yiladi.

Past valentlik holatidagi metall tuzlari ham ingibitor bo'lishi mumkin, chunki ular peroksid radikalini bilan reaksiyaga kirishadi, masalan:

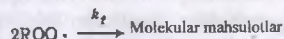
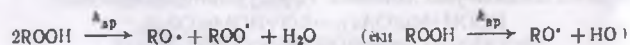
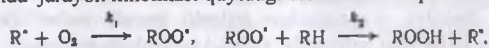


Suyuq fazadagi oksidlash mahsulotlari hosil bo'lishida radikalarni metall ionlari-katalizatorlar bilan reaksiyalariga katta ahamiyat beriladi. Zanjir uzilish reaksiyasidir, biroq katalizatorlarni regeneratsiyalash (tiklash) bosqichini tezlashtirish natijasida, ular mahsulot hosil bo'lishning alternativ usuliga aylanadi:



Bunda metall-katalizatori ioni zanjirini davom etish bosqichida ishtirok eta boshlaydi va zanjirning tarmoqlanishida uning o'rini uncha ahamiyati bo'lmaydi.

Amaliyotda suyuq fazadagi nokatalitik oksidlanish faqat gidroperoksidlar va peroksikislotalar olishda qo'llaniladi. Bunday sharoitda jarayon kinetikasi quyidagi elementar bosqichlarni ifodalaydi:

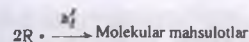


Stasionar konsentratsiyalar usuli bilan quyidagi tenglama ifodalanadi:

$$r = k_2[\text{ROO} \cdot][\text{RH}] = k_2 \sqrt{k_{sp}/k_t}[\text{RH}][\text{ROOH}]^{0.5n},$$

bu yerda, n —gidroperoksid parchalanishidagi reaksiya tarkibi.

Demak, oksidlanish tezligi kislorod konsentratsiyasi va parsial bosimga bog'liq bo'lmaydi, lekin kattaliklarni keskin kamayishi natijasida zanjirini davom etishidagi birinchi bosqich tezligi shu darajada kamayishi mumkin-ki, buning natijasida zanjir uzilishi alkil radikalida ro'y beradi:

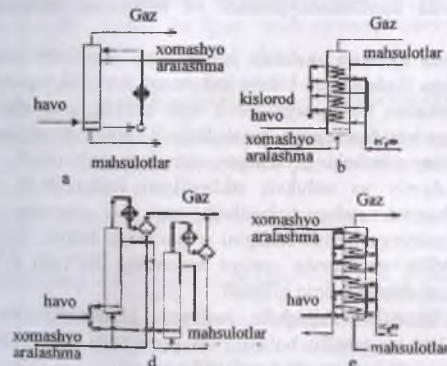


Buning natijasida quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$r = k_2 \sqrt{k_{sp}/k_t}[\text{O}_2][\text{ROOH}]^{0.5n}$$

Suyuq fazada oksidlash reaktorlari. Ko'pchilik oksidlash jarayonlari suyuq fazada xomashyo organik reagentga havoni (ba'zan texnik kislorodni) yuborish usuli bilan amalga oshiriladi. Agarda temperaturani tanlash jarayon intensivligi va selektivligiga bog'liq bo'lsa, unda bosimni asosan reaksiya massasini suyuq holda ushlab turish uchun tanlanadi. Sanoat reaktorlari sifatida balandligi 10–15 m va diametri 2–3 m bo'lgan barbotaj kolonnalar eng ko'p qo'llaniladi, ba'zi hollarda ularni gorizonttal to'rsimon yoki qalpoqli tarelkalar bilan yoki kaskad hajmda ulanadi. Karbon kislotalar oddiy po'latni korroziyalash tufayli, jihozlar tayyorlashda organik kislotalar ta'siriga chidamli alyuminiy, titan yoki ba'zi bir legirlangan po'latdan foydalaniladi.

Suyuq fazada molekular kislorod va oksidlash reaktorlari bilan tanishamiz (49-rasm).



49-rasm. Molekular kislorod bilan suyuq fazada oksidlash reaksiya tarmoqlari.

a-tashqariga chiqarib sovutish bilan davriy ravishda ishlaydigan kolonnali reaktor; b-ichki sovutish bilan uzluksiz ishlaydigan kolonnali reaktor; d-bug'latish hisobiga sovutiladigan kolonna kaskadlari, c-tarelkali kolonna.

49a-rasmda davriy ravishda ishlaydigan oksidlash reaktori ifodalangan, ushbu reaktorda sovutish jarayoni eritmani suvli sovutgich orqali aylanishi hisobiga sodir bo'ladi. Xomashyo reagentni kerakli temperaturagacha isitiladi va reaktorga yuboriladi (shu vaqtda suvni o'miga sovutgichga bug' keladi) va havo yuborish boshlanadi. Taqsimlash moslamasi vazifasini perforirlangan truba, to'rsimon yoki panjarali tarelka bajaradi. Ichki sovutgichli uzluksiz ravishda ishlaydigan kolonnali reaktorda keyingi oksidlashga turg'un mahsulotlar olishga mo'ljallangan (sirka kislota, aromatik kislotalar; 49b-rasm). Bunda oksidlanadigan modda va havo reaktorning pastki tomoniga yuboriladi, hosil bo'lgan mahsulotlar esa tepa tomonidan olinadi (49b-rasm).

49d-rasmda barbotaj kolonnalar kaskadi ifodalangan: suyuq reaksiya massasi ketma-ket kolonnadan-kolonnaga o'tadi, havo har bir kolonnaga alohida yuboriladi. Bu yerda issiqlikni tashqariga chiqarish uglevodorodlarni yoki erituvchini bug'latish hisobiga sodir bo'ladi, ularni bug'lar har bir kolonka tepasiga joylashgan qaytar kondensatorlarda kondensatsiyalanadi va kondensat reaktorga oqib keladi.

49e-rasmda uzluksiz ravishda ishlaydigan oksidlash kolonnasi – tarelkali kolonna ifodalangan. Ushbu kolonnaga suyuqlik tepadan pastga qarab bir tarelkadan boshqasiga qarab oqib keladi, havo esa qarama-qarshi tomonga pastdan tepaga harakatlanadi. Sovutish uchun har bir tarelkaga ilonsimon trubalar joylashgan, ularga suv yuboriladi.

Barcha davriy va uzluksiz ishlaydigan reaktorlarda oksidlash tartibini boshqarish uchun oksidlash gazi va dastlabki organik reagentlarni reaktorga berish tezligini o'zgartirish lozim. Temperatura aslida bir nechta nuqtalarda reaktor balandligi bo'ylab o'lchanadi, reaksiya massasi doimo tadqiq qilinadi.

Suyuq fazada oksidlashda barbotaj kolonnalarining yuqori tomonida va har bir tarelka bo'shlig'ida portlovchi gaz aralashmalari hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaslik kerak (49 e-rasm).

Uglevodorodlarni gidroperoksidlargacha oksidlash.

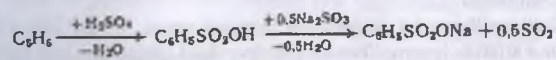
Fenol va atseton sintezi. Fenollar orasida oddiy fenol C_6H_5OH muhim ahamiyatga ega. Fenol adipin kislota, kaprolaktam olishda, noionogen yuvish vositalari, yoqilg'i va moylar uchun prisadkalar, gerbitsidlar, ba'zi bir dorivor vositalar (aspirin) va boshqa kimyoviy mahsulotlar olishda xomashyo sifatida qo'llaniladi. Fenolning ancha miqdori difenilolpropan olishda ham ishlatiladi. Shuningdek, oksidlanish

ammonoliz usuli bilan fenoldan anilin ham olinadi.

Fenol o'tgan asrning o'rtalarida toshko'mir smolasidan olina boshladi. Fenolni sintetik yo'l bilan olish muhim ahamiyatga ega bo'lib, ularni uch guruhga ajratish mumkin: oksidlanish, xlorlash va sulfatlash.

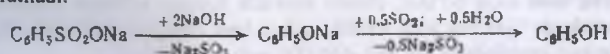
Oksidlash usullari:

1. Izopropilbenzolni oksidlash bilan bir vaqtning o'zida fenol va atseton olish (kumol usuli).
 2. Toluolni oksidlash (suyuq fazada va bug' fazasida).
 3. Siklogeksanni oksidlash va boshqa oksidlash usullari. Xlorli va sulfonatli usullar.
 4. Benzolni xlorlash va hosil bo'lgan mahsulot–xlorbenzolni gidrolizi.
 5. Benzolni oksidlash xlorlash va hosil bo'lgan mahsulotni gidrolizi (Rashig usuli).
 6. Benzolni sulfirlash va mahsulotni ishqor bilan suyuqlantirish.
- Sintetik usullar bilan fenol olishda sulfonatli usul birinchi qo'llanilgan usul bo'lib, u hozirgacha o'z mohiyatini yo'qotmagan. Bu jarayonda benzol sulfirlanadi va sulfonat $300-350^{\circ}C$ da ishqor ta'sirida suyuqlantiriladi. Hosil bo'lgan sulfomassani natriy sulfid bilan neytrallanadi:

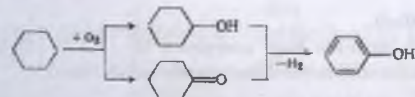


Keyingi bosqichda sulfonatni konsentrlangan ishqor eritmasi bilan aralashtiriladi va ishqoriy suyuqlanish olib boriladi, natijada fenolyat va natriy sulfid hosil bo'ladi.

Fenolyat tarkibidagi erkin fenol oltingugurt to'rt oksidi yordamida ajratiladi:

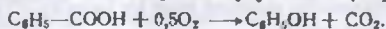


Fenol ishlab chiqarishda yana boshqa oksidlanish usullari mavjud. Ulardan biri siklogeksanni qayta ishlashga asoslangan. Bunda siklogeksan siklogeksanol va siklogeksanon aralashmasida oksidlanadi. Bu moddalar platinali ko'mir ustida $250-425^{\circ}C$ da yuqori unum bilan fenolgacha degidrilanadi:



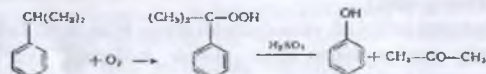
Sanoatga tatbiq qilingan boshqa usulda, xomashyo sifatida

toluoldan foydalaniladi. Bunda dastlab toluolni suyuq fazada tuzli katalizatorlar ishtirokida benzoy kislotagacha oksidlanadi, so'ngra benzoy kislota 230°C da mis va magniy benzoatlari ishtirokida havo bilan suyuq fazada oksidlanadi:



Oxirgi paytlarda sulfonatli usulni kumol usuli siqib chiqardi.

Izopropilbenzolni oksidlash bilan fenol va atseton ishlab chiqarish (kumol usuli). Fenol bilan birgalikda atseton ishlab chiqarish (kumol) usuli sanoatda keng tarqalgan. Bu jarayonda izopropilbenzolni oksidlanishidan gidroperoksid hosil bo'ladi, u ham parchalanishi natijasida fenol va atseton hosil bo'ladi. Bunda oz miqdorda oraliq mahsulotlar ham hosil bo'ladi:



Bu jarayon texnologiyasi P.G. Sergeyev, B.D. Krujalov, R.Yu.Udris va M.S. Nemsov tomonidan taklif qilindi. 1949-yilda birinchi marta Rossiyada ushbu usul bilan ko'p tonnada fenol va atseton ishlab chiqarildi.

Izopropilbenzolni oksidlanish jarayoni suyuq fazada 110–130 °C initsiator sifatida izopropilbenzol gidroperoksid ishtirokida olib boriladi.

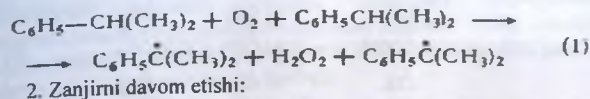
Jarayon izopropilbenzolni (IPB) gidroperoksidgacha (GP) oksidlash, GP konsentratsiyalash, GP kislotali parchalanishi va parchalanish mahsulotlarini rektifikatsiyalashdan iborat.

IPB oksidlash parafin uglevodorodlarini oksidlashga nisbatan ancha oson sodir bo'ladi, chunki aromatik halqaga nisbatan α-holatda joylashgan C-H bog'ning uzilishi uchun kam energiya sarflanadi (309 kDj/mol, parafinlarda esa 380–400 kDj/mol).

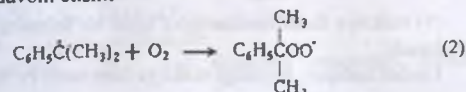
70–90°C temperaturalarda GP va IPB ancha barqaror bo'lib, IPB oksidlanishi sekin boradi, rivojlanmagan zanjir reaksiyasi qonuni asosida. 100°C dan yuqorida GP radikllarga parchalana boshlaydi va reaksiya radikal zanjirli mexanizm asosida quyidagi bosqichlar asosida sodir bo'ladi:

1) Initsirlash.

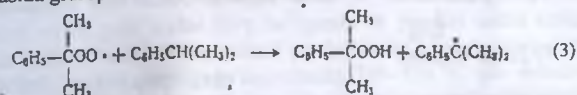
Izopropil benzolda bog' energiyasi D_{C-H} 376 kDj/mol bo'lgani uchun, uch molekullari initsirlashni taxmin qilish mumkin:



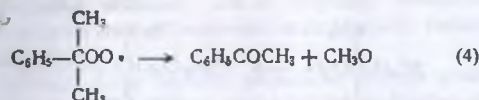
2. Zanjimi davom etishi:



Peroksidradikalni izopropilbenzol bilan reaksiyaga kirishishi natijasida gidroperoksid hosil bo'ladi:



Parallel ravishda peroksidradikal parchalanishi va atsetofenon hosil bo'lishi mumkin:



Hosil bo'layotgan metoksidradikal IPB bilan reaksiyaga kirishadi:

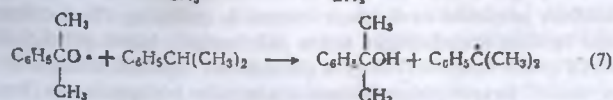
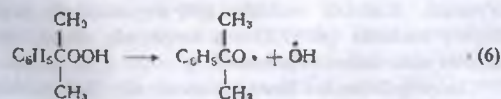


Metil spirti oksidlanadi:

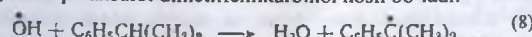


2) Zanjimi tarmoqlanishi:

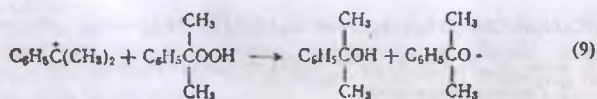
Zanjir tarmoqlanishi GP termik parchalanishi natijasida sodir bo'ladi:



Asosiy oraliq mahsulot dimetilfenilkarbinol hosil bo'ladi:

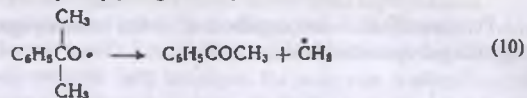


Hosil bo'lgan radikal GP bilan reaksiyaga kirishadi:

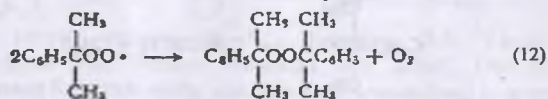
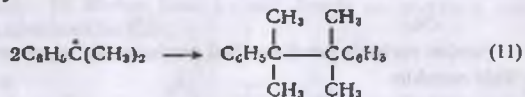


(9) reaksiya dimetilfenilkarbinol hosil bo'lishining asosiy yo'nalishi hisoblanadi.

Undan tashqari, quyidagi reaksiya ham sodir bo'lishi mumkin:



4) Zanjir uzilishi:



Zanjir uzilishi va oksidlanish tezligiga ingibitorlar ta'sir ko'rsatadi. Nordon mahsulotlar, masalan HCOOH , fenol, oltingugurt va to'yinmagan birikmalar ingibitor vazifasini bajarishi mumkin. Nordon mahsulot o'z-o'zidan oksidlanish jarayonini ingibirlamaydi, lekin ular ishtirokida GP va IPB fenol hamda atsetonga parchalanadi, fenol esa oksidlanish ingibitorlari hisoblanadi.

Izopropilbenzolni oksidlash jarayoniga muhitning pH ta'sir ko'rsatadi. Kislotali muhitda ($\text{pH}=6$) oksidlash tezligi kamayadi, ishqoriy muhitda ($\text{pH}=7,5$) esa ko'payadi, chunki ishqor oksidlash zanjirini initsirlashni tezlashtiradi.

Izopropilbenzolni havo kislorodi, sirt faol moddalar ishtirokida oksidlash jarayonini suvli ishqor eritmasida (sodaning 1% li eritmasi) katta tezlikda aralashtirilgan holda olib boriladi. Muhit $\text{pH}=8,5-10,5$ tashkil qilishi lozim. 0,7–0,8 MPa gacha bosim oksidlash tezligiga ta'sir ko'rsatadi, jarayon ishqorli emulsiyada olib borilganda esa bosim 1,5 MPa gacha bo'lishi kerak.

Kumol usuli bilan fenol va atseton ishlab chiqarish quyidagi bosqichlardan iborat: izopropilbenzol olish, izopropilbenzol gidroperoksidi sintez qilish va uning fenol hamda atsetonga kislotali

parchalanishi. Sanoatda oksidlash jarayonida izopropilbenzol gidroperoksidi o'zi initsiator vazifasini bajaradi. Uning xomashyo aralashmasidagi konsentratsiyasi 2,5–5% teng. Oksidlanishni gomogen muhitda quyidagi sharoitda olib boriladi:

Temperatura, $^{\circ}\text{C}$ 110–130

Bosim, MPa 0,29–0,49

Oksidlash tezligi 5–7 soat (reaksiya massasiga nisbatan olganda).

Oksidlanish jarayonida gidroperoksid miqdori ko'payganda, uning parchalanishi boshlanadi, ayniqsa, reaksiya massasida gidroperoksid miqdori $\approx 18\%$ yoki undan ko'p bo'lganda bu jarayon ancha sezilarli tarzda sodir bo'ladi. Gidroperoksid parchalanishi hisobiga temperatura ko'tariladi, reaksiya muhitida temperatura 110–120 $^{\circ}\text{C}$ dan ortmasligi lozim, chunki yuqori temperaturada gidroperoksid parchalanishi portlash bilan sodir bo'lishi mumkin.

Izopropilbenzolni oksidlash uchun quyidagi reaktorlardan foydalaniladi: kolonna turidagi reaktorlar; aralashtirgichli reaktorlar; erlift turidagi reaktorlar;

Kolonna turidagi reaktor barbotaj tarelkali bo'limlarga ajratilgan bo'ladi. Har bir tarelkada ilonsimon sovutgich trubalar joylashtiriladi.

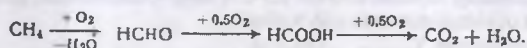
Parafinlarni oksidlash. Izobutan va izopentanni gidroperoksidlarga oksidlashdan tashqari parafinlarni oksidlashni uchta yo'nalishi mavjud:

- 1) past spirtlar va aldegidlar olish uchun guz fazasida oksidlash;
- 2) yuqori ikkilamchi spirtlar olish uchun suyuq fazada bor kislotada ishtirokida termik oksidlash;
- 3) karbon kislotalar olish uchun suyuq fazada katalitik oksidlash, bu jarayonning amaliy ahamiyati juda katta.

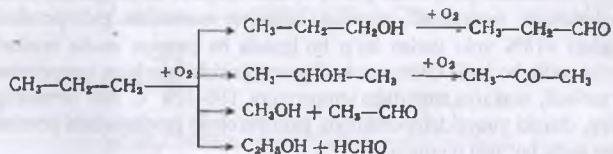
Past parafinlarni gaz fazasida oksidlash. Past parafinlarni oksidlash xususiyati zanjir uzunligi bilan bog'liq. Xususan, katalizator ishtirokida uzunligi oddiy bosimda metan 420 $^{\circ}\text{C}$, etan 285 $^{\circ}\text{C}$, propan 270 $^{\circ}\text{C}$ oksidlanadi. Bosim ko'tarilishi bilan oksidlashni boshlang'ich temperaturasi pasayadi, masalan, metan 10 MPa bosimda kislorod bilan 330 $^{\circ}\text{C}$ da reaksiyaga kirishadi. Gomogen katalizatorlar (azot oksidi, HBr), shuningdek, geterogen katalizatorlar jarayonni tezlashtiradi va ancha past temperaturada olib borish imkonini yaratadi.

Gaz fazasida oksidlash uglerod zanjirini saqlash yoki destruksiya bilan ro'y berishi mumkin. Metanni oksidlab formaldegid olish jarayonini yaratish bo'yicha juda ko'p izlanishlar olib borilgani bilan

amaliyotga qo'llash mumkin emasligi, chunki bunda keyingi oksidlashni qiynlashishi va formaldegidni parchalanishi sodir bo'lishi ma'lum bo'ldi:

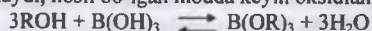


$\text{C}_3\text{--C}_4$ parafinlarni gaz fazasida oksidlash natijasida spirtlar va karbonilli birikmalar hosil bo'ladi, bunda uglerod zanjirini saqlanishi yoki destruksiya kuzatiladi:



Harorat ko'tarilishi bilan destruksiya mahsulotlari miqdori ortib boradi, masalan, propan uchun 250 va 373° C da 76 va 98% tashkil qiladi.

n-parafinlarni spirtlarga oksidlash. $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$ tarkibli normal tuzilgan spirtlar sirt faol moddalar sintez qilishda xomashyo sifatida foydalaniladi. Bunday spirtlar ishlab chiqarish yumshoq parafinlarni oksidlash usuli bilan amalga oshiriladi. Oksidlanish jarayoni katalizatorlarsiz, lekin 4–5% bor kislotasi ishtirokida 165–170 °C barbotajli apparatda, kam kislorodli havo yordamida olib boriladi. Bunday sharoit spirt hosil bo'lishiga sharoit yaratadi, bunda kislotalar ularni efirga bog'laydi, hosil bo'lgan modda keyin oksidlanmaydi:



Efirlar ajratiladi va suv bilan gidrolizlanadi, bor kislotasi esa oksidlash uchun qaytariladi.

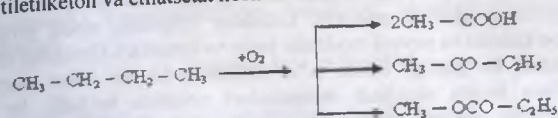
Uglerod zanjirining destruksiya bilan hosil bo'lgan spirtlar ikkilamchi bo'lib, ular tarkibida glikollar va ketospirtlar aralashmasi bo'ladi.

Parafinlarni karbon kislotalarga oksidlanishi. Parafinlarni bunday oksidlanish usuli doimo uglerod bog'larni destruksiya bilan sodir bo'ladi. Jarayon suyuq fazada termik yoki katalizatorlar ishtirokida 105 – 120°C dan 170–200 °C oralig'ida boradi. Bunda ikki yo'nalish mavjud:

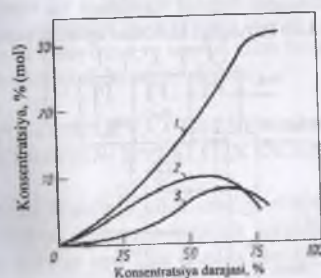
1) past parafinlarni ($\text{C}_1\text{--C}_8$) sirka kislotaga oksidlash;

2) qattiq parafinlarni uglerod atomlari $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$ bo'lgan to'g'ri zanjirli sintetik yog' kislotalarigacha oksidlash.

$\text{C}_4\text{--C}_8$ parafinlarini oksidlash. H-parafinlarini oksidlashda zanjir destruksiya ikkilamchi uglerod atomi oralig'idagi bog'dan boshlanadi. Shuning uchun n-butandan asosan sirka kislotasi, oraliq mahsulot sifatida – metiletiketoni va etilatsetat hosil bo'ladi:



Reaksiya massasida 145 °C ushbu moddalar miqdori n-butan konversiya darajasiga bog'liqlik egri chiziqlari 50-rasmda keltirilgan (bu boshqa parafinlarni suyuq fazada oksidlanishi uchun ham taalluqli). Rasmdan ko'rinib turibdiki, keton konsentratsiyasi maksimum orqali o'tadi, bu ketonni kislotaga oksidlash qobiliyatiga ega ekanligini ko'rsatadi. Etilatsetat hosil bo'lish egri chizig'i ham maksimum orqali ifodalangan, lekin ketonga nisbatan o'ng tomonga ko'proq siljiganligi ko'rinib turibdi. Bundan tashqari, spirtlar, karbonilli birikmalar, murakkab efirlarni oksidlanishida o'nlab oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi aniqlangan.



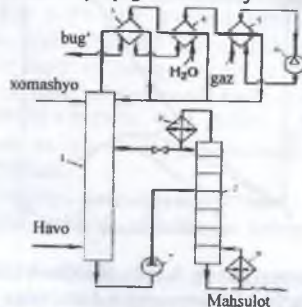
50-rasm. n-butanni suyuq fazada oksidlash bilan olingan mahsulotlar yig'ilishini konversiya darajasiga bog'liqligi: 1- CH_3COOH ; 2- $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$; 3- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

n-butanni oksidlanish reaksiyasi havoda sirka kislotasi eritmasida 160–190°C va 6 MPa bosimda katalizatorsiz yoki kobalt yoki marganets

tuzlari ishtirokida olib boriladi. Bu jarayondagi kamchiliklardan biri, bu hosil bo'ladigan ko'p komponentli mahsulotlarni ajratish hisoblanadi. To'g'ri haydash orqali olinadigan yengil benzin fraksiyasini (C_5-C_8) oksidlash jarayoni n - butanga nisbatan keng qo'llaniladi va ancha arzonga tushadi. U n- va izoparafınlar aralashmasidan iborat bo'lib, reaksiya borishini va mahsulotlar tarkibini murakkablashtiradi. Ularni ikki guruhga ajratish mumkin: kislotalar (chumoli, sirka, propion, qaxrabo kislota) va neytral moddalar (spirt va ketonlar). Oxirgilari ancha uchuvchan bo'lganligi uchun (o'zi alohida yoki suv bilan azeotrop aralashma holida oksidlash mahsulotlari tarkibida bo'ladi), bu esa kislotalardan neytral moddalarni ajratib olish va ularni oksidlash jarayoniga qaytarish imkoniyatini yaratadi. Kislota fraksiyasidan toza chumoli, sirka, propion va qaxrabo kislotalar ajratiladi; ularning 100 kg benzina nisbatan chiqimi 20, 70 - 75, 10 - 15 va 5 - 10 kg teng.

Benzinning oksidlanishi termik yoki katalizator ishtirokida 170-200°C va 5 MPa bosim ostida olib boriladi. Hosil bo'lgan mahsulotlar keyingi oksidlashda barqaror bo'lganligi sababli oddiy barbataj kolonnalaridan foydalanish mumkin (51-rasm). Bunda ajralayotgan issiqlik benzinni bug'lanishi va neytral mahsulotlarni oksidlanishi hisobiga tashqariga chiqariladi.

Reaksiya aralashmasi 2-kolonnaga keladi, u yerda neytral moddalar va reaksiyaga kirishmagan benzin haydaladi va reaktorga qaytariladi. Ushbu kolonnadagi kub suyuqligi kislotalarni ajratish uchun yuboriladi.



51-rasm. Benzin yengil fraksiyasini oksidlanish sxemasi:

1-reaksiya sodir bo'ladigan kolonna; 2-rektifikatsiya kolonnasi; 3-bug' generatori; 4-issiqlik almashtirgich; 5-sovutgich; 6-detander; 7-nasos; 8-deflegmetor; 9-qaynatgich.

Ortiqcha havo organik moddalar bug'i bilan birgalikda reaktoring tepa tomonidan 3-bug' generatoriga yuboriladi va kerakli bosim hosil qilinadi. Gazning issiqligi 4- issiqlik almashtirgichda suvni isitish uchun foydalaniladi, 6-detanderda gaz bosimi yordamida sovuq hosil qilinadi, uning yordamida 5-sovutgichda gaz bilan birga kelgan benzin kondensatsiyalanadi. Umumlashtirilgan kondensat oksidlash kolonnasiga qaytariladi.

Tayanch so'z va iboralar

Uglevodorodlar, gidroperoksidlar, fenol, atseton, oksidlanish-ammonoliz, izopropilbenzol, sulfonatli usul, siklogeksanni qayta ishlash, kumol usuli, initsirlash, zanjir o'sishi, zanjirni tarmoqlanishi, zanjirni uzilishi, kislород, havo.

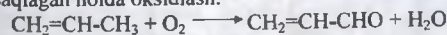
Mavzu bo'yicha savollar

1. Fenol sintezi.
2. Izopropilbenzolni oksidlash bilan fenol va atseton olish.
3. Izopropilbenzolni oksidlanish mexanizmi.
4. Izopropilbenzolni oksidlashdagi initsirlash jarayoni
5. Izopropilbenzolni oksidlashdagi zanjirni o'sishi va uzilishi.
6. Fenol olish jarayoniga ta'sir etuvchi omillar.
7. Kumol usuli bilan fenol va atseton olish bosqichlari.
8. Izopropilbenzolni oksidlash reaktorlari.

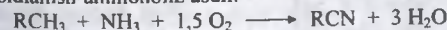
UGLEVODORODLAR VA ULARNING HOSILALARINI GETEROGEN- KATALITIK OKSIDLASH

Radikal-zanjirli oksidlash bilan amalga oshirish mumkin bo'lgan bir qator jarayonlarni geterojen-katalitik oksidlanish bilan amalga oshirish katta ahamiyatga ega. Ular orasida quyidagi reaksiyalar muhim hisoblanadi:

1) olefin va ularning hosilalarini to'yingan uglerod atomi bo'yicha qo'shbog'ni saqlagan holda oksidlash:

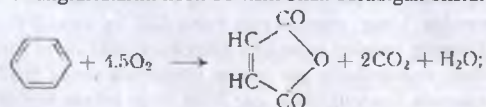


2) olefin va boshqa uglevodorodlardan nitrillar olish bilan boradigan oksidlanish-ammonoliz usuli:

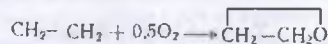


3) aromatik va boshqa uglevodorodlarni di- yoki tetrakarbon

kislota ichki anhidridlarini hosil bo'lishi bilan boradigan oksidlanish:



4) etilenoksidni to'g'ri sintezi:



Yuqoridagi jarayonlarning barchasi juda katta amaliy ahamiyatga ega, chunki olinadigan mahsulotlar monomer sifatida keng qo'llaniladi.

Oksidlash geterogen katalizatorlari va reaksiya mexanizmi. Organik moddalarni geterogen oksidlash katalizatorlari sifatida amliy ahamiyatga ega bo'lganlari quyidagilardir:

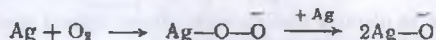
1. Cu va Ag metallari, ulardan eng oson oksidlanadigan mis bo'lib, oksid ko'rinishida ishlaydi, tepa qatlamda hosil bo'ladi. Boshqa metallar (Rt, Pd) to'liq oksidlashga olib keladi, bunda CO_2 va H_2O hosil bo'ladi.

2. O'zgaruvchan metall oksidlari $-\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$ boshqa metallar faolligi sust yoki to'liq oksidlanishini ta'minlaydi.

3. Oksidlar aralashmasi va o'zgaruvchan metall tuzlari, ayniqsa, vanadatlar, stannatlar, volframlar va kobolt, rux va vismut molibdatlar ($\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5, \text{CoO} \cdot \text{WO}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NbO}_3$)

Ko'rsatilgan katalizatorlarni qirindi yoki to'r (Cu), donador (V_2O_5), yoki g'ovaksimon tashuvchiga o'tkazilgan (Ag, CuO, tuzlar), ba'zida turli xil promotorlar qo'shilgan holda qo'llaniladi.

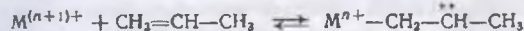
Oksidlash geterogen reaksiyalar mexanizmidagi reagentlarni katalizator yuzasiga adsorbsiyasi muhim vazifani bajaradi. Kislorod metallarga tez sorbsiyalanadi. Noyob bo'lmagan metallar, oksidlar hosil qiladi, kumush xemosorbsiyalanish bilan kifoyalanadi. Kislorod katalizatorlarda dissotsiyalanmasdan yoki molekulanı dissotsiyasi bilan sorbsiyalanadi, bunda metall kerakli elektronlarni uzatadi va adsorbirlangan kislorodni ion-radikalga aylantiradi:



Shunga o'xshash kislorod xemosorbsiyasi oksidli va tuzli katalizatorlarda ro'y beradi, bunda sorbsiya o'zgaruvchan metall ioni bo'yicha sodir bo'ladi. Oxirgisi yuqori valent holatiga oksidlanadi.

Uglevodorodlar metallarga nisbatan kuchsiz va qaytar tarzda sorbsiyalanadi. Ular oksidli va tuzli katalizatorlarga mustahkamroq

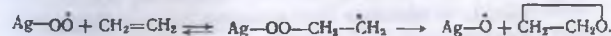
sorbsiyalanadi, bunda bog' hosil qilish uchun olefin molekulari tomonidan elektronlar uzatiladi, u xemosorbsiyalangan ion-radikal holatiga o'tadi:



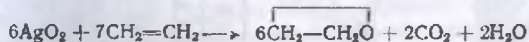
Natijada metall ioni qaytariladi. Kislorod va uglevodorodni birgalikda harakatlanishi natijasida metall ionlari ko'pincha turli valentlik holatlarida bo'ladi. Masalan, V_2O_5 dagi vanadiy ionining naftalinni havo bilan oksidlashdagi o'rtacha valentligi 5 ni o'miga $\approx 4,3$ tashkil qiladi.

Shubhasizki, metall ionining holati muhitining oksidlanish-qaytarilish xossalari bilan aniqlanadi, kislorod hamda uglevodorod nisbatlariga, suv bug'ining borligi va h.k.

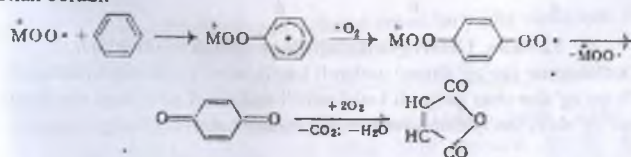
Geterogen katalitik oksidlashni ikkita asosiy turi mavjud. Ularni birinchisida uglevodorod katalizatorni oksidlangan yuzasiga sorbsiyalanadi, dastlab kislorodni ion-radikalı bo'yicha sorbsiyalanadi, so'ngra u bilan o'zaro birikishi natijasida oksidlanish mahsuloti hosil bo'ladi. Buning oddiy misoli tariqasida etilenoksid sintezini keltirish mumkin:



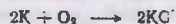
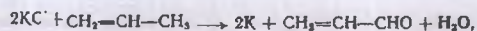
To'liq oksidlanish mahsulotlari etilen va $\text{Ag}-\text{O}^\bullet$ dan hosil bo'ladi deyiladi, bu esa ushbu jarayonni maksimal selektivligiga (85%) mos keladi:



Ushbu mexanizmga misol qilib, benzolni oksidlab malein anhidridi jarayonini olish mumkin, reaksiya oraliq mahsulot-xinon hosil bo'lishi bilan boradi:



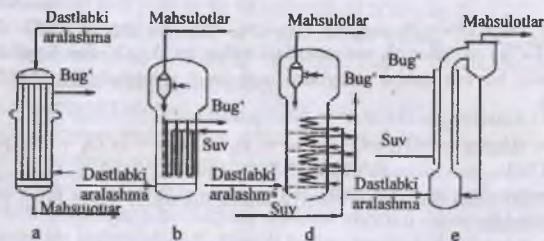
Geterogen-katalitik oksidlash eng ko'p tarqalgan mexanizmini oksidlanish qaytarilishi deyiladi. Bunda metall-ioniga sorbsiyalangan uglevodorod kislorod bilan katalizator panjarasida oksidlanadi past valentlik holatigacha metall qaytariladi va kislorod bilan o'zaro ta'sirlanadi yana dastlabki holatiga qaytadi:



Ushbu mexanizm olefin va metilbenzollarni oksidlanishiga xos.

Geterogen-katalitik oksidlash reaktorlari. Bunday reaksiyalarni ko'pincha atmosfera bosimi ostida olib boriladi, biroq sanoatda geterogen katalitik oksidlashni bosim ostida 0,3-2 MPa bosimda ham olib borish korxonalari ko'payib bormoqda. Bu jarayonni jadallashtirish jihozlar o'lchamini kichiklashtirish va reaksiyaga kirishmagan uglevodorodlar va mahsulotni bir-biridan ajratishning osonlashtirish imkoniyatini yaratadi. Turli jarayonlar uchun temperatura 250-300 dan 400-500°C gacha o'zgaradi.

Gaz fazasida oksidlash jihozlarini konstruksiyalashtirishda issiqlik chiqarish va isib ketmaslikni oldini olish zarur. Gazni reaktor devoriga issiqlik berish koeffitsiyenti uncha katta bo'lmagani uchun bu moslama suyuq fazadagi oksidlashga qaraganda ancha murakkabdir. Oksidlanish adiabatik reaktorlarida yuqori ekzotermik tarzda borishi sababli, ular ushbu jarayonda o'z o'zini topa olmadi.



52-rasm. Geterogen-katalitik oksidlash reaktorlari.

a-statsionar (qo'zg'almas) qatlamli katalizatorli trubkasimon reaktor; b-qo'zg'aluvchan qatlamli katalizatorli reaktor; d-qismlarga ajratilgan qo'zg'aluvchan qatlamli reaktor; e-katalitar oqimi beriladigan reaktor.

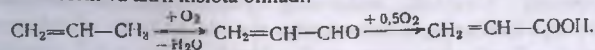
Gaz fazasida oksidlash uchun statsionar qatlamli katalizatorli trubkasimon reaktorlar keng qo'llaniladi. (52a-rasm). Undagi trubalar diametri 10-25 mm bo'lib, ular issiqlikni chiqarish diametri bo'ylab bir xil temperatura bo'lish imkoniyatini ta'minlaydi. Katalizator hajmidan to'liq foydalanish uchun reaktorga reagentlarni isitilgan holda yuboriladi. Ajralayotgan issiqlikni chiqarishning eng yaxshi usuli

trubalar orasidagi suvli kondensatni bug'latish hisoblanadi. Trubali kontakt reaktorlarining afzal tomonlaridan biri, ularni sodda tuzilishiga ega ekanligi va boshqarishni osonligi, shuning natijasida jarayon selektivligi ortadi; kamchiliklariga katalizator qatlamli bo'ylab temperaturani bir xil bo'lmisligi, foydali hajmning kamligi kiradi, natijada metall sarfi ko'payadi.

Ko'pchilik oksidlash jarayonlari uchun qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator solingan reaktorlardan foydalaniladi (52b-rasm). Ular katalitik krekingda ko'rilgan reaktorlarga o'xshaydi, lekin regeneratrlar bo'lmaydi, chunki oksidlashda hosil bo'ladigan smola va sajaning miqdori juda kam, shuning uchun katalizator bir necha oylar va hatto yillar davomida faolligini yo'qotmaydi. Reagentlarni reaktorga sovuq holda ham yuborish mumkin, katalizator esa mustahkamlangan mikrosferik shaklda qo'llaniladi. Reaktorga taqsimlanish panjaralari, sovutuvchi trubalar o'rnatilgan. Bunday reaktorlarda issiqlikni chiqarish va temperaturani bir tekisda ushlab turish muammosi yo'q, lekin teskari aralashtirish sodir bo'ladi, bu esa jarayon selektivligini pasayishiga oolib keladi.

Ushbu kamchilikni bartaraf qilish uchun bo'limlarga ajratilgan qo'zg'aluvchan qatlam katalizatorli reaktorlardan foydalaniladi. Ularda taqsimlanish panjaralaridan tashqari bir nechta panjaralar ham mavjud bo'ladi, ularni vazifasi reaksiya hajmini bo'limlarga ajratishdan iborat (52d-rasm). Bunday reaktorlarning tepa tomonidan katalizator oqimi gaz bilan birga keladi. Reaksiya trubasi qaynovchi suvli kondensat yordamida sovutiladi. 52e-rasmdagi reaktorda issiqlik almashinishi sharoitlari yuqoridagi ko'rilgan reaktorlarga nisbatan yomon, chunki keng reaksiya trubasini tashqaridan sovutish ancha samarasiz hisoblanadi.

Olefinlarni to'yingan uglerod atomi bo'yicha oksidlash. Bu usul bilan akrolein va akril kislota olinadi:



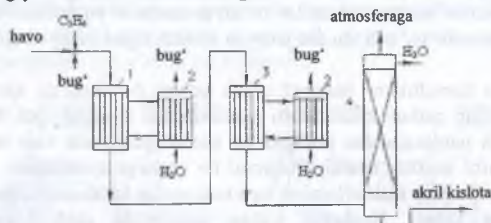
Propilenni oksidlash bilan akril kislota olish. Akril kislota $CH_2=CH-COOH$ o'ziga xos o'tkir hidli suyuqlik bo'lib, qaynash temperaturasi 141,6°C, zichligi 1050 kg/m³ (20°C) suv bilan yaxshi aralashadi. Akril kislota va uning efirlari polimerlar sanoatida, to'qimachilikda oraliq mahsulot sifatida qo'llaniladi.

Akril kislota propilenni qattiq geterogen katalizator ishtirokida oksidlash orqali olinadi. Reaksiya ikki bosqichda boradi, birinchisida

akrolein hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda akrolein akril kislotaga aylanadi.



Oksidlanish jarayoni havo kislorodi yordamida 25–50% suv bug'i ishtirokida olib boriladi, propilenni havo bilan portlovchi aralashmalari hosil bo'lishini oldini olish uchun. Oksidlanishning birinchi bosqichi 300–400°C qo'zg'almas qatlamli trubkali reaktorda olib boriladi (katalizator sifatida vismut, molibden, temir oksidlari aralashmalari ishlatiladi). So'ngra reaksiya gazlarni ajratilmagan holda ikkinchi bosqichdagi oksidlash reaktoriga (katalizator-vannadiy va molibden oksidlari qo'llaniladi, temperatura 250–300°C). Propilenni oksidlanish jarayonida ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqadi, taxminan 600 kDj/m:ol. Reaktorni sovutish uchun mineral tuzlar suyuqlanmalari qo'llaniladi. Akril kislotasini ikki bosqichda propilenni oksidlab olish texnologiyasi 53-rasmda ifodalangan.



53-rasm. Propilenni ikki bosqichda oksidlash bilan akril kislotasi olish texnologik sxemasi: 1-birinchi bosqichda oksidlash reaktori; 2-qozon utilizatorlar; 3-ikkinchi bosqichda oksidlash reaktori; 4-absorber.

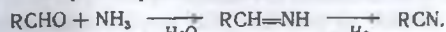
Propilen, (4–7%) suv bug'i (25–40%) va havo (50–70%) aralashmasi 1-trubkali reaktorning yuqori qismiga yuboriladi. Trubalarga katalizator, trubalar orasiga esa mineral tuzlar suyuqlanmasi solinadi, u 2-utilizator-qozon orqali aylanadi. Bu qozondagi eritmadan olingan issiqlikdan suv bug'i olish uchun foydalaniladi. 1-reaktordan reaksiya aralashmasi ajratilmasdan 3-reaktorga ikkinchi oksidlash jarayoniga yuboriladi. U yerda temperatura 250–300°C ushlab turiladi va akroleinni akril kislotagacha oksidlashi ro'y beradi. 3-reaktor 2-utilizator-qozon bilan bog'langan. 1-reaktorda asosan oksidlanish va akrolein hosil bo'lishi sodir bo'ladi; 3-reaktorda esa akrolein akril kislotasiga aylanadi. 3-reaktordagi reaksiya gazlari suv bug'i bilan

namlantirilgan 4-absorberga keladi. Tarkibida 20–30% akril kislotasi bo'lgan suvli eritma pastga oqadi, uni akril kislotani ajratish uchun yuboriladi. Ajratishni ekstraksiyalash va rektifikatsiya usuli bilan amalga oshiriladi. Rektifikatsiya jarayonida akril kislotasi polimerlanishini oldini olish uchun ingibitor qo'shiladi.

Uglevodorodlarni oksidlanish-ammonoliz usuli. Uglevodorodlar ammiak bilan yuqori temperaturada o'zaro birikishi natijasida nitrillar hosil qiladi:



Undan tashqari nitrillar aldegidlar va ammiakdan oraliq iminlar degidriralanish bosqichi orqali ham hosil bo'ladi.

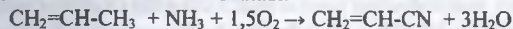


Ikkala usullarni oksidlanish usuli bilan birlashtirish natijasida uglevodorodlarni oksidlanish-ammonoliz usuli paydo bo'ldi.



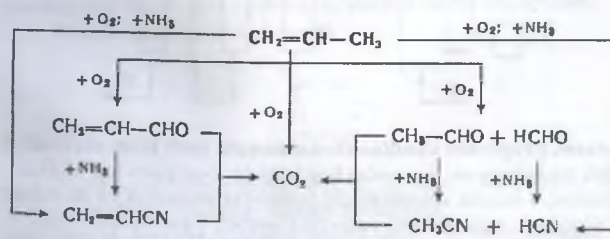
30-yillarda bu usul Andrus tomonidan metanda birinchi marta sinab ko'rilgan, 50–60-yillarda olefinlar va metil benzollarga tarqaldi.

Akrilonitrilni olishning zamonaviy usullaridan biri propilenni oksidlash-ammonoliz usuli hisoblanadi.



Reaksiya gaz fazasida 400–470°C vismut molibden yoki surma oksidi ishtirokida sodir bo'ladi. Asosiy reaksiyadan tashqari bir qator oraliq reaksiyalar natijasida atsetonitril, akrolein, uglerod to'rt oksidi va vodorodsiksid HCN hosil bo'ladi.

Propilenni oksidli ammonoliz usulini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



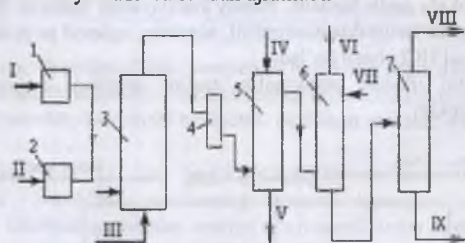
Demak, aralashmadagi barcha komponentlarni oksidlanish hisobiga

uglerod to'rt oksidi hosil bo'ladi. Propilen va aldegidlardan farqli ravishda nitrillarni oksidlanish reaksiya sharoitida uncha katta bo'lmagan tezlik sodir bo'ladi, shu sababli, selektivlik konversiya darajasi bilan uncha bog'liq bo'lmaydi.

Oksidlash havo ishtirokida reagentlar hajmi propilen: ammiak: kislorod -1:1,1:2,0 nisbatda sodir bo'ladi. Ammiakni ortiqcha miqdorda olinishi akrilonitril chiqimni ko'paytiradi va akrolein hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaydi. Akrolein oraliq mahsulot bo'lib, reaksiya sharoitida u polimerlanishi va texnologik jarayonga xalaqit berishi mumkin.

Propilenni oksidlash-ammonoliz usuli bilan akrilonitril olish texnologiyasi bilan tanishamiz (54-rasm).

Suyuq ammiak va propilen (yoki propilen fraksiyasi) 7 va 2-apparatlarda bug'lantiriladi va qaynovchi qatlam katalizatorli 3-reaktorning pastki qismiga yuboriladi. U yerga havo ham yuboriladi. Rektordan chiqayotgan reaksiya gazlari 4-issiqlik almashtirgichga so'ngra 5-absorberga keladi. Bu yerda ammoniy sulfat va sulfat kislota eritmasi bilan gazlar ammiakdan tozalanadi va 6-absorberga yuboriladi, akrilonitril, vodorod sianid va atsetonitrillarni yutilishi uchun. Chiqayotgan gazlarni tarkibiga qarab pechda yondiriladi yoki atmosferaga chiqariladi. 6-absorberdagi suvli eritma 7-kolonnaga keladi, u yerda 70-75% akrilonitril 12-15% vodorodsianid, 1-3% atsetonitril, 5-7% suvdan iborat eritma haydaladi va suvdan ajratiladi.



54-rasm. Propilenni oksidlanish-ammonoliz usuli bilan akrilonitril olish texnologiyasi: 1-ammiak bug'latgichi; 2-propilen bug'latgichi; 3-reaktor; 4-issiqlik almashtirgich; 5-absorber ammiakni yutish uchun; 6-organik mahsulotlarni yutuvchi absorber; 7-yuvish kolonnasi.

I-ammiak, II-propilen, III-havo, IV-sulfat kislota, V-ammoniy sulfat eritmasi, VI-keraksiz gaz, VII-xul akrilonitril, IX-yuvilgan suv.

So'ngra aralashmani ajratish uchun yuboriladi. Dastlab uglevodorod, so'ngra akrilonitril suv bilan azeotropi aralashmasi va oxirida atsetonitril ajratiladi. Toza akrilonitril olish uchun azeotrop aralashma tindiriladi va rektifikatsiyalanadi. Ajratish bosqichda akrilonitril polimerlanishini to'xtatish uchun ingibitor qo'shiladi. Propilenni oksidlash-ammonoliz usuli bilan akrilonitril olish yuqorida ko'rib o'tilgan atsetilen va vodorod sianiddan olinadigan usulga nisbatan ancha arzonligi bilan afzallikka egadir.

Aromatik karbon kislotalar ishlab chiqarish. Benzoy kislota va uni ishlab chiqarish. Sanoatning turli sohalarida aromatik karbon kislotalar keng miqyosda qo'llaniladi: bir negizli (benzoy kislota), ikki negizli (ftal kislotalari) va ko'p negizli (uch mellitli va piromellit kislotalari).

Benzoy kislota bo'yoq, plastifikatorlar, benzoilxlorid, benzoil peroksid ishlab chiqarishda, farmatsevtika va parfyumeriya sanoatida, shuningdek, oziq-ovqat va mollarni ozuqasini konservatsiyalashda ishlatiladi.

I-ekstraksiya kolonnasining pastki tomoniga uglevodorod xomashyosi, yuqori tomoniga ekstragent yuboriladi, u yerda xomashyo ekstragent yuqoriga harakat qiladi. Oqim kirayotgan joyning tagi va usti separator vazifasini bajaradi. Kolonnaning yuqori qismidan chiqayotgan rafikat o'zi bilan ekstragentning bir qismini olib ketadi. Shuning uchun uni reko'peratsiyalash uchun rafikat 2-skrubberda yuviladi, shunda undan yoqilg'i sifatida foydalaniladi.

Malein, ftal va boshqa siklik anhidridlar sintezi.

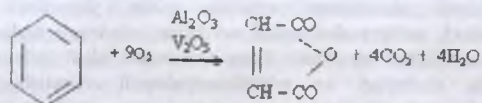
Uglevodorodlarni gaz fazasidagi geterogen-katalitik oksidlash jarayoni di- va tetrakarbon kislotalarining anhidridlarini sintez qilishda katta amaliy ahamiyatga ega, chunki ular yuqori termooksidlanish xususiyatiga ega bo'lgan moddalardir (malein va ftal anhidridlari).

Malein anhidridi kristall modda -



Suyuqlanish temperaturasi 52,6 °C; qaynash temperaturasi 202 °C, poliefir va gliftal polimerlari olishda qo'llaniladi.

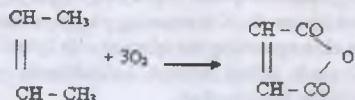
Malein anhidrid olishning asosiy usuli, bu benzolni havo bilan vanadiy besh oksidi va alyuminiy oksidi ishtirokida katalitik oksidlash hisoblanadi:



Oxirgi yillarda olib borilgan ilmiy tadqiqotlar natijasida V_2O_5 , MoO_3 va kizelgur asosida 38,9:16,64:100 nisbatda olingan katalizatorlar yuqori katalitik faolikka ega ekanligi isbotlandi. Bu katalizatorlar uchun 3% li kobalt uch oksidi Co_2O_3 eng yaxshi promotor ekanligi isbotlandi. Bunday katalizator ishtirokida benzoldan 57% malein angidrid olish mumkin, bunda hajmiy tezlik 2620 s^{-1} tashkil qiladi.

Nazariy jihatdan 1 t benzolni oksidlanishi uchun taxminan 6600 m^3 havo sarf bo'ladi. Amalda esa portlovchi aralashmalar hosil bo'lishini oldini olish uchun, havo miqdori ko'paytiriladi (1 t benzolga 20–40 ming m^3). Ortiqcha olingan havo katalizator faolligini saqlashni ta'minlaydi.

Benzol o'rniga C_4 alifatik uglevodorodlar almashtirish orqali, masalan, psevdobutilenni oksidlash yo'li bilan ham malein angidrid olish mumkin:



Nazariy jihatdan 1 t malein angidrid olish uchun 0,57 t psevdobutilen kerak bo'ladi. Shu sababli C_4 uglevodorodlari bo'lgan neft gazlaridan malein angidridi olish usuli katta sanoat ahamiyatiga ega.

$\text{C}_4\text{--C}_5$ Alifatik uglevodorodlarni malein angidridigacha oksidlash geterogen katalitik jarayon hisoblanadi. Uglevodorod va havo (bug'-havo aralashmasida uglevodorodlar miqdori 1,0–1,5% tashkil qiladi) bug'lari $400\text{--}500^\circ\text{C}$, 1 atm bosimda $2000\text{--}8000 \text{ s}^{-1}$ hajmiy tezlikda katalizator ustidan o'tkaziladi. Katalizator sifatida molibden-kobalt va vannadiy-fosforli birikmalar qo'llaniladi.

Oksidlash jarayoni gaz fazasida qo'zg'almas qatlamli katalizator ishtirokida benzol:havo=1:25–30 massa nisbatida olib boriladi. Havoni ortiqcha nisbatda olish turli xil portlovchi aralashmalar hosil bo'lishini oldin oladi, katalizator faolligini saqlash imkoniyatini yaratadi, chunki faol vannadiy (V) oksidi faol bo'lmagan vannadiy (IV) oksidigacha qaytarilishi mumkin. Reaksiya aralashmasini katta hajmdagi havo bilan aralashtirish natijasida reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasi uncha

yuqori bo'lmaydi va aslida reaksiya gazi quyidagi tarkibdan tashkil topgan bo'ladi, (%):

Malein angidridi	1
Kislorod	8-9
Uglerod ikki oksid	5-9
Azot	75-80

Benzolni oksidlash bilan malein angidrid olish texnologik sxemasi 55-rasmda keltirilgan. Yuqori tozalikdagi benzol havo bilan aralashtiriladi. Aralashma 1-issiqlik aralashtirgichda isitiladi, so'ngra 3-trubkasimon katalizatorli reaktorga yuboriladi. Reaktordan chiqayotgan gazlar uch bosqichda sovutiladi. Birinchi bosqichda (4-utilizator qozon) suv bug'i olinadi. Ikkinchi bosqichda xomashyo bug'-havo aralashmasi 1-issiqlik aralashtirgichda isitiladi. Uchinchi bosqichda reaksiya mahsulotlari iliq suvli 2-sovutgichda sovutiladi (sovuq suvda malein angidridi sovutgichda qotib qoladi). So'ngra reaksiya gazlari 5-separatorda ajratiladi va 6-skrubberga yuboriladi, u yerda malein angidridi ajratiladi va 7-degidratorga keladi. 7-degidratorda degidratsiyalanishi natijasida oz miqdordagi malein kislotasi izomer fumar kislotaga aylanadi. 5-skrubberni pastki qismidan chiqayotgan malein angidridi 7-degidratordan o'tib 8-sig'imga keladi, u yerdan esa oxirgi tozalash uchun 9-rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi. Malein angidridi chiqimi 65–70% tashkil qiladi. Malein angidridini n-buten va n-butandan olishni texnologik sxemasi yuqorida keltirilgan usuldan amalda farq qilmaydi.

Jarayonning o'zgaruvchan parametrlari quyidagilardan iborat: xomashyo gazdagi uglevodorodlar konsentratsiyasi, reaktordagi temperatura va kontakt vaqti.

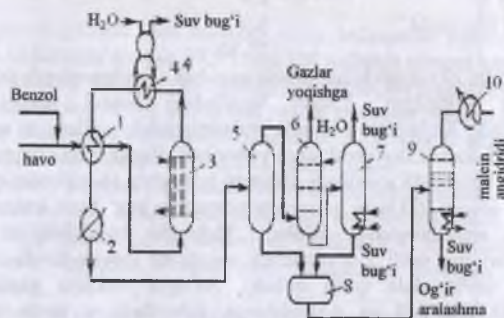
N-buten va n-butanlarni malein angidridigacha oksidlanish sharoiti quyidagicha:

	n-buten	n-butan
Temperatura, $^\circ\text{C}$	380 (350–400)	500
Bosim, MPa	0,18–0,35	Atm
Katalizator	Mo- V_2O_5 silikagelda	Fe- V_2O_5 - P_2O_5 silikagelda

Butan-butilen fraksiyasining oksidlanish jarayoni ikki xil usulda: statsionar va qo'zg'aluvchan qatlamli katalizatorlarda amalga oshiriladi.

Sanoat sharoitida C_4 uglevodorodlar aralashmalarini reaktorga kiritishdan avval havo bilan aralashtiriladi (C_4 konsentratsiyasi 0,3–1,0%) va reaktorga yuboriladi. Oksidlanish jarayonini $350\text{--}500^\circ\text{C}$

temperatura oralig'ida atmosfera bosimi yoki ancha yuqori bosimda olib boriladi. Sovutilgandan so'ng kontakt gazlar adsorbsiya kolonnasiga yuboriladi, u yerda ular tarkibidan organik erituvchilar yordamida malein anhidridi ajratib olinadi.



55-rasm. Benzolni gaz fazasida oksidlash bilan malein anhidridi ishlab chiqarish texnologik sxemasi: 1- issiqlik almashtirgich; 2-sovutgich; 3-reaktor; 4-utilizator qozon; 5- separator; 6- skrubber; 7-degidrator; 9- rektifikatsiya kolonnasi; 10- kondensator sovutgich.

Erituvchidan malein anhidridi haydash usuli bilan ajratiladi va rektifikatsiya usuli bilan tozalanadi. Ushbu jarayonning afzalliklari quyidagilardan iborat: malein anhidridining tozalanish darajasi yuqori va chiqimi ancha baland (60%). Biroq C_4 uglevodorodlar fraksiyasidan malein anhidridi olishda bir qator zararli oraliq mahsulotlar (shulardan biri sirka kislota) hosil bo'ladi. Shuning uchun texnologik jihozlar austenitli zanglamaydigan po'latdan yasaladi.

8-jadvalda malein anhidridi olish jarayonidagi ayrim ko'rsatkichlar keltirilgan. Shunday qilib, boshqa usullarga nisbatan n-butanni qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator ishtirokida oksidlash bilan olingan malein anhidridining tannarxi ancha past.

Benzolni oksidlashda eng yaxshi katalizator sifatida Al_2O_3 ga shimdirilgan vanadiy va molibden oksidlari qo'llaniladi. Ko'pincha katalizatorni fosfor, titan, bor oksidlari bilan modifikatsiyalanadi. Optimal temperatura sohasi $350-400^{\circ}C$ bo'lib, unda 70-75% malein anhidridi hosil bo'ladi.

Malein anhidridi olish jarayonidagi texnik iqtisodiy ko'rsatkichlar

8-jadval

Ko'rsatkich	Benzolni oksidlanishi	n-butenlarni oksidlanishi		n-butanni qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator ishtirokida oksidlanishi
		Statsionar qatlamli katalizator	Qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator	
It malein anhidridi hosil bo'lishi uchun sarf bo'lgan xomashyo, t	1,29	1,45	1,31	1,15
Xomashyoning narxi, % benzol	100	-	-	-
n-butenlar	-	180	180	-
n-butan	-	-	-	65
Yordamchi material, %	100	48	68	65
Energetik sarflar, %	100	170	71	71
Malein anhidridi tannarxi, %	100	108	91	43

Ftal anhidridi olish texnologiyasi. Bug' fazasida oksidlash jarayoni bilan ftal anhidridi asosiy xomashyo sifatida koks kimyo va neftdan olinadigan naftalindan foydalaniladi. Oxirgi vaqtlarda ishlab chiqarilayotgan ftal anhidridining 5% o-ksiloldan olinadi. o-ksilolni qo'llash natijasida jarayonining iqtisodiy samaradorligi ortadi va naftalindan boshqa maqsadlarda foydalanish imkoniyati yaratiladi (haroratga chidamli sintetik tola, bo'yoqlar, insektitsidlar va h.k.).

Reaksiya mahsulotlari tarkibida ftal anhidridi bilan bir qatorda n-naftoxinon, benzoy kislota, malein anhidridi, uglerod ikki oksidi va suv bo'ladi. Naftalin yoki o-ksilolni oksidlash jarayoni inert tashuvchiga shimdirilgan vanadiy (V) oksidi yoki murakkab tuzilishli vanadiy - kaliy - sulfat - silikagel (VKSS) katalizatori ishtirokida olib boriladi. Masalan, naftalinni oksidlashda quyidagi natijalar olinadi:

Ko'rsatgichlar	Vanadiy (V) oksidi	9-jadval VKSS
i/ch quvvati, g/(kg · s)	275	50 – 60
Reaksiya temperaturasi, °C	420 – 450	370 – 400
Mahsulotga aylanish darajasi, %(mol)		
Ftal anhidridi	74,5	87 – 91
1,4 - naftoxinon	3,4	1,0 – 2,5
Malein anhidridi	1,9	2,8 – 3,3
Uglerod oksid va uglerod ikki oksidi	10,8	2,0 – 4,1

Yuqori selektivlikka ega bo'lgani uchun sanoatda asosan VKSS katalizatori qo'llaniladi. Sanoatda naftalin va o - ksilolni oksidlanish quyidagi sharoitda olib boriladi:

Ko'rsatgichlar	Naftalin	10-jadval o - ksilol
Temperatura, °C	385 - 400	350 – 370
Bosim, MPa	0,098	0,098
Kontakt vaqti, C	1,5	- 4 – 5

Ftal anhidrid chiqimi, 1t xomashyoga

Naftalindan ftal anhidridini olish uchun, rivojlangan issiqlik almashinishi yuzasi bilan kontakt apparatlari qo'llaniladi (konvertor). Bu konvertorlarni ikki guruhga bo'lish mumkin:

- 1) Bir me'yordagi qo'zg'almas katalizator qatlamli.
- 1) Qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator.

Ichki diametri 25 mm va uzunligi 3 m bo'lgan trubada bir me'yordagi katalizator joylashtirilgan. Konvertorda 2946 truba mavjud. Trubalar orasidagi bo'shliq, suyultirilgan tuz aralashmasi bilan issiqlikni tashish uchun to'ldirilgan. Odatda nitrat-nitritning uch xil aralashmasi qo'llaniladi: 40% NaNO₂; 7% NaNO₃ va 53% KNO₃ yoki 2 xil aralashmadan: 45% NaNO₂ va 55% KNO₃ dan. Bu aralashmalarni atmosfera bosimda 550 – 580°C gacha qo'llash mumkin. Ularning qaynash temperaturasi $t_{qayn} = 680^{\circ}\text{C}$; $t_{uyuq} = 140^{\circ}\text{C}$ ga teng.

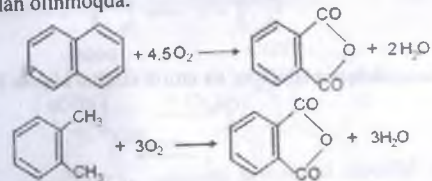
Konvertorning markaziy qismida joylashgan trubalarga issiqlikni yo'naltirish uchun, sovuq havoni ventilator yordamida haydaladi. Ish boshlashda issiqlik tashuvchini qaynoq havo bilan qizdiriladi. Issiqlikni bir me'yorda ushlab turish uchun, parrakli aralashtirgich bilan

aralashtiriladi. Katalizatorning organik moddalar bilan aralashmasligi kerak, chunki yonishi va portlashi mumkin. Konvertorning to'g'ri va mustahkam yig'ilishiga katta ahamiyat berilishi lozim.

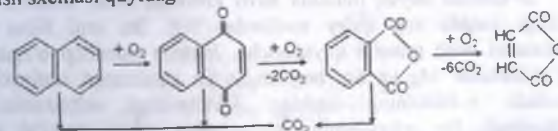
Bu apparatdagi trubali kataklar kontakt trubani yig'ishga e'tibor berish zarur. Birikmalarning yig'ilib qolmasligi uchun, jarayonni bir tekis issiqlik sharoitida olib borish, temperatura 400 °C dan oshmasligi zarur.

Ftal anhidridi qattiq modda bo'lib, suyuqlanish temperaturasi 130°C, qaynash temperaturasi 284,5°C teng. U alkid va poliefir smolalari olish uchun muhim yarim mahsulot, polivinilxlorid uchun plastifikator sifatida, shuningdek, bo'yoqlar sintez qilish uchun qo'llaniladi.

Ftal anhidridi dastlab naftalinni, keyinchalik esa o-ksilolni oksidlash bilan olinmoqda:



Ftal anhidrid ishlab chiqarish. Naftalindan ftal anhidridi hosil bo'lish sxemasi quyidagicha:



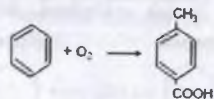
Ftal anhidridi keyingi oksidlashga chidamli bo'lgani uchun, reaksiyani naftalin to'liq sarf bo'lguncha olib boriladi. 1,4 - naftoxinon va malein anhidridi chiqimi juda oz bo'lgani sababli, hosil bo'lgan aralashmadan ularni ajratib olish yaxshi samara bermaydi, asosiy oraliq jarayon CO₂ gacha oksidlash hisoblanadi. Naftalinni oksidlashdagi V₂O₅ ga K₂SO₄ qo'shib tayyorlangan katalizator eng samarali hisoblanadi. Uning ishtirokida 360–400°C haroratda 90% gacha ftal anhidrid hosil bo'ladi.

Tereftal kislotasi va uning efirlari. Tereftal kislotasi HOOC - C₆H₄ - COOH katta amaliy ahamiyatga ega. U polietilenterftalat yoki lavsan, terilen, darkon deb ataluvchi ishlab chiqarishda ishlatiladi.

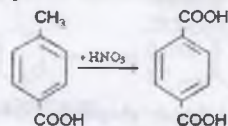
Tereftal kislota – oq amorf poroshok. 300°C haydaladi. U sanoatda asosan n-ksilolni oksidlab olinadi. n-ksiloldan tashqari toluol va benzol ishlatiladi.

n-ksiloldan tereftal kislota olish. n-ksilolni oksidlash orqali tereftal kislota olishning bir necha usuli mavjud. Oksidlovchi sifatida nitrat kislota yoki havo kislorodi ishlatiladi. Ayrim sxemalarda jarayon 2 bosqichda olib boriladi. 1 bosqichda havo bilan, 2 bosqichda HNO₃ bilan.

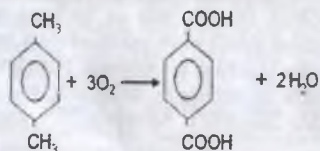
n-ksilolning 1 bosqichli oksidlashda 200°C da, bosim ostida va suyuq muhitda olib boriladi. Bunda 20 – 25% nitrat kislotasidan 2,5 barobar ko'p ishlatiladi. n – ksilolning 1 bosqichida havo bilan reaksiyasida n – toluol kislota hosil bo'ladi:



2 bosqichda esa HNO₃ ta'sir ettirib tereftal kislota hosil bo'ladi.



n-ksilolni suyuq muhitda havo kislorodi bilan katalitik sintezi, hozirgi vaqtda eng qulay usullardan biri. Bu usul bilan tereftal kislotasini olish prinsipi quyidagicha. Jarayon valentligi o'zgaruvchan og'ir metallar Mg va So, bog'langan Br katalizatori ishtirokida olib boriladi. n-ksilolning usuldagi kislotasidagi eritmasidan havo o'tkaziladi. Bu erituvchining tanlanishiga sabab, tereftal kislota uksusda erimaydi, yo'ldosh mahsulotlar esa eriydi. Oksidlanish reaksiyasi havo yuborilishi bilan darhol boshlanadi.



Jarayon issiqligi suv yordamida kamaytiriladi, reaktor spiralida aylanib turadi, ma'lum qismi bog'lanadi. Erituvchi gaz aralashmasidan kondensatlab, ajratib olib qaytadan reaksiya kolonnasiga qaytariladi.

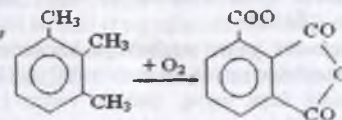
Jarayon temperaturasini 175 – 200°C atrofida ushlab turiladi. Suyuq muhitda jarayon davom etishi uchun bosim 40 ab. va undan yuqori darajada ushlab turiladi. Shu bilan havo miqdorini portlash darajasidan pastda ushlab turiladi.

Tereftal kislotasini sentrifugada ajratiladi, suv bilan yuviladi va quritiladi. Erituvchi avval katalizator va qo'shimcha smoladan haydash kolonnasida ajratiladi.

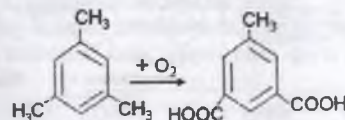
n-ksilolning konversiyasi 95%, selektivligi 94%, olinish chastotasi 99% dan oshadi. Jarayon asboblari korroziyaga chidamli bo'lishi uchun po'latdan (qotishma Ni, Mo va Fe) yoki titandan iborat bo'lishi kerak.

Xuddi ana shu sxema bo'yicha aromatik kislotalar va ularning angidridlari olinishi mumkin.

Masalan, 1,2,3 uch metil benzolni oksidlab 1,2,3 benzol-uch karbon kislotasini angidridini olish mumkin.



Yoki mezitilen (1,3,5- uchmetil benzol) ni oksidlab uch mezin kislotasi (1,3,5 benzol uch karbon kislotasi olinadi).



Gemimelit angidrid va uch mezin kislotasi poliefir smolasi olinishida ishlatiladi. Oksidlashga faqat alkilbenzolni emas, balki uning aralashmalarini ishlatish mumkin. Olingan mahsulotlarni (aromatik kislotalar) rektifikatsiya yoki kristallizatsiya usuli bilan ajratiladi.

Destruksiya mahsulotlari miqdori temperatura ko'tarilishi bilan ortib boradi, propan uchun 76 va 98% 250 va 373°C da.

Toluoldan tereftal kislota va dimetil tereftalat olish. Tereftal kislota va dimetiltereftalatning toluoldan olishning ikki xil usuli mavjud:

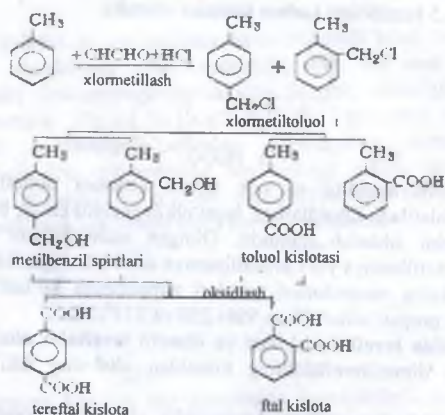
1) toluolni xlometillash, keyinchalik xlometiltoluolni oksidlash bilan olinadi;

2) toluolni benzoy kislotasigacha oksidlash, keyinchalik kaliy benzoat olish va diskoporsionirlash usuli bilan olinadi.

Toluolni xlormetillash uchun vodorod bilan to'yintirilgan 37% formaldegidning suvdagi eritmasini toluol ta'siridan olinadi. Katalizator ($ZnCl_2$) ning ishtirokida olib borilsa, jarayon sezilarli ortadi, lekin shu bilan birga qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi, asosan kondensatsiya mahsulotlari (metanning toluoli) va metinning dixmerli birikmalar.

Shuning uchun jarayonni $70^\circ C$ temperaturagacha, katalizatorsiz, olib boriladi. Xlormetillash birin-ketin 3 ta reaktorda olib borish maqsadga muvofiq, birinchisida toluolni 65% li konversiya darajasiga, ikkinchisida 85% va oxirida 97% gacha konversiyalanadi. Olingan xlormetillangan aralashma mahsulotlari 57% para va 43% orto-izomer ushlab turadi. Hosil bo'lgan xlormetil toluolni keyinchalik ikki xil usul bilan: ikki bosqichli nitrat kislotasini oksidlash bilan yoki xlormetil gruppasini gidrolizlashi nitrat kislotasi va metil benzil spirtning oksidlanishi bilan hosil bo'ladi.

Xlormetil gruppasini yuqori reaksiyaga kirishuvchanligi uchun nisbatan nitrat kislotasi bilan past t da oson reaksiyaga kirishadi. Alkil gruppasini oksidlanishi faqat suyuq, muhitda yuqori t da va yuqori bosimda boradi.



Xlormetil va alkil gruppasining oksidlanishi quyidagicha, olib boriladi: xlormetil toluol – 40% li HNO_3 bilan aralatiriladi va 1 soat

davomida qizdiriladi. Bunda xlor ushlamaydigan toluol kislotasi hosil bo'ladi. So'ngra HNO_3 ning konsentratsiyasi kamaytiriladi va oksidlash jarayoni $160^\circ C$ temperaturada va 20 atm bosimda olib boriladi.

Natijada unumdorligi 50% tereftal kislotasi va 35% ftal kislotasi hosil bo'ladi. Boshqa usulda xlormetilni gidrolizlab ishqoriy muhitda metilbenzil spirti olinadi. $125^\circ C$ temperatura, bosim ostida gidrolizlashda qo'shimcha mahsulotlarni hosil bo'lish jarayoni kamayadi.

Tereftal kislotasiga aylanuvchi tereftal kislotasi va silikogel (katalizator) aralashmasi $280-290^\circ C$ temperaturada reaksiya apparatida dimetil tereftalatni olish uchun metil spirti bilan quyidagicha eterifikatsiyalanadi.

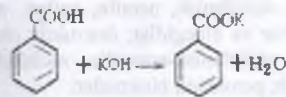
Qo'zg'aluvchi qatlamli katalizator (silikogel) yordamida reaktordagi tereftal $280-290^\circ C$ temperaturada ko'pirtirib aralashtiriladi. Reaktordan dimetil efir, suv va metil spirti bug' aralashmasi ajratib olinadi va rektifikatsiyalash kolonnasiga jo'natiladi. Dimetil-tereftalatning hosil bo'lishi (t suyuqlanishi $=140,6^\circ C$) 99% ga yetadi.

Uglevodorodni xlormetillashdan so'ng uni oksidlash yo'li bilan ksiloldan piromellit (1,2,4,5-benzol-tetrakarbon) kislotasi olish mumkin ($C_6H_2(COOH)_4$).

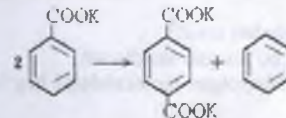
Piromellit kislotasi anhidridi yuqori molekular polimerlar olishda qo'llash keng tus olmoqda. Tereftal kislotasi va dimetiltereftalatning toluoldan olishning ikkinchi qo'shma (aralashma) usuli, amaliy ahamiyatga ega. U quyidagi bosqichlardan iborat:

1) Toluolning oksidlanishi bilan benzoy kislotasi sintezi.

2) Benzoy kislotasini kaliy ishqori bilan qayta ishlash natijasida kaliy benzoat olish:



3) Kaliy benzoatni katalizator ta'sirida diskoporsionirlash:



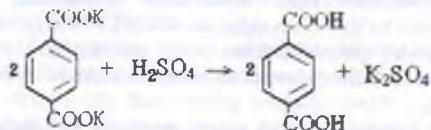
Kaliy benzoat va katalizator aralashmasi quritiladi va tabletkalar holiga keltiriladi. Tabletkalar reaktorga solinadi. Diskoporsionirlash

jarayoni uglerod to'rt oksidi muhitida 400°C temperaturada olib boriladi. Qo'shimcha mahsulot (benzol) bug' holatida uglerod to'rt oksidi bilan reaktordan ajratib olinadi.

Quruq kaliy tereftalat va katalizator aralashmasi sig'imga yuboriladi, u yerda kaliy tereftalat suvda eritiladi. Katalizatorli suspenziya sentrifugada ajratib, quritiladi va qayta kaliy benzoat bilan aralashishi uchun yuboriladi.

Eng faol katalizatorlarga, suvda erimaydigan kadmiy birikmalari misol bo'la oladi (kadmiy benzoat, ftalatlar, oksidlar yoki karbonatlar kiradi). Ularning ruxli birikmalari ham disproporsionirlash reaksiyalari katalizatorlari hisoblanadi, biroq faolligi jihatidan kadmiyligi ruxga nisbatan faoldir.

Kaliy tereftalatni suvli eritmasini va H₂SO₄ bilan nordonlashtirib tereftal kislota olish:



Olingan tereftal kislota metanol bilan eterifikatsiyalanadi, tozalanadi. Bu usul bilan yuqori tozalikda tereftal kislota olish mumkin.

Tayanch so'z va iboralar

Degidirlash, gidrirlash, katalizatorlar, oksidlovchi vositalar, to'liq va to'liq bo'lmagan oksidlanish, parafin, naften, olefin, alkilaromatik uglevodorodlar, spirtlar va aldegidlar, destruktiv oksidlash, qo'sh bog' bo'yicha oksidlash, oksidlanish-ammoliz, molekular kislorod, nitrat kislota bilan oksidlash, peroksidli birikmalar.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Oksidlash jarayonlari tavsifi.
2. To'liq va to'liq bo'lmagan oksidlanish.
3. Reaksiyaga kirishayotgan molekulalarni bog'lanish bilan sodir bo'ladigan oksidlash.
4. Ftal angidridi olish usullari.
5. Peroksidli birikmalar.

6. To'yingan uglerod atomi bo'yicha oksidlash.
7. Suyuq fazada oksidlash reaksiyalari.
8. Gomogen radikal zanjirli oksidlanish.
9. Molekular kislorod bilan suyuq fazada oksidlash reaktorlari.
10. Yengil benzin fraksiyasini oksidlash.

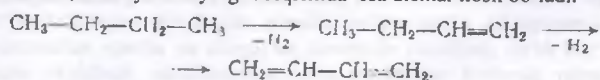
VII bob. DEGIDRIRLASH VA GIDRIRLASH JARAYONLARI

Degidirlash deganda, organik birikmalardan vodorod atomini ajratish bilan bog'liq bo'lgan kimyoviy jarayonlar tushuniladi. Gidirlash (yoki gidrogenlash) jarayonida organik birikmada molekular vodorod ta'sirida o'zgarishlar sodir bo'ladi. Bir qator hollarda, gidirlash kislorodli moddalarni qaytarilishiga, degidirlash esa ularni oksidlanishiga olib keladi.

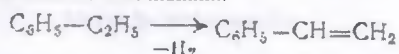
Degidirlash va gidirlash jarayonlari sanoatda muhim ahamiyatga ega. Degidirlash bilan to'yinmagan birikmalar, 1,3-butadien, izopren, stirol ba'zi bir aldegid va ketonlar olinadi (formaldegid, atseton, metiletilketon). Gidirlash reaksiyalari bilan siklogeksan va uning hosilalari, ko'pchilik aminlar (anilin, geksametilendiamin), spirtlar (n-propanol, n-butanol va h.k.) olinadi. Gidirlash jarayonlari, shuningdek, yog'larni gidrogenlash va sun'iy suyuq yoqilg'i (gidrokreking, reforming, ko'mirni gidrogenlash va h.k.) olishda qo'llaniladi.

Degidirlash reaksiyalarini sinflanishi. Vodorod ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladigan (C-C, C-O, C-N- degidirlash) eng oddiy degidirlash reaksiyalarini atomlar orasidagi bog'lar bo'yicha sinflashtirish mumkin.

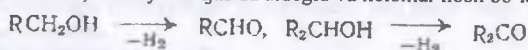
Parafinlarni C-C degidirlashda qo'sh uglerod-uglerod bog'li birikmalar, reaksiyani keyingi bosqichida esa dienlar hosil bo'ladi.



Shuningdek, aromatik birikmalarni yon zanjiri degidirlanish natijasida, stirol hosil bo'lishi mumkin:

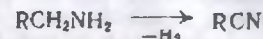


C-O bog' bo'yicha degidirlanish birlamchi va ikkilamchi spirtlarga xos bo'lib, reaksiya natijasida aldegid va ketonlar hosil bo'ladi:

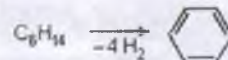


C-N bog' bo'yicha degidirlanish jarayoniga birlamchi aminlardan

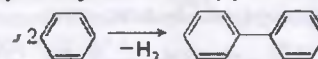
vodorodni ajralishi bilan nitrillar hosil bo'lishi reaksiyalarini misol qilish mumkin:



Yuqorida ko'rsatilgan reaksiyalarda zanjirdagi atomlarni dastlabki holati to'liq saqlanadi, lekin degidirlash jarayonlari o'zgaradi. Degidrotsikllanish jarayoni muhim ahamiyatga ega, parafinlardan halqani yopilishi va degidirlash bilan aromatik uglevodorodlar olish mumkin:

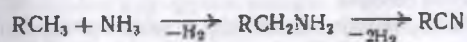


Ushbu usul bilan neft fraksiyalarini aromatlashtirish amalga oshiriladi. Degidirlash reaksiyalarining boshqa bir turi-degidrokondensatsiya reaksiyasi natijasida di va ko'p yadroli birikmalar:

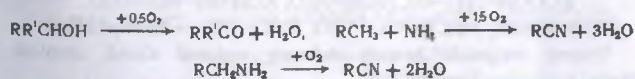


va reaksiya oxirida yuqori kondensirlangan uglevodorodlar hosil bo'ladi. Degidrokondensatsiya sodir bo'lishi bilan neft mahsulotlari va gazlar pirolizida koks ajralishini tushuntirish mumkin.

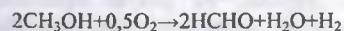
Uglevodorod va ammiakdan aminlar va nitrillar sintezida degidrokondensatsiyaning boshqa turi kuzatiladi, bunda yangi C-N bog' hosil bo'ladi:



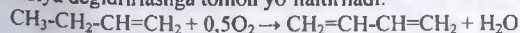
Yuqorida keltirilgan ko'pchilik reaksiyalarni oksidlanish jarayoni bilan amalga oshirish mumkin, masalan, spirtlardan karbonil birikmalar, uglevodorodlar va ammiakdan nitrillar, aminlardan nitrillar sintez qilish mumkin:



Ba'zida bunday reaksiyalarni kislorod yetishmaganda amalga oshirish mumkin, bunda oksidlash va degidirlash birgalikda olib boriladi:



Boshqa hollarda kislorod stexiometrikka nisbatan ortiqcha olinadi, lekin reaksiya degidirlashga tomon yo'naltiriladi:



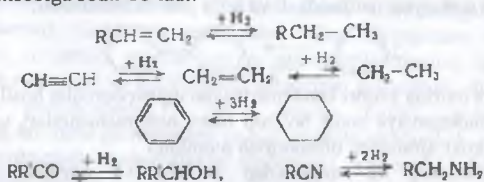
Bunday jarayonlarni oksidli degidirlanish deyiladi. Ular oksidlash va degidirlash o'rtasidagi oraliq holatni egallaydi va ba'zan oksidlanishga juda yaqinroq yo'naladiki, bunda oksidlash va oksidli degidirlash orasiga aniq chegara qo'yish qiyinlashadi.

Gedirlash reaksiyalarini sinflanishi. Gidrlash (yoki gidrogenlash) reaksiyalarini uch guruhga ajratish mumkin:

1) to'yinmagan bog'lar bo'yicha vodorodni biriktirish;
2) uglerod bo'lmagan moddalarni vodorod ta'sirida suv hosil qilib parchalanish;

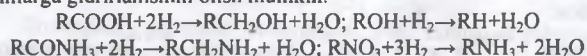
3) vodorod bilan birikish reaksiyasi uglerod-uglerod bog'ini uzilish hisobiga (destruktiv gidrlanish).

Birinchi guruh reaksiyalari vodorodni $C=C$, $C\equiv C$, $C_{ar}-C_{ar}$, aldegid va ketonlarni $C=O$ bog'i, azotli birikmalarni $C\equiv N$, $C=H$ bog'lariga birikishi hisobiga sodir bo'ladi:



Ko'rsatilgan reaksiyalar gidrlash-degidrlashni qaytar ekanligini yaqqol namoyon etmoqda.

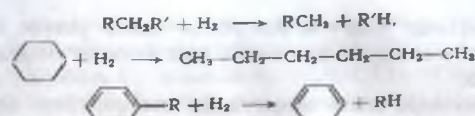
Gidrlash jarayonlarini ikkinchi guruhi organik birikmalarni qaytarilishiga mos keladi (bunda qaytarilishga) karbonil birikmalarini suv hosil bo'lmagan spirtlarga aylanish reaksiyalari. Ularga karbon kislotalarni uglevodorodlarga, kislotalar amidlari va nitrobirikmalarni aminlarga gidrlanishini olish mumkin:



Buning natijasida suvdan tashqari, vodorod xlorid, ammiak, vodorod sulfid ham hosil bo'ladi:



Gidrlash reaksiyalarining uchunchi guruhi destruktiv gidrlash yoki gidrogenoliz deyiladi, bu jarayon uglerod-uglerod bog'ini parchalanishi bilan boradi. Ochiq zanjirli uglevodorodlar, naftenlar, yon zanjirli aromatik birikmalar bunday reaksiyalarga kirishadi:



Ushbu reaksiyalar degidrokondensatsiya va degidrotsikllanish jarayonlariga tamoman teskari.

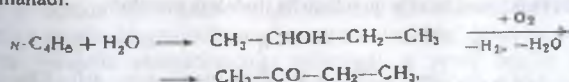
Gidrlash degidrlash reaksiyalarida ikkita molekula o'rtasida vodorodni qaytadan taqsimlanish ro'y beradi, ulardan bittasi vodorodni chiqarib yuboradi, boshqasi esa biriktirib oladi (degidrogidrlash reaksiyasi). Bu xolda molekular kislorod umuman kerak bo'lmaydi.

Degidrlash jarayonlari kimyosi va texnologiyasi. Degidrlash jarayonlari orasida eng ko'p amaliy ahamiyatga ega bo'lgani uchta:

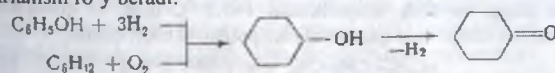
- 1) spirtlarni degidrlanishi va oksidlanishi (formaldegid va ba'zi bir ketonlar sintezi);
- 2) alkilaromatik birikmalarni degidrlanishi (stiroil va uning gomologlarini olinishi);
- 3) parafin va olefinlarni degidrlanishi (1,3-butadien va izopren olish).

Ikkilamchi spirtlarni degidrlanishi va oksidlanishi. Ilgari ushbu yo'l bilan ko'pchilik aldegid va ketonlar, shuningdek, Lebedev usuli bilan 1,3-butadien olinardi, hozir ushbu jarayon faqat ikkilamchi spirtlarni degidrlash va oksidlash bilan ketonlar, metanoldan esa farmaldegid olishda o'z ahamiyatini saqlagan.

Ikkilamchi spirtlarni degidrlash va oksidlash. Ushbu usul bilan qisman atseton (izopropanoldan), metil etil keton (ikkilamchi butanoldan) va siklogeksan (siklogeksanol) dan olinadi. Dastlabki ikki holda qurilayotgan jarayon bilan tegishli olefinning gidratatsiya bosqichi boshlanadi:



Oxirgi bosqichda siklogeksanni oksidlanishi yoki fenolni gidrlanishi ro'y beradi:

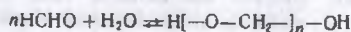


Ikkilamchi spirtlar degidrlash reaksiyalarida muvozanat o'ng tomonga siljigan bo'ladi, jarayon 400–500 °C, mis, rux oksidi, pemzaga shimdirilgan kumush va h.k. katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi.

Bunda olefinlar hosil bo'lishi bilan oraliq jarayon spirtlarni degidratatsiya reaksiyasi ham boradi, lekin keton bo'yicha selektivlik 98% yetadi.

Formaldegid ishlab chiqarish. Birlamchi spirtlarni degidirlash yoki oksidlash bilan faqat formaldegid olish mumkin (metanoldan).

Formaldegid (chumoli aldegid) HCHO rangsiz, o'tkir hidli gaz ($T_{\text{suyuq}} = 92^\circ\text{C}$). Saqlash davrida u polimerlanish xususiyatiga ega, shu sababli qattiq polimer – paraformaldegid holida chiqariladi (paraform), u oson depolimerlanadi. Paraform chiziqli polimer



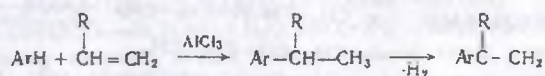
bo'lib, takrorlanuvchi oksimetilen guruhidan iborat (ularning soni 8 dan 100 gacha):

Asosan formaldegid 37% li suvli eritma holida chiqariladi, uni formalin deyiladi. Eritmada formaldegid gidrat $\text{HCHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ va past molekulyar polimer (polioksimetilglukol) holida bo'ladi. Polimerlanish va cho'kma tushishini oldini olish uchun formalinga stabilizator sifatida 7–12% li (mass) metanol qo'shiladi.

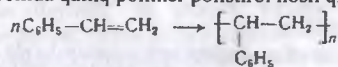
Formaldegidning juda oz miqdordagi konsentratsiyasi ko'zni achishtiradi, nafas olish yo'llarini, terini yallig'lantiradi. Yuqori konsentratsiyasi o'pkaga shikast yetkazadi.

1867-yili Goffman tomonidan formaldegid sintez qilingan, hozirgi vaqtda u ko'plab organik moddalar sintezida oraliq mahsulot bo'lib xizmat qilmoqda.

Stirol va uning gomologlarini ishlab chiqarish. Alkilaromatik birikmalarni degidirlash stirol va uning gomologlarini olishda muhim amaliy ahamiyatga ega. Bunda degidirlash jarayonni ikki bosqichda amalga oshiriladi, buni benzol yoki uning gomologlarini olefin bilan o'zaro reaksiyasi tarzida quyidagicha ifodalash mumkin:



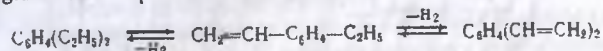
Stirol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ rangsiz suyuqlik bo'lib, 0,1 MPa bosim ostida uning qaynash temperaturasi $145,2^\circ\text{C}$ teng. U qizdirish yoki initsiatorlar ishtirokida qattiq polimer polistirol hosil qiladi.



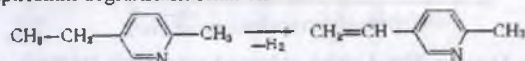
Polistirol yaxshi elektr izolatsiyalanish xususiyatiga ega va kimyoviy reagentlar ta'siriga chidamli. U elektr va radiotexnika

jihozlarini qismlarini, penoplast, plastmassa buyumlari ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Stirol sintetik kauchuklar (SKS) olishda muhim xomashyo hisoblanadi. α -metilstirol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ rangsiz suyuqlik, $161-162^\circ\text{C}$ qaynaydi, u stirolga nisbatan sekin polimerlanadi, shuning uchun reaksiya aralashmasidan uni ajratish va saqlash qulay. Sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda α -metilstirol stirol bilan bir qatorda qo'llaniladi, lekin plastik massalar ishlab chiqarishda u kam miqdorda qo'llaniladi.

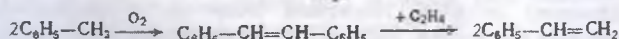
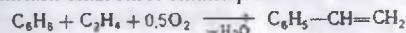
Divinilbenzol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (izomerlar aralashmasidan iborat) ionalmashuvchi smolalar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi. Divinilbenzolni dietilbenzol izomerlari aralashmasidan olinadi, bunda degidirlash oraliq viniletilbenzol hosil bo'lishi bilan boradi:



Yana bir muhim monomer 5-vinil-2-metilpiridin bo'lib, u tegishli dialkilpiridinni degidirlash bilan olinadi:

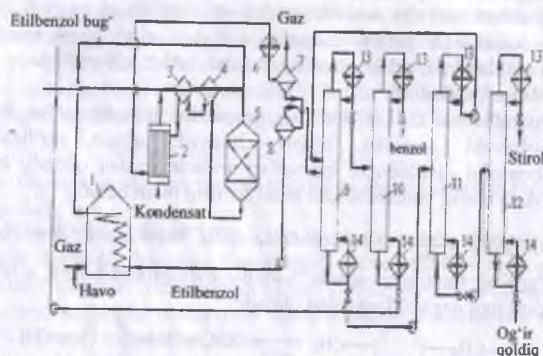


Yuqorida ko'rsatilgan monomerlar orasida eng muhimi stirol hisoblanadi. Oxirgi yillarda u propilenoksid bilan birgalikda etilbenzolgidroperekسيدidan olinmoqda. Shuningdek, yangi usullar benzolni etilen bilan Rt katalizatori ishtirokida oksidlash va toluolni stilbengacha oksidli kondensatsiyalash, keyinchalik stilbenni etilen bilan disproportsonirlash bilan stirol olinmoqda.



56-rasmda stirol ishlab chiqarish texnologik sxemasi keltirilgan. Toza va retsirkullangan etilbenzol oz miqdordagi bug' bilan birgalikda 3- va 4-issiqlik almashtirgichga yuboriladi, u yerda bug'lar issiq reaksiya aralashmasida $520-530^\circ\text{C}$ gacha isiydi. 700°C gacha isigan suv bug'i 1-trubkasimon pechda ishlanadi, u yerdan esa etilbenzol bug'lari bilan aralashtirishda va 5-reaktorga yuboriladi. Reaksiya aralashmasi reaktordan chiqayotgan uning temperaturasi 560°C teng bo'ladi. U o'z issiqligini dastlab 3,4-issiqlik almashtirgichdagi etilbenzolni isitish uchun, so'ngra 2-utilizator-qozonda past bosimli bug' olish uchun sarf qiladi (ushbu bug' 3-issiqlik almashtirgichda keladigan etilbenzolni suyuqlatirish uchun xizmat qiladi). So'ngra bug'-gaz aralashmasi

sovitiladi suv va namakob yordamida 6-sovutgichda, 7-separatorda kondensat gazdan ajratiladi, u yoqish gazi bo'limiga yuboriladi. Shundan so'ng 8-separatoridagi kondensat suv va organik fazalarga ajratiladi.



56-rasm. Stirol ishlab chiqarish texnologik sxemasi:

1-trubkasimon pech; 2-utilizator qozon; 3,4-issiqlik almashtirgich; 5-reaktor; 6-sovutgich; 7,8-separatorlar; 9-12-rektifikatsiya kolonnalari; 13-deflegmatorlar; 14-qaynatgich.

Organik faza tarkibidagi, etilbenzol, stirol va oraliq mahsulotlarni (benzol, toluol) pech moylari deyiladi. U rektifikatsiyaga yuboriladi, stirolni termik polimerlanishi oldini olishi uchun ingibitorlar (masalan, gidroksinon) qo'shiladi, temperatura pasaytirish uchun haydashni vakuumda olib boriladi. Etilbenzol va stirolni qaynash temperaturalari bir-biriga yaqin bo'lgani sababli (136 va 145°C) rektifikatsiya jarayoni ancha qiyinlashadi. Pech moyini 9-vakuum rektifikatsiyaga yuboriladi u yerda undagi benzol, toluol va etilbenzol haydaladi. Ushbu distillyat 10-kolonnada benzol-toluol va etilbenzol fraksiyalariga ajratiladi. 9-kolonnadagi stirol bo'lgan kub suyuqligini 11-vakuum rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi, u yerda kolonnadagi kub suyuqligini oxirgi rektifikatsiyalash uchun 12-vakuum-kolonnaga jo'natiladi. Distillyat tarkibi 99,8% stiroidan iborat. Kolonna kubida stirol polimerlaridan iborat og'ir qoldiq qoladi. Undagi uchuvchan moddalarni ikkita haydash kubida davriy ravishda haydaladi, ular 12-kolonnaga rektifikatsiyaga qaytariladi.

Barcha sharoitlar bir xil bo'lganda bu koeffitsiyent qo'zg'almas katalizatornikidan yuqori. Ko'p miqdorda issiqlik ajraladigan oksidlanish jarayonini bir me'yorda bu kattalik muhim ahamiyatga ega. Qo'zg'aluvchan katalizatoridan foydalanilganda havoning kam sarflanishiga erishiladi. Bu usulning yutuqlari bilan birga kamchiliklari mavjud. Katalizatorning ko'p miqdorda sarf bo'lishi, iloji boricha naftalidan foydalanish zarur, moslamaning yemirilishi.

Konvertordan ajralayotgan kontakt gazi tarkibida 0,5-15 mol% ftal angidridi bor. U darhol kondensatsiyaga uchrab, kristall hosil qiladi. Bu kristall kondensat ustiga yopishadi va issiqlik almashinuvini yomonlashtiradi. Ftal angidridi qurilma yuzasidan 2 xil usulda olib tashlanadi:

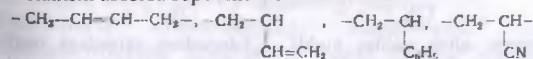
1. Mexanik qirish. 2. Suyuqlashtirish.

Mahsulot oxirigacha toza bo'lishi uchun 2 qayta haydalishi lozim. Sublimatlangan ftal angidridi sovitiladigan vallarga kelib yopishadi, u yerda pichoq yordamida kesib olinadi.

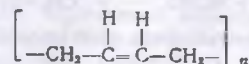
Parafin va olefinlarni degidirlash

Butadien va izopren ishlab chiqarish. Parafin va olefinlarni, aynan n-butan, n-buten, izopentan va izoprenlarni degidirlash muhim amaliy ahamiyatga ega, chunki ular asosida sintetik kauchuklar olish uchun sosiy monomerlar 1,3-butadien va izopren olinadi. 1,3-butadien (divinil) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ oddiy sharoitda rangsiz gaz, $T_{\text{suyuq}} = -4,3^\circ \text{C}$. Havo bilan 2,0-11,5% aralashmasi portlash xususiyatiga ega.

U sintetik kauchuklar uchun asosiy monomer hisoblanadi. 1,3-butadienni stirol, α -metilstirol yoki akrilonitril bilan radikal-zanjirli sopolimerlanishi asosida sopolimerlar hosil bo'ladi:



Bunda 1,3-butadien 1,4-yoki 1,2-holatda bog'lanadi. Butadienni metallorganik birikmalar va Sigler kompleks katalizatorlari (AlCl_3 , TiCl_4 va boshqalar) ishtirokida polimerlanishi natijasida olinadigan stereoregulyar sis-butadien kauchugi muhim xossalarga ega. Hosil bo'ladigan polimerda butadien 1,4-holatda qo'sh bog'dagi vodorod atomini sis joylashgani bilan:



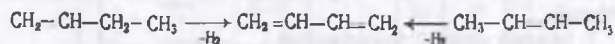
Ushbu kauchuklarni ko'pi avtomobil kameralari, olishda, oyoq kiyim va turli-tuman rezina texnik buyumlar olishda katta ahamiyatga ega.

Butadien nitril kauchugi maxsus buyumlar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi.

1,3-butadienni sanoatda uch xil usul bilan olinadi:

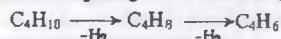
1. Neftning suyuq fraksiyalarini piroliz qilish bilan olinadigan C_4 -fraksiyadan 1,3-butadien ajratiladi. Ushbu usul eng tejamli va kelajakda ushbu monomerga bo'lgan ehtiyojni 40–50% qondiradi.

2. H-butadien fraksiyasini degidirlash (piroliz yoki katalitik kreking mahsulotlaridan ajratilgan):



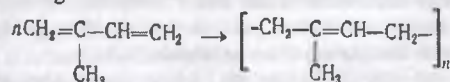
Tejamkorligi jihatidan ushbu usul ikkinchi o'rinda turadi:

3. Yo'ldosh gazlardan ajratilgan n-butanni degidirlash:

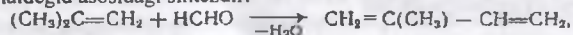


Izopren $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ (2-metilbutadien-1,3) rangsiz suyuqlik, $T_{kayn}=34^\circ C$. Havo bilan 1,7–11,5% aralashmasi portlash xavfiga ega. Ma'lumki, u tabiiy kauchukning asosiy struktura qismi hisoblanadi.

Sintetik kauchuk olishda izoprenni butadienga nisbatan ahamiyati katta. Izobutanni oz miqdordagi izopren bilan o'zaro polimerlanishi natijasida butilkauchuk olinadi. Shuningdek, izopren stereoregulyar poliizopren kauchuk olishda ham qo'llaniladi. Ushbu polimerlanish jarayoni metallorganik katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi:

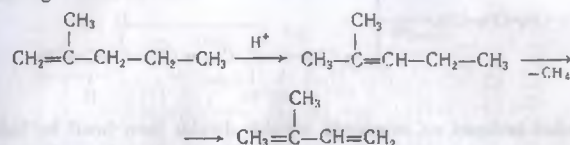


Izopren olish uchun xuddi, 1,3-butadien olishdagi usullardan foydalaniladi (piroliz mahsulotlaridan ajratish, izopenten fraksiyasini degidirlash va izopentanni degidirlash), biroq piroliz fraksiyalari tarkibini murakkabligi va xomashyo va tayyor mahsulotlarni ajratishdagi bir-qator qiyinchiliklar tufayli, izoprenni sintetik usul bilan olish o'z ahamiyatini yo'qotgani yo'q. Ulardan eng muhimi izobuten va formaldegid asosidagi sintezdir:

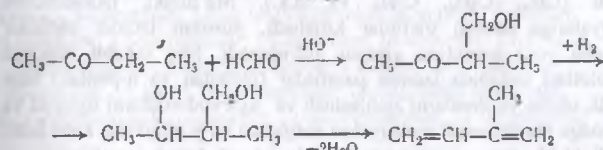
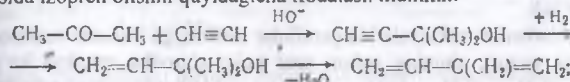


Propilen dimeri orqali sintez qilish istiqbolli sintez usullaridan biri hisoblanadi. Kislotalar katalizatorlari ishtirokida ushbu dimer (2-

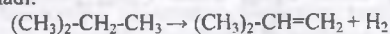
metilpenten-1) 2-metilpenten-2 ga izomerlanadi, u esa pirolizda CH_4 ajralishiga sabab bo'ladi:



Uchta ahamiyatli bo'lmagan ikkita usul-atseton va atsetilendan Favorskiy reaksiyasi bo'yicha hamda metiletilketon va formaldegid asosida izopren olishni quyidagicha ifodalash mumkin:



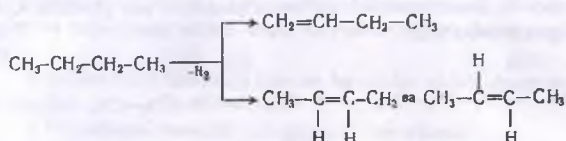
1,3-butadien va izoprendan tashqari degidirlash usuli bilan qisman izobuten va yuqori olefinlar olinadi. Izobuten izobutanni degidirlash bilan ham olinadi:



Izobuten poliizobuten olishda qo'llaniladi. U surkov moylariga qo'shimcha, matolarga shimdiriluvchi, elektr izolatsion material sifatida qo'llaniladi. Izobutenni 2% izopren bilan polimerlanish natijasida butil kauchuk olinadi, uning kimyoviy barqarorligi yuqori.

Parafinlarni monoolefinlarga degidirlash. Parafinlar degidirlanish natijasida izobuten va yuqori olefinlar olinadi. 1,3-butadien va izopren ishlab chiqarishda ushbu reaksiya ikki bosqichli degidirlash jarayonining birinchi bosqichi hisoblanadi. Parafinlarni alkilaromatik uglevodorodlar va olefinlar degidirlanishga nisbatan eng qulay usul hisoblanadi. Shuning uchun kerakli temperaturada ($\approx 600^\circ C$) parsial bosimni pasaytirish talab etilmaydi va jarayon suyultirilmasdan atmosfera bosimidan bir oz balandroq bosimda olib boriladi.

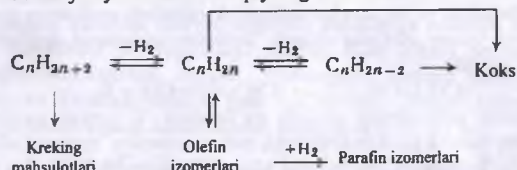
C_4 va C_5 parafinlarni degidirlanish natijasida izomer olefinlar aralashmasi, masalan, butandan buten-1, sis- va trans- buten-2 hosil bo'ladi:



Undan tashqari oz miqdorda tegishli dienlar ham hosil bo'ladi, chunki reaksiya sharoiti ularning hosil bo'lishi uchun termodinamik jihatdan qulay emas.

Oraliq krekning, izomerlanish va koks hosil bo'lishi reaksiyalari sodir bo'ladi.

Parchalanish reaksiyalarida parafinlar olefinlarga nisbatan reaksiya qobiliyati yuqori, shuning uchun past uglevodorodlar miqdori ko'p bo'ladi (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 va h.k.). Ma'lumki, izomerlanish reaksiyalariga asosan olefinlar kirishadi, xususan izomer olefinlar (izobuten yoki n-penten) qisman gidrirlanadi. Shu sababli reaksiya mahsulotlari tarkibida izomer parafinlar (izobutan va n-pentan) ham bo'ladi, olefin va dienlarni zichlashish va uglevodorodlarni uglerod va vodorodga parchalanish reaksiyalari natijasida ko'p miqdorda koks hosil bo'ladi. Ushbu jarayon sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:

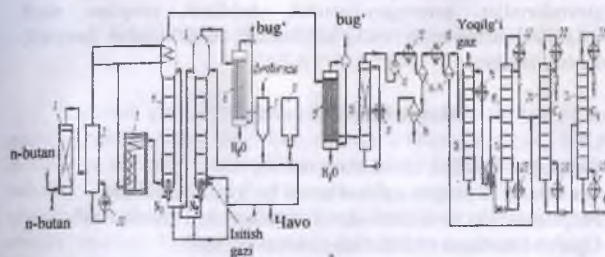


Degidrlash parafinlari asosiy reaksiyaga nisbatan faol bo'lishi, lekin krekning, izomerlanish va oks hosil bo'lish jarayonlarini uncha tezlashtirmasligi lozim. Al_2O_3 asosidagi alyumoxrom oksidli katalizatorlar eng yaxshi samara beradi. Ularning tarkibi quyidagicha: 10–40% Cr_2O_3 va 2–10% ishqoriy metall oksidlari (Na_2O , K_2O , BaO); ushbu katalizatorlar namlikka juda sezgir bo'ladi, shuning uchun dastlabki C_4 va C_5 fraksiyalarning 1 m³ suv bug'lar 1 mg dan ortiq bo'lmasligi kerak.

Parafinlarni olefinlarga degidrlash jarayoni texnologiyasi uchta asosiy bosqichdan iborat:

1) parafinlar degidrlanishini katalizator regeneratsiyasi bilan birgalikda olib borish; 2) reaksiya mahsulotlaridan butan-buten fraksiyasini ajratish (yoki penten-penten fraksiyasini); ushbu fraksiyani

ajratib butenlar (yoki izopentenlar) olish. Butanni degidrlash bilan buten olish texnologik sxemasi bilan tanishamiz (57-rasm).



57-rasm. Parafinlarni birinchi bosqichda degidrlash texnologik sxemasi. 1-qurutgich; 2-bug'latgich; trubkasimon pech; 4-reaktor; 5-regenerator; 12-kompressor; 14-separator; 16-absorber; 17-issiqlik almashtirgich; 6,9-utilizator-qozon; 7-elektrofiltr; 8-bunker; 10-srubber; 11,13,15,19-sovutgichlar; 18-bug'latish kolonkasi; 20,21-rektifikatsiya kolonnalari; 22-deflegmatorlar; 23-qaynatgich.

Toza va retsirkullangan n-butan suyuq holda adsorbent 1-quritgichga (Al_2O_3 , seoltalar) bilan to'ldirilgan, so'ngra 2-bug'latgichga yuboriladi. Hosil bo'lgan bug'lar 3-trubkasimon pechda 540–550°C qizdiriladi va 4-reaktoring taqsimlanish panjarasini pastiga, degidrlashga yuboriladi. Regenirlangan katalizator taqsimlanish panjarasining yuqori qismiga beriladi, natijada katalizator qatlam va reaksiya gazlari bir-biriga tomon harakat qila boshlaydi, bu jarayonni tegishli sharoitda olib borish imkoniyatini yaratadi. Reaktoring yuqori tomonida sovutish moslamasi mavjud bo'lib, u yerda reaksiya gazlar n-butan yordamida sovutiladi va degidrlashga yuboriladi. Buning natijasida gazlar temperaturasi 450–550°C gacha soviydi va ularni parchalanishga imkon bo'lmaydi. Reaktor tepasidagi siklonlarda gazlar bilan birga kelgan katalizator ajratiladi va trubalar orqali katalizator qatlamiga qaytariladi.

Kokslangan katalizator 4-reaktoring pastki tomonidan maxsus truba yordamida desorberga oqib keladi, u yerda azot bilan purkaladi va uglevodorodlar ajratib olinadi. So'ngra katalizator issiq gaz oqimi bilan birga pnevmotampor yordamida 5-regeneratorning yuqori tomoniga yuboriladi. Regeneratorda taqsimlanish va bir nechta boshqa panjaralar mavjud bo'lib, ular regeneratorni bo'laklarga ajratadi.

Uglevodorodlar, geterogen-katalitik oksidlash, propilen, akril kislota, oksidlash-ammonoliz usuli, akrilonitril, rektifikatsiya jarayoni, polimerlanish, ingibitor.

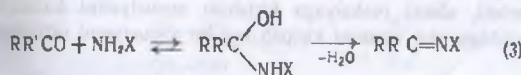
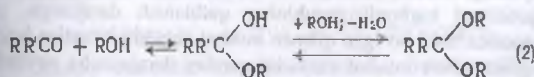
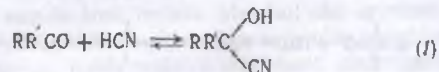
Mavzu bo'yicha savollar

1. Geterogen-katalitik oksidlanish reaksiyalari.
2. Olefinlarni to'yingan uglerod atomi bo'yicha oksidlash.
3. Propilenni ikki bosqichda oksidlash bilan akril kislota olish.
4. Uglevodorodlarni oksidlanish-ammonoliz usuli.
5. Propilenni oksidlash-ammonoliz usuli bilan akrilonitril olish.
6. Stirol olish.
7. Parafinlarni monoolefinlarga degidrlash.
8. Izopren olish.
9. 1,3 butadienni sanoatda olish usullari.
10. Parafinlarni bir bosqichda degidrlash texnologiyasi.

VIII bob. KARBONIL GURUHI BO'YICHA KONDENSATSIYA JARAYONLARI

Karbonil guruhi bo'yicha birikish va kondensatsiya jarayonlari asosiy organik sintez sanoatida muhim o'rinni egallaydi. Ko'pchilik aldegid va ketonlar yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega ekanligi sababli, yuqoridagi jarayonlar asosida monomerlar va polimer materiallari olish uchun xomashyolar (difenilolpropan, pentaeritrit, ko'p atomli spirtlar, izopren, kaprolaktam), organik sintez uchun oraliq mahsulotlar (yuqori spirtlar, aldegidlar va ketonlar), erituvchilar (oksolanlar, izobutimetilketon) va ko'pgina boshqa qimmatli mahsulotlar sintez qilish mumkin.

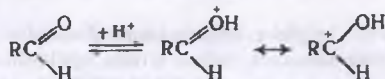
Aldegid va ketonlarni turli moddalar bilan o'zaro ta'sir sharoitiga bog'liq ravishda ushbu moddalarni karbonil guruhi bo'yicha birikish bosqichida to'xtatish mumkin (1), keyinchalik reagentning ikkinchi molekulasini bilan kondensatsiyalanish va suv ajralishi bilan sodir bo'lishi mumkin, masalan, atsetallar hosil bo'lishida (2) yoki ichki molekular degidratatsiya bilan tugashi mumkin, bu azotli asoslarga xos bo'lgan reaksiyalar (3):



Ushbu jarayonlardan eng muhim hisoblanganini ikki asosiy reaksiyaga ajratish mumkin:

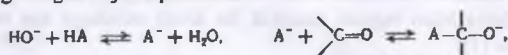
Aldegid va ketonlarni turli xil asoslar bilan reaksiyalari, ularga geteroatomida juftlanmagan elektronlari bo'lgan birikmalar (azotli asoslar va spirtlar) va π -elektronli sistemalar (olefinlar, aromatik

birikmalar) kiradi. Bu holatda karbonil guruhining faollanishi ko'pincha protonli kislotalar (sulfat, xlorid kislota) yordamida amalga oshiriladi. Ular karbonil guruhining kislorod atomini protonlaydi, uglerod atomida qisman musbat zaryad hosil bo'lishini ta'minlaydi va natijada karboniy kationi hosil bo'ladi:

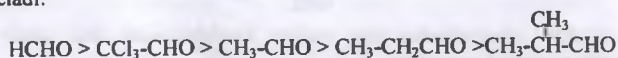


Karbonil kationi ortiqcha elektron bulutga ega bo'lgani uchun boshqa molekulaga to'ridan-to'g'ri hujum qilish qobiliyatiga ega, bu esa karbonilli birikmalarni aromatik moddalar, olefinlar va boshqalar bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishini asoslaydi.

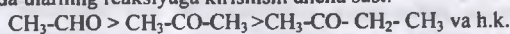
2. Aldegid va ketonlarni kuchsiz kislotalar (HCH) va psevdokislotalar (karbonil va nitrobirikmalar va vodorod atomi bilan faollashgan moddalar) bilan reaksiyalari, ya'ni aldol kondensatsiyasi turidagi reaksiyalar. Ushbu reaksiyalar uchun ishqorlar va umuman, asoslar bilan kataliz jarayonlari xos bo'lib, kislota reagenti asosga aylantirilishi natijasida kuchli nukleofilga aylanadi, u esa karbonil uglerodiga to'g'ri hujum qila oladi:



Yuqoridagi barcha reaksiyalarda karbonil guruhining reaksiyaga kirishi qobiliyati karbonil guruhining qutblanish darajasiga, ya'ni uglerod atomida hosil bo'lgan qisman musbat zaryad qiymatiga bog'liq. Alkil reagenti ushbu musbat zaryadni qanday darajagacha neytrallash imkoniyatiga egadir. Demak, aldegidlardagi alkil guruhining uzayishi va tarmoqlanishi, ularni reaksiyaga kirishish xususiyatini kamayishiga, ularni tarkibiga xlor atomini kiritish esa bu xususiyatni ortishiga olib keladi:



Ketonlar tarkibidagi ikkita alkil guruhining induktiv ta'siri natijasida ularning reaksiyaga kirishishi ancha sust:



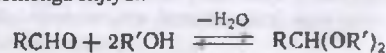
Natija va reaksiya sharoiti albatta, karbonil guruhiga hujum qilayotgan komponentning faolligiga bog'liq.

Karbonil guruhi bo'yicha boradigan barcha kondensatsiya reaksiyalari ekzotermik ravishda sodir bo'ladi, lekin ularni issiqlik effekti ko'rsatgichlari bo'yicha ikkita katta guruhga ajratish mumkin. Birinchi xiliga karbonilli birikmalarni aromatik moddalar va olefinlar bilan deyarli qaytmaydigan kuchli ekzotermik kondensatsiya reaksiyalari kiradi (issiqlik effekti 104–406 kDj/mol). Ikkinchi xiliga atsetallar va siangidrinlarni hosil bo'lishidagi qaytar reaksiyalardagi, ya'ni aldol kondensatsiya reaksiyalari va azotli asoslar bilan reaksiyalar kiradi. Ushbu qaytar reaksiyalardagi birikish bosqichining issiqlik effekti uncha katta emas (21–63 kDj/mol), biroq kondensatsiya yoki degidratatsiya reaksiyalarning ketma-ketligiga ko'ra, jarayondagi sodir bo'ladigan reaksiyalar yig'indisini muvozanat nisbatlarini aniqlash bilan issiqlik effekti u yoki bu tomonga o'zlashtirish mumkin.

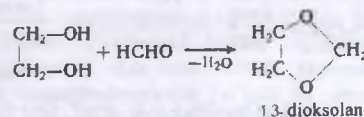
Aslida, muvozanatni o'ng tomonga siljishi uchun, bunda birikishdan keyin degidratatsiya yoki besh-olti halqali nisbatan barqaror birikmalar hosil bo'lishi lozim.

Atsetallar sintezi va Prins reaksiyasi

Izopren olish. Atsetallar sintezi. Poluatsetal $\text{RCH}(\text{OH})\text{OR}'$ va atsetallar $\text{RCH}(\text{OR}')_2$ ko'pincha aldegidlar sintezi va ularni turli xil aylanishlari vaqtida hosil bo'ladi. Masalan, ular spirtlarni aldegidlar bilan HCl , H_2SO_4 yoki ushbu kislotalarning nordon tuzlari katalizatorlar ishtirokida qaytar, bunda reaksiya muvozanati qizdirilganda atsetalni parchalanish tomonga siljiydi:



Halqali atsetallar 1,2-glikollardan 1,3-dioksolan ancha barqaror hisoblanadi:



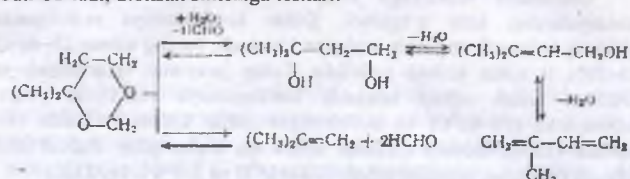
1,3-dioksolanlarni sanoat miqyosida ishlab chiqariladi, chunki ular sellulyoza efilrlari uchun yaxshi erituvchi hisoblanadi.

$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{RHC} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$$
$$\cdots \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdots \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{+\text{HCHO}} \cdots \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}} \text{---} \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdots$$
$$\begin{array}{c}
 \text{HCHO} \xrightleftharpoons{+\text{H}^+} \text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons{+\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2} \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\
 \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons{+\text{HCHO}} \text{CH}_3-\text{HC} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \\
 \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{(\text{H}^+)} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3
 \end{array}$$

216

$$\text{HCHO} + 2\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{(\text{H}^+)} \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$$

Ikkinchi bosqich 4,4-dimetildioksan-1,3 ni izoprengacha katalitik gidroliz va degidratlanish jarayonlaridan tashkil topgan. Bir vaqtda oraliq reaksiya va uni izobuten va formaldegidga parchalanish reaksiyasi sodir bo'ladi, dioksan sinteziga teskari:



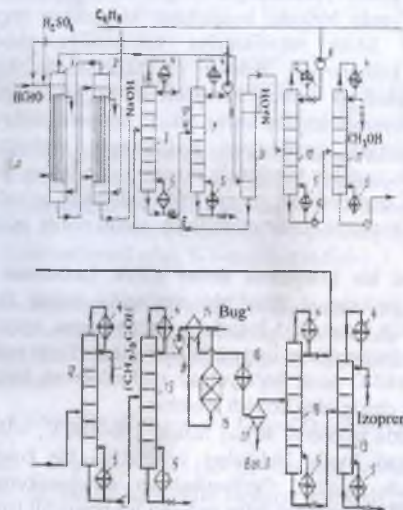
Birinchi bosqich mahsulotlari-to'yinmagan spirtlar va diol ham izoprenga aylanishi mumkin, buning uchun ular dioksan bilan birgalikda degidratlanishga yuboriladi, natijada izopren hosil bo'lish miqdori ko'payadi.

Ikkinchi bosqich uchun turli xil geterogen kislotalar turidagi katalizatorlar (tashuvchiga shimdirilgan fosfat kislotasi, fosfatlar, silikagel va h.k.) qo'llaniladi, reaksiya gaz fazasida 250–400 °C da olib boriladi. Endotermik reaksiyani kompensatsiyalash uchun dioksanni isitilgan suv bug'i bilan aralashtiriladi, u issiqlik akkumulatori vazifasini bajaradi, undan tashqari reaksiyaning selektiv ravishda borishini ta'minlaydi. Bu bosqichda dioksanning konversiya darajasi 83–84% tashkil qiladi (qolgan izobuten, metil moyaldegid va yuqori haroratda qaynaydigan moddalar h.k.).

Izoprenni ikki bosqichda sintez qilish texnologiyasi. Izobuten fraksiyasi va formaldegiddan izopren olishning soddalashtirilgan texnologik sxemasi 58-rasmda ifodalangan. Reaksiyaning birinchi bosqichi suv bilan sovutiladigan ikkita trubkali 1 va 2-reaktorlarda olib boriladi. Izobuten fraksiyasi va retsirkulyat bilan suyultirilgan formaldegidning suvli eritmasi bir-biriga tomon harakatlanadi, suvli qatlam pastga, yengil uglevodorodli qatlam esa yuqoriga ko'tariladi, bunda suyuqliklarni dispergirlanish fazalar ta'sirlashuv yuzasini kattalashishiga olib keladi. Reaktorning yuqori va past tomonlari separator kabi ishlaydi, ularda uglevodorod va suvli qatlam ajralishishi ro'y beradi. Birinchisiga dioksan va to'yinmagan spirtlar deyarli to'liq o'tadi, ikkinchi qatlamda reaksiyaga kirishmagan formaldegid, metanolning bir qismi va diol qoladi.

2-reaktor pastki qismidagi suvli qatlam ishqor bilan neytrallanadi va 3-kolonnada undagi barcha uchuvchi moddalar haydaladi va

uglevodorod qatlami bilan umumlashtiriladi. So'ngra 7-kolonnada 3-kolonna kub qoldig'i va ikkinchi bosqichdan kelayotgan retsirkullangan formalindan suyultirilgan formaldegid eritmasi haydaladi. Ushbu eritmaga toza formalin aralashtirilib reaksiya muhitiga qaytariladi. 1-reaktoring yuqorisidagi uglevodorod qatlami va suvli qatlam rektifikatsiyasining yengil qismi birlashtiriladi va 9-neytralizatorda ishqor eritmasi bilan ishlov beriladi, so'ngra 2-reaktordan kelayotgan suvli qatlam bilan aralashtiriladi.



58-rasm. Izobuten va formaldegiddan izopren olish texnologik sxemasi: 1,2- 1- bosqich reaktori, 3,7,10,13,18,19- rektifikatsiya kolonnalari; 4-deflegmator, 14-issiqlik almashtirish, 15-2 bosqich reaktori; 16-sovutgich; 5-qaynatgich; 6-drossel ventili; 8-nasoslar; 9-neytralizator; 17-separator.

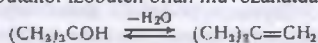
Yuvilgan uglevodorod qatlamidan 10-kolonnada reaksiyaga izobuten haydaladi va reaksiya muhitiga qaytariladi. So'ngra reaksiya mahsulotlari 11-kolonnaga yuboriladi, u yerda metanol va metilal, 12-

kolonnada esa uchlamchi butanol haydaladi. Dioksan (to'yinmagan spirtlar bilan birga) 13-kolonnada og'ir qoldiqdan ajratiladi va ikkinchi bosqich jarayoniga yuboriladi.

Reaksiya massasining issiqligi hisobiga 14-issiqlik almash-tirgichda dioksan isitiladi va bug'latiladi, isitilgan bug' bilan aralash-tiriladi va ikkinchi bosqichli 15-reaktorga yuboriladi (qo'zg'almas qatlamli geterogen katalizatorli adiobatik turdagi reaktor). Reaksiya aralashmasi 14-issiqlik almash-tirgichdan o'tadi, 16-sovutgichdan 17-separatorda ajratiladi. Formaldegid bo'lgan suvli qatlamni 3-kolonnaga yuboriladi, u yerda birinchi bosqichdan kelayotgan organik qatlam ketma-ketlikda ikkita rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi. 18-rektifikatsiya kolonnasida dioksan parchalanishidan hosil bo'lgan izobuten haydaladi va birinchi bosqichli sintez jarayoniga qaytariladi. So'ngra 19-kolonnada izopren undan yuqori temperaturada qaynaydigan qoldiqdan ajratiladi (reaksiyaga kirishmagan dioksan va oraliq mahsulotlar. So'nggi bor tozalashda izopren suv bilan yuviladi, azeotrop haydash bilan quritiladi va oxirgi rektifikatsiyaga jo'natiladi. Ushbu jarayonlarda izoprenni polimerlanishini oldini olish uchun ingibitor qo'shiladi).

Izoprenni bir bosqichda sintez qilish. Izobutenni formaldegid bilan o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida suyuq fazada yuqori temperaturada 4,4-dimetil-1,3-dioksan to'yinmagan spirtlar va diolni asta-sekin parchalanishidan izopren hosil bo'ladi. (Prins reaksiyasi) Buni 58-rasmdan, 160°C hosil bo'layotgan mahsulotlarni reaksiya vaqtiga bog'liqlik egri chizig'idan ko'rish mumkin.

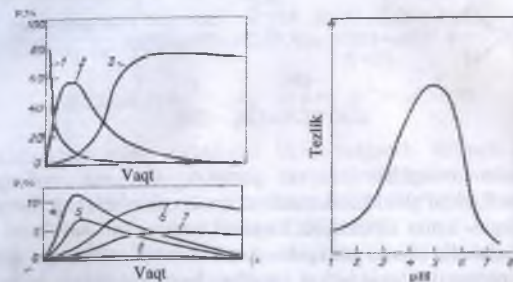
Shu asosda izoprenni suyuq fazada 150–160°C, ≈3MPa bosimda suvda eriydigan Lyuis kislotalari ishtirokida bir bosqichli kataliz jarayoni ishlab chiqildi. Qo'llaniladigan asbob-uskuna va kapital mablag'lar sarfini kamaytirishdan tashqari bir bosqichli jarayonda oraliq mahsulotlarni bartaraf qilish muammosi ham hal qilinadi, shular qatorida uchlamchi butanol ham reaksiya uchun qaytarilish mumkin, u yerda uchlamchi butanol izobuten bilan muvozanatda bo'ladi:



Hattoki izobuten o'rniga xomashyo sifatida uchlamchi butanoldan foydalanish taklif qilingan.

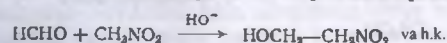
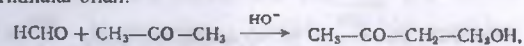
Izopren sintezining yana boshqa bir usuli gaz fazasida 200–350°C geterogen-katalitik reaksiya hisoblanadi. Bunda yuqori selektivlik (formaldegid bo'yicha 80%, izobuten bo'yicha 90%), asbob-uskunalar

korroziyasini kamayishi, hosil bo'layotgan izopren sifatining yaxshilanishi kuzatiladi.



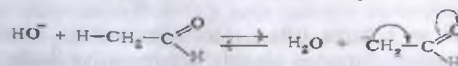
59-rasm. Formaldegidni izobuten bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'layotgan mahsulotni reaksiya vaqtiga bog'liqlik egri chiziqlari:
1-formaldegid; 2-4,4- dimetildioksan-1,3; 3-izopren;
4-3-metilbuten-3- ol-1; 5-3-metilbuten-2-ol; 6-5-metildigidropropan-5,6;
7-tretbutilmetil efiri; 8-3-metilbutandiol-1,3.

Aldol kondensatsiyasi turidagi reaksiyalar. Keng ma'noda olganda aldol kondensatsiyasi deganda, aldegid va ketonlar bir-biri bilan yoki psevdokislotalar bilan kondensatsiyasi tushiniladi, masalan, nitrobirikmalar bilan:



Bunda bir molekula karbonilli birikma karbonil guruhi bilan, ikkinchisi esa karbonil bilan faollangan α- metilen guruhi bo'yicha (yoki boshqa elektromanfiy guruh bilan) reaksiyaga kirishadi.

Ushbu reaksiyalardan asosning katalizatorlik vazifasi shundan iboratki, u metilen komponentini reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega bo'lgan anionga aylantiradi. Metilen komponentidan elektromanfiy guruh bilan bog'langan anion yetarli darajada barqaror bo'ladi:



Shu sababli, reaksiya doimo elektromanfiy guruh bilan yonma-yon bo'lgan α-uglerod atomi hisoblanadi va u to'g'ridan-to'g'ri karbonil

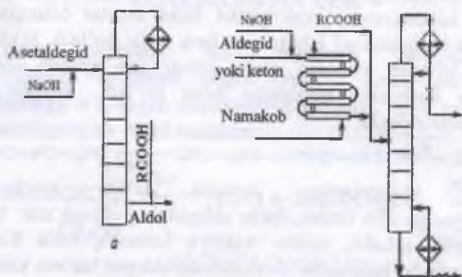
$$\text{RC}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + ^-\text{CH}_2\text{-CHO} \rightleftharpoons \text{RCH}\begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CHO} \end{array} \xrightleftharpoons[+\text{H}_2\text{O}; -\text{HO}^-]{} \text{RCH}\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CHO} \end{array}$$
$$\text{RCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHRCHO} \xrightarrow{\text{RCH}_2\text{CHO}} \text{RCH}_2\text{CHO} \xrightarrow{+\text{R}'\text{CH}_2\text{COR}'} \text{RCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHR}'\text{COR}'$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COCHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xleftarrow{\text{HO}^-} \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{HO}^-} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$$
$$R_2CH-CHO > RCH_2-CHO > CH_3-CHO$$
$$\begin{array}{ccc} \text{RCH}_2-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O} + \text{HO}- & \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} & \text{RCH}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O} + \text{H}_2\text{O}, \\ \text{RCH}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O} + \text{C}=\text{O} & \xrightarrow{k_3} & \text{RCH}-\overset{\text{R}'\text{CO}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}^- \end{array}$$
$$2\text{CH}_3\text{—CHO} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CHO} \xrightarrow[\text{—H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$$

Qaynash temperaturasi 21°C yaqin bo'lgan atsetaldegid aldol kondensatsiyasi uchun qaytar kondensatsiyali tarelkali kolonnadan foydalaniladi. Bunda hosil bo'ladigan reaksiya issiqligi atsetaldegidni

bug'latish hisobiga tashqariga chiqariladi aldol esa kolonna kubidan chiqariladi (60 a-rasm).

Mahsulot gidrirlashga (diollar olishda) yoki ko'pincha avval degidratlanishga yuboriladi, so'ngra gidrirlashga (atsetaldegidan butanol, atsetondan izobutylmetilketon olishda). Mahsulotni organik kislota bilan neytrallanadi va reaksiyaga kirishmagan reagent haydaladi, shu vaqtda siklik atsetallarni bo'lishi sodir bo'ladi, shundan so'ng degidrlanish o'tkaziladi.

Biroq, aldol izlash mahsulotlarini to'g'ridan-to'g'ri degidratatsiyaga yuborish bilan hosil bo'lgan suvni, reaksiyaga kirishmagan reagentlar va degidratatsiya mahsulotlarini bir-biridan ajratishni jarayonlarini birgalikda olib borish mumkin (60b-rasm). Bunda aldolizlanishdan so'ng reaksiya aralashmasini organik kislotalar yordamida nordonlashtiriladi va 100–130°C degidratatsiya olib boriladi. Mahsulotlarning uchuvchanligiga bog'liq holda kubda faqat suv qoladi va dastlabki reagentlarni birgalikda kolonnaning tepa tomonidan hayday olinadi.



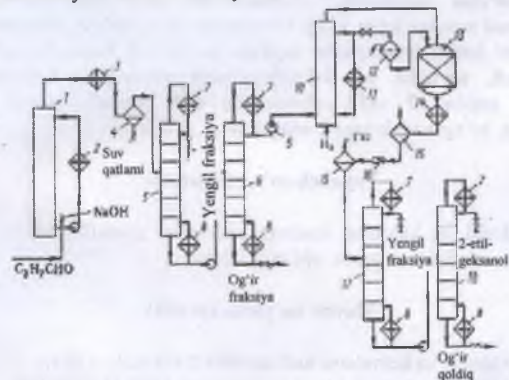
60-rasm. Aldol kondensatsiya jarayonlari uchun reaksiya moslamalari: a-tarelkali kolonna turidagi reaktor; b-aldol kondensatsiyasi uchun trubkali reaktor va degidratlanish uchun tarelkali kolonnalardan iborat reaksiya qurilmalari.

2. Aldolizlash bilan (bitta reaktorda) siklik atsetallarni parchalanishi va aldolni degidratlanish birlashtirilgan jarayonlar. Hosil bo'lgan to'yinmagan aldegid keyingi gidrirlash jarayoniga yuboriladi (2-etilgeksanolni olinishi). Ushbu holda ikkala reaksiya ishqor katalizatorligida yuqori temperaturada (100–130°C) olib boriladi, reaksiya davomiyligi 0,5–1 soatni tashkil qiladi. Bunday jarayonning

afzalliklariga, jadallashtirishdan tashqari, reaktorlar sonining kam bo'lishi, reaksiyani qaytmasligi va xomashyoni to'liq mahsulotga aylanishi kiradi. Ushbu jarayonlar uchun turli xil reaktorlar qo'llaniladi—ilonsimon, tashqariga chiqarib sovutish bilan ishlaydigan ichi bo'sh kolonnalar va h.k.

3. Aldol kondensatsiyasi (bir reaktorda) bilan oksidlanish-qaytarilish Kannitssaro-Tishenko reaksiyalari (pentaeritrit, metriol, etriol sintezi) birlashtirilgan jarayonlar. Ushbu jarayonlarni boshqalardan farqi shundan iboratki, bunda hosil bo'ladigan chumoli kislotalni bog'lash uchun ko'p miqdorda ishqor ishlatiladi. 30–50 °C reaksiya davomiyligi 1–2 soatdan iborat. Davriy ravishda olib boriladigan sintez uchun sovutish qobig'i ulangan aralashtirgichli reaktor, uzluksiz sintez uchun esa ushbu reaktorlar kaskadi qo'llaniladi.

2-etilgeksanol ishlab chiqarish (61-rasm). 1-reaktorga kelayotgan n-moy aldegidga, reaktorga kiritishdan avval 40% li NaOH ($\approx 0,05\%$) qo'shiladi. Ajratiladigan issiqlik hisobiga reaktordagi temperatura 100–130°C ushlab turiladi, ortiqcha issiqlik reaksiya massasini 2-sovutgich orqali sirkulatsiyalash bilan kamaytiriladi.



61-rasm. 2-etilgeksanol olish texnologik sxemasi:
1-reaktor; 2,3,11,14- sovutgichlar; 4,15- separatorlar; 5,6,17,18- rektifikatsiya kolonnalari; 7-deflegmatorlar; 8-qaynatgichlar; 9- nasos; 10,13- gidrirlash kolonnalari; 12- filtr; 16-drosselli ventill.

1. Соколов Р.С. Химическая технология, т. 1,2 – М.: Владос, 2000. - 432 с.
2. Тимофеев В.С, Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: «Высшая школа». 2003. -536 с.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: «Химия», 1988. - 592 с.

Reaktorda aldolash va aldolni degidratlash bilan 2-etilgeksanol olish jarayonlari sovutiladi va 4-separatorda pastki tomondan suv va tepa tomondan organik qatlam ajratiladi. Organik qatlam 5 va 6-kolonnalarda rektifikatsiyalanadi, bunda dastlab yengil fraksiya (reaksiya kirishmagan moy aldegidi, suv qoldig'i va h.k.), so'ngra 2-etilgeksenal, 6-kolonna kubida oraliq og'ir mahsulotlar chiqariladi.

So'ngra 2-etilgeksenal gidrirlash uchun yuboriladi. Keyinchalik 2-etilgeksanol efirlari va polimer materiallari rangi qorayib qolmasligi uchun, gidrirlashni qo'sh bog'lar va aldegid guruhlarini yuqori to'yinish darajasiga erishguncha olib borish lozim. Shuning uchun gidrirlashni suyuq fazada 2–3 MPa bosim ostida ikki bosqichda olib boriladi.

Gidrirlashni birinchi bosqichi 10-kolonnada suyuqlik bilan aralashtirilgan metalloksid katalizatorlari ishtirokida olib boriladi. Reaksiya issiqligi vodorodni isitish, qisman bug'latish va aralashmani 11-sovutgich orqali o'tkazish uchun sarf bo'ladi. Ikkinchi bosqich qo'zg'almas qatlamli Ni-Cr₂O₃ katalizatorli 13- gidrirlash kolonnasida adiabat sharoitida olib boriladi, shu bilan birga 10-reaktor zarrachalaridan tozalanadi. 13-reaktordan kelayotgan gaz-suyuqlik aralashmasi sovutgichdan so'ng 15-separatorda ajratiladi, shundan so'ng vodorodni ishchi bosimgacha siqiladi va birinchi bosqichli reaktorga qaytariladi, suyuqlik esa rektifikatsiyaga yuboriladi. Rektifikatsiya vakuum ostida 17 va 18-kolonnalarda olib boriladi. Avval yengil moddalar, so'ngra tekis toza 2-etilgeksanol ajratiladi.

Tayanch so'z va iboralar

Aldegid va ketonlar, kuchsiz kislotalar, atsetallar sintezi, prins reaksiyasi, olefinlar, izopren ishlab chiqarish.

Mavzu bo'yicha savollar

1. Aldegid va ketonlarni turli asoslari bilan reaksiyalari.
2. Aldegid va ketonlar kuchsiz kislotalar bilan reaksiyalari.
3. Atsetallar sintezi.
4. Prins reaksiyasi.
5. Olefinlarni kondensatsiya reaksiyalari.
6. Izopren ishlab chiqarish texnologiyasi.
7. Izoprenni ikki bosqichda sintez qilish.
8. Izoprenni bir bosqichda sintez qilish.

So'z boshi	3
Kirish	5

I bob. ASOSIY ORGANIK VA NEFT KIMYOSI SINTEZI UCHUN XOMASHYOLAR

Parafinlar	8
Past parafinlar	8
Yuqori parafinlar	9
Olefinlar	13
Piroliz va kreking jarayonlari texnologiyasi	15
Aromatik uglevodorodlar	22
Neft mahsulotlarini aromatlashtirish	23
Toshko'mimi kokslash	27
Aromatik birikmalarni ajratish va tozalash	31
Aromatik uglevodorodlar izomerlanish va dealkillash reaksiyalari bilan olish	32
Atsetilen	36
Atsetilenni kalsiy karbiddan olish texnologiyasi	38
Uglevodorodlardan atsetilen olish	41
Uglerod oksid va sintez gaz	45
Uglevodorodlarni katalitik konversiyasi	45

II bob. GALOGENLASH JARAYONLARI

Galogenlash reaksiyalari termodinamikasi	52
Radikal zanjirli xlrlash	54
Radikal zanjirli xlrlash reaksiyalari mexanizmi va kinetikasi	56
Suyuq muhitda xlrlash texnologiyasi va olinadigan mahsulotlar	58
Gaz fazasida xlrlash texnologiyasi	63
Gaz fazasida xlrlash jarayonining shart-sharoitlari va reaktorlari	65
Ion katalitik galogenlash	67
Xlorgidrinlash reaksiyalari	69
Gidrogalogenlash	72

III bob. GIDROLIZ, GIDRATATSIYA, DEGIDRATATSIYA, ETERIFIKATSIYA JARAYONLARI

Xlorli hosilalar gidrolizi va ishqoriy degidroxlorlash	76
Gidroliz jarayoni nazariy asoslari	88
Xlor olefinlar olish	89
Ishqor va gidrolizlash usuli bilan spirtlar ishlab chiqarish	90
Bosim ostida xlorbenzolni ishqor bilan gidrotozalab fenol olish	90
Nitrillar gidrolizi va eterifikatsiyasi	91
Gidratatsiya va degidratatsiya	92
Olefinlar gidratatsiyasi	93
Etanol ishlab chiqarish	94
Atsetilen gidratatsiyasi	95
Degidratatsiya jarayonlari	96
Oddiy efirlar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan degidratatsiya	97
Karbon kislotalar degidratatsiyasi	100
Eterifikatsiya	103
Karbon kislotalar efirlarini sintez qilish texnologiyasi	106
Eterifikatsiya jarayoni texnologiyasi	107

VI bob. ALKILLASH JARAYONLARI

Alkillash jarayoni tavsifi	112
Alkillash jarayoni nazariy asoslari	114
Uglerod atomi bo'yicha alkillash	114
Kislorod, oltingugurt va azot atomlari bo'yicha alkillash	115
Alkilllovchi reagentlar va katalizatorlar	120
Aromatik uglevodorodlarni alkillash texnologiyasi	126
Vinillash	129
Formaldegid olish	133

V bob. SULFATLASH VA SULFIRLASH JARAYONLARI

Olefin va spirtlarni sulfatlash	138
Sulfat kislota bilan sulfatlash	142
Spirtlarni xlorosulfon kislota bilan sulfatlash	144
Aromatik birikmalarni sulfirlash	147
Nitrollash jarayonlari	152
Aromatik birikmalarni nitrollash	154
Parafinlarni nitrollash	155

VI bob. OKSIDLASH JARAYONLARI

Oksidlash jarayonlari tavsifi	161
Suyuq fazada oksidlash reaktorlari.....	169
Uglevodorodlarni gidroperoksidlarga oksidlash.....	170
Parafinlarni oksidlash.....	175
n-parafinlarni spirtlarga oksidlash.....	176
Parafinlarni karbon kislotalarga oksidlanishi.....	176
Uglevodorodlar va ularning hosilalarini geterogen-katalitik oksidlash	179
Olefinlarni to'yingan uglerod atomi bo'yicha oksidlash.....	183
Propilen oksidlash bilan akril kislota olish	183
Uglevodorodlarni oksidlanish-ammonoliz usuli.....	185
Aromatik karbon kislotalar ishlab chiqarish.....	187
Malein, ftal va boshqa siklik angidridlar sintezi.....	188
Ftal angidridi olish texnologiyasi.....	191
Tereftal kislota va uning efirlari.....	193
Toluoldan tereftal kislota va dimetil tereftalat olish.....	195

VII bob. DEGIDRIRLASH VA GIDRIRLASH JARAYONLARI

Degidirlash reaksiyalari va ularni sinflanishi.	200
Gidirlash reaksiyalari va ularni sinflanishi.....	202
Formaldegid ishlab chiqarish.....	204
Stirol va uning gomologlarini ishlab chiqarish.....	204
Parafin va olefinlarni degidirlash.....	207
Parafinlarni monoolefinlarga degidirlash.....	209

VIII bob. KARBONIL GURUHI BO'YICHA KONDENSATSIYA JARAYONLARI

Atsetallar sintezi va Prins reaksiyasi Izopren olish.....	215
Izoprenni ikki bosqichda sintez qilish texnologiyasi.....	218
Izoprenni bir bosqichda sintez qilish.....	220
Aldol kondensatsiyasi turidagi reaksiyalar.....	221
Aldol kondensatsiya jarayonlari texnologiyasi.....	223
Foydalanilga adabiyotlar	227

O.S. MAKSUMOVA, S.M. TUROBJONOV

ORGANIK SINTEZ MAHSULOTLARI TEXNOLOGIYASI

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2010

Muharrir:	M.Hayitova
Tex. muharrir:	A.Moydinov
Musahhah:	F.Ismoilova
Kompyuterda sahifalovchi:	Sh.Mirqosimova

Bosishga ruxsat etildi: 28.09.2010. Bichimi 60x84 ¹/₁₆.
«Timez New Roman» garniturasida. Ofset usulida bosildi. Shartli b.t. 15,0.
Nashr b.t. 14,5. Tiraji 1000. Buyurtma 135.