

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY TA‘LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
TOSHKENT KIMYO-TEKNOLOGIYA INSTITUTI

Yu.SH. USMONOVA, A.E. ZIYADULLAYEV, SH.B. BUXOROV,
X.I. KADIROV

MATERIALSHUNOSLIK
(organik moddalar)

TKTI “Ishlab chiqarishlar va kimyoviy texnologiya” o‘quv-uslubiy birlashmasi tomonidan *60710100-Kimyoviy texnologiya (organik moddalar)*, *60720300- Materialshunoslik bakalavriat va sirtqi ta‘lim yo‘nalishlarida tahsil oladigan talabalar uchun darslik sifatida tavsiya qilingan ilk nashri*

«FAST SUPPORT AND RESULT»
Toshkent -2024

UO'K: 66.0(078.8)

KBK: 721(O')55

Yu.Sh. Usmonova, A.E. Ziyadullayev, Sh.B.Buxorov, X.I. Kadirov.
Materialshunoslik (organik moddalar). Darslik. -Toshkent. 2024. – 214 bet.

Mazkur darslik materialshunoslik (organik moddalar) kursini to'liq qamrab olgan bo'lib, organik moddalarning tuzilishi, olinishi, fizik xossalari, kimyoviy xossalari va ishlatilishi, shuningdek, uglevodorodlar, ularning sinflanishi, alohida sinf vakillarining kvant mexanik va elektron defraksiyasi usullari bilan aniqlangan tuzilishi, fizik xossalari, olinish manbalari, kimyoviy reaksiyalari va ularning sodir bo'lish mexanizmi, nisbiy reaksiya qobiliyati to'g'risida, so'ngra gazsimon uglevodorodlarni tozalash usullari, gazsimon uglevodorodlarni quritish usullari, suyuq uglevodorodlarni ajratish usullari, qo'shbog'li monomerlar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan xomashyolar, o'simlik xomashyo materiallar va ularni qayta ishlash, kislorodli organik birikmalar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan xomashyo manbalari, yuqori yog' kislotalari va spirtlar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan xomashyo manbalari, yuqori yog' kislotalari va spirtlar ishlab chiqarish usullari to'g'risida to'liq xulosa qilishga imkon beradi.

Darslik oliy o'quv yurtlarining kimyo-texnologiya tayyorlov yo'nalishlari bo'yicha dasturiga mos ravishda yozilgan hamda kunduzgi, sirtqi ta'lim turida talabalar foydalanishlari mumkin. Ayni paytda aytish joizki, darslikda doktorantlar, ilmiy xodimlar va sanoat korxonalari xodimlari, akademik litsey va kasb-hunar kollejlari talabalari hamda o'qituvchilari uchun ham materiallar yetarli darajada keltirilgan.

Taqrizchilar:

Toshkent kimyo-texnologiya instituti

prof., k.f.d. Husenov A.Sh.

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston

Milliy universiteti

prof., k.f.d. Nurmanov S.E.

TKTI kengashining 2024 yil 18 dekabr 459 sonli bayonnoma qarori bilan nashr etishga ruxsat berilgan.

ISBN 978-9910-9027-7-3

©Toshkent kimyo-texnologiya instituti, 2024

ANNOTATSIYA

Mazkur darslik «Materialshunoslik» (organik moddalar) kursiga taalluqli bo'lib, organik sintez mahsulotlari uchun qo'llaniladigan tabiiy, sun'iy va sintetik xomashyo manbalari, uglevodorodlar va ularni qayta ishlashga tayyorlash, xomashyoga qo'yiladigan talablar bo'limlaridan tashkil topgan. Darslik o'z organik sintez mahsulotlari bo'limini qamrab olib, ularning tuzilishi, olinishi, fizik- kimyoviy xossalari va qo'llanilish sohalari to'g'risida mulohaza yuritish imkonini beradi.

Darslik oliy o'quv yurtlari 60710100-Kimyoviy texnologiya (organik moddalar), 60720300- Materialshunoslik bakalavriat va sirtqi ta'lim yo'nalishlarida tahsil oladigan talabalar uchun mo'ljallangan bo'lib, shuningdek, organik sintez sohasi korxonalari va ilmiy-tadqiqot institutlarida faoliyat olib borayotgan texnik-muhandis xodimlar ham foydalanishi mumkin.

АННОТАЦИЯ

Данный учебник относится к курсу «Материаловедение» (органические вещества) и состоит из природных, искусственных и синтетических источников сырья, используемых для получения продуктов органического синтеза, углеводородов и подготовки их к переработке, требований к сырью. Учебник освещает раздел продуктов органического синтеза и позволяет задуматься об их строении, производстве, физико-химических свойствах и областях применения.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся в высших учебных заведениях по направлениям 60710100-Кimyoviy texnologiya (органические вещества), 60720300 - бакалавриат материаловедения и заочное образование, а также может использоваться техниками-инженерами, работающими на предприятиях и в научно-исследовательских институтах в области органического синтеза.

ANNOTATION

This textbook is related to the course "Materials Science" (organic substances) and consists of natural, artificial and synthetic sources of raw materials used to obtain organic synthesis products, hydrocarbons and prepare them for processing, requirements for raw materials. The textbook covers the section on organic synthesis products and allows you to think about their structure, production, physical and chemical properties and areas of application.

The textbook is intended for students studying in higher education institutions in the fields of 60710100-Kimyoviy technology (organic substances), 60720300 - bachelor's degree in materials science and correspondence education, and can also be used by technicians and engineers working in enterprises and research institutes in the field of organic synthesis.

SO‘Z BOSHI

Ushbu darslik bakalavr yo‘nalishi kunduzgi, sirtqi ta’lim turida tahsil oluvchi talabalar, magistraturaning materialshunoslik mutaxassisligi bo‘yicha tahsil oladigan talabalar uchun mo‘ljallangan bo‘lib, doktorantlar, ilmiy xodimlar va sanoat korxonalari xodimlarining 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 va ularni ishlab chiqarish uchun xomashyo manbalari va materiallari zarur bo‘lib hisoblanadi. Ularga bo‘lgan ehtiyoj respublikada yildan-yilga ortib bormoqda. Ushbu ehtiyojlarni qondirish uchun korxonalarni yanada takomillashtirish, ishlab chiqarish quvvatlarini oshirish, zamonaviy raqobatbardosh uskunalar bilan ta’minlash rejadagi konstruktiv o‘zgarishlarni loyihalashni amalga oshirish uchun bilimli kadrlar bilan ta’minlash zamon talabi hisoblanadi.

Shunga asosan, organik va neft kimyosi sintezi yetakchi tarmoqlardan biri bo‘lib, kimyo sanoatining rivojlanishda muhim o‘rinni egallaydi va kerakli xomashyo manbalarini yetkazib berishga xizmat qiladi. Yangi mahsulot ishlab chiqarish uchun arzon xomashyo va materiallar hamda sifatli mahsulot ishlab chiqarishning sanoat texnologiyasi talab qilinadi.

KIRISH

So'ngi besh yilda respublikamizda kimyo sanoatini rivojlantirish, yangi turdagi organik moddalar ishlab chiqarishga jiddiy e'tibor qaratilib, kimyo korxonalarini loyihalash chet ellik hamkorlar bilan uzviylikda olib borilmoqda. Hozirgi kunda bunday korxonalarini yanada takomillashtirish, ishlab chiqarish quvvatlarini oshirish, zamonaviy raqobatbardosh uskunalar bilan ta'minlash rejadagi konstruktiv o'zgarishlarni loyihalashni amalga oshirish uchun bilimli kadrlar bilan ta'minlash zamon talabi hisoblanadi. "Materialshunoslik" (organik moddalar) fani organik sintez mahsulotlari uchun qo'llaniladigan tabiiy, sun'iy va sintetik xomashyo manbalari, uglevodorodlar va ularni qayta ishlashga tayyorlash, xomashyoga qo'yiladigan talablar bo'limlaridan tashkil topgan.

Ta'lim maqsadi davr, ijtimoiy hayot bilan uzviy bog'liq. Ijtimoiy hayotdagi tub burilishlar, fanning intensiv rivojlanishi, ta'lim modernizatsiyasi, yangi didaktik imkoniyatlar, insonparvarlashtirish shubhasiz ta'lim maqsadini ham tubdan o'zgartirdi. Ta'lim maqsadining tubdan o'zgarishi ta'lim mazmunida o'z ifodasini topadi. "Materialshunoslik" (organik moddalar) fani mazmuniga gazzimon uglevodorodlarni tozalash usullari, gazzimon uglevodorodlarni quritish usullari, suyuq uglevodorodlarni ajratish usullari, qo'shbog'li monomerlar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan xomashyolar, o'simlik xomashyo materiallar va ularni qayta ishlash, kislorodli organik birikmalar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan xomashyo manbalari, yuqori yog' kislotalari va spirtlar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan xomashyo manbalari, yuqori yog' kislotalari va spirtlar ishlab chiqarishda foydalaniladigan xomashyolar bo'limlari kiritilgan.

Fanni o'qitishdan maqsad - talabalarda organik sintez sanoati uchun xizmat qiluvchi xomashyo va materiallar haqidagi tasavvurlarini shakllantirish va rivojlantirish, o'zining fikr-mulohaza, xulosalarini asosli tarzda aniq bayon etishga o'rgatish hamda egallangan bilimlar bo'yicha, ko'nikma va malakalarni shakllantirishdir.

Fanning vazifasi - talabalarni tabiiy, sun'iy va sintetik xomashyo manbalari, uglevodorod xomashyolari va ularni qayta ishlashga tayyorlash, xomashyoga qo'yiladigan talablar, xomashyoni birlamchi tozalash usullarini tahlil qilishga o'rgatishdan iborat.

I bob ENERGIYANING TURLI ASPEKTLARI VA XOMASHYO MANBALARI

Energiya va xomashyoning narxi va mavjudligi har doim ham texnologik bazaning o'sishi va kimyo sanoatining rivojini belgilab kelgan. Bugungi kundagi neft inqirozi, butun dunyo hamjamiyatining bu mutanosiblikka yana bir bor e'tibor qaratishga majbur qilmoqda, zero kimyo sanoatining istiqbollari jahon iqtisodiyoti rivojlanishining muhim omili hisoblanadi.

Qazib olinuvchi energiya

Tabiiy gaz, neft, ko'mir: ikki maqsadlarda qayta ishlanadi:

1. Energiya manbai
2. Kimyo sanoati uchun xomashyo

Million yillar davomida quyoshdan energiya olib shakllangan ko'mir, tabiiy gaz va neft hozirgi kunda nafaqat energiya manbai, balki kimyo sanoatining asosiy xomashyosi sifatida ham keng foydalanilmoqda.

Bu turdagi mahsulotlar u yoki bu tarmoqqa tegishli deb belgilanmaydi, balki energiya va kimyo sanoati xomashyosi deb qaraladi. Har bir manbaning o'zgarishi kimyo sanoatiga ikki barobar ta'sir ko'rsatadi, chunki bu soha energiyaning eng ko'p iste'molchisi hisoblanadi. Bunga qo'shimcha ravishda, kunlik hayotimizda uchraydigan sintetik moddalar spektriga aylanadigan xomashyolarni ya'ni qayta tiklanmaydigan qazilma moddalarni ham kiritish mumkin.

Doimiy ravishda xomashyoga bo'lgan talabning o'sishi va zahiralarning chegaraganligi kelajakdagi energetik va xomashyo yetkazilishini ta'minlanishining muhimligini belgilaydi.

Sanoatni uzoq muddatlar ta'minlovchi xomashyo va energiya:

1. Qazib olinuvchi va qayta ishlanuvchi xomashyo assortimentini kengaytirish;
2. Energetika xomashyosi - qazib olinuvchi energiya zahiralarni almashtirish.

Qisqa va o'rta muddatli istiqbolli rivojlantirish rejaları quyidagi asosiy masalalarga qaratilishi lozim: birinchidan kimyo sanoati uchun xomashyoning uzluksiz yetkazilishi va ikkinchidan, mavjud resurslarga energetik sektorning ortishidir.

Uzoq vaqtli istiqbollarda qazib olinayotgan yonilg'ining bunday tugatilmasligini va kimyo sanoati uchun muhim bo'lgan bunday manbani yana qancha uzoq muddatlarga ishlashini saqlab qolish muhimdir.

Bo'lib o'tayotgan vaziyatni yaxshiroq baholash uchun hamda energiya va xomashyo manbalarini kelajakdagi iste'molini ta'minlash

uchun bu ikkita aspekt birgalikda energiyaning alohida manbalari sifatida ko'rib chiqiladi.

1.1. Energiyaga bo'lgan talablar: bugun va kelajakda

So'nggi 35 yil mobaynida energiyaga bo'lgan talab dunyo miqyosida 3 marotaba oshdi va 2000 yilda $100,7 \times 10^{12}$ kVt ga yetdi, bu esa $8,67 \times 10^9$ tonna neft sarfiga to'g'ri keladi (1 t neft energiyasi = 11620 kVt·soat = 10×10^6 kkal = $41,8 \times 10^6$ kDj ga teng). 1974 yillargacha bo'lgan o'rtacha yillik o'sish taxminan 5% ni tashkil etgan bo'lsa, faqatgina 2000 yilga kelibgina bu raqam kamayish tomonga siljiganini ko'rish mumkin [1].

	1974	1984	1994	2004	2014
Dunyo bo'yicha	41.3	67.5	82.6	95.2	100.7
AQSh	12.5	15.4	19.5	23.6	27.4
G'arbiy Yevropa	7.9	10.7	11.6	13.0	16.7

1990 yil boshlarida birlamchi energiya iste'moli amalda deyarli o'zgarmadi, buning sababini iqtisodiy inqirozning mavjudligi hamda energiya tashuvchilarga bo'lgan ehtiyojning pasayishi bilan bog'liq deb hisoblash mumkin.

Butun jahon energetika kengashining (WEC - *WorldEnergyCouncil*) so'nggi ma'lumotlariga ko'ra, 2030 yillarga kelib jahon aholisining $8,6 \times 10^9$ gacha ko'payishi bashorat qilinmoqda. Shu bilan birga, hayot darajasining ortishi natijasida energiyaga bo'lgan jahon talabi yanada ko'payadi va 160×10^{12} kVt·soatni tashkil etishi mumkin.

1989 yilda mamlakatlar Iqtisodiy hamkorlik va rivojlanish birlashmasida (OESR - *Organization for Economic Cooperation and Development*) birlamchi energiyaning iste'moli quyidagicha taqsimlandi:

31 % - transportirovka uchun;

34 % - sanoat iste'moli uchun;

35 % - maishiy va qishloq xo'jaligi iste'moli hamda boshqa sohalarda qo'llanilishi uchun.

OESR (Iqtisodiy hamkorlik va rivojlanish birlashmasi) Yevropaning 29 davlatlarini, shu jumladan, Buyuk Britaniya, Norvegiya va Germaniyani birlashtirgan

Kimyo sanoatida umumiy energiyaning 6 % sarflanadi va energiyadan foydalanish bo'yicha metallurgiya sanoati birinchi o'rinda turadi.

Kimyo sanoatining energiya istemoli:
umumiy sarfning 6 % tashkil etib, sanoat sohalari orasida ikkinchi ko'rsatkichga ega

1980-2009 yillar mobaynida dunyoda birlamchi energiyani iste'mol qilish strukturasi tubdan o'zgardi. Ko'mirning ulushi 1960 yilda 60 % gacha qisqardi:

Dunyoda birlamchi energiyadan foydalanish taqsimotining o'zgarishi (%):

	1984	1994	2004	2014
Neft	41	48	42	36
Yonilg'i	37	28	27	23
Tabiiy gaz	15	18	19	22
Yadroviy energiya	6	6	7	7
Suv energiyasi / va h.k.	1	3	5	12

Hozirgi kungacha Xitoyda va boshqa rivojlangan mamlakatlarda energiyaning 40 %i ko'mirdan olinadi. 1970 yilda jahon energiya iste'molida neftning ulushi 25 % ni tashkil etgan bo'lsa, 2000 yilga kelib bu ko'rsatkich 50 % gacha bo'lgan qiymatga yetdi. Hozirgi kunda ~ 40% miqdorda saqlanib turibdi.

Tabiiy resurlardan birlamchi energiya manbalari sifatida foydalanilishining asosiy sababi, neft va tabiiy gaz qazib olishning iqtisodiy arzonligi, qo'llanilishidagi qulayliklar, tashish va transportirovkadagi kam sarf-xarajatlar talab qilinishidir.

Neft va tabiiy gazdan energiya manbai sifatida imtiyozli foydalanish sabablari:

1. Iqtisodiyotning tiklanishi
2. Universal dastur
3. Kam transport va tarqatish xarajatlari, energiya iste'molini qayta qurish, neft - energiyaning asosiy manbai

Hozirgi kunda uglerodsiz va tiklanadigan energiya manbalariga o'tish ehtimoli yuqori bo'lib, bunday rivojlanish juda ko'pgina omillarga bog'liq.

Shu bilan birga, neft va tabiiy gaz bir necha o'n yilliklar mobaynida energiyaning asosiy manbalari bo'lib qolaveradi, texnologik qayta qurishlar esa bunday murakkab muammoni yechimini topishda bir muncha vaqtni talab etadi.

Yadro energiyasi masalasidagi holat hali-hanuz aniq emas. Rivojlanishning muhim potentsiali yonilg'i elementlari sohalarida mavjud.

1.2. Alohida manbalar. Moylar

So'nggi yillar ma'lumotlariga ko'ra ishlab chiqarish texnologiyalarining takomillashuvi va rivoji shuni ko'rsatyaptiki, jahonda qazib olinayotgan neft zahiralari taxminan 520×10^9 tonna yoki 6040×10^{12} kVt-soatni tashkil etmoqda.

O'rganishlar, zahiralarning 65 % yaqin Sharqda, 14 % Janubiy va 3 % Shimoliy Amerikada, 2 % G'arbiy Yevropada, qolgani esa boshqa hududlarda joylashgan. Yaqin Sharqdagi aniqlangan neft zahiralarning 25 % Saudiya Arabistonida bo'lib, qolganlari Iroq va Quvaytda saqlanadi. 1996 yilda OPVK mamlakatlariga jahon neft ishlab chiqarishning taxminan 77 % mass. to'g'ri keladi.

Hozirda neft - neft slaneslari, bitum qumi, neft qumi kabi tabiiy manbalar tarkibidan ajratib olina boshlandi. Bularning tarkibidagi neftning miqdori neft zahiralariidan 10 barobar ko'p ekanligi bashorat qilinmoqda.

Neft slaneslari va neft qumlarini ekspluatatsiya qilish katta ahamiyatga ega. Bu maqsadda iqtisodiy samarador hisoblanuvchi ekstraksiya va piroliz jarayonlari ishlab chiqildi. Hozirda yirik tijorat korxonalarining ishlab chiqarish quvvatlari yil sayin ortib bormoqda (Kanada misolida ko'rilganda 2013 yilga nisbatan 2014 yilda ishlab chiqarish miqdori 17 % ga oshgan). Qayta va yana qayta takomillashtirishlarga qaramasdan AQSh dagi korxonalar bartaraf etilayotgan bo'lsa, Avstraliyada yangilari loyihalaniishi va qurilishi davom ettirilmoqda. Xitoyda neft plastlari tarkibida uchraydigan kerogendan (noana'naviy neft) olinadi. 1994 yil oxirlarida quvvati $0,12 \times 10^6$ tonna/yil bo'lgan qo'shimcha zavod qurildi [2].

Iste'molning hozirgi kundagi miqdoriga (yoki tempiga) ko'ra neftning o'rganilgan zahiralari 2020 yilga nisbatan 25 yilga yetishi mumkin. Agar qo'shimcha manbalar - yonilg'i slaneslari, neft qumlaridan neft olish yo'lga qo'yilsa, bu zahiralarni 100 yildan ko'proq muddatlarga yetishini bashorat qilish mumkin bo'ladi.

1.3. Tabiiy gaz

Isbotlangan va ehtimol qilingan tabiiy gazlarning zahirasi neft zahirasisiga qaraganda bir muncha ko'p va hozirgi kunda 374×10^{12} m³ yoki 3492×10^{12} kVt-soat miqdorini tashkil etadi.

1998 yilda bu zahiralalar sobiq Sovet Ittifoqi hududlari (38%), Yaqin Sharq (34%), Afrika (7%) va Shimoliy Amerika (6%) o'rtalarida taqsimlangan edi. Qolgan 15% tabiiy gazni ishlab chiqarish bo'yicha mamlakat o'rtasida taqsimlandi.

Tabiiy gazni qazib olinishiga ko'ra, 1997 yilga qaraganda ($25,2 \times 10^{12}$ kVt·soat) isbotlangan tabiiy gazning dunyodagi zahiralari 63 yilga yetishi kerak.

1995 yilda Shimoliy Amerika va G'arbiy Yevropada tabiiy gaz ishlab chiqarish mos ravishda 32 va 29 % ga yetkazildi.

So'nggi yigirma yil oralig'ida tabiiy gazning iste'moli birmuncha ortdi. Hozirgi kungacha agarda sanoat infratuzilmasi aholiga gazni truboprovodlar orqali yetkazib bera olsa, tabiiy gaz iste'mol qilinadi.

Bir paytning o'zida, shuningdek, tabiiy gaz siqilgan holda (STG ning siqilgan tabiiy gaz) maxsus idishlarga solinib transportirovka qilinadi. Bu maxsus kemalarda amalga oshiriladi. Masalan, Yaponiya STG ning importi hisobiga o'zini ta'minlab kelmoqda.

Kelajakda, balki tabiiy gazni transportirovka qilish, uni avval metanolga aylantirib – sintez gaz orqali amalga oshirilishi mumkin, ammo bu juda ko'p qo'shimcha xarajatni talab qiladi.

Neft tabiiy gaz zahiralari uncha ko'p bo'lmagan mamlakatlarni importga bo'lgan bog'liqlik masalasining yechimi mavjud. Bundan tashqari, agarda qo'ng'ir ko'mir va toshko'mir asosidagi sintez gaz texnologiyasi rivojlantirilsa, bu holatni keng masshtabda uzoq kelajakda amalga oshirish mumkin.

1.4. Toshko'mir

Zahiralarga qaraganda toshko'mir tabiatda eng ko'p tarqalgan tabiiy boyliklardan biri hisoblanadi, u shuningdek, energiya manbaining eng asosiy qazilmasidir.

Bundan tashqari, shuni nazarda tutish kerakki, ko'mir tug'ilish joylarini aniqlashda geologik izlanishlar yordam beradi, tog'-kon qazilmalari bundan istisnodir, isbotlangan va taxmin qilingan ko'mirning qattiq zahiralari miqdori 44835×10^{12} kVt·soatni tashkil etadi. Isbotlangan zahiralari miqdori $3964 \cdot 10^{12}$ kVt·soat. Bu yig'indidan taxminan 38% AQSh da, 5% sobiq Ittifoqda, 14% Xitoy Xalq Respublikasida, 17% G'arbiy Yevropada, 7% Afrikada. 1999 yilda jahonda 35×10^6 tonna ko'mir ishlab chiqarildi, uning 56% AQSh va Xitoydan chiqqan. 1989 yilda qo'ng'ir ko'mir zahiralari 6800×10^{12} kVt·soat deb baholandi, undan 860×10^{12} kVt·soat isbotlangan zahiradir. 1992 yilga kelib, bu isbotlangan zahiralari taxminan 30 % ga ortdi.

Ko'mir tug'ilish joylari katta miqdorda bo'lganligi sababli hali uzoq vaqt davomida dunyodagi energiyaga bo'lgan ehtiyojlar qondiriladi.

Bir necha institutlarda o'tkazilgan izlanishlarga asosan bu bir necha ming yillar davomida bo'lishi mumkin.

1.5. Yadro yonilg'isi

Yaqin o'n yilliklarda energiya ta'minoti muammolarga aylanganda, shu muammoni hal qilishning natijasi sifatida yadro energiyasi xizmat qiladi. Uning iqtisodiy samaradorligi siyosiy inkor qilishlarga qaramasdan isbot qilingan edi.

Yadro yonilg'ilari tabiiy qazilmalarga muqobil deb hisoblanadi, ayniqsa elektroenergiya misolida aniq aytish mumkin. Elektroenergiyaning asosiy ta'minot qazilmalari saqlanib qolingan bo'lsa ham, atom energetikasining turli aksiyalari ishlab chiqarildi. 2000 yilda 433 ta yadro reagentlari butun dunyoda ekspluatatsiya qilingan holda edi va yana 38 tasi qurilishi rejalashtirilgan.

Reaktorlarning eng ko'p miqdori AQSh da (104), ishdagi yadro energetikasining nisbiy og'irligi 1998 yilda 76% ni tashkil etdi.

Uran zahiralari juda ko'p bo'lib, u yer yuzida keng maydonni egallaydi. Uranning jahonda ishlab chiqarish miqdori kamaydi, lekin bu mamlakatlarning turli yo'nalishdagi ishlab chiqarishiga bog'liq. Kanada yetakchi ishlab chiqaruvchi sifatida yanada mustahkamlandi, keyingi o'rinni esa Avstraliya egallab, u sezilarli ravishda o'sishini ko'rsatdi. G'arbiy Yevropada uranni qazib olish deyarli to'liq tugatildi, Fransiya esa bundan mustasno.

Oddiy konstruksiyali yengil suvdagi reaktorlarda uranning ^{235}U izotopi ishlatiladi (tabiiy uranning 0,7 % ni tashkil etadi). Nurlanish yoki parchalanish mahsulotlari masalan, α - va β - zarrachalar, neytronlar ko'rinishida ajralayotgan energiya issiqlikka aylanadi, u elektroenergiyani ishlab chiqarish uchun trubinalarni harakatga keltirishdagi bug'larning generatsiyasida ishlatilishi mumkin.

Bo'linayotgan materialning ulushi, tezkor neytronlarda ishlovchi reaktorlar hisobiga ortishi mumkin, ular neytronlar yordamida tabiiy uran komponenti bo'lgan bo'linmaydigan nuklidlardan ^{235}U (99,3%) ajraladigan parchalanadigan ^{239}Pu ni sintezi orqali ta'sir etadilar. Xuddi shunday yo'l bilan parchalanadigan ^{232}Th dan sintez qilinishi mumkin.

1995 yilda Fransiya va Yaponiya tezkor neytronlarda reaktorlarni ekspluatatsiya qilish va rivojlantirish bo'yicha dunyoda birinchilardan edi.

Yaqin 50 yilliklar davomida energiyaga bo'lgan talab hozirgi bor bo'lgan reaktor texnologiyalari yordamida hali ham qondirilishi mumkin.

Hozirgi kunda amal qilinayotgan reaktor va yaqin 20 yillikda ham xizmat qiluvchi reaktorlar, bu yengil suvdagi reaktor bo'lib, u 300 °C temperaturalarda ishlaydi (yengil suvda - qaynash yoki bosim ostida suv tagida ishlaydigan reaktor). Yuqori temperaturalarda ishlaydigan (1000 °C)

va atrof-muhit hisobiga sovutiladigan (geliy) reaktorlar yaqin kelajakda amalga oshirilishi kutilmoqda.

Ularning afzalligi shundaki, ular nafaqat elektroenergiyani, balki yadro sintezi natijasida hosil bo'lgan texnologik energiyani ham uzatib berishi mumkin.

Yadro sintezidagi yadro energiyasi sohasidagi yana bir muhim masalalardan biri, bu 2 ta atom yadrolari kombinatsiyasidan hosil bo'lgan energiyani qo'llashdir. Bu jarayon ham quyoshda energiyani ishlab chiqarishga asoslangan bo'lib, hozirgi kunlarda turli sanoat mamlakatlari tomonidan o'rganilmoqda. Masalan, Germaniyada stellarator loyihasi asosidagi yadro sintezi 2000 yilda boshlangan edi [3].

Yadro energiyasini qo'llashdagi eng muhim shartlar bu faqatgina xavfsiz va ishonchli atom stansiyalarining qurilishi bo'libgina qolmay, balki butun yonilg'ni siklining yopilganligi hamdir va bu tabiiy uranni yetkazilishiga, shuningdek, to'g'ri keladigan to'yintirish birliklarining yuzalarini tanlashga va radioaktiv parchalanish mahsulotlari chiqindilarini chiqarib tashlash bilan tugatiladi. Bu o'z ichiga atom elektrostansiyalardan chiqayotgan yuqori faol chiqindilarni utilitatsiya qilishni ham o'z ichiga oladi. Atrof-muhitni muhofaza qilish orqali chiqindilarning zararlilik tezligini maxsus dastur orqali aniqlanadi va yadro energiyasi qachon amalga kiritilishi belgilanadi.

1.6. Kelajak energiya ta'minotining istiqbollari

Yuqoridagi bo'limlardan ma'lum bo'ldiki, hali uzoq yillar mobaynida neft, tabiiy gaz va ko'mir birlamchi energiyaning manbalari bo'lib qoladi. Hozirgi kunda energiya manbalariga chegirmalar kam bo'lganligi sababli kimyoviy sanoat uchun muhim xomashyo bo'lgan neft va tabiiy gazlarni energiya ishlab chiqarish manbasi sifatida qo'llanilishini kamaytirish lozim.

Uzoq kelajakda neft slaneslari va neftsaqlovchi qumlarni ekspluatatsiya qilish muhim bir ta'sir ko'rsatmaydi. Bu muammoning aqliy yechimi bo'lib, neft va tabiiy gazni energiyaning boshqa bir manbalari bilan almashtirish hisoblanadi. Shu vositalar yordamida qimmatbaho qazilma materiallar saqlanib qolinadi.

Yaqin vaqtdagi kelajakda yadro energiyasini qo'llash energiyaning qazilma manbalarini iste'molini qo'llamaslikka imkon beradi. Quyosh energiyasi energiyaning deyarli tunganmas zahirasini berish imkonini beradi va bu uning nisbiy potensialiga nisbatan belgilanadi. Yiliga quyosh yerga berayotgan energiyasi ko'mirning 30 ta jahon zahirasi miqdorida ekanligi aniqlangan. Oddiy yechimlar asosida aniqlanadiki, quyoshdan kelayotgan energiya dunyodagi birlamchi energiyaning iste'molining 0,005% ni tashkil etadi. Shundan kelib chiqyaptiki, quyosh energiyasini qo'llash texnologiyasini ishlab chiqarish, shuningdek, quyosh kollektorlari va quyosh batareyalari tizimini ishlab chiqarish muhim masala bo'lib

qolmoqda. Shu vaqtning o'zida energiyani saqlash va tashish kabi masalalar ham o'z yechimini topishi kerak.

Keng masshtabda tunganmas yoki yangilanayotgan energiya manbalarini qo'llash quyosh energiyasi, shamol energiyasi, suv energiyasi, geotermal energiya va yadro sintezi – faqatgina uzoq kelajakda muhim bo'lishi mumkin. U vaqtgacha biz qazilma xomashyo, xususan neftdan foydalanishga bog'liq bo'lmaymiz. Yaqin vaqtda yadro energiyasi va ko'mir bizning energiya ta'minotida muhim rolni o'ynaydi, bu neft zahiralarini iloji boricha uzoqroq vaqtga cho'zish bilan belgilanadi.

Yadro energiyasi o'ziga elektroenergiyasini ishlab chiqarish vazifasini olsa, ko'mir, ko'pincha, neft mahsulotlarining o'rnini bosuvchi sifatida ishlatiladi.

Keyingi asrgacha energiya qazilma manbalardan olinishiga bog'liq bo'lmay qolishi mumkin, bunda yadro energiyasi va ko'mirdan ko'plab energiya olinadi. Bu holatda yadroviy jarayonning issiqligini ko'mirning gazifikatsiyasi uchun qo'llash mumkin va bunda sintez gaz mahsulotlarining ko'pgina samaradorligiga olib keladi.

Sintez gazni ishlab chiqarish bilan bir qatorda ko'mirning gazifikatsiyasi bilan birga, yadro energiyasi ham elektrolizning yuqori temperaturali bug'i yoki kimyoviy siklik jarayonlari yordamida suvdan vodorodni ishlab chiqarish uchun qo'llanilishi mumkin. Xuddi shu quyosh energiyasidan foydalanib suvni elektroliz qilishga ham tegishli va hozirda qator mamlakatlarda keng o'rganilmoqda. Bu vodorodni energiya manbasi sifatida (vodorodli texnologiya) keng qo'llanilishiga va shuningdek, qazilma materiallardan vodorodni ishlab chiqaruvchi sifatida qo'llanilishi mumkin.

Bu shunday holatga olib keladiki, bunda energiya yangilanayotgan energiya manbalaridan olinadi, neft va ko'mir esa faqatgina xomashyo sifatida ishlatiladi.

1.7. Xomashyoning hozirgi va taxmin qilinayotgan holati

Kimyoviy ishlab chiqarishning hozirdagi xomashyo holati istiqbolli bo'lib, ko'mirdan neft texnologiyasiga o'tish bilan belgilanadi.

Restrukturizatsiya, shuningdek asetilendan olefin bazalarini hosil qilish bilan ham belgilanadi.

1.7.1. Neft-kimyoviy birlamchi mahsulotlar

Gazifikatsiya jarayoni yordamida uglerod oksidi va vodorod, shuningdek, karbid ishlab chiqarish (payvandlash va boshqa maxsus organik oraliq mahsulotlar olish uchun) benzol va boshqa polisiklik aromatik birikmalar olish 1950 yilda ko'mirdan asosiy organik moddalarni olish uchun asos bo'lgan. Hozirgi kunda bularning taxminan 95% neft va tabiiy gazdan olinishga asoslangan.

Bundan tashqari, neftga o'tish natijasida organik mahsulotlarni ishlab chiqarish uchun xomashyoni ishlab chiqarishni kengaytirilishiga imkon beriladi. Bunday tezlikda kengaytirilish qiyin yo'llar bilan tog' rudalardan qazilayotgan ko'mir bilan imkon bo'lmas edi. Shunday qilib, shuni baholash mumkinki, neftning qisman ko'mir bilan almashinishi xomashyo bazasini chegaraviy kengayishiga olib keladi va bu yaqin kelajakda amalga oshishi mumkin. Kimyoviy sanoatning neftga bog'liqligi ham ancha ushlanib turadi.

Yaponiya va G'arbiy Yevropa mamlakatlarida kimyo sanoatining neftni qayta ishlash zavodida neft (yoki xom benzin) hozirgi kunda muhim xomashyo hisoblanadi.

AQSh da tabiiy gaz zahiralari xomashyo borishi natijasida neft keng miqyosda ishlatila boshladi. Etilen, propen, buten kabi olefinlar va butadiyen, shuningdek benzol, toluol, ksilol kabi aromatik birikmalar neftni krekinglash yo'li bilan olinishi mumkin. 1997 yilda 660×10^6 t ga yaqin neft dunyoda neftkimyoviy xomashyo sifatida qo'llanildi. Sintez gaz ishlab chiqarishda tabiiy gaz bilan birgalikda qo'llaniladigan mazut va gaz neft qayta ishlash zavodlarida kam ahamiyatga egadir. Oxirgilari ammiak, metanol, sirka kislotasi va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishda asos bo'lib xizmat qiladi. Texnologik jarayon ma'lum darajada alohida qisqarishlarning miqdorini va unumini aniqlaydi.

Bunday texnologiya neft inqirozidan bora-bora rivojlanib ketdi va bugungi kunda neftni qayta ishlash zavodlarining murakkab tuzilmasi ko'pgina miqdorda qiymatbaho mahsulotlarni taklif etmoqda. Shunday qilib, og'ir neft yonilg'isi qisman past temperaturalarda qaynovchi mahsulotlarga aylanadi, bu visbreking va kokslash jarayonlarida sodir bo'ladi. Bundan tashqari, vakuum yoki atmosfera bosimida haydashda hosil bo'lgan qoldiqni katalitik yoki gidrokreking jarayonlari yordamida qayta tiklash mumkin. Bu nisbatan yengil mahsulotlar unumini oshiradi va shuningdek, qayta ishlash uchun kerak bo'lgan energiyani oshiradi. Shuning uchun energiyani tejash muhim masalalardan biri bo'lib qolmoqda hamda bu asosan neft va uning hosilalarni qayta ishlash jarayonlarida muhimdir. Shunga ko'ra, Tlfaguitane va Techip tomonidan ishlangan Leyndagi yangi zavodda progressiv distilyasiya texnologiyasi qo'llanilyapti. Xom neftni haydashdagi issiqlik oqimlarining yaxshilangan ekspluatatsiyasi minimal bosim diapazonlarida yengil va og'ir fraksiyalarni qizdirishga olib keladi.

AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyadagi neftni qayta ishlash mahsulotlari spektrlari bozorlardagi neft mahsulotlaridan ajralib turadi, lekin ular minerallarga ko'ra neft fraksiyalariga bo'lgan talabning ko'pligini bildiradi.

Mineral moylardan yonilg'i spektori ta'sirida quyi temperaturalarda qaynaydigan mahsulotlarni olish ham kimyo sanoatida katta ahamiyatga ega va rivojlanmoqda. Hamma neftni qayta ishlash mahsulotlari birlamchi kimyoviy moddalarni olefinlar, aromatik birikmalar kabi ishlab chiqarishda

qo'llanilishi mumkin. Kreking jarayonida dastlabki xomashyoning qaynash temperaturasining pasayishi C_2-C_4 olefinlarning chiqishini orttiribgina qolmay, balki olefin aralashmasini ham o'zgartiradi, qisman u hozirgi kunda kimyoviy qurilish bloklarida muhim bo'lgan etilenning hosil bo'lishini kuchaytiradi.

Yonilg'ini tejash maqsadida tashlanadigan ilk qadamlardan bu uni elektrga, issiqlikka va harakatlanish kuchiga aylantirish samaradorligini oshirishdir.

Sanoat sektorida hozirgi kunda energiyaning 55% ishlatiladi. Ichki va kichik iste'molchilar faqatgina 45%, transport esa 17% energiyaning iste'mol qiladi. Qolgan qismi qayta hisoblash, tashish va ishlangan issiqlik orqali yo'qoladi.

Ishlab chiqarish sanoatida moyini sekin-asta ko'mir va atom energetikasiga almashinishi katta samaraga ega bo'lishi mumkin. Bu o'z ichiga benzinni qisman yoki to'liq metanol bilan almashinishi yoki etanol yordamida va biologik manbadan olinish ehtimoli ham emas.

Bundan tashqari, kimyo sanoatida kelajakdagi birlamchi kimyoviy manbalarning boshqa aspektlari ham mavjud. Ulardan birinchisi, bu neft qazib oluvchi mamlakatlarda neft ishlab chiqarishni geografik uzatishdir. Saudiya Arabistoni so'nggi yillarda yirik ishlab chiqaruvchilar sifatida ko'rinmoqda. Saudiya Arabistoni birlamchi kimyoviy moddalarni va muhim olefinlarni ishlab chiqaradi va bunda ilgari yoqib yuboriladigan neft gazidan foydalanadi. Qator sanoati rivojlangan mamlakatlar bu misolga rioya qiladilar va yaqin kelajakda faqatgina o'z ichki talabgorlikni qondirmasdan, balki AQSh, G'arbiy Yevropa, Yaponiyalarda o'z ishlab chiqarish markazlarini ochish mumkin.

Shunday qilib, sanoati rivojlangan mamlakatlarda birlamchi kimyoviy moddalarni ishlab chiqarish hajmi ortib borishi mumkin.

Bunday sanoati rivojlangan mamlakatlarda yana qimmatbaho mahsulotlarni ishlab chiqarish unumini oshirishga ham imkon beradi.

1999 yilda birlamchi kimyoviy moddalarni jahondagi ishlab chiqarish hajmi yiliga 211×10^6 t tashkil etdi. Ulardan taxminan 29 % AQSh da, 24 % G'arbiy Yevropada, 12 % Yaponiyada va 6 % Germaniyada edi.

1.7.2. Konversion mahsulotlar. Ko'mir.

Kimyo sanoati ko'mir xomashyosining ko'pgina qismini benzol, naftalin va boshqa kondensirlangan aromatik birikmalarni olish uchun kerak bo'lgan xomashyo sifatida qo'llanib kelgan.

Benzolga bo'lgan jahon talabi 11% ni va polisiklik va geteroaromatik birikmalarga bo'lgan talab esa 95% dan ortig'ini tashkil etadi.

Bundan tashqari, ko'mir asetilen uglerod oksidi, texnologik uglerod, ya'ni uglerod sajsasi va grafitni olish uchun ham xomashyo hisoblanadi.

Neft bozorida holatlarning o'zgarishi neft-kimyoviy manbalardan olinadigan ikkilamchi mahsulotlar ko'mirni qayta ishlashdan hosil bo'lishi mumkin bo'lgan mahsulotlari bilan almashinishi mumkinligi savol bo'lib turibdi.

Umuman olganda, neftdan olingan organik birlamchi kimyoviy moddalar zamonaviy texnologiyalarni qo'llab ko'mirdan ham olinishi mumkin. Bundan tashqari, asosiy shartlardan biri bu neft yoki tabiiy gaz bilan solishtirilganda ko'mirning arzonligidir.

Uzoq kelajakdagi istiqbollarga qaraganda, ko'mir neftning eng yaqin muqobilidir, ya'ni o'rni bosuvchisi hisoblanadi. Yevropa hamda AQSh da ko'mirni qazib olish jarayonlari juda kam xarajatli bo'lganligiga qaramay, hozirgi kunda ko'mirdan benzin olish tejamkor emas.

Neft-kimyo ishlab chiqarish tuzilmasiga mos kelishi va rentabellikni oshirish uchun avval qo'llanilgan texnologiyalar yaxshilanishi kerak, bu qimmatbaho mahsulotlarning chiqish unumini oshirish maqsadida qilinadi.

Asosan, ko'mirdan kimyoviy mahsulotlarni ishlab chiqarishda quyidagi usullar qo'llanilishi mumkin:

1. Qo'ng'ir va toshko'mirni sintez gazga gazifikatsiya qilish va uni asosiy kimyoviy moddalarga aylanishi.

2. Toshko'mirni gidrirlash yoki gidrogen qazib olish.

3. Qo'ng'ir yoki toshko'mirni quyi temperaturada karbonlash.

4. Ko'mirni kalsiy karbonat bilan ta'sirlashtirib kalsiy karbid olish, so'ngra uni asetilenga aylantirish.

Texnikaning holati va mumkin bo'ladigan o'zgarishlar keyingi bo'limlarda to'liq ko'rsatiladi.

Kelajakda ko'mirni gazifikatsiyalash uchun sarf bo'ladigan issiqlik asosan, yadroviy jarayon natijasida hosil bo'ladigan issiqlik hisobiga ta'minlanadi.

Kimyo sanoatida yadroviy jarayondagi issiqlikning qo'llanilishi elektr toki hisobiga uzatilmay, balki yadro reaktorlaridan chiqayotgan energiyani ishlatgan holda amalga oshiriladi. Yadroviy jarayonning bunday texnologiyasini kimyoviy reaksiyalar uchun ishlatish faqatgina aniq bir sharoitlarda amalga oshiriladi. Yengil suvdagi reaktorlar yordamida 300 °C temperaturada amalga oshirilishi mumkin va bunda texnologik bug'ning chiqishi chegaralangan bo'ladi.

800-1000 °C temperaturalarda ishlatiladigan reaktorlarni ishlab chiqarish holatlari o'zgacha bo'ladi. Nazarda tutilyaptiki, birlamchi yadroviy jarayondan chiqayotgan issiqlik ko'mirni bug' yoki gidrogazifikatsiyalash uchun ishlatiladi, shuningdek, metanni parchalash, kimyoviy siklik jarayonlarda suvdan vodorodni olish uchun ham qo'llaniladi.

Birinchi eslatib o'tilgan jarayonlar birmuncha afzalliklarga ega, ya'ni ko'mir va tabiiy gaz faqatgina xomashyo sifatida ishlatiladi, bir vaqtning o'zida energiya manbasi sifatida ishlatila olmaydi.

Bunday usul bilan gazifikatsiya mahsulotlarining 40% olinishi mumkin.

Uzoqdagi kelajakda ko'mirni yadroviy gazifikatsiya qilish energota'minotga yetarli hissasini qo'shishi mumkin. Bu terminlarda kimyo sanoatini aytish minimal darajadadir. Ammo imkoniyatlardan kelib chiqqan holda, ko'mirni gazifikatsiya qilib kelingan mahsulotlarga ahamiyat qaratish kerak.

Kimyo sanoati nuqtai nazaridan energiya va xomashyo materiallariga bo'lgan talablarning o'zaro chambarchasligi yuqori temperaturali reaktorlarni ishlab chiqarishga imkoniyat yaratyapti, bu esa ikkala sektor uchun muhimdir. Yuqori temperaturali reaktorlarni ishlab chiqarish jarayoni bosqichi hali tugallanmagan bo'lib, bu 10-20 yil davom etishi mumkin.

Bundan tashqari, kimviy seksiyadagi reaktor o'z ichiga tajriba-konstruktiv ishini ham oladi.

Shu vaqt o'zida bu misol shunday fakti belgilaydiki, bunda asrlar oxirida yangi texnologiyalar bo'lib hozirgi kunda ishlab chiqarayotgan texnologiyalar hisoblanadi.

Bu aspekt uzoq muddatli energiya va xomashyoni uzatishga tegishli bo'lgan hamma rejalarda ahamiyatga olinishi lozim.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Organik sintez texnologiyasi haqida nimalarni bilasiz?
2. Uglrodli energiyaga bo'lgan talablar nimalardan iborat?
3. Neft. Tabiiy gaz. Ko'mir energiyaning qanday turiga kiradi?
4. Yadro yonil'isi energiyaning qanday turiga kiradi?
5. Konversion mahsulotlar deganda nimani tushunasiz?
6. Birlamchi energiya manbalariga nimalar kiradi?
7. Ikkilamchi energiya manbalariga nimalar kiradi?

II bob SANOAT SINTEZINING ASOSIY MAHSULOTLARI. SINTEZ GAZ.

UGLEROD MONOOKSIDI. VODOROD

2.1. Sintez gaz

Hozirgi kunda sintez gaz atamasi aniq kimyoviy mahsulotlar sintez qilishda turli proporsiyalardagi CO va H₂ dan tashkil topgan gaz aralashmalari uchun ishlatiladi.

CO va H₂ olishning muqobil usullari:

1. Dastlabki xomashyodan kelib chiqib:

«suv gazi» (CO + H₂) - suv bug'ini va ko'mirdan

«krekning gazi» (CO + 3H₂) - suv bug'ini va CH₄

2. Qo'llanilish sohasi bo'yicha:

«metanol uchun sintez-gaz» (CO + 2H₂) - CH₃OH ishlab chiqarish uchun

«okso gaz» (CO + H₂) - gidroformillash jarayoni uchun

Bir vaqtning o'zida bu atamasi ammiak sintezidagi N₂ + 3H₂ aralashmasi uchun qo'llaniladi.

Ishlab chiqarish yoki qo'llanilishini hisobga olgan holda CO/H₂ ni bir qancha kombinatsiyalari suv gazi, parchalangan gaz yoki metanol uchun sintez gazi kabi yangi atamalardan ham foydalanilmoqda.

2.1.1. Sintez gazning generatsiyasi

Sintez gaz ishlab chiqarish jarayonlari ilk bor toshko'mirdan olingan koksni gazifikatsiya qilish yoki qo'ng'ir ko'mirdan olingan koksni past temperaturada havo va bug' yordamida gazifikatsiya qilishga asoslangan edi. Birinchi jahon urushidan so'ng foydalanish oson va qulay bo'lgan, qimmatli yoqilg'ini qazilmalari - neft va tabiiy gaz dastlabki xomashyo sifatida qo'llanila boshlandi. Ularning qimmatbaholigi, tarkibida vodorodning mavjudligi bilan bog'liq. H:C nisbati ko'mirda 1:1, neftda 2:1, petroley efrida 2,4:1 va metanga boy bo'lgan tabiiy gazda maksimal miqdor 4:1 nisbatlarda saqlanadi.

sintez gaz olish uchun xomashyo:

qo'ng'ir ko'mir, toshko'mir, tabiiy gaz

Tabiiy gaz va yengil neftning ayrim fraksiyalari asosan H₂ olish uchun xomashyo bo'lib xizmat qiladi

Ko'mirni gazifikatsiyalash neft inqirozi bilan bog'liq

So'nggi yillarda ko'mirni gazifikatsiyalashning an'anaviy jarayonlari o'z qiymatini zamonaviy texnologik shaklda topdi. Ko'mir asosi sintez gaz ishlab chiqarish 1976 yilda 3% bo'lsa, 1982 yilning oxirlariga kelib 12% ga ortdi, hozirgi kunda taxminan 16 % ni tashkil etadi. Bu quvvatning yarmidan ko'pi Janubiy Afrikadagi Fisher-Tropsh zavodidir.

Hozirgi kunda sintez gaz ishlab chiqarish uchun muqobil xomashyolar sifatida torf, yog'och va boshqa biomassalar, shahar yoki qishloq xo'jaligi chiqindilari o'rganilmoqda. Foydalanilgan plastmassalarni suyuq yoki gaz holatigacha qayta ishlash bilan sintez gaz olish kimyoviy qayta ishlashning asosi hisoblanadi.

Ko'mirni gazifikatsiyalash fizik qayta ishlash bo'yicha gaz/qattiq modda, kimyoviy qayta ishlash bo'yicha C ning qisman oksidlanishi yoki H₂O ning qisman qaytarilishi sifatida ko'rilishi mumkin

2.1.2. Ko'mirni gazifikatsiyalab sintez gaz olish

Organik komponentlarni gazsimon mahsulotlarga aylantirish, ko'mirni suv bug'i va O₂ bilan gazifikatsiya qilishning bir necha o'xshash reaksiyalar mavjud.

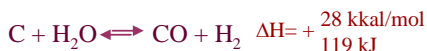
Gazifikatsiya jarayoni ancha murakkab va bir nechta parallel va ikkilamchi reaksiyalar orqali amalga oshishi kuzatiladi.

Uglerodni qisman ekzotermik yondirish yoki suv bug'ining endotermik ta'siri quyidagi gazifikatsiya reaksiyalarida namoyon bo'ladi:

To'liq yonish



Suv gazining geterogen reaksiyasi



Yuqoridagilarga qo'shimcha boshqa reaksiyalarni ham namuna qilish mumkin:

Buduar reaksiyasi



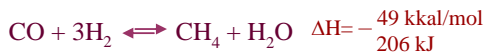
Suv bug'ining gomogen reaksiyasi



Gidrogenizasiyagazifikatsiya



Metanlash



Ko'mirni gazifikatsiya qilish jarayonlarining umumiy tasnifi, reaksiyaning optimal tezligiga erishish uchun kerak bo'ladigan yuqori temperatura (900-1000 °C) va endotermik reaksiyalarni o'tkazish uchun ko'p miqdorda energiyani sarf qilinishi bilan bog'liq. Gazifikatsiya uchun zaruriy issiqlik, gazifikatsion agent va ko'mir orasidagi reaksiya natijasida, ya'ni avtotermik yoki tashqi manbadan, ya'ni allotermik olinadi.

Yuqori harorat uchun;

1. Suv gazining geterogen reaksiyasi kuchli endotermik va yuqori faollanish energiyasini talab etadi
2. Joriy etish usullari uchun reaksiya tezligi yuqori bo'lishi kerak

Gazifikatsiyaning turli usullari mavjud bo'lib, ishlatilayotgan ko'mirning turi bilan farqlanadi, ya'ni toshko'mir yoki qo'ng'ir ko'mirning fizik-kimyoviy xossalari bilan xarakterlanadi.

Shu bilan birga, gazifikatsiya jarayonlari texnologik tizimlar bilan ham bog'liq bo'lib, masalan issiqlik bilan ta'minlash [allotermik (tashqi isitish) yoki avtotermik (o'z-o'ziga)] va reaktor turiga (qo'zg'almas qatlami, uchuvchan qatlami) bo'lishi mumkin. Bundan tashqari, gazifikasion reaksiya va gaz tarkibi gazifisirlanayotgan agent (H_2O , O_2 yoki havo, CO_2 , H_2), jarayon sharoitlari (bosim, temperatura, konversion ko'mir) va reaksiyon sxema (parallel yoki qarama-qarshi) bo'yicha aniqlaniladi.

Qo'ng'ir yoki toshko'miri gazifikatsiyalashning muhim omillari:

1. Ko'mirning fizik-kimyoviy xossalari
2. Issiqlikning allotermik yoki avtotermik ta'minlanishi
3. Reaktorning turi
4. Gazifisirlanuvchi agent tabiati
5. Jarayon sharoitlari

Winkler, *Koppers* - *Totzek* va *Lurdi* gazifikatsiyalari sanoat jarayonlari hisoblanadi. Yangi avlod gazifikatsiya jarayonlari sifatida Germaniyada izlanishlar olib borilayotgan *Rheinbraun* gidrogen gazifikatsiyasi va *Berdban-Forschung* bug' gazifikatsiyasi, *Kellogg* ko'mir gazifikatsiyasi (Na_2CO_3 da eritilgan) va AQSh dagi ishqoriy *Exxon* karbonati bilan katalizlangan ko'mir gazifikatsiyasi, Yaponiyadagi *Sumitomo* (so'nggi yillarda *Klockner - Humboldt - Deutz* bilan hamkorlikda) ko'mir gazifikatsiyalarining (temir ishtirokidagi) eksperimental va demonstrasion qurilmalar bosqichlari yakunlanib, sanoatga joriy qilinish darajasiga yetdi.

Gazifikatsiyalashning an'anaviy jarayonlari:
Winkler; *Kopperman Totzek*; *Lurgi*
Gazifikatsiyalashning yangi avlotdlari pilot qurilmalari:
Rheinbraun (H_2)
Berdban-Forschung (bug')
Kellogg (Na_2CO_3 da eritilgan)
Sumitomo / Klockner-Humboldt-Deutz (temir ishtirokidagi)
SNG ko'pbosqichli jarayonlari:
AQSh tog' ishlari byurosi (*Synthane*) Bitumli ko'mir (*Bi-gaz*)
Gaz texnologiyalari instituti (*Hy-Gas*, *U Gas*)

Shu bilan birga bir qancha ko'pbosqichli jarayonlar Angliya (Westind house), AQSh (Synthane, Bi-Gas, Hy-Gas, U-Gas, Hydrane) va Yaponiya kabi davlatlarda rivojlantirildi va birinchi navbatda sintetik tabiiy gaz ((SNG - substitute natural gas (tabiiy gaz o'rin bosuvchisi) ishlab chiqarishga mo'ljallangan.

Winkler gazifikatsiyasi:

$O_2 + H_2O$ li qo'zg'aluvchan (psevdojjjeniy) qatlamli generator (bosimsiz), ko'plab qurilmalarda foydalaniladi

Winkler jarayonida maydalangan ko'mir ishlatilib, O_2 yoki havo kislorodi bilan qo'zg'almas qatlamli reaktorda atmosfera bosimida gazifikatsiyalanadi (Winkler generatori). Harorat ko'mirning reaksiyon qobiliyatiga bog'liq va 800 dan 1100 °C (o'rtacha 950°C) chegarasini tashkil etadi. Bu jarayon uchun qo'ng'ir ko'mir sifatida xomashyo hisoblanadi. $H_2:CO$ generator gazning nisbati 1,4:1 chegarasida kuzatiladi. Gazifikatsiyaning bu jarayoni Germaniyada Leunawerke tomonidan 1931 yilda ishlab chiqilgan edi. Hozirgi kunda bu jarayon dunyodagi ko'pgina korxonalarda ekspluatatsiya qilinmoqda.

Winkler gazifikatsiyasining modifikatsiyasi:

HTW-jarayon (yuqori haroratli Winkler jarayoni)

xomashyo 6 mm gacha o'lchamlardagi ko'mir zarrachalari - changlari harorat 1100 °C

bosim 25 bar, qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator

Jarayonning yangiligi, yuqori bosim (10-25 bar) ostida 1100 °C da gazifikatsiya qilish, iqtisodiy samaradorlikning oshishiga olib keladi. Reaksiyaning tezligi va unumi oshadi, shuningdek ikkilamchi mahsulotlarning hosil bo'lishi va gaz tozalash sarfi kamaydi. Bu turdagi eksperimental zavod Rheinbraunda 1978 yildan buyon ekspluatatsiya qilib kelinayotgan bo'lib, bunday yirik masshtabli zavodning yillik quvvati $2,4 \times 10^6$ tonna qo'ng'ir ko'mirni qayta ishlashga mo'ljallangan, 1985 yilda $0,6 \times 10^6$ tonna qo'ng'ir ko'mirni qayta ishlagan va 1989 yildan buyon bug' trubinali kombinasion qurilmada foydalanib kelinmoqda.

Konnepc-Totzek gazifikatsiyasi:

xomashyo $O_2 + H_2O$ va neft koksi kukuni aralashmasi,

harorat 1400-2000 °C

ilk korxonada 1952 yilda qurilgan

1984 yilga kelib 17 davlatda 19 ta korxonada ishlab kelinmoqda

Konnepc-Totzek jarayonida, yondirishdan hosil bo'lgan chang (ko'mir va neft koksi kukuni) atmosfera bosimida O_2 va H_2O parallel oqim bilan 1400-2000 °C haroratlar chegarasida gazifikatsiyalanadi. Reaksiya alanga hosil bo'lishi bilan boradi. Gazifikatsiyalashning yuqori haroratlarda olib borilishi uglevodorodlar kondensati hosil bo'lishining oldini oladi va natijada sintez gaz tarkibidagi CO va H_2 ning miqdori 90 % gacha yetadi. Qo'ng'ir ko'mir ham xomashyo sifatida qo'llanilishi mumkin. Birinchi tijorat korxonasi Finlyandiya 1952 yilda qurilgan. O'sha vaqtdan beri bu jarayon ko'pgina mamlakatlarda ekspluatatsiya qilinmoqda.

Gazifikatsiyasining Koppers-Totzek modifikatsiyasi:
Yuqori bosimda olib boriladi va bu bilan yuqori unumdorlikka erishiladi

Konnepc-Totzek va Krupp Koppers jarayonlari rivojlanib bordi (PRPNFLO jarayonining bosim ostida ushlangan oqim bilan gazifikatsiya). Bunda gazifikatsiya avvaldagidek 2000 °C haroratda, nisbatan yuqori bosimlarda - 40 bar olib boriladi.

Texaco jarayoni, Ruhrchemie/Ruhrkohle tomonidan taklif etilgan:
xomashyo C/H_2O suspenziyasi, harorat 1200-1600 °C, bosim 20-80 bar, uzaytirilgan qatlamli reaktor
Dastlabki tijorat korxonalari Germaniyada, Xitoyda, Yaponiyada, AQSh da ishga tushirilgan

Texaso jarayonida chiqarib tashlanayotgan changni gazifikatsiya qilish prinsipi qo'llaniladi, u sanoat masshtablarida Ruhrchemie-Ruhrkohle AG yordamida 1978 yildan buyon ishlaymoqda. Ko'mir ho'l maydalash usuli bilan olingan suv suspenziyasi (71% gacha ko'mir) ko'rinishida reaktorga uzatiladi. Yuqori haroratlarda (1200-1600 °C) va bosimda (20-80 bar) C ning konversiyasi 98 % tashkil etadi va maksimal darajadagi tozalikka ega bo'lgan gaz hosil bo'ladi. Bu jarayonni qo'llovchi ko'pgina korxonalar qurilgan va loyihalashtirilmoqda.

Bosim ostida ishlaydigan Lurdi gazifikatsiyasi ilk bor 1930 yillarda ishlab chiqilgan va uzluksiz modifikatsiyalash natijasida bu jarayon eng takomillashgan jarayon bo'lib qoldi.

Bosim ostidagi Lurdi gozifikatsiyalash jarayoni:
20-30 bar bosim ostida qo'zg'olmas qatlamlarda amalga oshiriladi, harorat:
1. Dastlabki gazifikatsiya uchun 600-750 °C
2. Asosiy gazifikatsiya 1000-1200 °C (O_2/H_2O nisbatlari bilan bog'liq)
Jarayonning ahamiyati: xomashyo bosim ostida sintez-gazga maksimal unum bilan aylanadi; toshko'mirmi qayta ishlashdan tozalanmay qoladigan (0,1 %) gazning tarkibi:

9-11 CH₄
15-18 CO
30-32 CO₂
38-40 H₂

Lurdye gazifikatsiyasi qo'zg'almas qatlamli reaktorlarda olib borishga asoslangan bo'lib, bunda maydalangan toshko'mir yoki qo'ng'ir ko'mir aylanma pichoq yordamida jarayonga kiritiladi.

1979 yilga kelib 16 gazifikasion Lurdi qurilmalari ishga tushirilgan. Hozirgi vaqtda ko'miri gazifikatsiyalash usulining 90% Lurdi jarayoni hisoblanadi.

Dastlabki degazatsiya 20-30 bar bosim va 600-750 °C haroratda amalga oshiriladi. Ko'mir yassi shaklda kiritilib, lapastlar yordamida maydalanadi. O₂ va H₂O reaktoring pastki qismdan uzatiladi, ko'mir bilan bosim ostida, 1000 °C haroratda ta'sirlashadi va sintez gaz hosil bo'ladi. Bu gaz tarkibida metan miqdori ko'p bo'lganligi sababli keyinchalik sintetik neft gaziga qayta ishlanadi. Bundan tashqari, tarkibida uchraydigan boshqa birikmalar (benzol, fenol) ham qayta ishlanishi talab etiladi.

reaktor samaradorligi yuqori bo'lgan Lurdi gazlashtirish sel oqimini yanada rivojlantirish, masalan, diametrini joriy 3,70 dan oshirish. 5,00 m va 50-100 barga ko'tarilgan bosim yoki O₂ / H₂O dan I nisbatining pasayishi: Va yuqori haroratlarda va suyuqshlak chiqishi An'anaviy gazlashtirish jarayonlari ishlab chiqarish uchun ko'mirning 1/3 qismini sarflaydi:
1. bug 'gazlashtiruvchi vosita sifatida
2. gazlashtirish jarayoni uchun issiqlik

Dunyoda bir necha yirik masshtabli Lurdi zavodlari ekspluatatsiya jarayonidadir. Janubiy Afrikadagi Sasolburg yerida sintez gaz Fisher-Tropsh jarayoni yordamida uglevodorodlarni ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. 1976 yildan buyon sintez gazni qo'llab metanol ishlab chiqargan, Janubiy Afrikada portlovchi moddalar ham ishlab chiqilgan. Bunda ICI jarayoni qo'llanilgan va zavodning yillik quvvati 33000 tonnani tashkil etadi. Ko'mirdan olinayotgan sintez gaz asosida metanolni olish qurilmalarini loyihalashtirish boshqa mamlakatlarda amalga oshirilmoqda, masalan AQSH va Yevropada.

Shunday qilib, qazilma manbalari istiqbolli kontseptsiya bilan olib tashlanganining sababi:
HTR = yuqori haroratli reaktorlar

Lurdi bo'smi ostida gazifikatsiya jarayonini rivojlanish reaktorlarni samaradorligini oshirish maqsadida turli firmalar tomonidan amalga oshirilgan.

Hozirgi kungacha ko'rilayotgan hamma gazifikatsiya jarayonlarida ko'mirning ma'lum qismi (30-40 %) kerak bo'lgan texnologik issiqlikni ta'minlash uchun yondiriladi. Shu sababli boshqa nisbatan tejamkor issiqlik manbalari hozirgi kunda shunday o'rganilyaptiki, bunda ko'mirning ishlatilishi kamaytirilishiga qaratilgan.

misol:
«tosh qatlamli» reaktor hozirgi tajriba zavod bosqichida:
sovutish suvi - He
chiqish gazining harorati - taxminan. 950 °C

Hozirgi kunda Germaniyadagi Raynbraun Bergban-Forschung va ilmiy tekshirish FES (Lilich) bilan hamkorlikda qo'ng'ir ko'mirni gazifikatsiyalash uchun gazdan olingan texnologik issiqlikni yuqori temperaturali yadro reaktorlarini sovutish orqali o'rganib kelmoqdalar.

Geliy reaktordan mayda «tosh» qatlam bilan 950 °C temperaturada chiqadi va gazifikatsiya jarayoni uchun kerak bo'lgan issiqlikni ta'minlaydi. Ko'mir uzatilishi bilan gazifikatsiya generatoridagi temperatura 800 °C da bo'lishi kerak deb ko'riladi.

2.2. Tabiiy gaz va neftni parchalash natijasida sintez gaz olish

Suv bug'i ishtirokida tabiiy gaz va neftdan sintez-gazni olish ko'mirni gazifikatsiya qilishga o'xshash, chunki gazifikatsiya reaksiyalarning endotermik va ekzotermik bog'liqliklari mavjud:



Bir vaqtning o'zida Buduardan suv, gaz va metanni plast muvozanatga erishish ko'mirni gazifikatsiya qilish reaksiyasiga xosdir.

tabiiy gaz yoki xom neftdan sintez gazini ikki tamoyilga muvofiq ishlab chiqarish:
I. H₂O yordamida allotermik katalitik kreking (bug' krekingi yoki reforming)
2. katalizatsiz avtotermik kreking H₂O + O₂ (+ CO₂)

Tabiiy gaz ham xom neftning neft fraksiyalari ham quyidagi ikkita prinsipl turli usullarni qo'llab sintezgazga aylantirilishi mumkin:

1. Allotermik bug‘ bilan suv bug‘lari ishtirokida riforming usuli orqali, katalitik kreking usuli orqali amalga oshiriladi. Kerakli miqdordagi issiqlik tashqi manbalardan uzatiladi.

2. Avtotermik kreking jarayoni yordamida: bunda termik kreking uchun kerak bo‘lgan issiqlik manbaini qisman yondirilishi hisobiga hosil qilinadi, so‘ngra N_2O va takroriy ravishda SO_2 berilib, maqsad qilingan SO/N_2 olinadi.

2. katalizatsiz avtotermik kreking bilan
 $H_2O + O_2 (+ CO_2)$

1 jarayon.

Hozirgi kunda eng mashhur keng masshtabli bug‘ riforming jarayoni bu ICI jarayoni bo‘lib, u ilk bor 1962 yil ishga tushirilgan. Bu jarayonda qaynash temperaturasi $200\text{ }^{\circ}C$ bo‘lgan uglevodorodlar qatnashishi mumkin.

1 gacha:
ICI jarayoni IG Farben Schiller jarayoniga asoslangan bug‘ krekingi bilan mashhur
nafta pishloq, shuningdek, kimyoviy moy sifatida ham tanilgan

ICI jarayoni 3 ta bosqichdan iborat. Ni-K₂O/Al₂O₃ riforming katalizatorlari oltingugurtga juda sezuvchan bo‘lganligi sababli, birinchi bosqichda uzatilayotgan neft oltingugurtdan to‘liq bo‘shalgan bo‘lishi kerak. Bu maqsadda uni H₂ bilan $350-450\text{ }^{\circ}C$ temperaturada CoO-MoO/Al₂O₃ ishtirokida ishlov beriladi. Natijada hosil bo‘lgan H₂S/CuO ga adsorberlanadi. Bir vaqtning o‘zida mavjud bo‘lgan olefinlar ham gidrirlanadi. Katalitik riformingning ikkinchi bosqichi $700-830\text{ }^{\circ}C$ temperatura va 15-40 bar bosimda olib boriladi. Riforming quvurlari tabiiy gazni yondirish yoki kulsiz distillatlar hisobiga qizdiriladi.

Doimiy temperaturada bosimning ortishi hisobiga kerak bo‘lmagan komponent-metan ulushlari hosil bo‘lishi kuzatiladi.

uch bosqichli jarayon:
1.1. yordamida gidrodesulfurizatsiya
CoO-MoO/Al₂O₃ yoki
NiO-MoO/Al₂O₃ $350-450\text{ }^{\circ}C$ da
tarkib S < 1 ppm
olefinlar bir vaqtda gidrogenlanadi
1.2. Ni-K₂O /Al₂O₃ bilan $700-830\text{ }^{\circ}C$ da 15-40 barda birlamchi
reformingda katalitik reforming
1.3. qoldiq CH ning avtotermik islohoti. ikkilamchi islohotda, ya‘ni.
yuqori issiqlik talabi tufayli gazning boshqa qisman yonishi

Shuning uchun generator gazi kamerağa yuqori temperaturaga barqaror Nikatalizator bilan to'ldirilgan reaktor orqali uzatiladi. Gazning ma'lum qismi qo'shilgan havo va kislorod bilan yondiriladi, natijada hosil bo'lgan gazli aralashma 1200°C dan ortiq temperaturagacha qizdiriladi. Metan bug' bilan bu temperaturada 0,2-0,3 - ~ 01 % - qolguncha reaksiyaga kirishadi. Bu jarayonning uchinchi bosqichidir.

Trubali pech "birlamchi reformator" deb ataladi va ikkinchi reforming reaktor kamerasining tagligida joylangan. Hosil bo'lgan sintez gazdan olinayotgan issiqlik bug' chiqarish uchun sarflanadi.

Jarayonning o'tkazuvchanligi (1.3):
issiqlikka chidamli Ni katalizatorli (>1200 ° C) issiqlik o'tkazuvchi kamerali reaktor
CH miqdori 0,2-0,3 hajmgacha kamayadi.

ICI jarayonining afzalligi bu – sajaning hosil bo'lmasligidir. Bu katalizatorni regeneratsiya qilmasligini ta'minlaydi.

sezgir issiqlik bug 'sifatida qayta tiklanadi

Boshqa kompaniyalar tomonidan o'xshash jarayonlar ishlab chiqiladi va keyinchalik texnologik jarayonlarni boshqarishning yangi tizimlari optimallashtirildi.

ICI jarayonining afzalliklari:
saja yo'q va katalizator faolligining kam yo'qolishi

Masalan, Lurdi jarayonida tabiiy gaz 750-800°C da Ni katalizator ustida yoriqlarni hosil qiladi. Bunda olingan sintez gaz tarkibidagi vodorod yuqori unumga ega va havoni kam miqdorda zararsizlantirishi aniqlandi.

muqobil jarayonlar, masalan, Lurgi: yangi boshqaruv tizimiga ega uchinchi avlod muqobil texnologiya, barqaror va ekologik xavfsiz

2-jarayoni.

Basf, Texako tomonidan neft fraksiyalarini qisman oksidlash yo'li orqali va uglevodorodli izlanishlar natijasida sintez-gazni olish usuli ishlab chiqariladi. Bu modifikatsiyalangan usulda hamma uglevodorodlar – metandan to xom neftgacha bo'lgan mazut qoldiqlari xomashyo sifatida qo'llanilishi mumkin.

2 tagacha:
taniqli avtotermik jarayonlar: BASF / Lurgi (Gassinthan)
Texas

Uglevodород tadqiqotlari
Shell (gazlashtirish jarayoni)
Shell operatsiya jarayoni):
Katalizatorsiz 1200-1500 ° C, 30-80 bar, natijada kuyikish yoqilg'i
granularlariga aylanadi.

30-80 bar bosimda va 1200-1500 °C temperaturada reaktorning yondirish sektorida H₂O va ma'lum miqdordagi O₂ reaksiyaga kirishadi. Katalizator qo'llanilmaydi Chiqayotgan issiqlik bug' moy riformingi uchun ishlatiladi. Saja ma'lum H₂O yoki moy bilan yuvish natijeasida chiqariladi vap granula ko'rinishida ishlab chiqariladi. 1986 yilda Shell jarayonining gazifikatsiyasi 140 SYN gazda ekspluatatsiya qilingan edi.

afzalligi:
xomashyo sifatida xom neftning turli fraktsiyalari mumkin

2.2.1. Sintez-gazni tozalash va qo'llash

Qazib olinayotgan yonilg'ini gazifikatsiyalash orqali olingan sintez gaz bir qancha gazsimon qo'shimchalar birikmalar bilan ifloslanadi, bular esa uning qo'llanilishiga turlicha zarar yetkazadi. Oltinugurt H₂S (vodorodsulfid) yoki COS (serookis uglerod) ko'rinishida bo'lib, ko'pgina katalizatorlar uchun zaharli hisoblanadi va uning faolligini qisman yoki ortiqcha inert gaz yordamida susaytirish mumkin.

sintez-gazni tozalash: H₂S, COS, CO₂

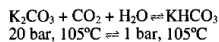
Ko'pgina turli jarayonlar sintez-gazdan H₂S, COS va CO₂ ni chiqarib tashlashga asoslangan. Masalan, Lurdi va Linde texnologiyalarida Rectisol jarayoni keng qo'llanilib, bosim ostida metanol bilan yuvishga asoslanadi. Boshqa misol sifatida Selexol (hozirda UCC) jarayoni namuna bo'lishi mumkin. Bunda nordon gazlar bosim ostida polietilenglikol dimetil efirida (7.2.4 bo'lim) ushlab qolinadi.

sintez-gazni tozalash jarayoni:
bosim ostida yuvish:
1. CH₃OH (Rectisol jarayoni)
2. Polietilenglikol dimetil efiri (Selexol jarayon)
3. Sulfonilzopropanolamin / H₂O (sulfanol jarayon)
4. N-MP (Purisol jarayon)
5. Ko'p komponentli organik va noorganik erituvchilar sistemasi
6. Molekulyar to'r

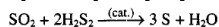
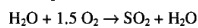
Shell Sulfiral jarayoni sulfonallar diizopropilaminlar suv aralashmasini, Lurgi Puroisol jarayoni esa N-metilpirrolidonni ishlatadi. Shuningdek, boshqa jarayonlarda dietanolamin, diglikolamin,

propilenkarbonat yoki aminokislotalarning ishqoriy tuzlari, masalan N-metil aminopropion kislotaning tuzlari (Alkazid jarayon) ishlatiladi.

Benfild jarayoni (1950 yilda Benson va Fild tomonidan ishlab chiqilgan):



Claus process:



Ko'pincha bosim ostida yuvish uchun K_2CO_3 eritmalari (Benzfild, Catacarb), shuningdek, molekulyar elaklarda adsorbsiyalash uchun ham ishlatiladi.

Adsorbsiyalar adsorbsiya tizimlarining regeneratsiyasi turli usullar bilan amalga oshiriladi. Asosan fizik jarayonlar, ya'ni yuqori temperaturalarda yoki past bosimlarda degazatsiya qilish usuli, odatda H_2S ni klaus pechida elementar S ga aylantiriladi. Bunda ba'zi H_2S to'liq SO_2 gacha oksidlanadi va keyingi bosqichda qo'shimcha H_2S yordamida S gacha qaytariladi. Bunday ikkinchi bosqich Al_2O_3 ga asoslangan katalizator ishtirokini talab qiladi.

Sintez gazida kerakli CO / H₂ nisbatini sozlash mumkin:

1. miqdorini o'zgartirish orqali gazlashtirish bilan HzO va Oz
2. CO konversiyasi bilan gazlashtirishdan keyin
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ va olib tashlash
 CO_2

O'sha paytlardan beri Klaus orginal jarayoni bir necha bor Oxu-klaus, Super-Klaus va boshqa shu kabi jarayonlarga o'zgartirilgan edi. Olingan toza sintez gaz tarkibida CO/H₂ ning nisbati o'ziga xos bo'lishi kerak. Bu nisbatstexiometriya va boshqa usullar bilan aniqlanishi mumkin. Bu gazifikatsiyaning bir necha jarayonlarida H₂O ga bo'lgan uglevodorodning ulushini korrektyrovka qilish yo'li orqali amalga oshirish mumkin. Yoki CO ning miqdori juda yuqori bo'lsa, u xolda talab qilinayotgan CO/H₂ nisbati katalitik yo'l bilan amalga oshirilishi mumkin. Bunda 4-tenglamaga xos ravishda Fe-Cr-oksidli aralashmalaridan tashkil topgan 350-400°C temperaturalarda qo'llaniladigan katalizatorlar qo'llaniladi. Shunday qilib, CO ning miqdori taxminan 3-4 ~ 0,1% barobar kamayishi mumkin. CO ni konversiyasining ortishi sintez gazdan toza H₂ olish uchun kerak (2.2.2 bo'limga qarang). Bu holda past temperaturalarda yuqori samara beruvchi katalizatorlar qo'llaniladi (masalan, G-66 Girdler, Cu-Znoksidiga

asoslangan). Ularning ishchi temperaturasi 190–260°C atrofida boʻladi. Bu temperaturada CO ning hajmi 0,1% ni tashkil etadi.

3 gacha:
konversiya katalizatorlari:
Fe-Cr-oksidi koʻp bosqichli 350-400 ° C CO da 3 hajm.% gacha
CuO-ZnO, bir bosqichli 190-260 ° C,
CO 0,1 vol.% gacha

Qoʻshimcha qilib aytish mumkinki, sintez gaz xomashyo sifatida metanol ishlab chiqarishda (2.3.1 boʻlimga qarang) yoki gidroformillash orqali olefinlardan aldegidospirtlarni (6.1 boʻlimga qarang) olishda ishlatiladi. U shuningdek, janubiy Afrikadagi Sasol da Fisher-Tropsch jarayoni orqali uglevodorodlarni ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Bunda oʻzlarining mexanizatsiyalashgan shaxmatlaridan qazib olinadigan koʻmirdan olingan sintez gaz asosida (Lurdi jarayoni gazifikatsiyasi) uglevodorodlar ishlab chiqarildi. Fisher-Tropsch sintezining 2 xil usuli ishlatiladi. Arde jarayoni yordamida (Arbeitsgemeinschaft (SP) Ruhrchemie-Lurdi) yuqoriqaynovchi uglevodorodlardan, yaʼni dizel yonilgʻisi va voskdan gazfazali reaksiyada 210-250°C da temir choʻktirilgan qoʻzgʻalmas qatlamli katalizator ishtirokida sintezgaz olinadi.

sintez gaz asosidagi jarayonlar:
1. Kimyoviy jarayonlar uchun xomashyo
1.1. CH₃OH
1.2. Olefinlardan aldegidlar, spirtlar olish
1.3. Fisher-Tropsch orqali uglevodorodlar olish

Sintol jarayonida (Rellodd jarayonining rivojlanishi) asosan quyi temperaturalarda qaynovchi mahsulotlar, yaʼni benzin, aseton va spirtlar sinkullanadigan qoʻzgʻalmas qatlamli katalizator ishtirokida 300-340 ° C da va 23 bar bosimda olinadi. Sasol I zavodining Sasol II zavodigacha rivojlanishi 1980 yilda amalga oshdi va bunda ishlab chiqarish hajmi yiliga $2,5 \times 10^6$ tonnani tashkil etdi. Sasol III Sasol II ni dublikati boʻlib 1983 yilda ishga tushgan va umumiy hajmni yiliga $4,5 \times 10^6$ tonnagacha oshirdi.

Fisher-Tropsch texnologiyasining boshlanishi 1954 yil Sasol I
1980 yil Sasol II
1983 yil Sasol III
1993 yil Shell Malayziya
1993 yil Sasol suspenziyalik reaktori

Ayni vaqtgacha ham Sasol suspenziya reaktorni ishlatmadi, unda temperaturaning faol katalizatori ogʻir uglevodorodlarga turabulek

ravishda aralashtirib turib suspendirlanadi. Bu eng yaxshi konversiyani va yuqori temperaturalarda yaxshi selektivlikni beradi; reaksiya mahsuloti tarkibida quyi spirtlar, yuqori olefinlar mavjud.

Sasol qurilmalaridagi reaktor variantlari:

1. qattiq qatlamli quvurli reaktor
2. sirkulyatsion suyuq qatlamli reaktor
3. osma reaktor

Afrikadan tashqari Fisher-Tropschning ilk zavodi Malayziyada Shell tomonidan 1993 yilda yo'lga qo'yilgan bo'lib, u tabiiy gazga asoslangan va yiliga o'rtacha ishlab chiqarish quvvati $0,5 \times 10^6$ tonnani tashkil etgan.

Malayziyadagi Fisher-Tropsch zavodi: SMDS jarayoni (Shell Middle Distillate Synthesis) va boshqa shunga o'xshash jarayonlar

- 1.4. Olefin-selektiv Fisher-Tropsch sintezi

Yuqorida aytib o'tilgan sintez-gazni qo'llanilishni odatdagidek, juda muhim bo'lib qolaveradi. Sintez-gazni boshqa xil qo'llanishlari, masalan CO komponentlari yoki ikkilamchi mahsulotlardan, ya'ni metanol yoki formaldegiddan olinishi yanada ko'proq e'tiborni C_2-C_4 olefinlarni olish, metanoldan olefinlarni olish, metanolni omologatsiyalash kabi Fisher-Tropsch sintezining modifikatsiyasini olgan.

2. CO va H_2 qazib olish uchun xomashyo
3. CH_4 ishlab chiqarish uchun xomashyo va aholini energiya bilan ta'minlash uchun SNG

Shuningdek, sintez-gazni etilenglikolga aylanishi yoki boshqa kislorod saqlovchi C_2 mahsulotlarga aylanishi ham keltirilgan.

4. mumkin bo'lgan energiya tashuvchisi
Loyiha "ADAM-YeVA" Rhinebrown / KFA Zhiilich
ADAM (Anlagemit Drei Adiabaten Methanisierungsreaktoren - uchta adiabatik metanatsiya reaktorlari bilan o'rnatish)
EVA (Einzelrogor-Versuchs-Anlage-Mono-quvur eksperimental o'rnatish)

Bundan tashqari, sintez-gazni uglerod oksidi va vodorodning dastlabki manbasi sifatida qo'llanilishi, va bundan keyin metanirlab energiya manbasi sifatida qo'llanilishi (sintetik tabiiy gaz - SNG) o'zgarmas bo'lib qolaveradi.

ishlash prinsipi:

Metanlanish reaksiyasi energiya bilan ta'minlanganda qaytariladi, shuning uchun elektr energiyasi o'rniga CO/H₂ iste'molchiga tashiladi va Cli reforming uchun qaytariladi.

5. quyma temir ishlab chiqarishda gazni kamaytirish

Yulixdagi (Germaniya) yadroviiy energiya ishlab chiqaruvchi zavodning izlanishlariga qaraganda kelajakda energiyani trasportirovka qilish konsepsiyasi CO/H₂ ni ekzotermik ravishda CH₄ o'kazilishlarni asos qilgan holda taklif qilinganligi kuzatilgan.

CO₂, shuningdek, sof kimyoviy moddalar

Kelajakda H₂, ehtimol, quyidagilar uchun energiya manbai bo'ladi:

1. isitish
2. elektr
3. motor yoqilg'isi

ADAM/YeVA deb ataluvchi sirkulyasion jarayonda metan bug' riformingida (endotermik) CO/H₂ aralashmasida geliy ishtirokida yadro reaktoridan (EVA) issiqlik bilan trasportirovka qilinadi, gaz aralashmasi truboprovod orqali iste'molchiga uzatiladi (ekzotermik: ADAM). Hosil bo'lgan metan qaytadan riforming-qurilmaga RVA uzatiladi. 1979 yilda zavodning ADAM-RVA piloti KFA-Siilich tizimiga uzatilgan edi; 1981 yilda u 10 MVT quvvatiga kengaytirildi.

CO ishlab chiqarish:

1. kokslanuvchi gazlar
2. uglevodorod kreking gazlar

Xom neftning analogi CO/H₂ aralashmasi dastlabki xomashyo sifatida maishiy va sanoat ite'molchilari uchun xizmat qilishi mumkin. sintez gaz ko'p hollarda cho'yan ishlab chiqarishda qaytaruvchi gaz sifatida ishlatiladi.

Ikki jarayon yordamida CO ni ajratish:

1. fizik jihatdan, qisman kondensatsiya va distillash orqali
2. kimyoviy jihatdan Cu (I) -CO komplekslari orqali

1 ga:

misol - Linde jarayoni:

xom gazni ikki bosqichda dastlabki tozalash:

1. H₂NCH₂CH₂OH bilan CO₂ (An orqali karbonatning qaytarilishi mumkin
- 1.2. Molekulyar elaklardagi H₂O va qoldiq CO₂ (An

2.2.2. Sintez-gazning toza komponentlarini ishlab chiqarish

Uglerod oksidi va vodorod, sintez gaz sifatida hamda alohida holatlarida ahamiyatga egadir. Ular organik kimyoviy moddalarni sintezlashda eng kichik reaksiyon qurilma hisoblanadi va shuningdek, yirik masshtabli organik kimyoviy moddalarni ishlab chiqarishda muhim rol o'ynaydi. Bundan tashqari, vodorod transport sektori uchun energiya, issiqlik va motor yonilg'isining o'rini bosuvchi manba sifatida ham muhim bo'lishi mumkin.

gaz aralashmasini ($H_2/CO / CH_4$) ikki bosqichda ajratish:

1. CH_4 va CO ning qisman kondensatsiyasi
 2. CH_4 va CO ni fraksional distillash
- CO umumiy xarajatlari bilan

2.3. Uglerod monooksidi

CO uchun xomashyo bo'lib gaz aralashmalari (sintez-gaz) xizmat qiladi. Ular toshko'mirni koklash natijasida, qo'ng'ir ko'mirni past temperaturada karbonlash yoki uglevodorodlarning bug' riformingi natijasida hosil bo'ladi.

bosimga bog'liq komplekslarning teskari shakllanishiga asoslangan tuz bilan $Cu(I)$ ning yutilishi: $[Cu(CO)] \rightleftharpoons$
masalan, tuz Cu/NH_3-H_2O bilan Uhde jarayoni

CO ni yuqorida ko'rsatilgan gaz aralashmalaridan quyidagi ikkita jarayonni qo'llagan holda ajratib olish mumkin:

1. Quyi temperaturali separatsiya
2. Suvli eritmalarda mis tuzlarining yutilishi

Linde yoki Airliguide jarayonlariga ko'ra past temperaturada bir necha jarayonlar bosqichida gaz toza $H_2/CO/CH_4$ larga bo'linadi.

xomashyo gazi, masalan, tabiiy gazni bug' riformingidan etanolamin eritmali skrubberda CO_2 ajratib olinadi. U bir million 50 qism CO_2 ajratilib olinguncha qadar davom ettiriladi.

Tennessee Kosorb jarayonida toluolda CO $Cu [AlCl_4]$ hosil bo'lishining haroratga bog'liqligi qo'llaniladi.

gazni oldindan tozalash (H_2O va C_2H_2 ni olib tashlash) zarur:

H_2O $AlCl_3$ gidrolizlanadi

C_2H_2 asetilenid hosil qiladi

Qolgan CO_2 va H_2O adsorbentlarning molekulyar elaklari yordamida chiqarib tashlanadi. Ikkala mahsulot ham muz hosil bo'lishi hisobiga to'siqlarni hosil qiladi. Bundan tashqari, gaz aralashmasi H_2 dan tozalangan bo'lishi kerak, chunki bug'larning yuqori bosimi tufayli jarayon faollashib

ketadi. Shuning uchun H_2 bug‘ riformingi jarayoni boshlangunga qadar chiqarib yuboriladi.

CO qo‘llanilishi:

1. H_2 bilan birgalikda
 - 1.1. sintez gazlari kimyosi (CH_3OH va Fisher-Tropsch uglevodorodlari)
 - 1.2. gidroformillanish (oksoaldegidlar, okso spirtlari)

Quyida temperaturalarda amaliy parchalanish yoki ajralish ikkita jarayonda amalga oshiriladi. Dastlab, CH_4 va CO gaz aralashmasidan $-180^\circ C$ gacha sovutilgandan so‘ng 40 bar bosim ostida kondensatsiya usuli yordamida chiqarib yuboriladi. CO va CH_4 2,5 bar bosimgacha CO CH_4 ajratish kolonkasiga uzatilib turildi. CO to‘liq chiqariladi, CH_4 ning miqdori hajmdan 0,1% ni tashkil etadi. Jarayon hamma gazlarni samarali utilizatsiya bo‘lishi bilan xarakterlanadi, bu sovutish energiyasini ishlatish uchun kerakdir.

CO ni CuCl eritmasida yutilishi 300 bar bosimda xlorid kislotasi yoki ishqoriy ammoniy mis (I) karbonati yoki formiati ishtirokida amalga oshiriladi. Desorbsiya past bosimda $40-50^\circ C$ temperaturada olib boriladi.

2. Nukleofil shirik bilan birgalikda (H_2O , ROH)
 - 2.1. Reppe karbonillanish (akril kislotasi, propion kislotasi va uning efirlari)
 - 2.2. Kox reaksiyasi (tarmoqlangan karboksilik kislotalar)

“Cosorb” nomli kimyoviy moddalarning Tennyeco jarayonida sintezgazdagi CO toluol eritmasidagi CuCl va $AlCl_3$ da selektiv ravishda yutiladi. $25^\circ C$ temperatura va 20 bargacha bo‘lgan bosimda Cu (I)-CO kompleks hosil bo‘ladi. CO $100-110^\circ C$ temperatura va 1-4 bar bosimda ozod qilinadi. Suv, olefin va asetilen yutilish eritmasiga ta‘sir etadi va ajralish oldidan ular chiqarib yuborilishi lozim. Ko‘pgina yirik zavodlar 1976 yildan buyon butun dunyoda ekspluatatsiya qilinmoqda.

Ajralish jarayonlarida ishlatilayotgan yangi texnologiyada gaz aralashmasidagi CO ni yarim to‘yinadigan membranalarni qo‘llab ajratib olinadi.

3. reaksiyalarda bevosita
 - 3.1. CH (izosiyantlar, karbonatlar) yordamida fosgen hosil bo‘lishi.
 - 3.2. Metallar (katalizatorlar) bilan karbonil hosil bo‘lishi

Uglerod oksidini vodorod bilan aralashmasini ishlatilishi toza CO bilan sanoatdagi reaksiyalarga qaraganda nisbatan muhimdir. Oxirgilarning

misollari metanolni sirka kislotasigacha karbonillash va metil asetatni sirka angidridi bilan reaksiyalarni o'z ichiga oladi.

qazib olinadigan yoqilg'ining sanoat manbalari
 H_2O
 GSni keng miqyosda ishlab chiqarish:
 neft-kimyoy, ko'mir va elektrokimyoy
 jahonda H_2 ishlab chiqarishi (%):

	1974	1984	1988	1997
Xom neft krekingi	48	77	80	87
Tabiiy gaz krekingi	30			
Ko'mirni gazlashtirish	16	18	16	10
Elektroliz	3	4	4	3
Turli xil jarayonlar	3	1		
Jami (10^6 tonnada)	24,3	Taxminan 45	Taxminan 45	

Karbonillashning boshqa turi CO ga qo'shimcha ravishda nukleofil partnyorni talab qiladi, bunga H_2O yoki spirtni aytish mumkin. Bu reaksiyalar sanoatda akril kislotasi yoki asetilendan uning efirini olish va etilendan propion kislotasini olishda qo'llaniladi.

Olefinlar CO va H_2O lardan tarmoqlashgan karbon kislotalarni olishda gidrokarbonillash jarayonining maxsus Koxx sintezi qo'llaniladi (6.3 bo'lim).

Bundan tashqari CO C_{12} bilan reaksiyaga kirishib izosionatlar sintezi uchun muhim bo'lgan fosgenni hosil qiladi.

Karbonillash reaksiyalari gohida karbon metallarning katalizatorlarini, ya'ni Fe, Co, Ni yoki Rh karbonillar kabilarni talab qiladi. Ular gohida CO yordamida, gohida esa katalizator komponentlari bilan sintezlanadi.

H_2 neftni qayta ishlash zavodlari orqali ishlab chiqarish
 Qayta ishlash jarayonlari uchun tozalangan gazdan H_2 dan foydalanish, masalan:
 gidrotreating gidrotozalash gidrokreking
 C_2H_2 yoyi krekingida H_2 ishlab chiqarish

2.4. Vodorod

Vodorod qazilma yonilg'i va suv tarkibida yetarli darajada mavjud bo'lib, bu miqdori organik sintezning sanoat jarayonlarida reaksiya komponentlari sifatida o'z rolini bajarishi uchun yetarlidir.

Ko'p bosqichli jarayon orqali sintez gazdan N_2 ajratish:

1. H₂S, COS ajratish
2. CO konversiyasi
3. CO₂ ajratish
4. Metanlashni yakunlash (nikel katalizator ishtirokida SO dan tiazalash): $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Bu quyidagi manabalardan yuqori masshtablarda 3 xil usul bilan olinishi mumkin:

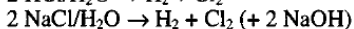
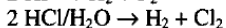
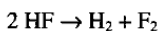
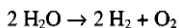
1. Neftkimyoviy jarayonlar
2. Ko'mirsaqlovchi kimyoviy jarayonlar
3. Elektrokimyoviy jarayonlar (elektroliz).

2007 yil butun dunyoda ishlab chiqarilgan vodorodning foiz miqdori 45×10^6 tonnani tashkil etdi, bu 1994 yilda neft mahsulotlaridan olingan miqdordan ko'ra ancha ustunligini ko'rsatadi. Bu davr mobaynida ko'mir va koksni gazifikatsiyalash (birinchi bo'lib koks gazidan) jarayoni ancha o'sdi, uning miqdori o'zgarmas bo'lib qolavergan jarayonlardan uning miqdori o'zgarmas bo'lib qolavergan (asosan xlorishqorli elektroliz).

H₂ ning ajralishi gazidan membranalar (Monsanto, polisulfon; Ube, poliarimid) orqali ichi bo'sh tolalar shaklida selektiv diffuziyalanishi;

Neftkimyoviy jarayonlar.

Elektrolitik jarayonlar bilan H₂ ishlab chiqarish:



Suvning qazilma yonilg'i bilan reaksiyon aralashmasidan vodorodni generatsiya qilish prinsipi yuqorida sintez-gazni ishlab chiqarishda ko'rsatilgan edi. sintez gaz nisbatan yengil uglevodorodlardan allotermik katalitik riforming orqali hamda neftning nisbatan og'ir fraksiyalaridan avtotermik ravishda qisman oksidlab olinishi mumkin. H₂ ning ulushi sintez-gazni quyidagi tenglamasida aqniysa yuqori:



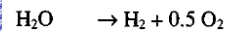
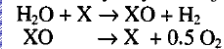
Uglevodorodlarning bug' riformingi dastlabki organik materialdan uglerod bilan suvning kamayish prinsipiga asoslangan. Metan holatida vodorodning 1/3 qismida suv uzatiladi. Bu ulush yuqori uglevodorodlarda oshib boradi.

Elektrolitik jarayonlar bilan H₂ ni ajratish:
anod va katod kameralarini mexanik ravishda ajratish
H₂O elektroliz uchun H₂ energiya manbasini ishlab chiqarish

Kimyoviy reaksiya yordamida H₂ ni olishning ikkinchi usuli bu xom neftning yengil distillyatlarini neft qayta ishlash zavodlarida qayta ishlashga asoslangan bo'lib, bunda H₂ reaksiyalarni aromatlash va sikllash jarayonlarida ozod qilinadi.

1. H₂O ning termokimyoviy tsiklik jarayonlarda yadro jarayonining issiqligi bilan bo'linishidan H₂, masalan, to'g'ridan-to'g'ri termolizdan qochadi, 2500 ° C dan yuqori haroratni talab qiladigan Fe/Cl siklik jarayonlari.

Termokimyoviy siklik jarayonning umumiy printsipli:



2. Elektroliz va elektroliz orqali H₂O dan H₂.

H₂ ning eng yirik iste'molchilari: NH₃ sintezi yordamida qayta ishlash va qayta ishlash jarayonlari

NQIZda H₂ ning manbasi hisoblangan gaz neft qayta ishlash zavodida ichki qo'llanilishi uchun (gidrotozalash) ishlatiladi. AQSh da gidrokrekingni keng masshtabda qo'llanilishi ma'lum qiladiki, neftni qayta ishlash zavqodlarida uglevodlarni bug' riforming yo'li orqali olinadigan H₂ ga o'sib borayotgan talab qondirilmaydi.

H₂ ni ishlab chiqarishning 3 chi yengil uglevodorodlarni elektrokreking qilishdir va bu asosan asetilenni olishda qo'llaniladi. Lekin bunda xom gazning tarkibidagi asosiy komponent H₂ dan iborat.

CH₃OH ishlab chiqarish:
yuqori siqilgan sintez gazidan (CO/H₂) jarayon sharoitlari va katalizatorlar tarkibida ko'p o'zgarishlarga ega
birinchi avlod sifatida ZnO-Cr₂O₃ asosida o'zgartirilgan oksid tizimi,
CuO-ZnO/Al₂O₃ ikkinchi avlod katalizatorlari sifatida

Tozalashning bir qancha boshqa bosqichlari CO/H₂ aralashmasini oltingugurtsizlantirishga qaratilgan bo'lishi lozim, bunda toza H₂ (~99,999% hajm bo'yicha) sintez-gazdan chiqarilishi kerak.

sintez gazida H₂/CO stexiometriyani tartibga solish CO₂ qo'shish orqali mumkin

Dastlab CO ni suv bilan reaksiyaga kirishishi CO₂ va H₂ ni hosil qiladi (4 tenglama). CO₂ bosim ostida yuvish orqali chiqariladi. Bundan so'ng, CO qoldiqlari yoki izlari metanlash yo'li orqali chiqarib yuboriladi, ya'ni H₂-CH₄ va H₂O bilan reaksiyasi orqali. Bu bosqich 300-400 °C temperaturada Nitashuvchili katalizator ishtirokida olib boriladi.

Neft qayta ishlash zavodlaridagi gazdan H₂ ni chiqarish CO ni qaytarish kabi past temperaturali fraksion haydash yo'li orqali amalga oshiriladi, yoki seolit yoki uglerodsaqlovchi aralashmalarni adsorbsiyaning molekulyar ekranlaridan o'zgaruvchan bosim (PSA) ostidagi jarayonlar orqali amalga oshiriladi.

CH₃OH ishlab chiqarish uchun texnologik o'zgarishlar:
I. ZnO-Cr₂O₃ katalizatorlari bilan BASF yuqori bosimli jarayoni (taxminan 340 bar, 320-380 °C)

Masalan bunga Bergbau-Forschund, Linde yoki VCC jarayonlarini keltirish mumkin. Bu shuningdek, H₂ ni koks ko'miridan chiqarishga ham tegishlidir. Gaz aralashmalaridan H₂ ni chiqarishning nisbatan yangi jarayoni Monsanto firmasi tomonidan ishlab chiqildi va u yarimo'yinuvchi membranalar orqali ajralishga asoslangan. Gaz aralashmasi butun tolalarning matrisalarini o'rab oladi va faqatgina H₂ va geliy o'zining polisulfon qoplama li yarimo'tkazuvchi devorlari orqali tolalarga diffundirlanishi mumkin.

Jarayonning xususiyatlari:
past sintezli gaz konvertatsiyasi (har bir o'tish uchun 12-15%)
CH₃OH ni kondensatsiyalash orqali olib tashlash uchun qayta ishlash jarayonini talab qiladi

CH₄, CO, O₂ va H₂dan ajralish shu tariqa amalga oshirilishi mumkin. Monsanto H₂ ning bunday ajralish birliklarini (separator prizmalari) sanoat masshtabida butun dunyoda H₂/CO nisbatini nazorat qilish uchun va H₂ ni gidrogenizatsiyasidagi tutun gazlaridan va NH₃ o'simliklaridan ajratib olish uchun aniqlab qo'ydi. Ube (Yaponiya) shunga o'xshash H₂ ni ajratish texnologiyasini aromatik poliimid membranalarni qo'llagan holda ishlab chiqariladi. Bu texnologiya tijorat maqsadlarida qo'llanilib kelinmoqda.

Elektrokimyoviy jarayonlar.

Vodorod shuningdek, sanoat miqyosida elektroliz yo'li bilan ishlab chiqarildi. Buni H₂O, HRva 22-25% li HClkislota bilan gidrotozalash yoki xlorishqorli elektroliz (membrana katakchali jarayoni) da ko'rish mumkin. Yoki ikkilamchi kimyoviy reaksiyalarda xlor ishqorli elektroliz kabi (natriy amalgamasi orqali simobni o'tkazish jarayoni) jarayoni bo'lishi mumkin.

H₂O elektroliz ishlab vodorodni olish jarayonidan juda istiqbolli bo‘lib, bunda sarf bo‘layotgan energiya juda tejamkordir. Bundan tashqari, elektroliz natijasida olinayotgan vodorod umumiy hajmdagi mahsulotning bir qancha foizini tashkil etadi.

Uglevodorodlarni bug‘ riformingi jarayonidan farqli ravishda elektroliz bilan olingan vodorod juda toza (>99 ~0,1% t) va boshqa bir qimmat tozalash jarayonlariga duchor qilinmaydi.

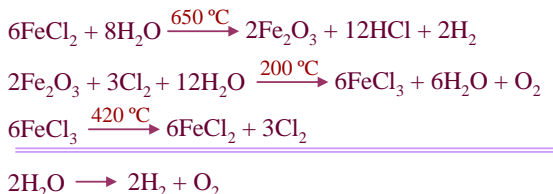
Kelajakda vodorod energiyani saqlash va transportirovka qilish, issiqlik va elektroenergiyasini ishlab chiqarishda motor yonilg‘isi sifatida, kimyoviy xomashyo sifatida qo‘llanilishi dunyoda yangi texnologiyalarni yaratish va yadro jarayonidagi issiqlikni qo‘llash kabi ishlar H₂ ni ham kimyoviy, ham elektrokimyoviy jarayonlarida olish imkoniyatlarini yaxshilashga qaratilgan.

Bu shuningdek, suvning elektrolitik parchalanish uchun boshqa energiyaga manbasiga ham tegishlidir. Ayniqsa, quyosh energiyasiga, u fotovoltanik, quyosh issiqlik texnologiyasi, gidrodinamik kuch va shamol energiyasiga asos soladi.

Ba‘zi nisbatan bo‘lgan kelajakdagi o‘zgarishlar bo‘lishi uchun quyida keltirilgan.

Uglevodorodlarni qaytarish yoki elektroliz qilish orqali suvni krekinglashni o‘rniga termik krekingni yadro jarayonining issiqligi bilan o‘tkazish mumkin. Bundan tashqari, parchalanish jarayonning birinchi bosqichida yuz bermaydi, chunki suv yuqori termik barqarorlikka ega (H₂O ninghosil bo‘lish entalpiyasi H₂+0,5O₂ = -68 kkal/mol = - 285 kDj/mol), temperaturalar esa yadro reaktorlarining maksimum temperaturasiga juda past hisoblanadi (chiqishdagi temperatura 905 °C). Bunin uchun qator termokimyoviy reaksiyalar sikli kerak bo‘ladi.

Taklif etilgan siklik jarayonlarning qatoridan olingan misol quyida keltirilgan bo‘lib, bunda iqtisodiy va texnologik imkoniyatlar haligacha isbotlanmagan – bu Fe/Cl sikli:



Reaksiyalarning alohida bosqichlari uchun kerak bo‘lgan issiqlik 1000°C dan bo‘lmagan kam bo‘lmagan yadroviy texnologik issiqlikdan olinadi.

Avval qo‘llanilgan siklik jarayonlarining hammasining fundamental muammosi bo‘lib, bu ko‘p miqdorda qayta tozalanishga moyilligidir, bu esa ishlab chiqarilgan H₂ miqdoringin 200 dan 3000 martasigacha tashkil etadi.

Elektrolitik jarayonga xos bo'lgan kelajakdagi ma'lumotlarga bo'lgan boshqa misollar.

Jarayonlar yordamida suvdan vodorodni bosim ostida yoki elektroliz bosimi >30 bar ostida va 90 °C temperaturada amalga oshiriladi. Shuningdek, elektrod(lar)ga ishlov berish orqali qattiq elektrolit bilan 500-900°C temperaturada ham bug' elektrolizni o'tkazish mumkin. Elektrod(lar) o'rnida elektronlar (masalan, ZrO₂dan legirlangan Y oksidlaridan) yoki yaxshilangan trolleyte hujayralardan foydalanish mumkin.

Bu jarayonlar asosan oddiy elektrolizga qaraganda yuqori samaraligi bilan farq qilib, bunda elektr energiyasidan foydalaniladi.

Yaqin kelajakdagi vodorodli texnologiya miqyosida H₂ ni energiya tashuvchi sifatida qo'llanilishi bashorat qilinmoqda.

Butun dunyoda va qator mamlakatlar kimyo sanoatida vodorod qo'llanilishining muhim sohalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

2.1-jadval

Vodoroddan foydalanish (% da)

	Dunyo bo'ylab			AQSh			Yaponiya		G'arbiy Yevropa	
	1974	1987	1993	1981	1988	1993	1980	1993	1987	1993
Ammiak sintezi	54	57	67	53	49	47	34	27	48	53
Mineral moyni qayta ishlash (gidrotolalash, maydalash, -krekning	22	29	20	30	37	37	40	72	28	20
Metanol sintezi	6	7	9	7	7	9	10		8	7
Oxo processes and hydrogenation (misol, benzolni siklogeksanga, nitrobenzoldan anilin, yog'larning gidrogenlanishi va boshqalar	7			6	3		12		8	
		7	4			7		1		20
Turli xil	11			4	4		4		8	
H ₂ dan umumiy foydalanish (10 ⁶ tonnada										

Ko'rinib turibdiki, eng ko'p miqdorda ammiak sintezi uchun hamda neft qayta ishlash jarayonlarida ishlatilyapti. Faqatgina 20-30 % aniq organik sintezda yoki ikkilamchi jarayonlarda, ya'ni organik oraliq mahsulotlarni gidrirlashda ishlatilmoqda.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Sintez - gaz. Sintez-gazning generatsiyasi.
2. Ko'mirmi gazifikatsiyalab sintez gaz olish.
3. Tabiiy gaz va neftni parchalash natijasida sintez gaz olish.
4. Sintez- gazni tozalash va qo'llash.
5. Uglerod monooksidi. Vodorod
6. Vodorodning olinish usullari
7. Vodorod qo'llanilishining muhim sohalari

III bob METANOL. METANOL ISHLAB CHIQRISH

Metanol muhim sanoati xomashyolaridan biri deb hisoblanadi. Butun dunyoda ~ 90% metanol kimyo sanoatida ishlatiladi, qolgan 10% esa energiya ishlab chiqarish uchun sarflanadi. 2000 yilda metanol sintezining dunyo bo'yicha ishlab chiqarish quvvati yiliga 40×10^6 tonnani tashkil etgan; AQSH va G'arbiy Yevropada ishlab chiqarish quvvatlari yiliga 6,6 va $4,1 \times 10^6$ tonnani tashkil etgan. Yaponiya 1997 yilda metapovnozni ishlab chiqarishni to'xtatdi va hozirgi kunda talab bo'yicha uni import qiladi. Metanolga bo'lgan ehtiyoj uni ishlab chiqarish hajmini oshirishga olib keldi. Masalan, Saudiya Arabistoni 2000 yilga kelib ishlab chiqarish quvvati yiliga $4,45 \times 10^6$ tonnagacha oshdi, ba'zi mamlakatlar uchun ishlab chiqarish ko'rsatkichlari jadvalda keltirilgan.

3.1-jadval

Metanol CH ₃ OH ishlab chiqarish (10 ⁶ t uchun)			
	1994	1996	1998
AQSH	5,52	5,26	5,60
G'arbiy Yevropa	2,55	2,77	3,46
Yaponiya	0,04	0,01	m.e
m.e.	mavjud emas		

Jahondagi metanolni eng yirik ishlab chiqarish korxonasi Metaneksidir.

3.1. Metanol ishlab chiqarish

1913 yilda A. Mittach BASF kompaniyasida NH₃ ni sintez qilish eksperimentlarini olib borar ekan, tarkibda kislorodsqaqlovchi birikmalarning borligini aniqladi. Sistematik izlanishlar va ishlanmalarning M. Pirs tomonidan (Germaniya) olib borilganligi 1923 yilda birinchi bor yirik masshtabda sintez gaz asosida metanolni ishlab chiqish yo'lga qo'yildi.



Agar sintezgaz metan bilan boy bo'lgan tabiiy gazdan chiqarilsa, u holda uning ($\text{CO}+3\text{H}_2$) tarkibi stexiometrik talablarga mos kelmaydi. Bunday hollarda CO_2 qo'shimcha ravishda uzatiladi, chunki u CO ga qaraganda H_2 ko'proq .



BASF jarayoni 320-380°C temperatura va 340 bar bosimda olib boriladi. Zn-CrO₃ katalizatori Zn:Cr nisbati 70:30 bo'lganda yuqori faollikka ega bo'ladi. Sovuq gaz katalizator qatlamlarining ko'pgina joylariga beriladi, bu yuqori temperaturalardan saqlaydi, chunki buning natijasida reaksiya muvozanati metanoldan boshqa tomonga siljishi mumkin edi. Oksid aralashmasidan tashkil topgan katalizator oddiy zaharlarga barqarordir va bir necha yilgacha xizmat qilish muddatiga ega. Dimetil efiri, metilformiat, yuqori spirtlar kabi ikkilamchi mahsulotlar yuqori va quyiqaynovchi kolonnalarda ajratib olinadi. Ikkilamchi mahsulotlarning hosil bo'lishini kamaytirish uchun 1-2 sek davomida muvozanatni oldini olish lozim. Reaktordan bir marta o'tishda 12-15% mahsulot hosil bo'ladi.

Sanoat jarayoni juda samarali deb topildi. Yuqori oqimli markazdan qochma kompressorlarining qo'llanilishi ayniqsa o'z hissasini qo'shdi.

Buyuk Britaniyalik Vessemeji CO past parsial bosimda ishlaydigan jarayonni ishlab chiqishdi (13 bar gaz resirkulyasiyasida).

Reaksiyaning sharoitlari (300 bar va 350°S) BASR jarayoniga mos keladi. Katalizator ZnO-Cr₂O₃ reaktorda bosqichma-bosqich bajarildi. Uglerodli po'lat qurilish materiali sifatida xizmat qilishi mumkin. Oz miqdorli ikkilamchi mahsulotlar bilan yuqori tozalikka ega bo'lgan metanol hosil bo'ladi. Bunday yuqori bosimli modifikatsiya yordamida butun dunyoda 1970 yillarning oxirida metanol million tonnadan ortiq miqdorda ishlab chiqildi. So'nggi yillarda an'anaviy usullar boshqa, nisbatan past ishchi va o'rtacha bosimda ishlovchi usullar bilan to'ldirildi. Bunday nisbatan past ishchi bosimlarga o'tkazilishi Su asosidagi ancha faol katalizatorlarni kiritish hisobiga amalga oshirildi. Lekin bu katalizator oltingugurtga juda sezgir, shuning uchun sintez gaz tarkibidagi oltingugurtning miqdori bir millionga 1 qismdan kam bo'lgan miqdorda bo'lishini talab qiladi.

Past bosimli ICI jarayoni dastlab tajriba sanoat qurilmasida 1966 yilda ishlagan va muhim rolga ega bo'lgan. Hozirgi kunda metanolni jahonda ishlab chiqish quvvatining 65% ICI jarayoniga asoslangandir va past kapital va texnologik sarf-xarajatga egadir. 1972 yilda yirik masshtabli zavodning prototipi (310000 tonna/y). Birlashgan Qirollikdagi Billinxgandi ekspluatatsiyaga tushirilgan edi. Bu modemning ishlab chiqarish quvvati yiliga taxminan bir million tonnani tashkil etadi.

Cu-Zn-Al oksidlari asosidagi katalizator tarkibida oltingugurt va xlor saqlamagan sintez gazni talab qiladi. Katalizatorlarning yangi turi yaqinda joriy etilib, u 50 % ga ko'proq xizmat qilish imkoniga egadir.

Jarayonning oddiy sharoitlari konverterda 50-100 bar bosimda va 240-260 °C temperaturada olib boriladi. Metanol 99,99% tozalik bilan olinadi. Reaktor juda sodda: uning tarkibida bitta katalizator zaryadi bo'lib, u tez ravishda almashinishi mumkin. Yuqori bosimli jarayon kabi sovuq gaz ko'p joylarga uzatiladi, bu reaksiyaning issiqligini yutish uchun amalga oshiriladi. Trubali reaktorda ajralish bilan boradigan past bosimli o'xshash jarayon Lurgi tomonidan ishlab chiqildi. Truba uzunligi bo'yicha oqib o'tayotgan temperatura nazorat qilinadi. Unda modifikatsiyalangan CuO-ZnO katalizatori 50-80 bar bosimda va 250-260 °C temperaturada ishlaydi.

1973 yilda yiliga 200 ming tonna ishlab chiqish zavodi ekspluatatsiyaga qo'yildi. Pechda reaktorlari ishlatilishi boshlangandan so'ng o'tgan davr ichida 1994 yilga kelib metanolning umumiy hajmidan 50% ulushi bozorda ortdi. 2000 yilda Lurgi kompaniyasi yiliga ~ 1,8x10⁶ tonna metanolni chiqarishga mo'ljallangan yirik masshtabli zavodni Trinidadda qurishni loyihalashtirmoqda. Shunday qilib, 2004 yilga kelib Lurgi texnologiyasi metanolning yillik hajmining 40% ni egalladi.

3.2-jadval

O'rta bosim jarayoni bilan metanol ishlab chiqarish

Kompaniya	Katalizator	Harorat, °C	Bosim, bar
Haldor Topsoe	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	230-260	100-150
Vulcan	ZnO-Cr ₂ O ₃	270-330	150-250
Pritchard	CuO	noma'lum	100-250
Catalyst va chemical Ins.	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	240-250	100-250
BASF	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	200-350	50-250
Mitsubishi Gas Chemical	CuO + promotor	200-250	50-150

Ta'kidlash joizki, 1943 yildan Celance (hozirda Hoechst Celance) nafaqat sirka kislotasi, formaldegid va asetaldegidni, balki metanol va undan so'nggina boshqa propan-butan aralashmasining oksidlanish komponentlarini ishlab chiqargan. Reaksiya mahsulotlari ajratish uchun haydaladi.

3.2. Metanolning qo'llanilish sohalari va qo'llanishning potentsial imkoniyatlari

Metanol yonilg'i sifatida (2% G'arbiy Yevropa va 3% AQSHda) qo'llaniladi, shuningdek murakkab metil efirlari va oddiy efirlarini (masalan, sirka kislotasi metil efiri, glikol metil efirlari va hokazo) olishda ishlatiladi.

Metanolning qo'llanilishi (% da)

Mahsulot	Dunyoda		AQSH			G'arbiy Yevropa			Yaponiya		
	1988	1999	1988	1994	1998	1988	1994	1998	1988	1994	1998
Formaldegid	39	35	27	24	24	44	44	46	43	36	32
Sirka kislotasi	6	10	14	10	12	7	7	7	8	10	10
Metilgalogenidlar	7	7	6	5	3	7	6	8	5	7	8
Metil-uchlamchi butil efiri	12	27	24	38	40	10	24	17	5	4	7
Dimetilte-reftalat	3	2	4	2	2	3	2	1	1	1	1
Metilaminlar	4	4	3	3	2	4	4	5	4	4	4
Metilmetakrilat	3	3	4	3	3	4	4	3	8	8	7
Erituvchilar	9	4	7	7	6	1	1	1	4	3	3
Boshqalar	17	8	11	8	8	15	8	12	22	27	28
Umumiy foydalanish (10 ⁶ t uchun)	17,3	26,7	5,0	7,2	8,3	4,5	5,7	6,3	1,6	1,9	1,9

Metanolning bunday klassik diapazonda ishlatilishi yaqin o'n yillikda yanada ishlatilish sohasini kengaytirmoqchi. Neft mahsulotlari asosidagi xomashyo va yonilg'i-energetik holati narxlash siyosatida tabiiy gaz va neftning chegaralangan zahiralari e'tiborga olgan holda demografik portlash kuchsizlandi.

Bunday holda metanol maxsus holatni egallaydi. U bir vaqtning o'zida motor yonilg'isi yoki benzindagi komponent sifatida, energiya manbasi, sintez uchun xomashyo va shuningdek, oqsil uchun asos sifatida ishlatilishi mumkin. Shuning uchun metanol yetarli miqdorda bo'lishi lozim.

Dastlabki rejalarga ko'ra, zavodlarning yillik ishlab chiqarish hajmi 10×10⁶ tonnani rejalashtirilmoqda, bunda ular arzon xomashyo manbalari yonida, masalan neft tug'ilish joylarida joylashtiriladi, ya'ni yaqin Sharqda, chunki bu yerda hozirda neft gazi yondirilib yuboriladi.

Metanol ishlatish kengaytirilishining birinchi fazasi motor yonilg'isi sektorida olib boriladi. Shundagina uni sintez uchun xomashyo sifatida qo'llanilish sohasini kengaytirish mumkin. Metanolning o'zi yoki uni yonilg'iga yoki benzin komponentiga o'tkazilgan holda ishlatish mumkin.

O'ta tezkor istiqbollarda metanolni (hajmi bo'yicha M 15%) oddiy motor yonilg'ilari bilan aralashishi iqtisodiy va ekologik aspektlarning samaradorligi bilan belgilanadi.

Motor yonilg'isi sifatida toza metanol (M 100) qo'llanilgan holda etiladi. Bundan tashqari, aralashma dastlab qizdirilgan bo'lishi kerak, buning uchun katta rezervuar kerak bo'ladi. Bu o'zgarishlar metanolni bug' hosil bo'lishiga ko'p issiqlik sarflanishi natijasidir. Bunda benzina qaraganda

uch barobar ko'p issiqlik sarf bo'ladi va taxminan 50% ko'p past energiya sarfi bo'ladi.

Bundan tashqari, bir necha afzalliklari mavjud. Uglevodorod yuqori oktan soniga (>100) ega ekanligi hamda chiquvchi gazlar tarkibida zararli moddalar borligining sababi, bu katalitik tartib olish blokida formaldegidning kam miqdorda to'liq chiqarilishi bilan belgilanadi.

Metanolni benzina qo'shganda juda ehtiyotkor bo'lishi lozim, chunki rezervuarda suv fazasi hosil bo'lmaydi. Bunga boshqa komponentlar, ya'ni spirt, ikkilamchi va uchlamchi butanollarni qo'shib bunday holatlarning oldini olish mumkin. Shunday qilib, yuqori spirtlarga tozalanmagan metanol ishlatish mumkin yoki uni sintez gazdan modifikatsiya qilish kerak.

Reaksiyaning birinchi turi sanksionirlash deb ataladi. To'g'ri va rezurs saqlovchi katalizatorlar ishtirokida sintez gaz reaksiyalarning olib borilishi natijasida etanol va yuqori olefinlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

Reaksiyaning ikkinchi turi ko'pgina firmalar tomonidan ishlatilmoqda, masalan Xaldor Topse va Lurgi (Octamix jarayoni). Metanolni oddiy ishlab chiqarish jarayoniga o'zgartirishlar kiritish natijasida 17% gacha yuqori spirtlar va boshqa kislorodsaxlovchi mahsulotlarni ishlab chiqish mumkin. Bunga asosan SO/N₂ nisbatini kamaytirgan holda erishish mumkin.

Cu modifikatsiyalangan katalizator yordamida ayniqsa Octamix jarayonida 300 °S temperatura va 50-100 bar bosimda CO/H₂ nisbati 1 ga tenglashadi va bunda olingan mahsulotning 50 % metanol va 45 % mas. yuqori spirtlar tashkil etadi.

Mobil R and D ning MTG jarayonida (metanol benzina) maxsus seolit katalizatori ustidan metanolni o'tkazib suvsizlantirish mumkin. Bu jarayonda uglevodorodlar aralashmalari ishlab chiqib, ularning barchasi benzinni qaynash temperatura oralig'idadir.

Birinchi bosqichda metanol katalitik ravishda bir me'yordagi dimetil efiri va suv aralashmasiga aylanadi. Ikkinchi bosqichda ZSM-5 katalizatori ishtirokida 400 °C temperatura va 15 bar bosimda alkanlar aralashmasi, aromatik birikmalar, alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi va keyin esa suv hosil bo'ladi. Shunday qilib, oktan soni 95 bo'lgan 40 % mass azotsiz va oltigugurtsiz benzin ishlab chiqarish mumkin bo'ladi.

Katalizator taxminan 3 haftadan so'ng qayta tiklanishi lozim, bunda N₂ suyultirilgan havo bilan yig'ilib, qolgan koks yondiriladi.

1986 yilda yangi Zelandiyada Mobil jarayoni tijorat bloklaridan birinchilar qatorida ekspluatatsiyaga tushirilgan edi va yillik ishlab chiqarish quvvati 600000 tonna benzinni tashkil etgan, bunda shuningdek, tabiiy gazdan olingan metanol ham qo'llanilgan.

MTG jarayonining qo'zg'almas qatlamda ishlab chiqishi Mobil Wnion Kraftfts toff Dshde tomonidan keltirilgan.

Metanol 410-420 °C va 2-4 bar bosimda reaktorda yuqori tomonga oqayotgan yupqa dispersli ZSM katalizatori ustidan o'tkazilganda hosil

bo'ladi. Katalizatorning ma'lum qismi regeneratorga yuboriladi, u yerda u oksidlanish regeneratsiyasiga uchratiladi.

Metanolni kam qo'rg'oshin tarkibli motor yonilg'isi yoki etillanmagan benzinni olishda qo'llanilishining yana bir usuli mavjud. Oktan sonini kerakli miqdorgacha oshirilishi metiluchlamchi butil efirini (MUBE) yoki metil-uchlamchi-amil efirini (MUAE) qo'shish yo'li bilan eritiladi. Ular katalizlanayotgan kislota yordamida metanolni izobuten yoki izopentenga qo'shish yo'li bilan olinishi mumkin.

1980 yillarning boshlaridan MUBE borgan sari muhim o'rinni egallab kelmoqda. U oktan sonini oshirish uchun yonilg'iga qo'shimcha sifatida, CO va uglevodorodlarni tashqariga tashlanishining oldini olish uchun kislorodsqaqlovchi birikma sifatida qo'shiladi. Bundan tashqari, MUBE suvda yuqori eruvchanlikka ega va biologik ravishda oson parchalanmaydi. Shuning uchun germetik bo'lmagan rezervuarlarda u grunt suvlarida yig'ilib boradi. O'zining yoqimsiz ta'mi va hididan tashqari birikma potensial kanserogen deb hisoblanadi. Shunday ekologik muammolaridan kelib chiqib ba'zi mamlakatlar MUBE ni qo'shimcha sifatida yonilg'iga qo'shilishini taqiqladi.

Ikkita alternativ shakl mavjud bo'lib, bunda metanol energiya tashuvchisi sifatida motor yonilg'isidan tashqarida ishlatilishi mumkin. U "Samotlarneftgaz"da ishlanib ajratish gaz o'tkazuvchi energostansiyalarga "Metil yonilg'isi" sifatida elektroenergiyani ishlab chiqish uchun ishlatiladi.

Yangi texnologiyada metanol Cu,Zn, Alasosidagi geterogen katalizator ustida parchalanadi, bu 200-350 °C temperaturada amalga oshiriladi. Bunda elektr transport vositalarini elektroenergiya bilan ta'minlash uchun yonilg'i elementlarida ishlatiladigan vodorod olinadi. Buning muqobili bo'lib, metanolni to'g'ridan-to'g'ri yonilg'i elementlarida transport vositalari uchun ishlatilishi hisoblanadi. Va bu kelajakdagi ekologik toza energiya manbasi sifatida xalqaro konsorsium tomonidan ishlab chiqilmoqda.

Mobil yo'li bilan seolit katalizatori ishtirokida metanolni yonilg'i-energetik xomashyo sintetik xomashyoga o'tkazilishini rivojlantirish amalda ko'rilmoqda.

Reaksiyada bo'lish vaqtining uzayishi va temperatura bosimining ortishi hisobiga MTG usuli bilan olinayotgan benzinda aromatik uglevodorodlarning ulushining oshishi kuzatiladi. Bu oddiy holatdan ko'ra 30% ga ortishi mumkin va bu aromatik uglevodorodlarga qiziq yo'nalishini beradi.

MTG jarayonidan farqli ravishda metanol va dimetil efiri Mn, Sb, Mg yoki Va kabi metallar bilan legirlangan ZSM katalizatoriga aylantiriladi va so'ngra olefinlar asosan etilen va propilen 80 % tanlovchanlik bilan hosil bo'ladi.

Bu turdagi jarayonlar BASR, Hoechst va Mobil tomonidan ishlab chiqildi.

Qator afzalliklarga ega bo'lgani uchun metanol - yuqori alkanlar, yuqori spirtlar va metanlar bilan bir qatorda oqsilni olish uchun uglerod manbasi hisoblanadi (UNPring hujayrali oqsillar).

Tarkibida S, P va N ning asosiy ozuqa anorganik bilimlari saqlovchi tuzning suvli eritmaları ishtirokida yuqorida ko'rsatilgan uglerod manbalaridan mikroorganizmlari, ayniqsa achitquvchilar va bakteriyalar, oqsillarni sintez qilish mumkin. Birinchi sanoat korxonalar Shotlandiyada (4000 tonna yiliga, alkan) va Fransiyada (16000 tonna yiliga: asoslar, gazoyl) alkanlarni ishlab chiqarishni boshladi (Torpina). Fransuz zavodi alkanlar asosida gazoylni (30000 tonna yiliga) olishga mo'ljallangan edi va 1975 yilda yopildi. Shotlandiyada esa 1978 yilda zavod o'z ishini tugatdi.

Alkanlar shuningdek, UPP zavodlar uchun manba hisoblanadi (Ruminiya, MDH). 1990 yilda MDH da taxminan $1,3 \times 10^6$ t SCPishlab chiqildi.

Bir vaqtda ham energiya ishlab chiqilyapti, ham mikroorganizmlar (masalan, Canadida achitqisi) bosqichma-bosqich parafinlar bilan degidriqlanib, SO_2 bartaraf etadi va o'zida oqsilga boy bo'lgan hujayrali moddalarni hal hosil qilishda ishtirok etadi. Taxminan 1 t achitqi bilan aminokislotaga banis uni bilan 1 tonna alkan sarf bo'ladi. SCP ni sanoat ishlab chiqishi asentik sharoitda bijg'ish apparatida uzluksiz rejimda doimiy aralashtirilgan holda va issiqlikni tashqariga chiqarib turib amalga oshiriladi. Hujayrali moddalar uzluksiz ravishda syentrofugalab ajratiladi.

Mikrobiologik parchalanish metandan boshlab quyidagi bosqichlarda boradi.



Biologik nuqtai nazardan eng qiyin bosqich bu - metandan metanolgacha bo'ladi. Shu va O_2 ni kam miqdorda sarf qilinganligi sababli metanoldan boshlash maqsadga muvofiqdir.

Bundan tashqari, metanol ozuqlantiruvchi tuz eritmasi bilan gomogen eritmani hosil qiladi. Parafinlar bilan solishtirilganda metanol yuqori tozalikda iqtisodiy jihatdan tejamli ravishda tayyorlangan bo'lishi mumkin va mahsulotning asosiy massasidan fermentatsiya jarayonidan so'ng oson ajraladi.

ICI natijalariga ko'ra bakterial zamburug'lar bilan metanolni fermentatsiyasida 81 % gacha oqsil tarkib topgan. Oqsil tarkibida qator aminokislotalar, xususan asparagin va glutamin kislotalar, leysin va allapinlar mavjud.

Optimal biologik muvozanat alohida hujayrali oqsillarda ham kerakli bo'lganlarga aminokislotalar qo'shib hosil qilinadi. Baliq uni va soya dukkaklari bilan birga alohida oqsil hujayralari yem konsentrati tarkibida

oqsil miqdorini ko'paytirishga alohida e'tibor beriladi. Hozirgi kunda bu SCP ni ozuqa maqsadida ishlatilishi ma'lum turlardan biridir.

Uzoq muddatli istiqbollarda UPP inson oziq-ovqati sifatida ishlatilishi mo'ljallanmoqda, chunki bu usul hayvonlar yordamida oqsilni olish jarayonida ko'pgina miqdorda oqsil moddasi yo'qolyapti. Buning uchun biomassadagi nuklein kislotalar miqdorini kamaytirish kerak, bunda achitqilar bilan 5-8% gacha va 10-12 % bakteriyalar bilan miqdori bo'lishi lozim. Oziq-ovqat mahsulotlarida neklein kislotalarning miqdori 1% gacha bo'lsa, bu eng yuqori chegara hisoblanadi. Bunga faqatgina qayta ishlashning maxsus usullari bilan erishiladi, masalan, eksperatsiya usuli.

Tijorat zavodi sifatida ICI yiliga 70000 t SCP nit, 100000 tonnadan ortiq metanolni ishlab chiqdi va iqtisodiy sabablarga ko'ra 1987 yilda o'z tasarufini tugatdi. Shuningdek, boshqa kompaniyalar ham: Hoechts-Yde, Phillips-Petroleum, Shell, Mitsubishi Gas Cheneical va Dop. Shuningdek kimyoviy moddalardan-metanol qurilmasidan substrat olishni mo'ljallanmoqda. Bunday maqsad aromat yoki SCP turidagi aromatik birikmalarni, ya'ni ishlab chiqish quvvati 1400 tonna yiliga bo'lgan Phillips-Petroleum zavodida ishlab chiqiladigan Provesten asosidagi achitqilar ishlab chiqishdir.

Oqsilni olishning yangi usuli AQSh dagi Aptagenda gen-modifikatsiyalangan bakteriyalar metanni oqsillarga aylantiradi va ularning aminokislotalari shuning uchun ular inson oziq-ovqat mahsulotlari va hayvon ozuqa yeamlari uchun mos keladi.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Metanol. Metanol ishlab chiqarish.
2. Metanolning qo'llanilish sohalari va qo'llanishning potensial imkoniyatlari
3. Sanksionirlash reaksiyalari haqida tushuncha.
4. Mobi Wnion Krattfs toff Dshde usullari
5. Seolit katalizatori ishtirokida metanolni yonilg'i-energetik xomashyo - sintetik xomashyoga o'tkazilish usuli
6. Metanni oqsillarga aylantirishning gen-modifikatsiya usuli

***IV bob* FORMALDEGID. CHUMOLI KISLOTASI SIANID KISLOTASI METILAMINLAR.**

Xona haroratida formaldegid rangsiz gaz, aralashmalarning kam miqdorlari ishtirokida oson polimerlanadi. Shunday qilib monomer o'rnida 3 ta tijorat shakli mavjud.

35 - 55 % li suvli eritma, uning tarkibida 99 % formaldegid gidrat ko'rinishida yoki oksimetilen glikol oligomerlari asosida aralashma ko'rinishida bo'ladi.

Siklik trimer shaklida trioksan bo'lib, bu formaldegidni olish kislota - katalitik reaksiyasi asosida olib boriladi.

Formaldegidni polimer shakli paraformaldegid deb ataladi va u formaldegidning suvli eritmasini bug'lanib ketishi natijasida hosil bo'ladi va issiqlik yoki kislota ta'sirida qaytadan monomerga aylanishi mumkin.

1888 yilda ilk bor metanol formaldegidgacha degidirlantirildi va dunyo bo'yicha muhim xomashyoga aylandi.

Formaldegid shuningdek, propan va butanni erkin radikal oksidlanishi natijasida ham hosil qilindi. Masalan, bu texnologiya asosida 1978 yilda 20% formaldegid ishlab chiqildi. Bu jarayon tanlov jarayoni sifatida boshqa qo'llanilmayapti.

Yaponiyada ham dimetil efiri bir necha yillar mobaynida formaldegidgacha oksidlanadi.

Olib borilayotgan keng izlanishlarga qaramay, metanni qisman oksidlanishi uncha samara bermadi. 600°C temperaturadan past haroratda metanni reaksiya tezligi sekin va temperatura 600°C dan oshib ketsa, formaldegidning parchalanishi kuzatilishi mumkin. Shunga juda kam vaqt reaksiya zonasida bo'lishni talab qilinadi va bu iqtisodiy jixatdan to'sqinliklar yaratmoqda.

Qator sanoati rivojlangan mamlakatlarda formaldegidni ishlab chiqarish hajmi bo'yicha ko'rsatkichlar (toza kimyoviy modda sifatida) jadvalda keltirilgan. Butun dunyoda 2000 yilda formaldegidni ishlab chiqish quvvati taxminan yiliga $7,5 \times 10^6$ tonnani tashkil etdi. Bundan yiliga 1,5, 2,3 va $0,47 \times 10^6$ tonnani AQSH, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ishlab chiqildi.

Birlamchi ishlab chiqish korxonalari yiliga 200000 t ishlab chiqish quvvatiga ega. BASF jahonda formaldegidni ishlab chiqish bo'yicha eng yirik korxonalardan hisoblanadi.

4.1. Metil spirtidan formaldegid ishlab chiqish

Metanoldan formaldegid 2-xil reaksiya orqali ishlab chiqishi mumkin:

1. Ag yoki Cu katalizatori ishtirokida degidirlash yoki oksidlab degidirlash.

2. Fe saqlovchi MoO₃ katalizatorlari ishtirokida oksidlash.

Metanolni Ag yoki Cu ishtirokida oksidlab degidirlash jarayoni havo bilan portlash bilan sodir bo'ladi. Oksidlanish jarayonida metanolni oz miqdori ko'p miqdordagi havo bilan ta'sirlashtiriladi. Bunday usulda reaksiyadagi issiqlik energiyasi muhim ahamiyatga ega.

1 usul:

Ag katalizatorlari metanolni degidirlash va oksidlab degidirlash uchun juda qulay hisoblanadi. BASF, Bayer, Borden, Celeance, Dedussa,

Dupont, ICI, Mitsubishi, Mitsue Toatsu va Monsanto jarayonlarida katalizator (kumush kristallari) rektorda qalin qatlam qilib joylashtiriladi. CdF Chimie jarayonida kumush karborunda joylanadi.

Boshlang'ich bosqichda metanol degidrogenlanadi:



Vodorod havo qo'shilishi bilan ekzotermik yondirilishi mumkin, natijada oksidlovchi dehidrogenatsiya uchun quyidagi formal tenglama paydo bo'ladi:

Vodorod havo kislorodi qo'shilganda ekzotermik yonadi,



va buni quyidagi oksidlash degidirlash tenglamasi bilan ifodalanadi:



Sanoat jarayonida havo kam miqdorda ishlatiladi. Havo shunday beriladiki, bunda reaksiya temperaturasi doimiy ($\pm 5^\circ\text{C}$) bo'lishi lozim, ya'ni $600\text{-}720^\circ\text{C}$ oralig'ida. $600\text{-}650^\circ\text{C}$ temperaturada metanol to'liq reaksiyaga kirishmaydi va reaksiyaga qaytariladi. Nisbatan baland temperaturalarda $680\text{-}720^\circ\text{C}$ va H_2O qo'shilganda bir bosqichning o'zidayoq metanolning aylanishi kuzatiladi. Suv Ag ga yana ijobiy ta'sir ko'rsatadi, ya'ni bug'ingichka qatlamli kumush kristallari qiziganda hosil bo'ladi, dezaktivatsiyani sekinlashtiradi. Katalizatorning xizmat qilish davri 2-4 oy va ishlangan katalizator elektrolitik usul bilan Ag ni yo'qotmasdan oson regeneratsiya bo'lishi mumkin. Katalizator boshqa metallarga, galogenlar va oltingugurtga juda ta'sirchan.

Issiq gaz reaksiyadan so'ng 150°C gacha tezda sovutiladi va qarshi oqimda H_2O bilan bir necha bor yuviladi. Eritma polimerlanishga barqaror (metanol tarkibi 1-2% og'irlikda). Haydash orqali formaldegidning konsentrlangan eritmalarini olish mumkin (37÷42% mass). Formaldegidning unumi 92% dan ortiq va selektivligi 98%. Ikkilamchi mahsulot bo'lib CO va CO_2 ajralmaydi. Chumoli kislotasi deyarli hosil bo'lmaydi.

2 usul.

Oksidlanish jarayonida formaldegid asosan metanolni oksidlab hosil qilinadi (15 ekv). 18-19% og'irlikdagi Fe_2O_3 va 81-83% og'irlikdagi MoO_3 aralashmasi katalizator sifatida ishlatiladi. Shiddat bilan nazorat qilinadigan sharoitlarda u juda faol katalitik Fe (III) molibdatga aylanadi.

Moviy rangdagi molibden hosil bo'lishi ko'proq sarfni talab qiladi, shuning uchun odatda ortiqcha miqdorda MoO_3 qo'shiladi. Bu birikma katalizatorning quyi qatlamida sovuq holga o'tadi va uning katalitik faolligini va selektivligini pasaytiradi. Sr va So oksidlari promotorlar sifatida qo'llaniladi.

Sanoat jarayonida metanol bug'i ortiqcha miqdordagi havo bilan trubkali reaktorda katalizator ustidan $350\text{--}450^\circ\text{C}$ temperaturada o'tkaziladi. Reaksiyaning issiqligi trubani o'rab turgan suyuqlik yordamida chiqariladi. 100°C gacha sovutilgandan so'ng gazlar reaksiyadan H_2O yordamida barbotajli kolonnada tozalanadi. Suvning miqdori nazorat qilinadi, bunda formaldegid eritmaning konsentratsiyasi $37\text{--}50\%$ mass oraliqda bo'lishi lozim yoki Nippon Kasei yangi texnologiyasi bo'yicha 55% mass dan oshmasligi kerak.

Mochevinaning suvli eritmasi ham kolonkada formaldegidni yutilishi uchun qo'llanilishi mumkin, bunda karbamid-formaldegid prekondensatlar ishlab chiqarilib, ular termoreaktiv smolalarga qayta aylantiriladi.

Metanolning konversiyasi taxminan $95\text{--}99\%$ ni, formaldegidning selektivligi esa $91\text{--}94\%$ ni tashkil etadi.

Ikkilamchi mahsulotlar sifatida CO , CO_2 va chumoli kislotasi hosil bo'ladi. Chumoli kislotasi ion almashinuvchi bilan birgalikda chiqarib yuboriladi. Katalizatorning xizmat qilish davri 2 yilni tashkil etadi. Shu prinsipga asosan Perstorn-Reichhold ("Formax"), Xuar-Lurde, Montekatini, SBA, IFR-KOP, Xaldor Tonce Nippon Kasei Lummus jarayonlari ishlab chiqildi.

4.1.1. Formaldegidning ishlatilishi va ishlatilishning potensial turlari

Formaldegidning suvli eritmalarini (formalin, formal) dezinfeksiya vositalari va konservantlar, tekstil, teri, mo'yna, qog'oz va yog'ochni qayta ishlash sanoatida qo'llanilishidan tashqari, smolali mochevina, fenol, melaminlarni olishda ham formaldegid keng qo'llaniladi. Polikondensatsiyalash mahsulotlari hozirda qaysi mamlakat bo'lishidan qat'iy nazar, $40\text{--}65\%$ formaldegid ishlatiladi.

Suvsizlantirilgan toza formaldegid yoki uning trimeri (trioksan) yuqori molekulyar termoplastlarni (polioksimetilen) ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Bundan tashqari, formaldegidni aldol kondensatsiyasi natijasida ko'p atomli spirtlarni sintez qilish mumkin (pentaeritrit, trimetilopropan, neopentilglikol).

Bundan tashqari, formaldegid Reppebutindiol, izopropenni 4,4-dimetil-1,3-dioksan orqali (3-propialantoni) olish mumkin.

AQSHda formaldegid etilenglikol olishda ishlatiladi. Bu jarayonda DuPont kompaniyasi bilan ishlab chiqilgan glikol kislotasi ilk bor formaldegiddan gidrokarbonillash usuli bilan H_2SO_4 ishtirokida olingan.

Eterifikatsiyalashdan so'ng hosil bo'lgan mahsulot etilenglikolga gidrirlanadi.



Bu glikol ishlab chiqarishning DuPont jarayoni 1960 yilda to'xtatilgan edi. Glikol kislotasini ishlab chiqarish chegaralangan miqdorda davom ettirildi (yiliga 60000 tonna quvvati bilan).

Uglevodorod kimyosining kengayishi va unga bo'lgan qiziqish ortishi bilan formaldegiddan glikol kislotasi va glikolni olishning yangi usullari ko'pgina firmalar tomonidan ishlab chiqarila boshladi.

HF, HF/BF₃ kabi katalizatorlar suv ishtirokida formaldegidni karbonillash usullari uchun taklif qilindi (Chevron, Mitsubishi). Bu katalizatorlar CO ning quyi bosimlarida 100 barda ham juda samarali.

Boshqa katalitik usul Ekson tomonidan ishlab chiqildi. Unumi 70% bo'lgan glikol kislotasi formaldegid va CO/H₂O dan 150° C da Nationmembranasida olindi. Bunday membrana perftorsulfokislota smolasidan tayyorlangan nisbatan termobarqaror, kislotali muxitga chidamli ionalmashinuvchidan iborat.

CO, Rh yoki Ru asosidagi oddiy gidroformillash tizimlari, masalan fosfin ligandalari turli firmalar tomonidan (Ajinooto, Mitsubishi, Chevron, Nation Distillers, Monsanto) formaldegidlar CO, H₂ dan 50-350 bar bosimda gomogen fazada, ya'ni organik eruvchilarda glikollarni olishga muvaffaq bo'lishgan.

Bu usullarning birortasi ham sanoatda qo'llanilmadi, vaholanki etilenglikolni glikol aldegi, glikol kislotasi yoki glikol kislotaning murakkab efirini gidrirlash yo'li orqali olish usuli CO, H₂ dan to'g'ridan-to'g'ri olishdan ko'ra ancha istiqbolli bo'lib hisoblanadi.

Glikol kislotasi qozon qurilmalari va truba o'tkazgichlarni tozalash vositasi sifatida, qozondagi suvda Ca va Fe ionlarining kompleks hosil qilishga qarshi, to'qimachilik, teri, mo'ynalarga ishlov berishda, bo'yoq erituvchilari sifatida qo'llaniladi.

4.2. Chumoli kislotasi

Chumoli kislotasi oddiy karbon kislotasi bo'lib, faqatgina tirik hayvon va o'simliklar tarkibida uchragina qolmay, balki jonsiz tabiatda ham uchraydi. Uning sanoatdagi ahamiyati karbon kislotasi xossalari va oksialdegid sifatida qayta tiklanishi xossalari asoslangan.

1995 yilda jahonda chumoli kislotasiga bo'lgan ehtiyoj yiliga 390000 tonnani tashkil etdi, bundan G'arbiy Yevropa, AQSH va Yaponiyada yiliga 218000, 20000 va 12000 tonna edi. Jahondagi eng yirik ishlab chiqaruvchilar BASF, BP va Kemira kompaniyalaridir.

Bu mamlakatlar uchun ishlab chiqarish ko'rsatkichlari quyidagi jadvalda keltirilgan.

4.1-jadval

Chumoli kislotasi HCOOH ishlab chiqarish (10^6 t uchun)			
	1991	1993	1995
G'arbiy Yevropa	186	194	205
AQSH	12	15	19
Yaponiya	11	12	17

HCOOH ni ishlab chiqarish jarayonlarini bir necha turga bo'lish mumkin. Masalan, chumoli kislotasi jarayonning asosiy mahsuloti bo'lgan va chumoli kislotasi jarayonning ikkilamchi mahsuloti bo'lgan jarayonlarga. Hozirgi kunda chumoli kislotasi asosan to'g'ridan-to'g'ri sintez usuli bilan olinmoqda.

Chumoli kislotasini olishda CO dan boshlanadi va bunda u HCOOH bilan gidrolizlanadi yoki spirtlar ta'sirida chumoli kislotaning murakkab efirlarini hosil qiladi:



Gidroliz yoki alkogolizda ko'rsatilgan muvozanat NaOH yoki Ca(OH)₂ asoslari yordamida formiat tomoniga siljiydi. Ko'rinib turibdiki, bu jarayon SO ning 8-30 bar bosimida va 115-150°C da amalga oshirilishi mumkin. Erkin holdagi HCOOH uning tuzilishlaridan kislotaga ta'sir ettirib, so'ngra haydash yoki ekstraksiya qilib efirdan hosil qilinadi, masalan, diizopropil efirdan. Bu metanolni kislotagacha karbonillash usulidan farqli ravishda CO ni O-H ga o'tishi natriy metilatning katalitik miqdori ishtirokida 70°C va 20-200 bar bosimda amalga oshiriladi. Metanolning ortiqcha miqdorida CO ning konversiya darajasi 95% va selektivligi deyarli 100% bo'ladi (metilformiatga nisbatan).

Metilformiatni olishning mashhur usullari BARF, Halcon-SD va Leonard kompaniyalari tomonidan ishlab chiqilgan va amalda qo'llanilgan.

Karbonillash bosqichida ular juda bir biriga o'xshash, ammo bir biridan chumoli kislotaga katalitik ravishda gidrolizlanishi 80-140 °C va 3-18 barda amalga oshishi bilan farq qiladi. Bunday jarayonlarning bir biridan bo'lgan farqini takroriy ravishda resirkulyasiya qilinayotgan metanol bilan chumoli kislotasining eterifikatsiya mahsulotida ko'rish mumkin.

Bunday qayta eterifikatsiyani to'xtatish uchun formamidni metilformiat va NH₃ reaksiyasi yordamida 80-100 °C va 4-6 bar bosimda sintez qilib amalga oshiriladi.

Formamid gidrolizi uzluksiz ravishda 80 °C dan yuqori temperaturada, 70% li H₂SO₄ ishtirokida HCOOH va (NH₄)₂SO₄ hosil bo'lishi bilan amalga oshiriladi.



Reaksiya mahsulotining ajralishi baraban tipidagi pechda amalga oshiriladi. Kislolaning tozalanishi zanglamas po'lat yoki grafit kondensatorli polipropen tayoqchasi yordamida amalga oshiriladi.

Bunday tipdagi jarayon BASF tomonidan ishlab chiqilgan va 1982 yildan buyon to'g'ridan-to'g'ri gidrolizga almashgunga qadar ishlatilib kelingan.

Metilformiatni ishlab chiqishning yangi usuli Mitsubishi tomonidan yaratildi. Bu usulda metanol gaz fazada Cu katalizatori ishtirokida noma'lum sharoitlarda metilformiatgacha degidrogenlanadi.



Chumoli kislotasi ko'pincha harorat past jarayonlarda amalga oshiriluvchi oksidlanishning ikkilamchi mahsuloti sifatida hosil bo'ladi.

Masalan, asetaldegidni sirka kislotasiga oksidlanishi natijasida hosil bo'lishini, jarayondagi titan kolonnali reaktorining korroziyaga uchrashi bilan asoslash mumkin.

Oksidlanish muhitida chumoli kislolaning asosiy mahsulotiga qo'shimcha ravishda yengil neft va butanning oksidlanishi ham sodir bo'lishi mumkin, bunday hollarda chumoli kislotasi jarayonni tejaydi.

Bundan tashqari, chumoli kislotasi formaldegidning Kannisaroo reaksiyalarida ham hosil bo'lishi mumkin.

HCO_2H asosan hayvonlarni oziqlantirish uchun silos yemini ishlab chiqarishda, sut kislotasini fermentatsiya qilishda ishlatiladi.

Hozirda chumoli kislotasi chegaralangan miqdorda oziq-ovqatni saqlash uchun ishlatiladi.

Shuningdek, chumoli kislotasi bo'yoqlarni, travil vannalari ishlab chiqarishda, dezinfeksiya vositasi sifatida ham qo'llaniladi. Al va Na formiat kabi tuzlari yordamchi agentlar sifatida teri va to'qimachilik sanoatida ishlatiladi. Na formiat shavil kislotasini ishlab chiqishda oraliq mahsulot bo'lib hisoblanadi, chumoli kislota efirlari ko'pgina organik sintezlarda ishlatiladi. Bundan tashqari, metilformiat erituvchi va insektisid sifatida keng qo'llaniladi.

Kelajakda, metilformiat sintez gazdan olinib, uglevodород kimyosida o'zining qo'shimcha qo'llanishlarini topishi mumkin.

Masalan 70-200 °C da, atmosfera bosimida Brensmid yoki Lyuis kislotasi ishtirokida metilformiatning formaldegid bilan reaksiyasi metilglikolyatlar hosil bo'lishi bilan boradi, bu esa Cu-katalizatori ishtirokida gidrogenlanib etilenglikolga aylanishi mumkin.



Boshqa misol sifatida 190-200 °C da Ru yoki Ir katalizatorlari ishtirokida polyar eritmalar da metilformiat va etilendan metilpropionatning olinishini keltirish mumkin:



Potensial sanoat miqyosidagi metilformiatning boshqa reaksiyalari bu Ru yoki Ir katalizatorlari ishtirokida asetaldegidga gidroizomerlanishi, sirka kislotaga izomerlanishi, va Se- katalizator ishtirokida metanolni oksidlab dimetilkarbonatning hosil bo'lishini keltirish mumkin.

Formamid va uning N-metil hosilalari universal va ularning polyarligi tufayli sanoatda muxim selektiv eritmalar va qo'shimcha agentlardir. Ular shuningdek, kimyoviy reaksiyalar uchun aproton eruvchilar sifatida, turli sintezlarda oraliq mahsulotlar sifatida qo'llaniladi. Dimetilformamid sintetik tolalar tayyorlash uchun poliakrilonitril eritmasini tayyorlash uchun kerak bo'ladigan muxim erituvchilardan biri hisoblanadi. Dimetilformamidni dunyo bo'yicha ishlab chiqarish hajmi yiliga 220000 tonnani tashkil etadi.

BARF eng yirik ishlab chiqaruvchilardan hisoblanadi. N-metil va N,N-dimetilformamid metilformiatni ammonoliz reaksiyasi kabi (18 formulaga qarang) metil va dimetilamin reaksiyasi bo'yicha amalga oshiriladi:



Formamid, N-metil- va N,N-dimetilformamid shuningdek CO va NN₃ dan metil yoki dimetilamindan metanol eritmasida 20-100 bar bosimda va 80-100 °C temperaturada alkogolyatlar ishtirokida olinishi mumkin:



N,N-dimetilformamidning chiqimi 95% gacha bo'lishi mumkin. Bu usul Leonard jarayonini qo'llovchi barcha qurilmalarda qo'llaniladi.

4.3. Sianid kislotasi

Sianid kislotasi (vodorod sianidi) organik kimyodagi eng muhim sintetik modda bo'lib hisoblanadi, shuningdek asosiy uglevodorodlar sinfida muhim ahamiyatga ega. Quyida sinil kislotasini olishning 2 ta usuli keltirilgan.

1. Formamidni degidratatsiyalash.
2. NH₃ ni gidrouglerod bilan oksidlash yoki degidrogenlanish reaksiyalari (asosan metan bilan).

Sianid kislotasi shuningdek, propenni ammooksidlash orqali akrilonitrilni ishlab chiqish jarayonida ikkilamchi mahsulot sifatida hosil bo'ladi.

Hozirda sianid kislotasining bozorda talabi kengayib borayotgani sari uni akrilonitril sanoatidan ajratib olib, alohida ishlab chiqish ko'rinishida ishga qo'yish konkret yo'l hisoblanadi.

1999 yilda sintetik va ikkilamchi mahsulot bo'lgan sianid kislotasining ishlab chiqish quvvati AQSH, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada yiliga 240000, 590000 va 150000 tonnani tashkil etdi. Ikkilamchi mahsulotlarning miqdori jadvalda keltirilgan.

4.2-jadval

HCN mahsulot quvvatiga ko'ra		
	1995	1999
AQSH	23	22
G'arbiy Yevropa	19	17
Yaponiya	62	57

1-usul:

Formamidning degidratatsiyasi temir trubalarda katalizator ishtirokida 380-430°C da past bosimda vakuum jarayonlarini qo'llagan holda amalga oshiriladi. Probirkalar Fe yoki $AlPO_4$ bilan to'ldirilgan bo'lib, ular tarkibida promotorlar sifatida Mg, Ca, Mu, Zn bo'ladi.



Tarkibida yuqori miqdorda HCN 60-70 % bo'lgan reaksiyon gaz to'g'ridan-to'g'ri siqish uchun mos keladi. HCN ga nisbatan selektivligi 92-95% ni tashkil etadi. VASF, Dedussa tomonidan formamid jarayonlari ishlab chiqildi va shu vaqtgacha ekspluatatsiya qilinmoqda (1991 yil 21000 tonna yiliga).

2-usul:

Sintez jarayonida ammiakdan tashqari metan, (Andrusov va Dedussa jarayonlari) va yuqori alkanlar (Shawinidan, hozirda Gultoil jarayoni) ham qo'llaniladi. Andmsson texnologiyasi ilk bor VASF tomonidan ishlab chiqarilib, hozirgi kunda HCN ni ishlab chiqish uchun qo'llanilmoqda. Bu metanni ammooksidlash bilan boradi:



Katalizator sifatida odatda platina ishlatiladi, uning tarkibida qo'shimcha sifatida rodit bo'lishi mumkin. Reaksiya atmosfera bosimida

1000-1200°C da oz vaqt mobaynida davom etadi. Reaksiyon gazi HCN ni parchalanib ketishini oldini olish maqsadida tezda sovutiladi.

Kislota bilan yuvilgandan so'ng toza HCN suyultirilgan suvli eritmadan haydash yo'li bilan olinadi. HCN ni tanlovchanligi 88% (CH₄) va 90% (NH₃).

Andrusov jarayonining ko'pgina variatsiyalari Cyanamidl, DuPont, Goolrich, ICI, Mitsubishi, Monsanto, Montekatini, Nipponsola va Rohmd Haas tomonidan ishlab chiqilgan.

Metanol va formaldegid ham NSN ni Sunuto yo'li orqali olish jarayoni ham ishlab chiqildi. Metanolni ammoksidlash MoO₂ katalizatori ishtirokida 460°C da olib boriladi, bunda HCN ga nisbatan selektivligi 84% (CH₃OH).

DedussVMA jarayonida CH₄ va NH₃ havosiz va O₂ siz olib boriladi:



Pt, Ru yoki Al qatlamli korund trubkalari katalizator sifatida xizmat qiladi. HCNning tanlovchanligi 90-91% (CH₄) va 83-84% (NH₃) bo'lib, 1200-1300°C da bu natijalarga erishiladi. NH₃ reaksiyasi to'liq tugatiladi va qolib ketgan qismi aralashmadan HCN/H₂-H₂SO₄ bilan chiqariladi. HCN suvda yutilib ajratiladi. Ishlab chiqarish korxonalari hozirgi kunda Dedussa (Germaniya, Belgiya, AQSH) va Lonza (Shveysariya) tomonidan ekspluatatsiya qilinadi.

Shawinigan jarayonida CH₄ dan yengil benzingacha bo'lgan uglevodorodlar, masalan propan, NH₃ bilan reaksiyaga 1300-1600 °C da maydalangan koksning mavhum qaynash qatlamida reaksiyaga kiritiriladi.



Mavhum qaynash qatlamida elektrik qizdirish grafit elektrodarni cho'ktirish yordamida amalga oshiriladi. Energiya ko'p sarf bo'lganligi uchun bu jarayonda iqtisodiy nuqtai nazardan, arzon elektr energiya manbasidan foydalaniladi. Propan bilan HCN ning selektivligi 87% (C₃H₈) ni tashkil etadi.

Bu jarayon Kanadadagi Meksika zavodidagi neftni qazib olishda bir necha yildan buyon amalda qo'llanilib kelinmoqda va shuningdek, Janubiy Afrikada ham tijorat zavodi ham shu ish bilan shug'ullanadi.

Sianid kislotalari, shuningdek, ikkilamchi mahsulot sifatida propilenni oksidlash ammonolizi reaksiyasida akrilonitrilni olish jarayonida ham hosil bo'ladi. Bu asosan SO yoki HJO bilan oksidlash jarayonida keng ishlatiladi.

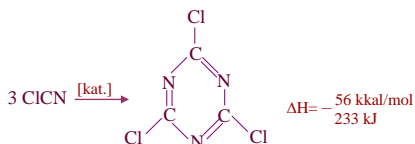
Jarayonning turiga qarab taxminan 10-24 % HCN akrilonitrildan olinadi. Yaxshilangan PBr₃ katalizatorlari (masalan, Soxio katalizatori quvuri 41 ta) HCN hosil bo'lishini kamaytiradi. Shunga qaramay, sianid kislotasini akrilonitrildan arzon holda ikkilamchi mahsulot sifatida olish mumkin.

Sianid kislotasi asosan metakrilonitril olishda, asetonsiangidrin orqali metakril kislotaning murakkab efirlarini olishda ishlatiladi. Bundan tashqari, butadiyenni gidrosianlash orqali adiponitrilni olinishi ham muhim ahamiyatga ega. Sianid kislotasi shuningdek, metioninni olishda ham ishlatiladi.

Xlorsian sianid kislotaning muhim ikkilamchi mahsuloti bo'lib hisoblanadi. Sanoatda u xlorni sianid kislotaga bilan suvli eritmada 20-40 °C temperatura reaksiyasida amalga oshiriladi. Xlorsian so'ngra gaz ko'rinishida xloril kislotasining suvli eritmasidan olinadi:



Hozirgi kungacha sanoat miqyosida xlorsianni qo'llashning nisbatan muhim shakllari bo'lib, uning sianxloridning siklik trimerlari hisoblanadi. Ko'pincha quritilgan xlorsian toza aktivlangan ko'mirda yoki toza aktivlangan ko'mirning metall tuzlari bilan mavhum qaynash qatlamida gaz fazali trimerizatsiya qilishda ishlatiladi (300°C).



4.4. Metilaminlar

Metanolning ikkilamchi mahsulotlari qatorida metilaminlar 5-chi o'rinni egallaydi. Shunday qilib, NH₃ ni CH₃OH bilan bosqichli metillash jarayoni tijoriy jihatdan eng samarali usul hisoblanadi.

Metilaminni asosiy ishlab chiqaruvchi korxonalar bu BASF, Id Montedison, Yevropada UCB, AQSh da Ou Pont, Air Products hisoblanadi.

1996 yilda metilaminni ishlab chiqarish quvvati jahonda yiliga 830000 tonnani tashkil etgan, bundan 200000 t AQSH, 270000 t G'arbiy Yevropa va 70000 t Yaponiyada ishlab chiqilgan.

Sanoatda metanol va NH₃ o'zaro 350-500 °C va 15-30 bar bosimda Al, Si, R oksidlari ishtirokida reaksiyaga kirishadi:



Bosim reaksiyaga uncha ko'p ta'sir ko'rsatmasligini inobatga olgan holda, reaksiya odatda sanoat talablariga mos holda 20 bar bosim ostida olib boriladi.

Termodinamik muvozanatlar tufayli alkilash monometilamin jarayonida to'xtab qolmaydi, balki hamma uchta metilaminlar birgalikda hisoblanadi. Mono- va dialkillash ortiqcha miqdorda NH₃ ni va H₂O ni talab etadi. Bu trimetilaminni resirkulyasiyalash bilan boradi. Temperatura 500°C da metanol: NH₃ = 2,4 :1 nisbatda 54 %, mono, 26 % da va 20 % trimetilaminlar hisoblanadi. Ikkilamchi

reaksiyalarda CO, Cl₂, CH₄, H₂ va N₂ hosil bo'ladi. Metilaminga nisbatan umumiy selektivlik 94% ni tashkil etadi.

Azeotrop shakllash sababli, reaksiya mahsulotlari bosim ostida va ekstraktiv haydash bilan ajratib olinadi.

Metilaminning eng ko'p ishlab chiqaruvchisi, bu Leonard jarayoni bo'lib, bunda 270000 tonna yiliga ishlab chiqariladi (1993). Nitto Chemical jarayonida muvozanat kislotali syeolit (ma'lum g'ovakli) katalizatori ishtirokida siljtiladi, bunda 86 % molgacha dimetilamin, 7 % moldan har bir mono- va trimetilamin generatsiyalanadi. Tijorat zavodlari Yaponiyada 1984 yildan buyon ishlab kelmoqda.

Trimetilaminlar turli xil erituvchilar, insektisidlar, gerbisidlar, farmasevtik vositalar va yuvuvchi vositalarni ishlab chiqarish uchun muhim oraliq mahsulot bo'lib hisoblanadi. Dimetilaminlardan eng muhimlari bo'lib N,N-dimetilformamid va N,N-dimetilasetamid hisoblanadi va ular erituvchilar sifatida keng qo'llaniladi. Metilaminga bo'lgan talab bo'yicha ikkinchi o'rinda turadi. U asosan dimetilmochevina va N-metilpirrolidon olishda keng qo'llaniladi, shuningdek, CO₂ ni yuvish yoki yuvuvchi vositalar uchun xomashyo sifatida qo'llaniladigan metiltaurinni olishda ishlatiladi.

Trimetilamin shuningdek, xolinislab chiqarishda ham ishlatiladi. Karbonillash yordamida N,N-dimetilasetamidni olish mumkin.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Formaldegid. Metil spirtidan formaldegid ishlab chiqish haqida tushuncha.
2. Formaldegidning ishlatilishi va ishlatilishning potensial turlari.
3. Metil spirtidan formaldegid ishlab chiqish.
4. Chumoli kislotasi, olinishi va qo'llanilish sohalari.
5. Sianid kislotasi. Olinish usullari. Sanoatda qo'llanilishi.
6. Metilaminlar, olinishi, metilaminlarni ishlab chiqaruvchi korxonalar.
7. Metilaminlarning ahamiyati va ishlatilish sohalari.

V bob METANNING GALOGENLI HOSILALARI

Xlor va fluor eng muhim sanoat galogenlari bo'lib hisoblanadi va ular metandan vodorod atomi bilan to'liq yoki qisman almashinadi. Metanning ftoralmingan hosilalarini (XFU) ishlab chiqarish sezilarli ravishda kamayadi, ayniqsa sanoati rivojlangan g'arbiy mamlakatlarda. Masalan, Germaniyada to'yingan quyi molekulyar massali XFUni ishlab chiqarish 1995 yilda to'xtatilgan. Buning sababi, ozon qatlamini saqlash uchun va global isib ketishni kamaytirish maqsadida qilingan.

Brom ftorli yoki xlorasqlovchi metandan almashingan hosilalariga qaraganda kamroq tijoriy ahamiyatga ega.

To'rtta xlorlangan metallarning nisbiy ahamiyatini ularning ishlab chiqarish quvvatlariga qarab belgilash mumkin. 1998 yilda AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada ishlab chiqarish quvvatlari qiymatlari jadvalda

keltirilgan. Shuningdek, 1997 yildagi AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyadagi ishlab chiqarish quvvatlari ham keltirilgan.

5.1-Jadval

Xlormetan sig'imi, (ishlab chiqarish)1998 (10 ⁶ t uchun)				
	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
AQSH	0,35	0,23	0,20	0,11
G'arbiy Yevropa	0,42	0,35	0,27	0,06
Yaponiya	0,07	0,08	0,07	0,10

Xlormetanlar 2 ta turli xil usullar bilan olinadi:

1. Hamma 4 ta xlorldan hosilalar metanni termik yoki katalitik xlorldash, oksixlorldash yordamida olinadi.

2. CCl₄ ni ishlab chiqarish uchun maxsus jarayonlar va xomashyoning boshqa turlari ishlatiladi.

Nisbatan tijoriy jihatdan muhim mahsulot CH₃Cl oraliq mahsulot sifatida keyinchalik xlorldash uchun yoki boshqa reaksiyalarda ishlatiladi.

1-usul

Birinchi bor sanoatda gaz fazada metanni xlorldash Hoechst tomonidan 1923 yilda o'tkazilgan. Bugun CH₄ ni xlorldashning ishlab chiqarish quvvati yiliga 180000 tonnani tashkil etadi. Kuchli ekzotermik radikal reaksiyasi tashqi issiqliksiz olib boriladi, odatda katalizatorsiz. 400-450°C da va yuqoriroq bosimda boradi. Xlorldash termik inisirlash bilan xlor molekulari gomolizi orqali amalga oshiriladi, shuningdek u fotokimyoviy ravishda ham inisirlanishi mumkin.

Agar faqatgina metilxlorid olinishi maqsad qilingan bo'lsa, u xolda metan ortiqcha miqdorda (10 barobar) olinishi lozim va metan xlorldanganda kerak bo'lgan metil xlorid yaxshi unum bilan hosil qilinadi.

Boshqa tomondan esa Cl₂/CH₄ ning ekvimolyar nisbatda olinib, xlorldangan metanlar mol foizlarda hisoblanadi.



Xlorldashning natijasida nisbatan yuqori darajali mahsulotlar tarkibida xlorning miqdori kam bo'lgan mahsulotlarni resirkulyasiya qilish yo'li bilan olinadi.

Ko'pgina sanoat jarayonlarida reaksiyon aralashmani qayta ishlash vaqtida uni vodorod xlorid beriladi yoki avval suva bilan yuvib so'ngra azeotrop xloril kislota bilan yuviladi. Xlorldangan mahsulotlar so'ngra kondensatlanadi. Bu quyi temperaturadagi kondensatorlar yordamida

amalgam oshirilib, bunda CH₄ dan toza xolda bosim ostida haydash orqali ajratib olinadi.

Ikkilamchi mahsulotlar sifatida geksaxloreten va oz miqdorda trixloretilen hosil bo'ladi.

Xlorlangan metanning tanlovchanligi 97% dan ko'p sanoat ishlab chiqarish uchun Asahi Glass, Dow, Xuls, Montekatini va ilmiy-konstruksion korxonalar turli modifikatsiyalarni ishlab chiqarishadi. Ular bir-biridan muammoning texnologik yechimi bilan farq qiladi. Ular CH₄ ni yuqori ekzotermik xlorlash uchun xos bo'lib, unda dastlab 250–270°C da inisirlanadi va 350–550°C intervalida portlashni ham yuzaga keltirishi mumkin.

Yechim o'z ichiga quyidagi qurilishlarni oladi: qaytar aralashtirgichli reaktor issiqlikni chiqaruvchi reaktor (barbotaj kolonna tipidagi, Hoechst, mavhum qaynash qatlamli reaktor, Asahi Glass, trubali reaktor, CF Braun), CH₄/Cl₂ni yuqori nisbatlari yoki inert gazni qo'shish (N₂, Montekatini), reaksiya temperaturasi (radikal zanjirli termik inisirlash, UB-nurlanish orqali fotokimyoviy inisirlash, Dow), shuningdek, reaksiya mahsulotlarini qayta ishlash (1 - HCl ni chiqarish, 2 - bosim ostida haydash, Xexst va Xuls yoki CH₃Cl/CCL₄ reaksiyon gazlar ekstraksiyalanadi, so'ngra esa skrubberda HCl chiqarishladi, Dow).

Metanni oksixlorlash bu metanning hamma xlorlangan aralashmalarini olishning ikkinchi bosqichi hisoblanadi. Hozirgi kungacha to'g'ridan-to'g'ri oksixlorlash jarayoni maqsadida qo'llanilmaydi. Bundan tashqari, oksixlorlash jarayoni ikkilamchi jarayon deb qaralib, u 1975 yilda Yaponiyadan Lummus firmasida Shinetsu bo'yicha ishlab chiqarilgan va oqimga yiliga 30000 tonna miqdorida tushirilgan modifikatsiyalangan varianti ham vinilxloridni ishlab chiqarish uchun mos keladi.

Jarayon CuCl₂ va KCl dan iborat bo'lgan quyma ishtirokida boradi, bular o'z navbatida ham katalizator vazifasini ham xlor manbasi sifatida reaksiyada qatnashadi. Quyma dastlab metanni tetraxlorometangacha xlorlaydi va so'ngra uni oksidlash reaktoriga uzatiladi. U yerda bu oksigidroxlorlanadi, ya'ni vodorod xlorid yoki xlorid kislotasi va havo bilan reaksiyalar boradi. Jarayonning nisbatan aniq sharoitlari haligacha ma'lum emas. Bu jarayon chiqindi mahsulotlarini (xlorid kislotasi) qo'llashga imkon beradi va bu quyidai tenglama bilan ifodalanadi.



2-usul

Tetraxlorometanni to'g'ridan-to'g'ri sintez qilishning 4 usuli ma'lum. Ular quyidagilardan oson sintezlanadi:

1. Uglерod disulfid.
2. Propan-propen aralashmasi.
3. Tarkibida xlor bo'lgan organik qoldiqlar.
4. Elementar uglерod, masalan, koksning quyi temperaturasi.

2.1-usul

AQSh, Italiya, Buyuk Britaniya, Meksika kabi qator mamlakatlarda uglерod disulfidni xlorlab CCl_4 olish mumkin. Bu jarayon suyuq fazada 30°C harrat va atmosfera bosimida, Fe, FeCl_3 ishtirokida yoki katalizatorsiz ham olib boriladi. 1950 yillargacha CS_2 uglерod olishning yangi manbalariga aylandi. Hozirda butun dunyoda taxminan mahsulotning 25% va AQSH da 30% (1990) avvalgidak CS_2 ga asoslangan. Xlorlash jarayonida hosil bo'lan ikkilamchi zaharli mahsulotlar oltingugurt qaytadan CS_2 ni olish uchun qo'llaniladi.

Hosil bo'ladigan oltingugurt monoxloridi ham sanoatda ahamiyatga ega; uni shuningdek, CS_2 bilan reaksiyaga kiritirib CCl_4 va S ni olish imkonini beradi.



CCl_4 ning selektivligi 90% (80% CS , 3% Cl_2)

2.2-usul.

Propan-propen aralashmalaridan C_4 va C_2 , CCl_4 ma'lum miqdorda va perxloretilen olish mumkin. Jarayon $600\text{-}700^\circ\text{C}$ harorat va 2-5 bar bosimda olib boriladi.



CCl_4 ni perxloretilenga aylanishi 65 - 35 % va 35 - 65% oralig'ida reaksiya sharoilari nisbatlariga nisbatan olib borish mumkin. Ikkala mahsulot uchun selektivlik ~90% (C_3H_6 va Cl_2). Sanoatda Propil-Electrochemic va ilmiy dizayn yordamida yangi boshqaruvchi jarayonlar ishlab chiqildi. Bu jarayonlarning ko'plari G'arbiy Yevropada qo'llaniladi.

2.3-usul.

CCl_4 ni ishlab chiqarish uchun nisbatan tejamkor xomashyo bilan xlorsoqlovchi organik qoldiqlar hisoblanadi. Bu qoldiqlar tarkibida xlorning miqdori yuqori bo'lganligi sababli yaxshi natijalarga erishish mumkin. Masalan, ulardan metanning xlorli hosilalari, vinilxlorid, allil va xlorbenzol, propilen oksididan esa xlorgidrinlarni olish mumkin.

Xlorlash uchun kerak bo'lgan xlor jarayonga UCV air sifatida, masalan PPC oksixlorlash jarayoni kabi yoki elementar xlor ko'rinishida

kiritiladi. Ko'pgina kompaniyalar (Diamond Shamrock, Stautter, Chemical Hoechst va boshqalar) oxirgi turdagi jarayonlar ishlab chiqarishdi.

Jarayonning muhim parametrlari, ya'ni harorat, bosim, reaksiyada davom etish vaqti, Cl_2/CH_4 nisbatlari xlrlashning selektivligini belgilaydi, ya'ni faqatgina CCl_4 hosil bo'ladimi yoki buning o'rninga CCl_4 aralashmalari, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ hosil bo'ladimi, shuni belgilaydi.

CCl_4 ga nisbatan 100% selektivlikka 120–200 bar bosim va 600°C haroratda Hoechst tomonidan ishlab chiqarilgan va jarayonda erishiladi. Jarayonda kam vaqt bo'lish va yuqori bosim CCl_4 va perxloretlen orasidagi muvozanat hosil bo'lishidan saqlaydi. Dastlabki xomashyo aromatik qoldiqlar bilan oraliq mahsulot geksaxloretanni hosil qiladi. Hoechst G'arbiy Germaniyada 1976 yil boshlarida bitta zavodni yo'lga qo'ydi, ikkinchisini esa 1984 yilda MDH da ishga tushirildi.

2.4-usul.

Tarkibida kam miqdorda H saqlagan ko'mir CCl_4 ni olish uchun juda qiziq xomashyo hisoblanadi. Bunda bir vaqtning o'zida HCl ham hosil bo'lishi kuzatiladi. Bundan tashqari, asosiy kamchiligi bo'lib, ko'mirning past reaksiyon qobiliyatidir va bunda ~800 °C kuzatiladi.

Uglerodning to'g'ridan to'g'ri xlrlash jarayonlari ko'pgina tasnif qilingan, ammo tajriba-sanoat qurilmasidan nariga o'tilmagan.

Shu bilan birga, metanni xlrlashda olinadigan metil xloridi metanolni HCl bilan eterifikatsiyasi jarayonida ham olish mumkin. Bu reaksiya suyuq fazada 100-150 °C temperaturada ortiqcha bosim ostida katalizatorsiz yoki ZnCl_2 , FeCl_3 kabi katalizatorlar ishtirokida olib boriladi yoki gaz fazada 300-380 °C va 3-6 bar bosimda ZnCl_2 , CuCl_2 , H_3PO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 kabi katalizatorlarning qo'zg'almas yoki mavhum qaynash qatlamida olib boriladi.



Bu reaksiyaning selektivligi CH_3OH ga nisbatan 98% ni tashkil etadi. Faqatgina oz miqdorda dimetilefiri ikkilamchi mahsulot sifatida hosil bo'ladi.

Hozirgi kunda uncha qimmat bo'lmagan metanol va HCl dan ko'pgina xlrlash jarayonlaridan metanolni gidroxlorlash orqali metilxlorid olish tijoriy usul bo'lib hisoblanadi.

Metilxlorid shuningdek, sintez qilish uchun qo'llaniladi. Termik gazfazali reaksiya nisbatan ma'qul reaksiya hisoblanadi, 1979 yildan buyon suyuq fazada 100 °C temperaturada olib borilgan reaksiyalar Takiyama Soda Co tomonidan ishlab chiqilgan. Hosil bo'lgan xlorid kislota metanolni eterifikatsiya qilish jarayonida ham ishlatilishi mumkin.

Hamma xlorlangan metanlar erituvchilar sifatida keng qo'llaniladi. Ular nafaqat yaxshi erituvchi, balki o'zining yonmasligi bilan boshqalardan farq qiladi (CH_3Cl dan tashqari). Bundan tashqari ular zahariligi tufayli ularni qo'llashda maxsus ehtiyot choralariga rioya qilish kerak. Yana ularning oraliq mahsulot sifatida yoki reaksiya komponentlari sifatida muhim ahamiyatga egaligi turli sohalarda o'z o'rnini topmoqda.

Masalan, metilxlorid fenol, spirtlar va sellulozaning metillash va eterifikatsiya qilishda, shuningdek metilxlorosilanlar (silikanlar) va to'rtlamchi ammoniy tuzlarini olishda ishlatiladi. Metilxloridni antidetonatorlarni olishda ishlatilishi ba'zi mamlakatlarda deyarli muhim emas. CCl_4 va CHCl_3 asosan dastlabki xomashyo sifatida xlorforometanlarni olishda ishlatiladi, lekin ularning bu maqsadda qo'llanilishi jahondagi chegaranishlar tufayli keskin kamayishi mumkin yoki xlorforuglerodlarning ishlab chiqishi butunlay to'xtatilishi mumkin.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Xlor va ftor hosilalar.
2. Xlorometanlar olinish usullari.
3. Metanni xlorlashning sanoat jarayonlari.
4. Metanning ftoral mashgan hosilalari.
5. Metanning xloral mashgan hosilalarini metanni oksixlorlash usuli orqali olinishi haqida ma'lumotlar.
6. Tetraxlorometanni to'g'ridan-to'g'ri sintez qilish usullari.
7. Takiyama Soda Coning metilxlorid sintezi.
8. Brom ftorli yoki xlorforli hosilalar.
9. Metanning galogenli hosilalarining ahamiyati.

VI bob OLEFINLAR. OLEFINLAR KIMYOSINING RIVOJLANISHI

Olefinlar sintezi ikkinchi jahon urushidan keyin neftkimyosi bilan bog'liq ravishda tez sur'atlarda rivojlana boshladi.

Toshko'mir qatroni va asetilen kimyosi ma'lum vaqtgacha muhim o'rinni egallab keldi, xususan Germaniyada u erituvchilarning keng spektrini tashkil etadi, bo'yoq, elastomerlar, termoplastlar, termoreaktiv plastmassa va sintetik tolalar olishda muxim xomashyo bo'lgan. Keng mashtabi ishlab chiqarish uchun olefinlar kimyosini rivojlantirishiga imkoniyat berdi va olefinlarni qayta ishlash va polimerilashning sanoat usullari ishlab chiqila boshladi.

AQSh da olefinlar kimyosining rivojlanishi avtomobilizatsiyaning rivojlanishi bilan qo'llab quvvatlandi. Bu benzinga bo'lgan talabni 1930 yilda oshirdi, bunda yuqori temperaturada qaynovchi xom neft fraksiyalarini

termik kreking yo'li orqali mator yonilg'isining qo'shimcha miqdorini olish uchun kerak bo'lgan zavodlar kerak bo'ladi.

Olefinlar ikkilamchi mahsulotlar sifatida uchrar edi va dastlab alkilat va benzinni sifatini oshiruvchi polimer benzinni ishlab chiqishda ishlatiladi.

1948 yildan so'ng G'arbiy Yevropada kuchli iqtisodiy o'sish yuzaga keldi va olefinlarni ishlab chiqish uchun dastlabki xomashyolar neft qayta ishlash zavodlarining quvvati oshg'vnligi munosabati bilan ancha yetarli bo'lib qoldi.

Shu vaqtning o'zida hozirgi kunda olefinlardan monomerlarni olishning texnologik jarayonlari ishlab chiqilmoqda, polimerizatsiya jarayonlari yaxshilandi. Bunday natijalarsiz olefinlar kimyosining o'sishi mumkin emas edi.

6.1. Uglevodorodlarni krekinglash natijasida olefinlarni olish

Olefinlarning yuqori reaksiya qobiliyatiga ega ekanligi tufayli ular juda chegaralangan miqdorlarda tabiiy gaz va xom neft tarkibida uchraydi. Ular parchalanish yoki kreking jarayonlari natijasida olinadi.

Katalitik krekingda haydashning yuqori qaynovchi fraksiyalari to'yingan, naftenlarga (sikloparafinlar) va aromatik birikmalarga aylantiriladi. Olefinlarning ulushi kam bo'lganligi sababli katalitik kreking asosan motor yonilg'ilarni ishlab chiqishda qo'llanilib, bunda mavxum qaynash qatlamli turli texnologiyalar qo'llaniladi (FCl ning mavxum qaynashli katalitik kreking) yoki chiqariluvchi katalizatorli (kreking ustuni) ishlatiladi. Jarayonning oddiy sharoitlari 450-500 °C temperatura va ortiqcha bosimda boradi. Avvallari neftni katalitik krekinglashda faollashtirilgan alyumosilikatlar, Cr₂O₃ yoki MnO katalizator sifatida qo'llanilgan kristall alyumosilikatning amorf, sintetik yoki tabiiy alyumosilikatlari bilan aralashmasi hozirda yoki kksislotali aralashmasi holatda yoki ularning kationlari P₃ bilan almashinadi va yuqori termik barqarorlikka ega bo'ladi.

Seolitli katalizatorlar benzinning chiqishini ko'paytiradi (mahsulot selektivligi tizimning g'ovakligi bilan aniqlanadi) va koks cho'kishi kuzatiladi. Hamma katalitik kreking jarayonlarda kabi katalizator koks qatlamining yondirilishi bilan yangilanadi; shuning uchun kreking katalizatorlari tarkibida platina metallining oz miqdori uchraydi va bular C/CO ni CO₂ oksidlantiradi.

Katalitik kreking dunyoda katta ahamiyatga ega va sanoatda seolitlarning yirik iste'molchisiga aylangan. Mashhur jarayonlar Exxon, Kellodd, Gulf, Cmoyn, Vebsterb, Texaso va UOP kompaniyalari tomonidan ishlab chiqilgan.

Gidrokreking yordamida (vodorod ishtirokidagi katalitik kreking) haydashning qoldiqlari, shuningdek yuqori qaynovchi fraksiyalari turlicha qaynovchi quyi mahsulotlarga aylantirilishi mumkin. Mahsulot tarkibida

olefinlar yo‘q bo‘lib, uning tarkibini katalizator turi, jarayon sharoitlari, dastlabki mahsulotlar bo‘yicha aniqlash mumkin.

LPG (quyi neft gazi) dan uzatilayotgan uglerod izobutan, benzin, ligroin yoki mazut ishlab chiqarishda optimallashtiradi.

Termik krekning olefinlarni ishlab chiqarishda muhim o‘ringa ega. Bu jarayonda uglevodorodlarning radikal parchalanishi bosim ostida 400-500 °C temperaturada olib boriladi.

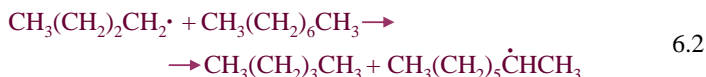
Krekning reaksiyasining asosiy mexanizmi quyidagi misolda (n-oktanda) ko‘rish mumkin. Termik krekning C-C bog‘laridan 2 ta bo‘sh radikallarni ishlab chiqarishi mumkin.

Masalan:

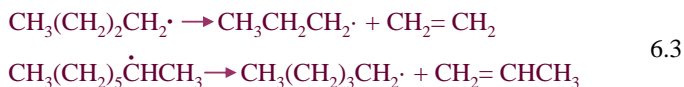


Har bir alkil radikali oktan molekulasidan vodorod atomini uzishi mumkin va natijada butil radikalini nisbatan qisqa alkanga aylantiradi.

Masalan:



(1) Ikkilkamchi vodorodning abstraksiyasi C-H bog‘ining past energiya bilan bog‘langanligi sababli sodir bo‘ladi. Bu radikallar har biri β-parchalanish etilen yoki propilenning (yoki uning ham kichik radikal) hosil bo‘lishi bilan boradi:



Shunday qilib, krekning reaksiyalari H₂ bo‘yicha yoki uglerod skeletida o‘zgarishlar sodir bo‘lishi bilan boradi. Vodorod bilan to‘yingan uglevodorod fraksiyalaridan H₂ ni degidriqlash (quyi qaynash temperaturali) va uzatish H₂ defisitli yuqori molekulyar fraksiyalarda sodir bo‘ladi.

Uglerod skeleti ishtirokida boradigan birlamchi reaksiyalar faqatgina zanjirning qisqarishi bilan bormay, balki izomerizatsiya va siklizatsiyani ham o‘z ichiga oladi. Ikkilkamchi reaksiyalar olefinlarning polimerizatsiyasini, alkillashni va aromatik uglevodorodlarning kondensatsiyasi o‘z ichiga olib, ular aromatik polisiklik birikmalarni hosil qiladi.

Termodinamik nuqtai nazardan qaraganda, to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar kreking temperaturalarida beqaror hisoblanadi. Ya'ni, agarda pirolizda termodinamik muvozzantga o'tilganda hamma uglevodorodlar to'liq grafit va molekulyar vodorodga parchalanadi.

Shuningdek, kreking jarayonida energiyaning ko'pgina miqdori yuqori temperaturalarda butun vaqt davomida yetarli bo'ladi, lekin elementlarga parchalanishi uchun yetarli bo'lmaydi.

Uglevodorodli kreking 3 ta kinetik parametrlarni boshqaruvi orqali optimallashtirish mumkin:

1. Kreking temperaturasi
2. Davomiylik vaqti
3. Uglevodorodlarning parsial bosimi.

Parchalanayotgan gazning tarkibiga temperatura ta'sir etadi. 400°C temperaturada uglerod zanjirlari molekula markazida parchalana boshlaydi temperatura ortishi bilan kreking siljishlar zanjirining oxiriga qarab boradi va bunda juda past molekulyar massasi olefinlar hosil bo'ladi. Bundan tashqari, temperatura ortishi bilan parchalanish tezligi ortib boradi.

2 - usul

Doimiy kreking temperaturasida birlamchi mahsulotlarning ikkilamchi mahsulotlarga bo'lgan ta'siriga reaksiyada bo'lish vaqti ta'sir etadi.

Oz vaqt bo'lishi (davom etishi) yordamida birlamchi reaksiyalardan olefinlar hosil bo'ladi. Reaksiya vaqti ortishi bilan ikkilamchi reaksiyalar oligomerizatsiyani va koks hosil bo'lishini ko'paytiradi.

3 - usul

Kreking reaksiyalarida mollar soni ortib boradi, shuning uchun uglevodorodlarning parsial bosimi katta ta'sir ko'rsatadi. Yuqori parsial bosim polimerizatsiya va kondensatsiya reaksiyalariga moyillik bildiradi, quyi parsial bosim esa olefin mahsulotlarini chiqishini yaxshilaydi. Parsial bosimni pasaytirish uchun gazni - odatda bug'ni - piroliz uchun bo'lgan uglevodorod fraksiyasi bilan aralastiriladi (piroliz - bug' krekingi yoki riformingi). Bug'ning miqdori ko'payishiga qarab olefinlarning chiqishi ortadi, va shu vaqtning o'zida uglerodlarning cho'kishi kamayadi.

Xulosa qilib aytish mumkinki, quyi molekulyar massali olefinlarni ishlab chiqishda yuqori temperatura, reaksiyada kam vaqt ta'siri katta ekan.

Amalda bug' krekingi uchun qattiq sharoitlardan farq qiladigan 2 ta jarayon ishlab chiqiladi:

1. 800°C temperaturadan past bo'lgan sharoitda parchalanish
2. 900°C temperaturada 0,5 sekund vaqt oralig'ida parchalanish
C₂/C₃/C₄ olefinlarni hosil bo'lishini shu o'zgarishlar orqali nazorat qilish mumkin.

6.1.2. Olefinlar uchun maxsus ishlab chiqarish jarayonlari Etilen, propen.

Miqdor jihatdan etilen va propilen muhim organik moddalardan hisoblanadi. Etilen neftkimyo maxsulotlarining 39 % ning dastlabki xomashyosi hisoblanadi. Qator mamlakatlarda etilen va propilenning ishlab chiqarish ko'rsatkichlari jadvalda keltirilgan.

6.1-Jadval

	Etilen ishlab chiqarish (10 ⁶ t uchun)			Propen ishlab chiqarish (10 ⁶ t uchun)		
	1992	1995	1999	1992	1995	1999
AQSH	18,3	21,3	25,3	10,3	11,7	13,2
G'arbiy Yevropa	15,5	18,4	19,4	9,7	12,1	13,2
Yaponiya	6,1	6,9	7,7	4,5	5,0	5,5

2000 yilda jahonda etilennning ishlab chiqarish hajmi yiliga 100x10⁶ tonnani tashkil etgan, bundan 26,6, 22,2 va 7,4x10⁶ tonna AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyaga to'g'ri keladi. 2000 yilda jahonda propilenni ishlab chiqarish hajmi yiliga 62x10⁶ tonnani tashkil etgan bo'lib, bundan 17,0 16,0 va 5,4x10⁶ tonnasi AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyaga to'g'ri keladi.

Etilen dastlab asetilenni qisman gidrirlab, etanolni degidratatsiyalab yoki tabiiy gazlardan ajratib olingan. Bu jarayonlar neft-kimyo sanoati rivojlangan mamlakatlarda uncha ahamiyatga ega emas. Bundan tashqari, Janubiy Amerika, Osiyo va Afrika kabi endi rivojlanayotgan mamlakatlarda fermentatsiya usuli bilan olingan. Etanolni suvsizlantirish orqali etilenni olish usuli neftdan olinayotgan usullardan ko'ra nisbatan muhimroq.

Propen kimyo sanoatida endi ahamiyatga ega bo'lib kelmoqda, u xom neft fraksiyalaridan yoki tabiiy gazlardan ajratib olinadi.

Hozirgi kunda ikkala olefin ham to'yingan uglevodorodlarni termik krekning qilib olinadi. Etilen-propen krekning zavodlarida yiliga etilennning ishlab chiqarish quvvati 750-000 tonna, propen esa 450.00 tonnadan ko'p ishlab chiqaradi. 2000 yilda ABB kompaniyasi AQSh da yiliga 860000 tonna quvvat bilan ishlab chiqildi.

AQSh da etilen va propilenni ishlab chiqarish uchun muhim xomashyo bilan LPG va gaz aralashmalarining gazkondensatlari, etan, propan va butan, neft qayta ishlashda hosil bo'ladigan yengil naftlar hisoblanadi. Bunday dastlabki materiallar tarkibida vodorodning miqdori yuqori bo'lganligi sababli (ligroinga nisbatan) etilen yuqori unum bilan ishlab chiqadi.

Avvaldan G'arbiy Yevropada etan bilan boyitilgan tabiiy gaz yetishmagan edi. Shuning uchun bu yerda ham boshqa mamlakatlar kabi,

Yaponiya singari olefinlar uchun dastlabki asosiy xomashyo sifatida naftu ishlatilgan.

Hozirgi kunda G'arbiy Yevropa mahalliy tabiiy gazdan foydalanishni ko'paytirib, import tabiiy gazdan va naftu fraksiyasidan foydalanishni 70 % ga kamaytirdi.

Konkret olefinlarga bo'lgan talablar natijasida ba'zi mamlakatlarda ishlab chiqarish jarayonlarini qo'shimcha tanlashga to'g'ri keldi, asosan tegishli alkanlarni degidirlash jarayoni. Masalan, C₃/C₄ monoolefinlarni ko'pgina mamlakatlarda Houdry Catafin jarayoni bo'yicha yoki UOP dan Oleflex jarayoni bo'yicha ishlab chiqariladi. Ishlab chiqarish quvvati yiliga 350000 tonna bo'lgan propanni degidirlash bo'yicha dunyodagi eng yirik zavod Ispaniyada 2002 yildan buyon UOP jarayoni bo'yicha ishlamoqda. Propanni degidirlashni boshqa jarayonlari Phillips, Snamdjett va Linde tomonidan ishlab chiqilgan.

Shuningdek, sharoitlarni o'zgartigan holda propanning o'rniga butan yoki yuqori alkanlarni ishlatish mumkin.

xomashyo bazasini kengaytirish maqsadida butun dunyoda jarayonlar ishlab chiqildi. Ularda xom neftning yuqori qaynovchi fraksiyasi - gazoyllar 200 °C qaynash temperaturasiga ega bo'lib, bug' krekingida ishlatilishi mumkin. Shuningdek, krekingning yangi texnologiyalari ishlab chiqilib, bunda parchalanishning nisbatan metalliligi inobatga olingan. UCC va Chiyoda tomonidan Kureha Chem Indga asoslangan texnologiyada ishlab chiqilgan jarayon bunga misol bo'la oladi.

Bu texnologiyada kreking reaktori (ACR) yangilangan bo'lib, turli dastlabki materiallar, shuningdek tarkibida C saqlaganlari ham kreking jarayoniga keramika reagentlarida gzsimon mahsulotlar ishtirokida 2000 °C temperatura va 3,5 bar bosimda amalga oshiriladi.

Bunda etilen oddiy kreking jarayoniga ko'ra ko'proq hosil bo'ladi (masalan, 38% naft uzatilishi).

Etilenni olishning muhim jarayonlaridan biri bo'lib, nafta krekinglash jarayoni hisoblanadi va uni quyidagi bosqichlarga bo'lish mumkin.

- 1.Trubali pechlarda naftani krekinglash
- 2.Olovni o'chirish
- 3.Siqilgan gazni parchalash va tozalash
- 4.Quritish, sovutish va past temperaturada haydash

1 - bosqich

Nafta qizdirilgan bug' bilan bug'latiladi va trubali pechlarga kreking uchun uzatiladi. Xrom-nikellangan trubalarning uzunligi 50-200 m va kengligi 80-120 mm bo'lib, ular pechlarda vertikal ravishda joylangan. Ularni 105 °C gacha qizdiriladi va bu temperatura gazlarni yoki moylarning yonishining eng issiq nuqtasi hisoblanadi.

2-bosqich

Pechdan kreking mahsulotlari 85 °C temperaturada chiqadi va ikkilamchi reaksiyalar hosil bo'lishining oldini olish uchun ular 30 ° C gacha tezda sovutiladi.

Dastlab issiqlik almashgichlardan chiqayotgan bug' generatsiyalab o'chiriladi va so'ngra moy purkagichi bilan sovutiladi.

3-bosqich

Bu bosqichda suv va piroliz benzini ajratiladi. Gazsimon komponentlar kam gaz kompressorida kondensatlanadi va H₂S va CO₂ ni chiqarib yuborish uchun o'yuvchi ishqor eritmasi bilan (masalan 5-15% li kaustik soda) yuviladi.

4-bosqich

So'nggi bosqichda quritish shunday olib borilishi kerakki, bunda haydash vaqtida muz hosil bo'lmasligi kerak. Quruq tozalanmagan gaz bir necha bosqichda bir qancha kolonnalarda fraksion haydaladi.

Ajratilishdan so'ng ham tarkibida etilen, asetilen va etan saqlanadi. Asetilen etilenni polimerlanishiga to'sqinlik qilishi sababli uni katalizator bilan gidrirlanadi yoki ekstraksion distillyasiya bilan aralashmadan chiqarib yuboriladi, lekin dimetilformamid yoki N-metilpirrolidon bilan.

Etilen va etanni keyingi ajratish bosqichi ularning qaynash nuqtalari bir biriga yaqin bo'lganligi sababli samarali kolonnalarni talab qiladi.

Etilen 99,95% tozalik bilan olinishi mumkin (polimerlanish darajasi).

Shunday usul bilan ham C₃ fraksiyasi ajralgandan so'ng propin va alken ishtirok etadi va ular propenga yoki propandan propan-propengacha (selektiv gidrirlash yo'li orqali) ajratiladi. Propen 99,9% tozalik bilan qayta tiklanishi mumkin.

C₄ va C₅ fraksiyalar va piroliz benzina ham naftani krekinglab olinadi.

Birinchilari yuqori olefinlarni olishda dastlabki xomashyo sifatida, ikkinchisi esa aromatik birikmalar olishda qo'llaniladi.

Etilen asosan hamma sanoati rivojlangan mamlakatlarda polimerizatsiya jarayonlarida qo'llaniladi. Propenning ma'lum ulushi polipropilen olishda ishlatiladi.

6.2-jadval

Naftaning yuqori intensiv krekingdan olingan mahsulotni taqsimlash

Mahsulot	wt %
Qoldiq gaz (CH ₄ , H ₂)	16.0
Etilen	35.0
Propen	15.0
C ₄ fraksiya	8.5
C ₅ fraksiya va undan yuqori qaynovchi fraksiyalar (piroliz benzini, qoldiq moy	25.5

Quyidagi jadvalda polietilen – PE va polipropilenni – PP olishda turli mamlakatlarda etilenning qancha miqdorda ishlatilishi ko'rsatilgan. Etilenning sarfi haqidagi batafsil ma'lumot 7-bobda (etilen) va 11-bobda (propen) keltirilgan.

6.2. Butenlar

Butenlarning asosiy qismi (1- va 2-buten, izobuten) motor yonilg'isi, butan, nafta yoki gazoyl krekingining turli jarayonlaridan va qayta ishlashdan olinadi. AQSh, G'arbiy Yevropa va Germaniyada 1997 yilda butenni ishlab chiqarish hajmi 19,8, 2,0 va $0,91 \times 10^6$ tonnani tashkil etdi.

Etilenni oligomerizatsiya qilishda olefinlar hosil bo'lishi bilan bir qatorda 1-buten oz miqdorda ikkilamchi mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Avvalgi to'g'ri jarayonlar masalan, butanol yoki asetilendan olinishi hozirgi kunda ahamiyatga ega bo'lmay qoldi.

Fillipsning Triolefin jarayonida buten va etilenni propenni disproporsiyalash yo'li bilan olish usuli iqtisodiy sabablarga ko'ra Kanadada Shavini dan korxonasida 2 yil ishlab to'xtatildi. Yuqori oktan sonli benzin uchun komponentlarni ishlab chiqishda butenning ko'p miqdorda ishlatilishi sababli yangi texnologiyalarni ishlab chiqishga sabab bo'ladi. Ulardan birida IFPning Aiphabutal jarayoni bo'lib, bunda suyuq fazada gomogen titanli katalizator ishtirokida etilenni 1-buten bilan selektiv dimerlandi. Sokatalizator Ti(III) ning hosil bo'lishinimlab, Siglerpolimerizatsiyasining oldinioladi. C_2H_4 1-butenga 50% nisbatda bo'ladi, selektivlik 95% ni tashkil etadi. Ko'pincha Aiphabutalzavodlari ekspluatatsiyada bo'lib va yana kengaytirilishi kutilmoqda. (1999 y.).

C_4 - C_{10} olefinlarni Psi Alphaselest jarayonida etilenni oligomerlashni Aiphabutal jarayonini modifikatsiyalangani deb qabul qilish mumkin.

Boshqa texnologiyalar bilan, masalan, Phillips Petroleum texnologiyasiasosida 2-butengacha dimerlanishi mumkin.

Benzin va olefinlarni olish uchun kreking jarayonlarida butenlar muhim xomashyo bo'lib qolaveradi, benzin olefin talablariga ko'ra turli mamlakatlarda turlicha jarayonlar qo'llaniladi.

Masalan, 1989 yilda AQSh da 75% buten neftni qayta ishlash jarayonlarida katalitik kreking yoki jarayonlarida yoki riforming orqali olingan 6% esa bug' krekingida olingan. G'arbiy Yevropa va Yaponiyada 1989 yilda bug' krekingi bilan 30% va 53% buten-6 olingan..

Uglevodorodlarning krekingi natijasida C_4 fraksiyaning kompozitsiyalari va absolyut miqdorlari asosan 3 faktorga bog'liq.

- 1.Kreking jarayonining turiga
- 2.Kreking sharoitining og'irlik darajasiga
- 3.Xomashyoga

6.3-jadval

Nafta bug' krekingining C₄ fraksiyalari va gazoyli katalitik krekingining tarkibi (wt %)

Bug' krekingi			Katalitik kreking
Kreking mahsulotlari	Past darajali qattiqlik	Yuqori darajali qattiqlik	(FCC) seolit katalizatori
1,3-butadiyen	26	47	0,5
Izobuten	32	22	15
1-buten	20	14	12
<i>trans</i> -2-buten	7	6	12
<i>sis</i> -2-buten	7	5	11
Butan	4	3	13
Izobutan	2	1	37
Vinilatsetilen	2	2	-
Etilatsetilen			
1,2-butadiyen			

6.3-jadvalda ko'rsatilganidek, butenlar naftani bug' krekingida olinganda unumi yuqoriroq, gazoylni katalitik qilganda esa kamroq. Shuning uchun naftani bug' krekinglash jarayoni to'yinmagan C₄ birkimlarini olishda birmuncha qiziqroqdir.

Uglevodorodlarning miqdori og'irlashishi bilan C₄ umumiy formulalarning chiqishi ortadi va butenlar ulushi kamayadi va bir vaqtning o'zida butadiyenlarning ulushi ortadi.

Bug' krekingida C₄ fraksiyalarining chiqimi dastlabki xomashyo qaynash diapazoniga parallel bo'lib, etanlar propanning 2-4% og'irligidan boshlanib, 10-12% nafta og'irligigacha yetadi, va 8-10% gazoyil og'irligigacha kamayadi.

C₄ fraksiyalarining qaynash nuqtalari yaqin bo'lganligi uchun ularni oddiy haydash bilan komponentlarga ajratib bo'lmaydi. Shuning uchun fizik va kimyoviy ajratishning nisbatan samarali va selektiv usullari tanlanadi.

C₄ fraksiyasini qayta ishlash butadiyen chiqarish bilan boshlanadi. Masalan, selektiv gidrirlash yo'li bilan butadiyenning asosiy qismi va qoldiq qismi ajratilgandan so'ng asosan izobutan, n-buten va butandan tashkil topgan aralashma olinadi. Shuningdek, bunda Bayer sovuq gidrirlash yoki IRP selektiv gidrirlash usullarini ham qo'llash mumkin.

Izobuten C₄ rafinatni keyingi ajratish bosqichida ajratib olinadi. Bu C₄ ning boshqa komponentlaridan o'zining tarmoqlanganligi va yuqori reaksiyon qobiliyati bilan ajralib turadi.

6.4-jadval

C₄ rafinatning odatiy tarkibi

Komponentlar	hajm %
Izobuten	44-49

1-buten	24-28
2-buten (sis va trans)	19-21
n-butan	6-8
Izobutan	2-3

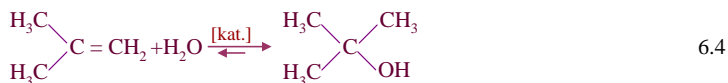
Hamma amaldagi ishlab chiqarish jarayonlari izobutilenning keyingi kimyoviy reaksiyasiga bog'liq.

Izobuten C₄ rafinatining nisbatan reaktiv birlashmasi hisoblanadi va bu xususiyati kimyoviy parchalanish uchun qo'llanilishi mumkin.

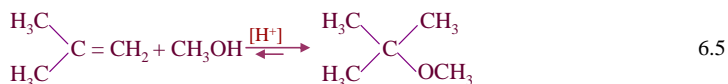
Amalda 4 ta jarayon muvaffaqiyatli amalga oshirilgan.

Ulardan qaytar jarayon sifatida faqatgina suv yoki spirtni (metanol avvallari, hozirda esa izobutanol) qo'shib qo'llash mumkin.

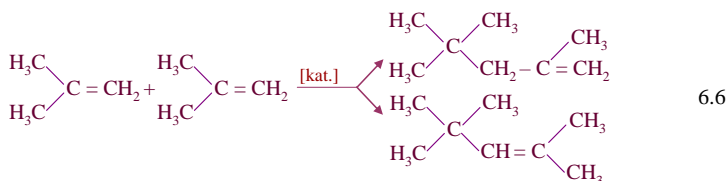
1. Izobutilenni suyultirilgan mineral kislota yoki kislotali ionalmashgich bilan gidratatsiyalab uchlamchi-butanol olinadi.



2. Kislotali ionalmashuvchi smola ustidan izobutenga etanolni qo'shib metil-uchlamchi-butil efiri (MTBE) olinadi, va izobutanni CH₃OH regeratsiyasi birikishi mumkin.

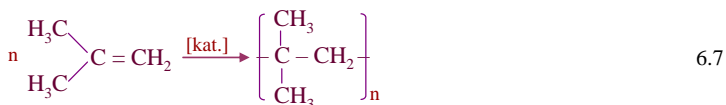


3. Kislotali katalizatorlar ishtirokida izobutilenni oligomerlash. Bunda izobuten, 2,4,4-trimetilpenten bilan izomerlar araalashmasi shakllantiriladi:



So'ngra izobutilendan yuqori oligomerlar olish mumkin.

4. Izobutilenni Lyuis kislotali asosidagi katalizator ishtirokida polimerlab poliizobutilen hosil qilish



6.7

C₄ rafinoti hamma 4 jarayon uchun dastlabki xomashyo hisoblanadi. Izobuten reaksiyalar yordamida chiqarib yuborilishi mumkin va yana toza izobutilen shaklida regeneratsiya qilinishi mumkin (1 va 2 marshrutlar). Boshqa tomondan esa qaytmas ravishda oligomerlanadi (3) va polimerlanadi (4).

1 usul.

Izobutleni tijoriy gidratatsiyasida (8,13 bo'lim) odatda 80-60%, H₂SO₄ lar ishlatiladi. Izobuten C₄ rafinatidan 10-20 °C da uchlamchi butanol kabi ajratib yuboriladi. H₂O bilan suyultirilgandan so'ng uchlamchi butanol vakuumga haydaladi.

Kationalmashuvchi smola (MTBEni ishlab chiqishdagi analogi) ishtirokidagi jarayon Huls tomonidan ishlab chiqildi va tijorat maqsadida ishlatildi.

Hunnon Oyl izobutleni HCl ning suvli eritmasi bilan metall tuzlari ishtirokida gidratatsiya qiladi. C₄ rafinatini ekstraksiya qilish vaqtida uchlamchi-butanol va Re Rt-butil xloridi hosil bo'ladi. Ularning ikkalasi ham izobutenning regeneratsiyasi uchun parchalanishi mumkin.

Uchlamchi-butanolni degidratatsiya jarayoni, shuningdek Arco (1.1.1.1.2 bo'lim) tomonidan ham ishlab chiqildi va propilen oksidini ishlab chiqishda qo'llaniladi. Bu usulda reaksiya gaz fazada 260-370 °C va ~14 bar bosimda modifikatsiyalangan Al₂O₃ (masalan SiO₂ shimdirilgan) yuzasi yuqori yuzali bo'lgan katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda izobutleniga nisbatan yuqori selektivlik bilan 98% uchlamchi-butyl hosil bo'ladi. Boshqa jarayonlar suyuq fazada 150 °C temperaturada geterogen katalizator ishtirokida olib boriladi.

2-usul

Metil-uchlamchi-butyl-efirining hosil bo'lishi suyuq fazada 30-100 °C temperaturada va kislotali ionalmashuvchi smola ishtirokida yuqoriroq bosimda ishlab chiqiladi. Izobutening to'liq konversiyasi uchun (>99%) yoki 2 ta alohida reaktor yoki 2 zinapoya valli reaktor qo'llaniladi. Azeotrop aralashmaga bog'liq bo'lgan bosim sababli metanol va MTBE dan toza MTBE olish uchun bosim ostida ko'p bosqichli haydash talab qilinadi.

Alternativ sifatida toza MTBE Erdolchemie va Bayer tomonidan ishlab chiqilgan akseptor jarayonida metanolning adsorbsiyasi natijasida hosil bo'ladi.

Metanol organik erituvchilaridan (masalan, MTBE) g'ovakli bo'lmagan membranaga diffuzion bug'lanish natijasida ajratib olinishi mumkin. Aralashma komponenti sifatida (membrana bilan qovushmaydigan)

MTBE inobatga olinmaydi. Membrana bilan qovushiladigan birikma (metanol) membrana orqali boshqa tomonga diffuziyalanadi va vakuum yordamida chiqarib yuboriladi. Sanoatda pervoporatsiya ko'pincha organik erituvchilarini suvsizlantirish maqsadida ishlatiladi, bunda membrana polivinil spirtga o'xshash gidrofil polimerdan yasalgan bo'ladi.

Izobutilenni metanol bilan reaksiyasida C₄ fraksiyasining qolgan komponentlari (rafinat 11) o'zgarma qoladi. Faqatgina diolefinlarning va alkallarning ma'lum qismi polimerizatsiyaga uchraydi va ionalmashinuvchining xizmat qilish davrini qisqartiradi.

Erdolchenue tomonidan tarkibida Pd bo'lgan bifunksional katalizator ishlab chiqarildi va u vodorodning oz miqdorlarida diolefinlar va asetilenlarning gidratatsiyasini katalizatorlaydi Eterifikatsiya izobutilenga ta'sir etmaydi, istisno ravishda katalizatorning xizmat qilish davri ortadi.

Etil-uchlamchi-butyl efiri (MTBE) sanoat miqyosida izobutilen va etanoldan yuqoridagiga o'xshash jarayonda olinadi.

Izobutanolni izobutenga katalitik qo'shilishi BASF tomonidan ishlatiladi. Efir C₄ fraksiyadan haydash yo'li bilan ajraladi, so'ngra esa katalitik ravishda qaytadan izobutanol va izobutilenga parchalanadi. Izobutanol jarayonga yana efir olish uchun qaytariladi, izobutilen esa polimerizatsiya uchun ishlatiladi.

C₅ fraksiyasidan chiqqan izopentanni metanol bilan reaksiyasi natijasida uchlamchi-amil-metil efirining hosil bo'lishi (TAME) kislotali ionalmashuvchi smola ustida yoki yangi bifunksional katalizator ishtirokida (Erdolchemie tomonidan ishlab chiqilgan, MTBE olish jarayoni kabi) amalga oshiriladi.

Birinchi zavod 1997 yilda Birlashgan Qirolliklarda ishini boshlagan, qo'shimcha TAME zavodlar esa ekspluatatsiyaga kiritilishi rejalashtirilmoqda.

G'arbiy Yevropada MTBE ni ishlab chiqarish bo'yicha ilk tijorat edi 1973 yilda Samirodjetti ANIC tomonidan va 1976 yilda Huls tomonidan ishga tushirilgan bo'lib, 1996 yilda borib global potentsiali 22,2x10⁶ tonnaga yetdi.

Bunda atrof-muhitga zarari borligi aniqlanib ishlab chiqish to'xtatildi. 1999 yilda jahondagi ishlab chiqarish quvvati yiliga 19,7x10⁶ tonnani tashkil etdi bu yiliga 12,3, 3,6 va 0,25x10⁶ tonna AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada tashkil etgan miqdoridir.

Izobutenni nordon oksidlar ustidan gaz fazada 140-200 °C da regeneratsiya qilish mumkinligiga qaramay (Yexxot va Sumitomo tomonidan amalda qo'llanilmoqda) MTBE ning ko'p miqdori benzina oktan sonini oshirish uchun qo'shiladi.

MTBE ni ishlab chiqarishdan qolgan C₄ fraksiyasi (rafinati) n-butenlarni tarkibida saqlaydi va ular qo'shimcha izobutilenni izomerlashi mumkin. Yuzasi SiO₂ bilan modifikatsiyalangan Al₂O₃ katalizatori

Samirodjetti jarayonida qo'llaniladi. 450-490 °C temperaturada n-butenlar konversiya bilan izomerizatsiya ~35%ni tashkil etadi va izobutenga nisbatan selektivligi 81% ni tashkil etadi. O'xshash jarayon Kellog tomonidan ham ishlab chiqilgan.

Qo'shimcha izobuten shuningdek, n-butandan olinishi mumkin. Bunda u avval izobutanga izomerlanadi. Masalan, Butamer (UOP) jarayoni, AVV Lummus Crest jarayoni yoki Isom (VR) jarayonida. So'ngra esa degidririlanadi, masalan Catofin (Houalry, ABB Lummus Crest UOP, Phillips Petroleum, Samirodjetti jarayonlarida amalga oshiriladi.

3-usul

Izobutleni oligomerlanishi kislotali katalizator ishtirokida 100 °C temperaturada amalga oshiriladi.

Bayer tomonidan ishlab chiqilgan jarayonda katalizator sifatida kislotali ionalmashuvchi smola qo'llaniladi va bu 100 °C temperatura va 20 bar bosimda suyuq fazada amalga oshiriladi. Konversiya 99% ni tashkil etadi va dimer trimerlarni 3:1 nisbatda hosil qiladi.

Sentrofugalash yordamida katalizator ajratiladi va haydash usuli bilan n-buten, C₈ va C₁₂ olefinlar aralashmasi ajratib olinadi. Izobutlen, n-butenlarning miqdori ~0,7% mas. ga kamayadi.

Bunday jarayonning afzalligi, uning oddiy texnologiyasidir. Ammo qo'shbog'ning bir vaqtdagi izomeriyasi, ya'ni 2-butenni 1-butendan hosil bo'lishi samarali bo'lmasligi mumkin. Bu izomerizatsiya chegaralangan darajada gidratatsiya jarayonida amalga oshiriladi.

BASF jarayonida izobuten C₄ fraksiyasidan ajratib olinadi. Bunda efir bilan izobutanol hosil bo'lib, maxsus katalitik tizim bilan polimerlanadi. Katalitik sistema sifatida BF₃ ishlatilib bunda molekulyarmassasi 1000-2500 bo'lgan poliizobutlen hosil bo'ladi. Bu poliizobutlen yonilg'i va surtma materiallar uchun prisadkalmi ishlab chiqish uchun qo'llaniladi. Ishlab chiqish quvvati 60000 tonna yiliga (1995) bo'lgan zavod Belgiyada ishlab turibdi.

4-usul

Masalan, Casden jarayoni yordamida izobutlenning polimerizatsiyasi suyuq fazada AlCl₃ katalizatori ishtirokida olib boriladi. Molekulyar massasi 300-2700 gacha bo'lgan poliizobuten hosil bo'ladi. n-butenlarning oz miqdori sopolimerlanadi.

Izobutenni chiqarib yuborilgandan so'ng qolgan fraksiya tarkibida n-buten va butan qoladi. So'ngra 2-buten (sis- va trans) va 1-buten haydash bilan ajratib olinadi. Butanlar n-butenlardan ekstraktiv distillyasiya bilan ajratib olinadi.

Yangi ishlab chiqishlar C₄ fraksiyasini ajratib olishning yangi usullarini yaratishga imkon berdi. Bunda 1-butendan butadiyen-erkin rafinatlar olinadi, ularning tarkibi asosan butenlardan iborat va shuningdek, katalitik ravishda 2-butenga izomerlanadi.

H₂ ishtirokidagi Pd katalizatori bilan modifikatsiyalangan jarayon yoki gaz fazada (UOP jarayoni) yoki suyuq fazada (IKP jarayoni) olib boriladi. Izobutilen va 2-butenning qaynash nuqtalari turlicha bo‘lib (5.1.2 bo‘lim). C₄ fraksiyasini ajratishda Phillips Petroleum va Petrotex firmalari birinchilardan ish olib borishgan. Ular 2-buteni alkilat olish uchun ishlatib, bu yuqori oktan sonli benzinni olish uchun ishlatiladi (izobutilen bunday natijaga erishilmagan).

Hamma butenlar sanoat sintezi uchun muhim xomashyo bo‘lib hisoblanadi.

Hozirgi kunda dunyodagi ishlab chiqarishning yarmidan ko‘pi yuqori antidetonatsion polimer va alkilangan benzinni ishlab chiqishda butendan foydalaniladi. Diizobutenga dimerlangan izobuten yoki gidrogenlanadi, yoki izobutanni olish uchun alkilganadi. Izobuten, diizobuten va n-butenlar aromatik birikmalarni alkilash uchun to‘g‘ri keladigan alkilash agentlari hisoblanadi.

Butenlar, shuningdek polimerlar va sopolimerlar olish uchun xomashyodir. Masalan, izobutilen poliizobutilenni olishda, izobutilen bilan izopren butil kauchukni olishda, 1-buten esa izotaktik polibutenni olishda, etilen esa 1-butenni olishda ishlatiladi.

Kimyoviy oraliq mahsulotlarni ishlab chiqishda butenlarning muhim ikkilamchi reaksiyalari bo‘lib, spirtlarni gidratatsiyalash (n-buten+ikki butanol, izobuten+uchlamchi butanol). C₅-aldegidlar va spirtlarni gidroformillash, n-butenni malein angidridgacha oksidlash va yuqorida keltirilgan metanolni izobuten bilan reaksiyasida metil uchlamchi butil efirini olish hisoblanadi. n-Butenni sirka kislotagacha oksidlash parchalanishi, izobutilenni metakrilonitrilgacha aminoksidlanadi va izobutilenni metakril kislotagacha oksidlanishi uncha katta ahamiyatga ega emas. n-Butenlarni butadiyengacha degidrlash 5.1.3 bo‘limda va izobutanni izoprenga aylanishi 5.2.2-bo‘limda batafsil keltirilgan.

6.3. Yuqori olefinlar

Tarkibida 4 ta uglerod atomini saqlagan olefinlar ko‘pgina izomerlarga va ko‘p alohida moddalarga ajratilmaganligi sababli hozirda sanoat miqyosida uncha ahamiyatga ega emas. Bundan tashqari faqat bir qancha komponentlar sanoat ahamiyatiga ega. Shunday qilib, naftadan kreking usuli bilan olingan C₅ - fraksiyalari asosan n-pentan, izopentan, n-penten, izopenten, izopren, siklopenten, siklopentadiyen, pentadiyenlardan tarkib topgan bo‘lib, ulardan izopren va siklopentadiyen (5.4 bo‘lim) sanoat masshtabida ajratilgan. Yaqin kelajakda ko‘pgina izopentenlar metanoldan uchlamchi-amil-metil efiriga – yuqori oktan sonli benzin komponenti – eterifikatsiyalanadi.

Yuqori olefinlar sanoat ishlab chiqarishda muxim ahamiyatga ega (CLE). Tarmoqlanmagan olefinlarni ishlab chiqarishda, olefinlarning

2. Etilen oligomerlari aralashmasi bo'shatiladi va katalizator yuqori temperaturada (200-300 °C) va past bosimda (50 bar) almashinish reaksiyalarida regeneratsiyalanadi.

Alkil gruppalar to'g'ri zanjir ko'rinishida ajratiladi, bunda juft uglerod sonli olefinlar ajraladi. Bu olefinlar yuqori darajali tozalik bilan olinadi. Sigler jarayonida olefinlarning katalitik sintezi ALFOL sinteziga o'xshash boradi. Ikkala jarayonda ham izolyasiyalanmagan oraliq trialkilaluminium tenglamasi $Al[(CH_2CH_2(n-C_2H_5))_3]$ hosil bo'ladi. Trietilaluminiumy stexiometrik miqdorda jarayonning qo'shimcha jarayonida hosil bo'ladi.

Olefinlarning sanoatda ishlab chiqarilishi yuqorida keltirilgan 2 ta bosqichda amalga oshishi mumkin, bunda alohida sintez va keyingisi temperaturalar oshishi bilan boradi.

Bundan tashqari, spirtlarni ishlab chiqishda muhim bo'lgan C_{12} -sis-olefinlarni yuqori unum bilan olishda transalkillash sintezi qo'llaniladi.

Etilenni oligomerlash jarayoni yuqori temperaturada 200 °C va 250 bar bosimda katalitik miqdordagi trietilammoniy ishtirokida olib boriladi (~0,5 mass%) yuqori unum bilan tarmoqlanmagan olefinlarni olish uchun etilen chegaralangan miqdorda ishlatiladi. Ishqoriy gidroliz natijasida reaksiyadagi katalizator parchalanadi va olefin mahsuloti hosil bo'ladi.

Ikkala jarayonda ham aralashmadan α -olefin kerakli fraksiyalardan distillyasiya usuli bilan ajratib olinadi.

Hozirgi kunda ikki bosqichli jarayon Ethyl Corporation VP chemicals bilan amalga oshiriladi (ishlab chiqish quvvati 2002 yilda 470000 tonna yiliga tashkil topgan edi) va bir bosqichli jarayon AQSh da Chevron tomonidan (680.000 tonna yiliga, 2002 y), Yaponiyada Idemichu tomonidan (55000 tonna yiliga, 2001 y.), Yaponiyada Mitsubishi Chemical (60000 tonna yiliga, 2001 y.) C_4 ishlab chiqarilgan.

α -Olefinlarni ishlab chiqishning boshqa usullarida xomashyo sifatida etilen qo'llanilib, bu jarayonlar o'zaro oligomerizatsiya uchun ishlatiladigan katalizatorlar bilan farq qiladi.

Ekson jarayonni mukamallashtirib, bunda etilenning oligomerizatsiyasi $TiCl_4$ katalizatori ishtirokida ~70 dan +70 gacha bo'lgan temperaturalarda organik erituvchilarda olib borgan va toza chiziqli α -olefinlarni olgan. Olefinlarning molekulyar massasi reaksiyaning temperaturasi ortishi va erituvchining polimerlanganligini kamayishiga bog'liq. α -olefinlar C_4 - C_{10} diapozonda hosil bo'ladi.

Olefinlarni ishlab chiqishning boshqa usullari Mitsui Pebrachemical (tarkibida titan bo'lgan aralash katalizator), Idemisu (tarkibida sirkoniy va organik ligandalar bo'lgan aralash katalizator), Shell (fosfin kompleksi asosidagi Ni katalizatori) korxonalar tomonidan ishlab chiqilgan.

Shop Shell jarayoni 1977 yilda ilk bor AQSh sanoatida va shu vaqtdan buyon boshqa mamlakatlar sanoatida ham qo'llanilib kelinmoqda.

C₄-C₁₀ chiziqli α -olefinlarni ishlab chiqish uchun PSI tomonidan etilenni dimerizatsiyasi uchun Alfabutol jarayoni kengaytirildi.

2-usul

Neft yoki parafin asosidagi neftning dizel-moy fraksiyalari tarkibida uchraydigan tarmoqlangan parafinlar bilan aralashgan n-parafinlar degidririlanishi uchun yetarli miqdori bo'ladi.

Tarmoqlangan parafinlar odatda keraksiz komponentlar bo'lib (sovutish temperaturasi oraliq'i uchun) aralashmadan muzlatish yo'li orqali chiqarib yuboriladi. Buning uchun moy fraksiyasi suyultiriladi va so'ngra muzlatiladi.

Bunga mos oluvchi erituvchi bo'lib metiletilketonning benzol (yoki toluol) bilan aralashmasi yoki metilenxlorid va 1,2-dixloretan yoki bosim ostidagi suyuq propan hisoblanadi. Tarmoqlangan, tarmoqlanmagan va siklik parafinlar kristallanadi va filtrlanib olinadi. To'g'ri zanjirli komponent adsorbsiya jarayonlari yordamida ajratib olinadi.

Sanoat uchun 2 jarayon foydali hisoblanadi:

1. Molekulyar elaklardagi adsorbsiya (58 seolitlar). Bular yoki gaz fazadan gaz tashuvchi ishtirokida, masalan, N₂ yoki H₂ ishtirokida (VR, Yexxon (Ensoorb), Loyna (Parkes), Mobil, Texas Oil Company (TSF), UCC (Iso Siv) kabi jarayonlarda) yoki suyuq fazada, masalan UOR (Molex) amalga oshiriladi.

C₅-C₂₄ oraliq'idagi n-parafinlar bir tekisda 5% seolit g'ovaklarida adsorbsiyalanadi, katta o'lchamdagi sikloparafinlar va izoparafinlar esa g'ovaklarda adsorbsiyalana olmaydi (selektivlik shakllari).

Molekulyar elaklar to'yingandan so'ng n-parafinlar desorbsiyalanadilar. Bu bosimni kamaytirish yoki quyi qaynovchi uglevodorodli ekstraksiyalash (masalan, n-pentan) yo'li orqali amalga oshiriladi. Layon ekstraksiyalash jarayoni NH₂/H₂O aralashmani desorbsiyalashning yuqori tezligiga olib keladi.

2. Kristallash jarayonida mochevina hosil bo'ladi. Bu asosan yuqori n-parafinlarni ajratish uchun ishlatiladi (C₁₅-C₃₀).

Ikkita mashhur jarayonlar bo'lib, bulardan biri Yaponiyadagi Nurex jarayonida (1979 yildan buyon qo'llaniladi) parafin eritmasi bilan qattiq mochevina aralashtirilib kristallanadi va ikkinchisi bu nemis Edelyamu jarayonida to'yingan mochevinaning suvli eritmasi.

Mochevinali aralashmadan 75 °C temperaturada qizdirilganda hosil bo'lgan kristall aralashmalardan toza holdagi n-parafinlar qaytarilishi yoki ajratilishi mumkin.

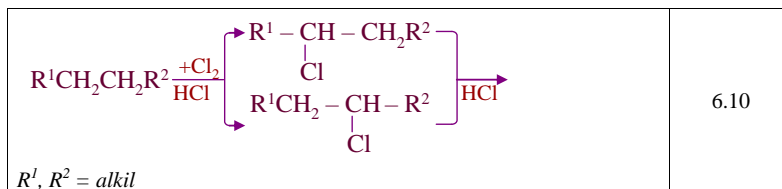
1997 yilda C₉-C₁₇ parafinlarni dunyodagi yillik ishlab chiqarish hajmi 1,5x10⁶ tonnani tashkil etdi, bundan 0,79, 0,41 va 0,16x10⁶ tonna yiliga G'arbiy Yevropa, AQSh va Yaponiyaga to'g'ri keladi. Bu mamlakatlar uchun ishlab chiqarish ko'rsatkichlari jadvalda keltirilgan.

Etilen oligomerizatsiyasida α -olefin taqsimoti (massasi %)

α -olefin	Yuqori haroratli jarayon	Past haroratli jarayon
C ₄	5	5
C ₆ -C ₁₀	48	50
C ₁₂ , C ₁₄	20	30
C ₁₆ , C ₁₈	13	12
C ₂₀ , >C ₂₀	14	3

3-usul

Bu usul suyuq fazada 90-120 °C temperaturada n-parafinlar termik ravishda radikal zanjirli reaksiya bilan monoxlorlanadi, va keyin esa 250-350 °C temperaturada Al, Si yoki metall po'lat ishtirokida katalitik degidroxlorlanadi:



Qo'sh bog'ning o'rni parafinda xlor atomining joylashuviga bog'liq. Galogen gruppalar CH₃ gruppaga nisbatan ancha reaksiyon qobiliyatga ega. Bundan tashqari monoalmashinish xlorldashda jarayon past temperaturada boradi va kam konversiyaga ega bo'ladi (40%). Bu texnologiya Huls tomonidan amaliyotda qo'llanilib, yillik ishlab chiqarish quvvati 80000 tonnaga teng.

Bunda C₁₀-C₁₃ parafinlari qo'llanilgan. 1982 yillargacha AQSh dagi Shull zavodi bu usulni qo'llamagan.

Qo'shimcha qilib aytish mumkinki, monoxlorparafinlar va ularning n-olefinlarga aylanishi jarayonlari, shuningdek, xlorning turli miqdorlarda saqlagan polixlorparafinlar (15-70 mass %) sanoat ahamiyatiga egadir. Ularni olishda n-parafinlar (C₁₀-C₃₀) kolonnali reaktorda 60-120 °C temperaturada va oz bosim ostida xlordanadi. Xlorning konversiyasi 100%. Bu xloralkanlar plastifikatorlar sifatida PVX, bo'yoqlar uchun xomashyo, mineral moylar, suv itaruvchi vositalarni olish uchun qo'llaniladi. Tarmoqlanmagan parafinlarning xloralkanlarni olish uchun ishlatilish ko'rsatkichlari G'arbiy Yevropa, AQSh va Yaponiya uchun jadvalda keltirilgan.

	1992	1994	1996
G'arbiy Yevropa	68	58	53
AQSh	12	11	12
Yaponiya	11	12	11

Shuningdek n -parafinlar yog' qatori kislotalari va spirtlarni olish uchun qo'llaniladi.

6.3.1.1. Chiziqli olefinlarni ularning zanjirlarining uzunligiga nisbatan ishlatilishi.

C_6 - C_{16} olefinlar gidroformillash va gidrirlash yo'li orqali C_7 - C_{11} spirtlarni hosil qiladi. Bu spirtlar erituvchilar sifatida yoki ftalandidridini eterifikatsiyasidan so'ng esa plastifikatorlar sifatida ishlatiladi. Ichki qo'shbog'li olefinlar gidroformillash natijasida qo'shbog'larning holat izomeriyasi yuzaga keladi va qo'shbog'lar terminal holatga o'tadi. Natijada α -olefinlar va chiziqli olefinlar bir xil tarkibli aldegidlar mahsulotlarini hosil qiladi.

C_6 - C_{10} olefinlar shuningdek, turli olefin - oligomerlarga (AOO) aylanadi. Bu katalizator turiga va jarayon sharoitlariga bog'liq bo'lib, hosil bo'lgan mahsulotlar yuqori sifatli surkov moylar sifatida qo'llaniladi.

C_{10} - C_{13} fraksiyalar benzolni alkilashda keng ishlatiladi. Keng qo'llaniladigan UOP jarayoni HF ishtirokida gomogen katalizga asoslangan bo'lib, yangi zavodlarda bu jarayon kislotali geterogen katalizator ishlatilishi hisobiga modifikatsiyalangan.

Lyuys katalizatorlari yoki proton (Brensteda) kislotasi ishtirokida benzol alkilalanadi va qisman olefinlarning izomerizatsiyasi bir vaqtning o'zida sodir bo'ladi va shunda benzol halqasi parafin zanjiri bo'yab statistik ravishda taqsimlanadi.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Olefinlar. Olefinlar kimyosining rivojlanishi.
2. Uglevodlarni krekinglash bilan olefinlar olish.
3. Butenlar.
4. Yuqori olefinlar.
5. Tarmoqlanmagan yuqori olefinlar.
6. Etilen va propilenning ishlab chiqarish ko'rsatkichlari.
7. Chiziqli olefinlarni ularning zanjirlarining uzunligiga nisbatan ishlatilishi.
8. C_6 - C_{10} fraksiyalarning ahamiyati
9. UOP jarayoni asosida C_{10} - C_{13} fraksiyalarning olinishi.

VII bob ASETILEN. ASETILEN VA UNING AHAMIYATI

Neftkimyosi sanoatining gurkirab o'sgan vaqtlar AQSh da 1940 yillar, G'arbiy Yevropada esa 1950 yillar bilan bog'liq bo'lib, bu davrda asetilen organik sintez sanoatining muhim xomashyolaridan biri edi.

Hozirgi vaqtga kelib monomerlar kimyosida olefinlar asetilen ishlab chiqarish sanoatini siqib chiqarmoqda. Buning asosiy sababi olefinlarning arzonligi va mavjudligi (bu iqtisodiy samaradorlikning yuqori bo'lishiga olib keladi) qo'llashda asetilenga nisbatan xavfsiz va sodda texnologiyalardan foydalaniladi.

Namuna sifatida 1965-1995 yillar mobaynida AQSh asetilen va olefinlar asosidagi sintez mahsulotlari ishlab chiqarish ko'rsatkichlarini taqqoslab o'rganilgani quyidagi jadvalda berilgan.

7.1-jadval

AQSh da asetilen va olefin asosidagi sanoat kimyoviy moddalarini ishlab chiqarish (1000 tonnada)

	Asetilen asosida					Olefin asosida		
	1965	1974	1987	1995	1997	1974	1987	1995
Vinilxlorid	159	59	73	36	48	2490	3657	6754
Akrlonitril	91	-	-	-	-	640	1157	1455
Xloropren	82	-	-	-	-	144	110	105 ¹⁾
Vinilatsetat	64	32	-	-	-	604	1137	1312
Turli xil	68	91	60	87	92			
1,4-butandiol, THF, akril kislota/esterlar va boshqalar. ¹⁾ 1993								

Asetilendan xomashyo sifatida foydalanish olefinlarga nisbatan kamayib borishini ko'rish mumkin: olefinlar arzon, keng miqyoslarda ishlab chiqarish imkoniyatlari mavjud, xavfsiz, lekin asetilenga nisbatan kam faol.

AQSh da asetilen ishlab chiqarish 1960 yillarda maksimal miqdorlarda bo'lgan va yiliga 500 ming tonnani tashkil etgan. Dunyo kimyo korxonalarida asetilen ishlab chiqarish 1998 yilga kelib 700000 tonnani tashkil etib, bundan yiliga 240000, 190000 va 90000 tonna G'arbiy Yevropa, AQSh va Yaponiya ulushiga mos keladi. Ayni mamlakatlarda asetilen ishlab chiqarish ko'rsatkichlari quyidagi jadvalda berilgan:

7.2-jadval

Asetilen ishlab chiqarish (1000 t):			
	1991	1993	1997

Germaniya	216	103	91
AQSh	175	157	162
Yaponiya	84	73	54

Kimyoviy qayta ishlash va boshqa maqsadlarda qo'llash

Keng miqyoslarda ishlab chiqariladigan oraliq mahsulotlar, masalan asetaldegid, vinilxlorid, vinilasetat va xlorli erituvchilar – tri- va perxloretlen (asetilen asosida ishlab chiqariluvchi) hozirgi vaqtga kelib zamonaviy qurilmalarda yangi texnologiyalardan foydalanib etilen asosida sintez qilinmoqda. Xuddi shuningdek, akrilonitril va akril kislota propilen asosida, xloropren esa butadiyen asosida ishlab chiqarilmoqda.

Neft va neft mahsulotlari taqchilligi tufayli ko'mir zahiralarga dunyo miqyosida istiqbolli yoqilg'i manbai sifatida qaralishi, asetilen ishlab chiqarish jarayonlarini takomillashtirishni talab eta boshladi. Shu bilan birga, olefinlar ishlab chiqarish kam energiya talab qiluvchi jarayon bo'lgani uchun, ko'mir (ko'mirning arzon ekanligi va mavjudligini e'tiborga olib) va H₂ asosida asetilen ishlab chiqarish samarali deb hisoblanadi.

Bu arzon toshko'mir zahiralari mavjud bo'lgan hamda o'z elektr manbalariga ega bo'lgan mamlakatlar - Avstraliya, Hindiston va Janubiy Afrika davlatlari uchun tegishlidir.

Ayni mamlakatlarda asetilen asosida vinilxlorid, sirka kislota va vinilasetat ishlab chiqarish korxonalari hozirda ham faoliyat olib bormoqda va yangi loyihalar joriy qilinmoqda. Ko'p holatlarda asetilen ishlab chiqarish kalsiy karbid asosida olishga yo'naltirilgan.

Shu bilan birga, kalsiy karbidan asetilenga nisbatan kalsiy sianamid ishlab chiqarish raqobatdosh jarayon (hozirgi vaqtda taxminan CaS₂ ning 50 % ayni maqsadlar uchun sarflanadi) hisoblanadi. Kalsiy sianamid o'z navbatida metallurgiya sanoatida po'latni desulfurlash uchun foydalanilmoqda, 1 tonna po'latni ayni usulda tozalash uchun 5 - 10 kg CaC₂ sarflanadi, bu esa kalsiy karbidga bo'lgan ehtiyojini keskin oshiradi va asetilen ishlab chiqarish tan narxiga keskin ta'sir ko'rsatadi.

Yuqorida keltirilgan mamlakatlarda asetilen ishlab chiqarishga va uni kimyoviy qayta ishlashni saqlab qolishga to'rt omillar asos bo'lishi mumkin:

1. Bir mahsulotni ishlab chiqarish uchun belgilanadigan soliqlarning kamaytirilishi, boshqa xomashyoga o'tilishi yangi korxonaning qurilishi bilan bog'liq bo'lib, qo'shimcha investision sarflarni talab etadi va olefinlar asosida ishlab chiqariluvchi texnik jihatdan murakkab jarayon hisoblanadi. Bunga asetilen va etilen-asetilenni karbonillash bilan akril kislota va vinilxloridlar olishning kombinirlangan usullarini namuna sifatida keltirish mumkin.

2.

Hozirda C₂H₂ dan olinuvchi mahsulotlar bazasining kengayishi:

	CH ₃ CHO	
--	---------------------	--

C ₂ H ₄	H ₂ C=CHCl	uchun
	H ₂ C=CHOAc	
	Cl ₂ C=CHCl	
	Cl ₂ C=CCL ₂	
C ₃ H ₆	H ₂ C=CHCN	uchun
	H ₂ C=CHCOOH	
C ₄ H ₆	H ₂ C=C(Cl)CH=CH ₂	uchun

Toshko 'mir asosida C₂H₂ ishlab chiqarishning afzalliklari:

1. Uglerodning C₂H₂ ga o'zgarish selektivligining yuqoriligi

2. Etilen va propilenga nisbatan H₂ ning kam sarflanishi

Shu bilan birga C₂H₂ ishlab chiqarishda energiyaning ko'p sarflanishi jarayonning asosiy kamchiligi sanaladi.

Shuning uchun ham toshko 'mir asosida C₂H₂ itshlab chiqarish arzon xomashyo va energiya hamda undan foydalanishning istiqbolli usullari mavjud mamlakatlarda joriy qilinmoqda:

1. CaC₂ ishlab chiqarishning an'anaviy usullaridan foydalanish sun'iy o'g'itlar ishlab chiqarish bilan chegaralanadi

2. CaC₂ ishlab chiqarishning yangi usullari po'latni desulfirlashda ishlatiladi

Mavjud omillar asetilen ishlab chiqarishda an'anaviy usullardan foydalanish ustunligini ko'rsatadi:

1. C₂H₂ ishlab chiqaruvchi korxonalar quvvati undan olinuvchi ikkilamchi mahsulotlarga bo'lgan talab bilan qoplanadi, korxonani qayta qurish va takomillashtirish katta investisiyalarni talab etadi

Misol sifatida asetilenga qo'shimcha ravishda yuqori molekularli birimlar sintezida qo'llaniluvchi H₂C=CHCOOH va vinilxlorid (HCl ishtirokida) ishlab chiqarishni aytilish mumkin

2. C₂H₂ asosida kichik hajmlarda ishlab chiqarish imkoniyatlari mavjud bo'lgan mahsulotlarga bo'lgan talablarning yuqoriligi, ularni ishlab chiqarish uchun sarf-xarajatlarning kam talab etilishi, bunday mahsulotlar qatoriga yuqori karbon kislotalarning vinil efirlari, yuqori spitlarning vinil efirlari, shuningdek N-vinilli birikmalarni misol qilish mumkin.

3. Ushbu mamlakatlarda mos investision sarflar talab etiluvchi, arzon xomashyo, ana'naviy texnologiya mavjud emas (tanlash imkoniyatlari yo'q). Bunday mahsulotlarga maxsus qo'llanilish sohasi bo'lgan, uning zahirasi bo'lmagan 1,4-butandiolni yoki asetilen sajasini misol qilish mumkin.

4. Neft sotish chegaralangan va yoki siyosiy ta'qiqlangan mamlakatlarda asetilen ishlab chiqarish uchun neftning o'rnini bosishda karbidlardan foydalanish iqtisodiy jihatdan samarali hisoblanadi.

a) Mahsulot kam hajmlarda ishlab chiqariladi va molekulasida kichik mol miqdor C₂ saqlaydi

Misol: murakkab va oddiy vinil efirlari, N-vinil birikmalari

b). Iqtisodiy samarador muqobil jarayonlar mavjud emas

Misol: 1,4-butandiol, batareyalar uchun asetilen sajasi (masalan, Acetogen Hoechst-Knapsack), yoki rezinaga qo'shimchalar sifatida
 c) Asetilen ishlab chiqarishda toshko'mirdan foydalanishga bo'lgan bog'liqlik iqtisodiy ko'rsatkichlarni to'la qoplaydi.

4.1. Asetilen ishlab chiqarish sanoati

4.2. Kalsiy karbid asosida ishlab chiqarish

Kuchli endotermik ($\Delta N = +111 \text{ kkal}$ yoki 465 kDj/mol) reaksiya hisoblanuvchi koks va kalsiy oksidining elektrotermolizi bilan $2200\text{--}2300 \text{ }^\circ\text{C}$ haroratlarda olib boriluvchi jarayonlar dunyo miqyosida 1960 yillarda maksimum hajmlari 10^7 tonnani tashkil etgan. Hozirda esa bu qiymat yiliga 5×10^6 tonnaga teng. Turli mamlakatlarning kalsiy karbid ishlab chiqarish qiymatlarini quyidagi jadvalda kuzatish mumkin:

7.3-jadval

Kalsiy karbid ishlab chiqarish (1000 tonnada):			
	1988	1990	1993
MDH	604	580	540
Yaponiya	342	344 ¹⁾	245
AQSH	225	236	222
¹⁾ 1989			

Hozirgi vaqtda kalsiy karbididan asetilen olishning ana'naviy usuli qisqarib bormoqda

Kalsiy karbid asosida asetilen ishlab chiqarish kamayib borishiga qaramasdan ayrim davlatlarda ushbu ishlab chiqarishni joriy qilish hamon davom etmoqda. Bunga misol qilib, AQSH "Gaz texnologiyasi" ilmiy tadqiqot institutining CaC_2 ishlab chiqarishda quyosh energiyasidan foydalanish bo'yicha takliflari misolida ko'rish mumkin.

Kalsiy karbid suv ta'sirida asetilen va kalsiy gidroksidiga o'zgarishi ma'lum va bu jarayon ekzotermik reaksiya hisoblanadi:



Sanoatda asetilen ikki turdagi generatorlar sintez qilinadi. Ho'l usulda ishlovchi generatorlarda ortiqcha miqdor suvdan foydalaniladi. Quruq usulda ishlovchi generatorlarda esa stexiometrik miqdor suv ishlatiladi va kalsiy gidroksid quruq kukun holatida hosil bo'ladi. Reaksiya issiqligi qo'shilayotgan suvning bug'latilishi bilan yuttiriladi.

Keng miqyoslarda $3750 \text{ m}^3/\text{soat}$ hajmdagi va yiliga 32000 t C_2H_2 ishlab chiqarish quvvatiga ega bo'lgan, Shawinigan kompaniyasi tomonidan tavsiya etilgan quruq generatorlardan foydalanish tavsiya etiladi.

Jarayonning qo‘shimcha mahsuloti kalsiy gidroksid yana qayta metall karbidi (50 %) olish uchun yoki qurilish materiali, kimyoviy maqsadlarda va qishloq xo‘jaligida foydalaniladi.

Asosiy sarf-xarajat: elektr energiyasi (≈ 10 kv.soat/kg C_2H_2) va toshko‘mir

CaC_2 ni ikki usulda gidroliz qilishni taqqoslash:

1. Ho‘l usul mo‘l miqdorlarda suv bilan olib boriladi va shuning uchun katta miqdor oqova suvlar hosil bo‘ladi

2. Quruq gazlash usuli stexiometrik miqdorlarda H_2O hosil bo‘lishi bilan amalga oshadi

Asetilen kimyoviy xomashyo sifatida qo‘llanilishidan avval uch bosqichda tozalanadi.

1. H_2SO_4 bilan yuvish (NH_3 dan $CaCN_2$)

2. $HOCl$ yoki H_2SO_4 bilan oksidlash

3. $NaOH$ chayish gidroliz uchun olingan suv tarkibida xlor mutlaq bo‘lishi mumkin emas. chunki C_2H_2 bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi

7.1. Issiqlik jarayonlari

C_2H_2 olishning aksariyat usullari uglevodorodlarni katalizatorlarsiz piroliz qilishga va bunda xomashyo sifatida C-diaazonidagi metandan yoki neft xomashyosining yengil benzin fraksiyasidan foydalanishga asoslangan. So‘ngi joriy qilinayotgan usullarda yuqori haroratlarda qaynovchi neft fraksiyasi, qoldiq moylar va hattoki toshko‘mirdan ham foydalanish mumkin.

Bunda termodinamik va kinetik ko‘rsatkichlar reaksiya sharoitlarini tanlash uchun asosiy parametrlar bo‘ladi.

Jarayonning asosiy omillaridan energiyani yuqori haroratlarda ($> 1400^\circ C$) muntazam uzatish, reaksiya mahsulotlarining reaksiyon muhitda qisqa vaqtlarda ta‘sirida bo‘lishi, asetilenning past parsial bosimi, piroliz gazini tez sovitish hisoblanadi. C_2H_2 kreking gazlari bilan 5 – 20 ~ mol % nisbatlarda aralashma holatida bo‘ladi. U ushbu aralashmadan selektiv erituvchilar, masalan N-metilpirrolidon (NMP), dimetilformamid (DMF), kerosin, metanol yoki aseton yordamida ajratiladi va yana tozalanadi.

Asetilen olish va ajratish jarayonlari piroliz reaksiyalarining issiqlik uzatish tezligi va issiqlikni generatsiyasi bilan bog‘liq. Asosiy prinsiplarga tayangan holda uch turdagi jarayonlarni farqlash mumkin:

1. Allotermal jarayonlar, issiqlikni bevosita uzatish, issiqlik elektr isitgichlar yordamida uzatiladi.

2. Allotermal jarayonlar, issiqlik isituvchi agentlardan foydalanib uzatiladi.

3. Avtotermik jarayonlar, bunda qisman yonish issiqligi reaksiya amalga oshish issiqligini ta‘minlaydi.

Elektr yoyidan issiqlik uzatish maqsadida foydalaniluvchi jarayonlar (Huls usuli) avtotermik jarayonlar qatoriga kiradi. Bu jarayon sanoat

miqyoslarida 1955 yildan buyon Germaniya zavodlarida joriy qilingan bo'lib, yillik ishlab chiqarish quvvatlari (1993 yilga kelib) 120000 tonna C_2H_2 va 50000 tonna C_2H_4 ni tashkil etadi. Ushbu texnologiyadan Ruminiya zavodlarida ham foydalaniladi. Bu jarayonda qaynash haroratlari $200\text{ }^\circ\text{C}$ bo'lgan uglevodorodlar ichki haroratlari $20000\text{ }^\circ\text{C}$ bo'lgan barqaror elektr yoylarida parchalanadi. Gorelkalardan chiqishda gazlar aralamsi 1,2 bar bosim va $1800\text{ }^\circ\text{C}$ haroratga ega bo'ladi va suv purkash yo'li bilan tez sovitilib harorat $200\text{ }^\circ\text{C}$ gacha tushiriladi. Yoy pechida bo'lish muddatlari bir necha millisekundlarni tashkil etadi. Asetilen va etilen unumi mos ravishda 1,0 va 0,42 tonnani tashkil etadi va buning uchun 1.8 tonna uglevodorodlar xomashyosi sarflanadi. Huls usulida asetilen olishning ushbu usuli katta energiyalar talab qilgani hamda qayta ishlanuvchi mahsulotlarga bo'lgan ehtiyojning kamaygani sababli 1993 yilda faoliyatini tugatib, yangi yiliga 40000 tonna ekologik toza mahsulot ishlab chiqaruvchi korxonaga ishga tushirilgan.

Elektr yoyidan foydalanib olib boriluvchi yana bir jarayonda H_2 dan foydalanilib, plazmali jarayon ikki yirik pilot qurilmalarida amalga oshirilgan (Hoechst-ax). Issiqlik tashuvchi sifatida H_2 foydalaniladi va u dastlab elektr yoyida $3000\text{--}4000\text{ }^\circ\text{C}$ gacha qizdiriladi va buning natijasida 30 - 65 % atomlar dissosiyasiyalanadi. Qo'shni reaktorlarda barcha uglevodorodlar - metandan xom neftgacha plazma va krekning-gazi holatlarga o'tadi.

Issiqlik tashuvchilar H_2 , birinchi navbatda elektr yoyi bilan $3000\text{--}4000\text{ }^\circ\text{C}$ gacha qizdiriladi, buning natijasida 30-65 % atomlarga ajraladi. Birlashtirilgan reaktorda barcha turdagi uglevodorodlar - metandan xom neftgacha - plazma va yoriqlarga kiritilishi mumkin.

Krekning-gaz tezda sovitiladi va yengil benzin xomashyo sifatida ajratib olinadi, asetilen va etilen chiqimi taxminan 80 % mass. gacha yetadi va bu natijaga qo'shimcha mahsulotlarni krekning jarayonga qaytarish bilan erishiladi. Kreking gaz tarkibidagi asetilenning miqdori 14 ~ 01 % gacha yetadi.

Plazmali jarayonlar bo'yicha AQSh va MDH davlatlarida ham tadqiqotlar olib borilgan, lekin hech birida ishlab chiqarishga joriy qilinmagan. Elektr yoylarida asetilen olish Du Pont tomonidan takomillashtirilgan; yiliga 25000 tonna quvvat bilan ishlaydigan qurilma 1963 yildan 1968 yilgacha AQSH da qurilgan.

So'ngi yillarda toshko'mirdan xomashyo sifatida foydalanib plazmali piroliz jarayonini tadqiq qilish Germaniyaning Hiils hamda AQSH ning Avco bo'yicha pilot qurilmalari masshtabida tadqiqotlar olib bormoqda. Bunda ham uglevodorodlar pirolizida bo'lgani kabi kukunsimon toshko'mir vodorod bilan elektr yoyiga yuboriladi. Toshko'mirning tarkibi bilan bog'liq ravishda optimal harorat va bosimlarda o'q yoyida bir necha millisekund

ta'sirda bo'lishi bilan C_2H_2 chiqimi 35 % mass gacha yetadi. Kreking-gaz suv purkash bilan sovitiladi, ta'sirlashmagan qattiq mahsulot siklga qaytariladi. Tovar mahsulotini ajratish uglevodorodlardan foydalanilgan holatidan murakkab bo'lib, bu qattiq chiqindilarning mavjudligi va toshko'mir tarkibiga kiruvchi N, O hamda S kabi elementlarning reaksiyon muhitda reaksiyaga kirishi bilan qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishi orqali izohlanadi.

Neft narxining arzonligi bu texnologiyani ham iqtisodiy jihatdan samarasiz bo'lishiga asos hisoblanadi.

2 usul:

Vulf jarayoni, termik jarayonlarga muqobil tadqiq qilinib, issiqsaqlovchi pechlardan va silkitish bilan olib boriluvchi jarayonlar ham ayni usullar guruhida o'rganiladi. Bu jarayon asosan UCC tomonidan o'rganilgan. Lekin shunga qaramasdan, elektrotermik yoki qisman oksidlash bilan taqqoslaganda asetilenning reaksiyon muhitda uzoq muddatlarda bo'lishi tufayli katta miqdorlarda saja hosil bo'lishining oldini olish mumkin emas. Bunday texnologiyalar joriy qilingan AQSh, Braziliya va Yevropadagi barcha zavodlar 1960-yillarga kelib to'xtatilgan.

H_2/CH_4 aralashmasi yonishi bilan to'yingan bug'dan foydalanishga asoslangan yuqori haroratlarda (2000 °C) olib boriluvchi yangi kreking jarayoni Kureha kompaniyasi tomonidan Yaponiyada o'rganilgan. Dastlabki xomashyo sifatida xom neft yoki qoldiq moylardan foydalanish deyarli teng miqdorlarda 46 % dan C_2H_2/C_2H_4 aralashmasi hosil bo'lishini ta'minlaydi.

Bu jarayonni ilk bora 1970 yilda UCC va Chiyoda tadqiqotlari sifatida pilot qurilmalarida o'rganilgan hamda ACR jarayoning modifikatsiyasi hisoblanadi.

3 usul:

BASF kompaniyasining ikki jarayoni ham ayni usulga kiritilishi mumkin. Bularning birinchisi va muhimi Sachsse-Bartholome jarayonidir. Dunyo miqyosida o'n uchta korxonada umumiy quvvati yiliga 400000 tonna C_2H_2 ni ayni jarayon bo'yicha ishlab chiqaradi. 1991 yilga qadar faqatgina yettita zavodlar umumiy quvvati yiliga 330000 tonna asetilen ishlab chiqarmoqda. BASF firmasining ikkinchi jarayoni kislorod alangasida uglevodorod fraksiyasining parchalanishi orqali amalga oshirilishi bilan bog'liq.

Italiyaning Sisas zavodi bu texnologiyadan yiliga 110000 tonna C_2H_2 va C_2H_4 ishlab chiqarish uchun foydalanadi. Ikki boshqa avtotermik jarayonlar Montecatini va Societe Beige d'Azote (SBA)/Kellogg tomonidan o'rganilgan. Bu jarayonlar Sachsse-Bartholome jarayoniga prinsipial o'xshash bo'lib, gorelkalarning konstruksiyasi va Montecatini jarayonidagi ortiqcha bosimdan foydalanish bilan farqlanadi.

Metan, tabiiy gaz va tiniq (svetliy) benzin fraksiyasi Hoechst HTP (yuqori xaroratlardagi piroliz) jarayoni uchun xomashyo bo'lishi mumkin va bu jarayon ham avtotermik jarayonlar guruhiga kiritiladi. Bunda parchalangan gazlar yoqilishidan issiqlik uzatish uchun foydalaniladi. Quvvati yiliga 85000 tonna C_2H_2 va C_2H_4 ishlab chiqaruvchi korxonasi Hoechst (Frankfurt, Germaniya) kompaniyasi tomonidan 1975 yilga qadar faoliyat olib borgan va iqtisodiy samarasizligi sababli to'xtatilgan. Chexoslovakiyada esa bunday qurilma C_2H_2 va C_2H_4 ishlab chiqarish bo'yicha yiliga 25000 tonna quvvat bilan ishlagan va 1985 yilda faoliyatini to'xtatgan.

BASF kompaniyasi tomonidan yaratilgan avtotermik kreking jarayoni xomashyosi sifatida metan, siqilgan gaz yoki yengil benzin fraksiyasidan foydalanadi.

Dunyodagi ko'pchilik zavodlar tabiiy gazdan xomashyo sifatida foydalanadi; faqatgina bir necha korxonalariga dastlabki xomashyo sifatida nafta ishlatadi. CH_4 va O_2 dan xomashyo sifatida foydalanib faoliyat olib boruvchi sanoat miqyosidagi jarayonlarda dastlab alohida reaktorlarda xomashyo 500-600 °C gacha qizdirib olinadi, so'ngra aralastiriladi va maxsus gorekalarda alanga hosil qilgan holda ta'sirga uchiriladi. $O_2:CH_4$ nisbatlari 1:2 chegarasida saqlanadi va bu bilan metanning qisman (chala) yonishi ta'minlanadi. CH_4 bir qismining ekzotermik oksidlanishi, shuningdek CH_4 ning C_2H_2 va H_2 hosil qilib endotermik degidrodimerlanishi alangada amalga oshadi:



Ta'sir vaqti bir necha millisekund davom etganidan so'ng reaksiya gaz suv purkash yo'li bilan yoki sovituvchi distilyat yordamida sovitiladi, aks holda C_2H_2 saja va H_2 hosil qilib parchalanadi. C_2H_2 ajratish odatda, erituvchilar N-metilpirrolidon yoki dimetilformamid ishtirokida olib boriladi. Yutilgan moddalarni ajratish uchun desorbsiya usulidan foydalaniladi. Bunda CH_4 tarkibidagi 30 % uglerod C_2H_2 sifatida ajratilishi mumkin bo'ladi. Kreking gazidagi C_2H_2 hajmi 8 % ni tashkil etadi. Chiqindi gazlar tarkibida asosiy komponentlar bo'lib sintez gaz N_2 (57%) va SO (26%) saqlanadi. Ishlab chiqariluvchi 100 kg C_2H_2 uchun 5 kg saja hosil bo'ladi. Bu usulda ishlovchi eng katta kimyo korxonasi Germaniyaning Lyudvigshafen shahrida joylashgan. 1972 yildan kengaytirish ishlari olib borilgan va hozirgi kunda C_2H_2 bo'yicha yillik quvvati 90000 tonnani tashkil etadi.

Olefinlar ishlab chiqarishda asetilenning qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'lishi xomashyoning sifati, kreking jarayonining ekstremal sharoitlari va yangi modernizatsiyalangan texnologiyalarning joriy qilinishi bilan bog'liq.

Masalan, naftlardan krekning xomashyosi sifatida foydalanib, murakkab sharoitlarda (harorat 1000 °C) jarayonni olib borish C₂ fraksiyasi tarkibidagi asetilening miqdorini 2 % mass gacha yetishiga, Advanced krekning reaktorlarida (ACR) (harorat 2300 °C) esa C₂H₂ nisbatan 10 % yetishmasligiga sabab bo'ladi. xomashyo tarkibida C₂H₂ ning bo'lishi C₂ fraksiyasini qayta ishlashda qator qiyinchiliklarni keltirib chiqaradi va ulardan biri qisman gidrirlanish natijasida C₂H₄ hosil bo'lishidir. Shunga qaramasdan C₂ fraksion aralashmani N-metilpirrolidon yoki dimetilformamidlardan o'tkazish bilan C₂H₂ ni ajratib olish va bu bilan C₂H₂ ni 50-90 ~ 01% konsentrlash imkoniyati yaratiladi. Bu jarayon uchun issituvchi gazlar ham ikkilamchi asetilen mahsulotlari olishda xizmat qiladi.

BASF jarayonida NMP krekning-gaz tarkibidan C₂H₂ 1 bar bosimda va 20 °C da 98.5 % soflikda ajralishini ta'minlaydi. 1990 yilda bu jarayon dunyodagi 18 ta zavodlarda umumiy quvvati 550 ming tonna bo'lgan qurilmalarda qo'llanilgan.

Linde jarayonida 84 % C₂H₄, C₂H₆ 14% va 2% C₂H₂ tarkibga ega C₂ fraksiyasi *rosa nuqtasigacha* (tochki rosy) va DMF bilan ajratiladi. C₂H₂ DMFA yutirilib, fraksion degazatsiya yordamida 99,5 % soflik bilan olinishi mumkin. Etilen ishlab chiqarish sanoatida asetilenni ajratishning boshqa usullari AQSh da Stoun va Vebster tomonidan o'rganilgan va erituvchi sifatida DMF foydalanilgan.

Krekning jarayonida qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'luvchi asetilen organik sintezda bu mahsulotga bo'lgan talabni iqtisodiy jihatidan to'la qoplaydi.

7.1.1. Asetilening qo'llanilishi

AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada asetilendan foydalanish quyidagi jadvalda berilgan:

7.4-jadval

Asetilening qo'llanilishi

Mahsulot	AQSh			G'arbiy Yevropa			Yaponiya		
	1982	1985	1997	1982	1987	1997	1992	1995	1997
Vinilxlorid	43	31	32	33	31	-	-	-	-
1,4-butandiol	28	47	59	12	13	42	18	17	13
Vinilasetat	17	-	-	10	18	41	-	-	-
Asetilen sajadi (asetilening parchalanishidan hosil bo'lgan qora uglerod)	8	14	5	45	38	4	26	25	19
Turli xil resurslarning bazasi (masalan, faqat)	4	8	4			13	56	58	68

Yaponiyada trixloretilen, akril kisloata, xloropren va b)									
Umumiy foydalanish (1000 hisobida)	115	80	151	320	330	150	50	53	54

4.1 bo'limda asetilen asosiy organik sintez jarayonlarida xomashyo sifatida foydalanilishidan avval o'tishi lozim bo'lgan to'rtta asosiy talablar berilgan.

Yuqori murakkab va oddiy vinil efirlari ishlab chiqarish C₂ molekulaning juda oz bo'lagini tashkil etadi.

Reppe usulida 1,4-butandiol ishlab chiqarish BASF, Du Pont yoki GAF/Huls kompaniyalari tomonidan joriy qilingan va uch bosqichli tozalashni talab etadi. Asetilen 2-butin-1,4-diol va u asosida 1,4-butandiol olish uchun asosiy xomashyo bo'lib qolmoqda.

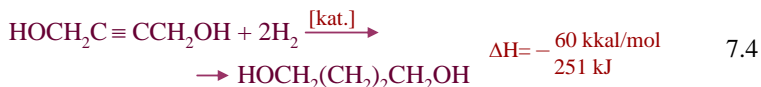


Reaksiya quvurli-kolonna tipidagi reaktorda olib borilib, mis katalizatorligida vismut asetilini promotorligida SiO₂ yoki magniy silikat ishtirokida olib boriladi.

Linde kompaniyasi tomonidan takomillashtirilgan texnologiyada asetilen formaldegid bilan mis katalizatori joylashtirilgan suspenszion reaktorda 1.4 va undan past bar bosimda ta'sirlashadi.

Oraliq mahsulot propargil spirti (HC ≡ C – CH₂OH) formaldegid bilan reaksiya nisbatlaridan kelib chiqib reaktorga qaytariladi. Butindiolning selektivligi 80 % (C₂H₂) va 90% (HCHO) tashkil etadi.

Ikkinchi bosqich: 2-buten-1,4-diol 1,4-butandiolgacha gidrirlanadi:



Gidrirlash 70 – 100 °C va 250-300 bar bosim ostida suyuq fazada, reny-nikelli katalizatorligida olib boriladi. Muqobil jarayon sifatida gidrirlashni 180-200 °C va 200 bar bosim ostida fazalar oqimida Cu va Cr bilan promotorlangan Ni katalizatori bilan olib boriladi. Bunda 1,4-butandiol bo'yicha selektivlik 95 % (2-butin-1,4-diolga nisbatan) tashkil etadi. Gidrirlashning ikki bosqichli o'zakka palladiy yuttirilgan 2-butin-1,4-

diol ishlab chiqarish va nikel asosidagi katalizatorida 1,4-butandiol ishlab chiqarish rejalashtirilgan gidrirlash usullarida vodorod uzatish bosimi 25 bar gacha tushirilishi o'rganilgan. Asetilenda bu usulda 1,4-butandiolga bo'lgan ehtiyojning ortib borishi bilan C₄ tarkibli xomashyodan foydalanib olishga nisbatan ayniqsa, AQSH va G'arbiy Yevropa mamlakatlarida keng qo'llaniladi.

1998 yilgacha 1,4-butandiolning 69 % ni asetilen xomashyosi asosida ishlab chiqarilgan. AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiya kompaniyalarining bundagi aksiyalari 84,75 va 32% tashkil qilgan. Yaponiyada (Idemitsu-BASF) asetilen asosida 1,4-butandiol ishlab chiqarishga nisbatan butadiyendan asetooksidlash va xlrlash orqali ayni mahsulotni ishlab chiqarish bo'yicha tadqiqotlar olib borilgan.

Dunyodagi kimyo korxonalarining 2000 yilga qadar 1,4-butandiol ishlab chiqarish quvvati yilga 910000 tonnani tashkil etgan bo'lsa, AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ulushlari mos ravishda 380000, 390000 va 110000 tonnani tashkil etadi. Dunyodagi yirik ishlab chiqaruvchi BASF (2000 yilga qadar yiliga 400000 tonna mahsulot ishlab chiqargan) kompaniyasi sanaladi.

1,4-Butandiol asetilendan sanoat miqyoslarida muhim hisoblanuvchi oraliq mahsulotlar orqali ishlab chiqarilishi mumkin. Agar 2-buten-1,4-diolni gidrirlash faolligi sust bo'lgan katalizatorlar yoki faol katalizatorlarga qo'shimchalar qo'shish bilan olib borilsa, jarayonni 2-buten-1,4-diol hosil bo'lish bosqichlarida to'xtatib qolish mumkin bo'ladi. Temirli katalizatorlar, temir qo'shilgan nikelli katalizatorlar va amin yoki palladiy ingibitorlari saqllovchi katalizatorlar, rux bilan zaharlangan katalizatorlar sanoat miqyoslarida foydalaniladi.

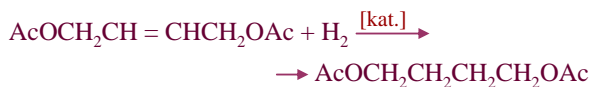
2-buten-1,4-diol reaksiyon faol, uchta funksional guruhlar saqllovchi oraliq mahsulot bo'lib, diasetat kabi geksaxlorisiklopentadiyen bilan Thiodan insektisid hosil qilib Dilsa-Alder reaksiyasiga kirishadi.

Gidrirlash bilan malein anhidrid ishlab chiqarish ham turli firmalar tomonidan uzoq yillar davomida tadqiq qilib kelingan. Hozirgi vaqtda bu yo'nalish ham istiqbolli tadqiqotlardan hisoblanib, Shimoliy Koreya, Yaponiya va G'arbiy Yevropada keng o'rganilmoqda.

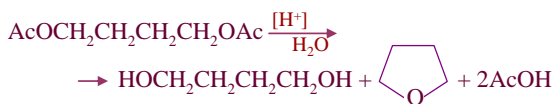
Ikki boshqa usullar ham sanoat ahamiyatiga ega bo'lib muhim jarayonlar hisoblanadi. Ulardan biri arzon, mavjud va reaksiyon qobiliyati yuqori xomashyo butadiyen asosidagi sintez bo'lib, oraliq mahsulot 1,4-dixlor-2-buten va 1,4-diasetoksi-2-buten hosil bo'lishi bilan amalga oshadi.

Shunday qilib, Mitsubishi Chemical kompaniyasi asetooksidlash/AcOH orqali butadiyendan 1,4-butandiol va tetragidrofuran birgalikda ishlab chiqaruvchi texnologiyalarni tadqiq qilish bilan shug'ullanadi hamda bu texnologiya sanoat masshtablarida 1982 yilda 20000 tonna qurilmasini ishga tushirdi. Birinchi bosqichda butadiyen va sirka kislotasi 1,4-diasetoksi-2-buten hosil qilib 90 % dan ortiq selektiv ta'sirlashadi. Reaksiya suyuq fazada

70 °C va 70 bar bosimda katalizator Pd va promotorlar Sb, Bi, Se yoki ko'proq Te ishtirokida olib boriladi. So'ngra oraliq mahsulot 1,4-diasetogidrobotan (selektivlik 98 % kam emas) hosil qilish uchun gidrogenlanadi. So'ngra yana suyuq fazada 50 °C va 50 bar bosim ostida oddiy gidrogenlash katalizatorlari (masalan Pd/S) ishtirokida 1,4-diasetoksibutan olish uchun gidrirlanadi, reaksiya selektivligi 98 %. Bu mahsulot kislota muhitida ionalmashinuvchi smolalar bilan ta'sirdan o'tkaziladi. Harorat va vaqtga bog'liq ravishda 1,4-butandiol va tetragidrofuran 90 % tanlovchanlik bilan mos ravishda gidroliz va degidrotasion siklizatsiya orqali hosil bo'ladi. Sirka kislota esa reaksiyaning birinchi bosiqchiga qaytariladi:



7.5



Butandiol sintezining yana bir yo'nalishi allil spirti yoki alilasetatni 60 °C va 2 - 3 bar bosim ostida gomogen katalizator Rh ishtirokida gidroformillash, so'ngra hosil bo'luvchi 4-gidroksi- yoki 4-asetoksibutiraldegidni monoefir holatida 150 °C va 30-35 bar bosim ostida qo'zg'almas katalizator Ni/Al qatlamida gidrolizlab olinadi. Bu borada ham ko'plab firmalar, masalan AQSH Arco (hozirda Lyondell) izlanishlar olib borib, 1991 yilda birlashtirilgan texnologiya orqali yiliga 55000 tonna tetragidrofuran va N-metilpirrolidon ishlab chiqaradilar. Kelajakda butan 1,4-butandiol olish uchun eng arzon va istiqbolli xomashyo bo'lishi taxmin qilinmoqda.

Malein anhidrid ilk marotaba 1974 yilda ishlab chiqarila boshlangan va kimyoviy qayta ishlash uchun oraliq mahsulot sifatida foydalanilgan. Uni ko'p bosqichli qayta ishlash - gidrirlash ham bir necha yillar davomida qo'llanilib kelinmoqda. Malein anhidrid ishlab chiqarish va uni qayta ishlash bo'yicha keskin o'zgarishlar BF va Lurgi kompaniyalari tomonidan taklif etilgan Geminox jarayoni bo'yicha 2000 yilda AQSh joriy qilingan yiliga 60000 t quvvat bilan ishlovchi texnologiyani namuna qilish mumkin.

Bu kombinatsiyada butan qo'zg'aluvchan qatlamli katalizator bilan to'ldirilgan reaktorda katalitik oksidlanib malein anhidridiga o'tkaziladi.

Malein anhidridi kolonnalarda malein kislotagacha gidrolizlanadi va soʻngra hosil boʻluvchi bu oraliq mahsulot 94 % unum bilan qoʻzgʻalmas qatlamli reaktorda 1,4-butandiolgacha gidrogenlanishi amalga oshiriladi. Ushbu jarayonning asosiy ustunligi, butan asosidagi boshqa sintezlarga nisbatan kam bosqichli ekanligidir. Katalizatorlar va jarayon sharoitlari haqidagi maʼlumotlar hozirgacha adabiyotlarda maʼlum emas.

Butanning tetragidrofuran gacha selektiv oksidlanishi Ispaniyada yiliga 45000 tonna mahsulot ishlab chiqaruvchi zavodda Du Pont jarayoni orqali amalga oshirilishi mumkin.

1,4-Butandioldan foydalanish koʻproq ishlab chiqarilayotgan mamlakat bilan bogʻliq; koʻproq tetragidrofuran (THF) ishlab chiqarishda xomashyo hisoblanadi. Yaponiyada faqatgina 28 % 1,4-butandiol THF ishlab chiqarish uchun sarflanadi, shu bilan birga THF katta qismi oraliq mahsulot 1,4-dixlor- yoki 1,4-diketoksibutan hosil qilinib butadiyendan ishlab chiqarilishi joriy qilingan.

AQSh, Gʻarbiy Yevropa va Yaponiyada 1,4-butandiol foydalanish koʻrsatkichlari quyidagi 7.6-jadvalda keltirilgan.

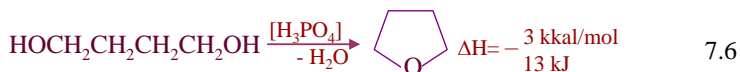
7.6-jadval

1,4-butandiolning qoʻllanilishi (%)

Mahsulot	Dunyoda	AQSH		Gʻarbiy Yevropa		Yaponiya	
		2000	1994	2000	1992	1997	1991
THF	36	51	36	35	36	12	28
Asetilen kimyoviy moddalari ¹⁾	18	20	18	16	15	-	-
Polibuten tereftalat	32	20	32	20	24	66	55
Poliuretanlar	12	6	12	23	20	16	4
Boshqa moddalar	2	3	2	6	5	6	13
Umumiy foydalanish (1000 hisobida)	640	289	640	104	160	38	67

1) Vinil efirlari/oddiy efirlar, metilvinilketon, propargil spirti va b.

THF ni 1,4-butandiol asosida ishlab chiqarish H_3PO_4 , H_2SO_4 va yoki kislotali ionalmashinuvchilar ishtirokida suvni tortib olish bilan bogʻliq.



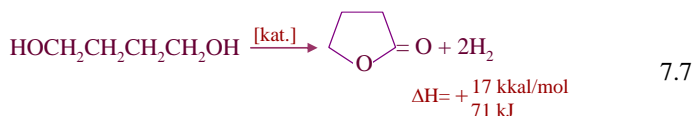
Bu reaksiyada 1,4-butandiol kislotaga muhitida 110-125 °C haroratlarda 1,4-butandiol to'ldirilgan o'choqlarda olib boriladi va reaksiya mahsuloti sifatida THF/H₂O haydaladi. xomashyoning THF o'zgarishi amaliy miqdoriy hisoblanadi. 1,4-butandiolni THF o'tish jarayonini mineral kislotalar bilan aralashma holatida quvurli reaktorlarda yuqori harorat 300 °C va 100 bar bosimda uzatish bilan ham olib borish mumkin. Bunda THF bo'yicha selektivlik 95 % gacha yetadi.

THF ishlab chiqarishining yana bir usuli xomashyo sifatida 1,4-dixlor-2-butendan foydalanish hisoblanadi. THF ishlab chiqarishning uchinchi usuli malein anhidrididan foydalanishdir.

1998 yilda dunyo kimyo korxonalarini tomonidan THF ishlab chiqarish hajmi yiliga 276000 tonnani tashkil etib, AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyaning bundagi ulushi mos ravishda 139000, 87000 va 38000 tonnaga teng. THF muhim erituvchi bo'lib, yuqori molekulyar polimerlar, PVX, rezina, Buna S va boshqalar ishlab chiqarishda keng ishlatiladi. Hozirda politetrametilenglikol (HO-[-(CH₂)₄-O-]_n-H o'rta molekulyar massasi 600-3000) ishlab chiqarish uchun keng qo'llanilib, poliuretan va Spandex larning o'rni bosuvchi sifatida ishlatilish istiqbollari kengayib bormoqda. Politetrametilenglikolning yillik ishlab chiqarish hajmi 1996 yilga kelib 159 000 tonnani tashkil etgan, bu miqdorning 70000 tonnasi 1993 yilga qadar Du Pont kompaniyasining ulushiga to'g'ri kelar edi.

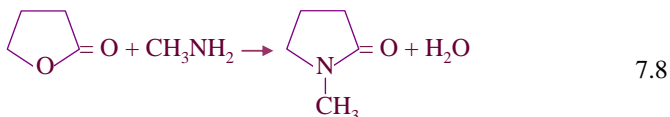
THF 1,4-butandiol dan AQSH ning Du Pont, BASF Wyandotte va Arco (hozirda Lyondell), G'arbiy Yevropaning BASF, ISP va Lyondell hamda Yaponiyaning Mitsubishi Chemical kompaniyalari tomonidan ishlab chiqariladi.

1,4-Butandiol asosida ishlab chiqariluvchi yana bir mahsulot γ -butirolaktondir. AQSh da diolni ushbu mahsulotga qayta ishlash THF dan keyin ikkinchi o'rinni egallagan. γ -Butirolakton degidriklash siklizatsiya orqali gaz fazada mis katalizatorlari ishtirokida 200-250 °C haroratlarda chegarasida atmosfera bosimida 93 % unum bilan ishlab chiqariladi:



AQSh va G'arbiy Yevropada sanoat jarayonlarini BASF va GAF (hozirda ISP) kompaniyalari boshqaradi. γ -Butirolakton ishlab chiqarishning muqobil usullaridan biri bo'lib, malein anhidridini qisman gidrirlash bilan bog'liq va Yaponiyaning Mitsubishi Kasei tomonidan joriy qilingan. Malein anhidridi tan narxlarining arzonligi tufayli ushbu usul ko'plab boshqa davlatlarda ham γ -butirolakton ishlab chiqarish joriy qilinmoqda. γ -Butirolakton universal erituvchi bo'lgani uchun boshqa sanoat erituvchisi

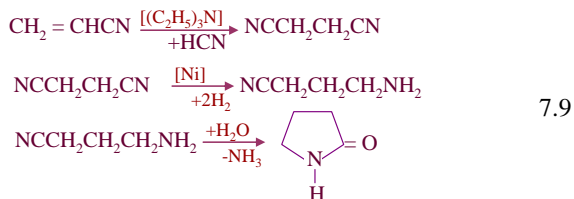
N-metilpirrolidon (NMP) o'rniga ishlatilishi keng o'rganilmoqda. Hozirgi vaqtda 27000 tonna NMP dunyo kimyo sanoatida ishlatilishi aniqlangan. NMP γ -butirolaktondan quyidagicha olinadi.



γ -butirolaktam, shuningdek 2-pirrolidon nomi bilan ham ma'lum bo'lib, γ -butirolakton va ammiakning reaksiyasidan hosil bo'ladi. Ishlab chiqarishning bu usuli boshqa jarayonlardan farq qilib keng moqyoslarda qo'llaniladi.

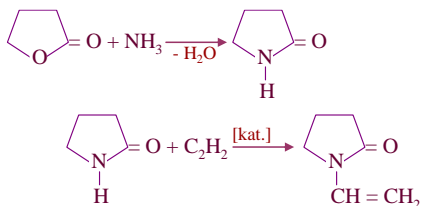
2-pirrolidon ishlab chiqarishning yana bir yo'nalishi DSM kompaniyasi tomonidan taklif etilgan. Bu usul akrilonitrilni atmosfera bosimida 70 °C haroratda trietilamin ishtirokida suksinonitrilgacha gidrosianlashga asoslanadi. Suksinonitril so'ngra qisman nikel katalizatorida 80 - 100 °C gidrogenlanib, 2-pirrolidonni 210 °C harorat va bosim ostida gidrolitik sikllanishi orqali ishlab chiqariladi.

3-



Umumiy selektivlik 80 % dan yuqori. Iqtisodiy samarasiz hisoblangan ushbu jarayondan sanoat miqyoslarida foydalanilmaydi. Dunyoda 2-pirrolidonga bo'lgan ehtiyoj 14 000 tonnani tashkil etadi va bu miqdorning katta qismi N-vinil-2-pirrolidon ishlab chiqarish uchun sarflanib, hozirgi kunda yanada ortib bormoqda. Asosiy ishlab chiqaruvchilari BASF va GAF (hozirda ISP) kompaniyalaridir.

2-pirrolidon N-vinil-2-pirrolidonga asosli katalizatorlar ishtirokida asetilen bilan vinillash orqali hosil qilinadi:



7.10

N-vinil-2-pirrolidon kosmetika, tibbiyot va kommersiya sektorlarida qo'llaniluvchi maxsus polimerlar, masalan, bog'lovchi moddalar, sun'iy qon plazmasi yoki himoyalovchi kolloidlar sifatida ishlatiladi.

U kosmetik, tibbiy va tijorat sektorlarida qo'llaniladigan ba'zi maxsus polimerlarni tayyorlashda ishlatiladi, masalan, bog'lovchi vositalar, qon plazmasini o'rini bosuvchilari va ularning ikkilamchi mahsulotlari sifatida qo'llaniladi.

So'nggi yillar mobaynida poliefiralar bilan tereftal kislotasini ishlab chiqarishda 1,4-butandiol muhim komponentlardan biriga aylandi. 1998 yilda AQSh, Yaponiya va G'arbiy Yevropada polibutilen tereftalatni (PBT) ishlab chiqarishning yillik hajmi 159000, 77000 va 150000 tonnani tashkil etdi. Bunda Monsanto PBTni ishlab chiqarish bo'yicha jahonda yirik yetakchilaridan edi. Hozirda boshqa ishlab chiqaruvchilar loyihaviy guruhlarda hamkorlik olib borishmoqda.

SBT asosan konstruksion plastik sifatida qo'llaniladi, shuningdek, tolalar, plyonkalar (masalan, ko'pqavatli oynalar) va yelimlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. 1999 yilda jahondagi PBT ning asosiy yillik hajmi 450000 tonnasi avtomobillarni ishlab chiqarish uchun sarflangan. 1,4-butandiol, shuningdek, poliuretanlar ishlab chiqarishda va shu bilan bir qatorda maxsus kimyoviy moddalar uchun dastlabki material sifatida ham ishlatiladi.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Asetilen. Asetilen ishlab chiqarish sanoati.
2. Issiqlik jarayonlari.
3. Asetilening qo'llanilishi.
4. 1,4-Butandioldan foydalanish usullari.
5. 2-pirrolidon ishlab chiqarish yo'nalishlari.
6. Tereftal kislotasini ishlab chiqarish komponentlari.
7. PBT ishlab chiqarish hajmlari.
8. SBT ning qo'llanilishi

VIII bob 1,3-Diolefinlar

Diolefinlar yoki diyenlar sanoat ahamiyatidagi mahsulotlar bo'lib, bularda C-C qo'shbog'lar o'zaro bir-biriga nisbatan 1,3-holatlarda joylashadi. Mos ravishda ular oddiy qo'shbog' olefinlardan yoki ajralgan qo'shbog'li diolefinlardan farq qiladi va bunday diyenlar- kon'yugatlarining reaksion faolligi yuqori. Shu sababli erkin 1,3-diyenlar tabiatda uchramaydi. Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan 1,3-diolefinlardan C₄ va C₅ tarkibli butadiyen, xloropren, izopren va siklopentadiyenlar muhim ahamiyatga ega.

8.1. 1,3-Butadiyen

1,3-Butadiyen (odatda butadiyen deb ataladi) yuqorida berilgan C₄ va C₅ tarkibli diyenlar orasida eng muhimi deyish mumkin. Ikkinchi jahon urushlarining uzoq muddat davom etishi monomerlar ishlab chiqarishning jadal rivojlanishi va ularning elastomerlar hosil qilish jarayonlarini tadqiq qilishi ilgarilashishiga sabab bo'lgan.

Bundan tashqari, butadiyen ishlab chiqarish 1960-70 yillardan buyon qayta takomillashtirilib borilmoqda, shuningdek ulardan foydalanishning yangi yo'nalishlari borasida keng masshtabli izlanishlar olib borilmoqda.

Yaqinda butadiyenning sanoatdagi muammolari yaqqol ko'rina boshladi. Kreking jarayonlari olefinlar sanoatida diyenlarnikiga nisbatan arzon ekanligi kuzatilib, shu sababli ham C₄ tarkibning degidrogenizatsiyasi norentabel ekanligi aniqlandi. Shu bilan birga, tabiiy gaz va neftni qayta ishlashda hosil bo'luvchi gazlardan foydalanish va uni qayta ishlash kengayishi, etilen-propilen sanoatining rivojlanishi, kreking jarayoni orqali butadiyen ishlab chiqarish ulushining kamayishiga sabab bo'ldi. Bu bilan butadiyen ishlab chiqarish yanada qisqarishini ko'rsatadi.

2000 yilga qadar dunyoda butadiyen ishlab chiqarish 9.9×10^6 tonnani tashkil etib, bundan AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ulishi mos ravishda 2.2, 2.5. va 1.1×10^6 tonnaga teng.

8.1.2. 1,3-Butadiyen sintez qilish usullari

1,3-Butadiyen ishlab chiqarish jarayonlari tarixan toshko'mirmi qayta ishlash bilan bog'liq bo'lib, asetilen, asetaldigid, etanol va formaldegid asosidagi sintezlarga tayanadi. Butadiyen zanjiri hosil bo'lishining uch asosiy yo'li mavjud: C₄-, C₂- yoki C₂ va C₁ tarkiblardan ko'pbosqichli jarayonlar orqali sintez qilish.

Sobiq Germaniya Demokratik Respublikasida butadiyen qisman asetilendan to'rt bosqichlarda sintez qilingan. Bu jarayonda asetilen dastlab asetaldigidga, so'ngra aldoliz orqali asetaldolga o'tkaziladi. Asetaldol o'z nabatida Ni katalizatori ishtirokida 110 °C va 300 bar bosim ostida 1,3-butandiolgacha gidrirlanadi. So'ngra 1,3-butandiol 270°C natriy polifosfat katalizatorligida gaz fazada suvsizlantiriladi:

ravishda C₄ fraksiyasining ulushi 9 % gacha yetishi mumkin. C₄ fraksiyasi tarkibida o'z navbatida 45 - 50 % mass butadiyen bo'ladi. G'arbiy Yevropa va Yaponiya butadiyendan xom ashyo sifatida foydalanuvchi asosiy yo'nalishlar hisoblanadi. AQSh da tabiiy va neftni qayta ishlash korxonalari gazlarini krekinglash yo'lga qo'yilgan bo'lib, bunda hosil bo'luvchi butadiyenning miqdori nafta yoki gazoylni krekinglashdan hosil bo'luvchi butadiyenga nisbatan oz. Etilen asosiy mahsulot sifatida hosil qilinuvchi jarayonlardagi turli qo'shimcha mahsulotlarni krekinglash bilan olingan butadiyen miqdori quyidagi jadvalda berilgan:

8.1-jadval

Turli xom ashyolardan foydalangan holda butadiyen olish(100 kg etilen uchun kg).

Xom ashyo	Butadiyen tarkibi
etan	1-2
propan	4-7
n-butan	7-11
nafta	12-15
gazoyl	18-24

Shunga qaramasdan, ligroin va gazoilni krekinglash AQSh da katta ahamiyatga ega bo'lib bormoqda. 1976 yilda ishlab chiqarilayotgan butadiyenning 36 % kreking jarayoni qo'shimcha mahsulotlari asosida olingan. 1990 yilga kelib, bu ko'rsatkich barqaror 45 - 50 % tashkil etmoqda.

Yevropada bunga qarma-qarshilikni kuzatamiz; butadiyen yetishmasligi tabiiy gazni krekinglash jarayonida olefinlar olish uchun yo'naltirilganligi bilan bog'liq.

Butadiyenni C₄ uglevodorodlari aralashmasidan ajratish tarkibidagi barcha komponentlarning qaynash haroratlari o'zaro juda yaqin cheralarda, ayrimlari esa azeotrop shakllarda bo'lgani uchun oddiy haydash usuli bilan amalga oshirilishi mumkin emas. Mos ravishda ajratishning ikki usuli keng o'rganilgan va bu usullar kimyoviy va fizik ajratishlarga asoslanadi:

1. Butadiyenni kimyoviy ajratish usuli butadiyen va ammoniy mis asetatning uzoq muddat ta'sirlashuvidan hosil bo'luvchi kompleksning [Cu (NH₃)₂]OAs barqarorligi bilan bog'liq. Bu usul Exxon kompaniyasi tomonidan kam miqdorlar butadiyen saqlovchi C₄ fraksiya ekstraksiyasi uchun foydalanilgan edi. Bu fraksiya tarkibida shuningdek, oz miqdor asetilen ham saqlagani uchun ekstraksiya jarayoni ko'pik hosil bo'lishi bilan texnologik talablarning buzilishiga olib keladi. Jarayonning yana bir kamchiligi ekstragen regeneratsiyasining murakkabligidadir.

2. Butadiyenni ajratishning barcha usullari, fizikaviy ekstraktiv distillyasiya prinsipiga asoslanadi. Agar selektiv organik erituvchilardan foydalanilsa, aralashmadagi ba'zi komponentlarning uchuvchanligi pasayada (ayni holatda butadiyenning). So'ngra ular rektifikasion

kolonnaning pastki qismida erituvchi tarkibida qoladi va bu bilan qo‘shimcha jarayonlar va o‘z nabatida sarf-xarajatlarni oldini olishi mumkin bo‘ladi. Aseton, furfurool, asetonitril, dimetilasetamid, dimetilformamid va N-metilpirrolidonlar bu ekstraktiv distilyasiya jarayonining asosiy erituvchilari hisoblanadi.

Haydash usuli hozirgi vaqtda butadiyenga boy bo‘lgan krekning jarayonining C₄ fraksiyasi uchun qo‘llanilib, tarkibida alkinlarning, shuningdek metil-, etil- va vinilasetilening hamda metilallen (1,2-butadiyenlar)ning miqdori ham yuqori bo‘ladi. Erituvchilar ishtirokidagi jarayonlarda masalana dimetilformamid (Nippon Zeon, VEB Leuna), dimetilasetamid (UCC) yoki N-metilpirrolidon (BASF, ABB Lummus Crest) alkinlarni ajratish jarayonining muhim bosqichi hisoblanadi. AQSh da tadqiq qilinib foydalaniluvchi erituvchilar – aseton, furfurool (Phillips Petroleum) yoki asetonitril (Shell, UOP, Arco) ishtirokidagi dastlabki ajratish usullari C₄ tarkibni haydash bosqichidan avval alkinlarni qisman gidrirlash bosqichini amalag oshirish va bu bilan smolalar hosil bo‘lishini oldin olish bilan bog‘liq.

Erituvchi bilan C₄ krekning-fraksiyasi tarkibidagi butadiyenni ekstraksiya qilishning asosiy prinsiplari quyidagicha. Bug‘latilgan C₄ fraksiyasi ekstraksiyon kolonnaning pastki qismidan uzatiladi. Erituvchi (masalan, djimetilformamid yoki N-metilpirrolidon) gazlar aralashmasi orqali harakatlanishi uchun kolonnaning yuqori qismidan uzatiladi va aralashmadagi butadiyen va oz miqdor butenlar bilan ta‘sirlashib boyitiladi. Shu bilan birga kolonnaing pastki qismidan toza butadiyen uzatilib, bu bilan ekstragent tarkibidan maksimal miqdorlarda butenlarni siqib chiqarishga erishiladi hamda siqib chiarilgan butenlar kolonnaing yuqori qismi yo‘nalishida harakatlanadi. Keyingi qurilma –degazatorida butadiyen erituvchidan qizdirish yo‘li bilan ajratiladi va haydash usuli bilan tozalanadi. N-metilpirrolidondan erituvchi sifatida foydalanilgan jarayonda (BASF) butadiyen 99.8 % soflikda hosil bo‘ladi. Butadiyenning unumi esa krekning-fraksiyasi C₄ tarkibidagibutadiyengan nisbatan 96 % ni tashkil etadi.

BASF jarayoni butadiyenni ajratish uchun N-metilpirrolidon (NMP) erituvchisidan foydalanishni ilk marotaba 1968 yilda EC-Dormagenda kommersiya maqsadlarida amalga oshirgan. 1990 yilga kelib, 24 nafar sanoat korxonalarini BASF jarayonidan foydalangan va bu korxonalar hozirda dunyoda yiliga 2,25×10⁶ tonna quvvat bilan mahsulot ishlab chiqariladi.

Nippon Zeon GPB jarayoni butadiyenni ekstraksiya usuli bilan ajratish usullaridan eng ahamiyatlisi bo‘lib, 1985 yilga kelib 30 dan ortiq korxonalar ayni usulga asoslangan holatida faoliyat olib boradi.

8.2.1. C₄ alkan va alkenlardan 1,3-butadiyen olish

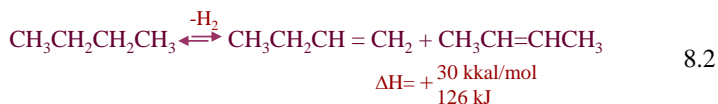
Tabiiy gaz va qayta ishlash chiquvchi gazlari tarkibidagi butan va buten aralashmasi degidrirlash va kislorod ishtirokidagi degidrogenizatsiya

jarayonlari uchun muhim dastlabki xom ashyo hisoblanadi. Bu jarayonlar AQSh da ayniqsa ahamiyatli bo'lgan uchun sanoat miqyoslarida keng o'rganilgan.

Hozirgi kunda butan-butenni degidirlash yuqori sarf-xarajatlarni talab etgani uchun o'z ahamiyatini yo'qotib bormoqda.

AQSh da ushbu jarayon bo'yicha faoliyat olib borayotgan so'ngi Petro-Tex degidirlash zavodi hozirgi vaqtda to'xtatilgan, lekin MDH davlatlaridagi ayrim kimyo korxonalarida saqlanib qolingan. Yaponiyada esa so'ngi degidirlash zavodi Houdry sakkiz yil faoliyatidan so'ng 1967 yilda to'xtatilgan.

Dunyoda n-butan va n-butenlarni degidirlashning ulushi umumiy ishlab chiqarilayotgan butadiyen miqdoriga nisbatan 3 % dan kamni tashkil etadi, 1999 yilga kelib bu ko'rsatkich 1,9 % kamaygan . jarayon endotermik jarayon bo'lib, katta miqdordalrda energiya sarflanadi:



Jarayon nisbatan yuqori haroratlar (600-700 °C) olib bgoilganda maksimal mahsulot unimiga erishiladi. Butandan xom ashyo sifatida foydalanlganda xaroartni yani 130 °C oshirish talab etiladi. Bunda haroratlarda qo'shimcha reaksiyalar uglerod-uglerod bog'ning uzilishi, to'yinmagan birikmalar uchun xos reaksiyalar amalga oshishi va bu bilan qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishi ortadi.

Shuning uchun selektiv katalizatorlardan foydalanib, xom ashyoning reaktorda qisqa muddatlarda bo'lishini ta'minlash kerak bo'ladi. Degidirlash jarayonida shuningdek uzatilayotgan xom ashyo – gazning midqorini oshirish va bu bilan bug' fazadagi krekning jarayonidagi bug'ning ta'sir faolligi oshiriladi hamda bu orqali uglevodorodlar porsial bosimining pasayishiga, koks hosil bo'lishini, izomerlanish va polimerlanish jarayonlarini oldini olishga erishiladi.

Agar bug' fazada ishlatilayotgan katalizatorlar barqaror bo'lmasa, degidirlash jarayoni past bosimlarda olib boriladi. Bu bilan jarayon muvozanatini degidirlash va butadiyen hosil bo'lish tomoniga siljitish imkoniyatini beradi.

Butanni bir bosqichda degidirlash Houdry jarayoni (Catadiene ot ABB Lummus Crest jarayoni 20 davlatlarda 1999 yildan buyon foydalanib kelinmoqda) sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan muhim va dastlabki

jarayonlardan hisoblanadi. Bu jarayon shuningdek alkanlarni Catofin degidirlash deb ham ataladi (qaralsin 3.3.1 bo'lim). O'ta sezuvchan Cr- Al-oksidi katalizatori ishtirokida 620 °C va 0,2-0,4 bar bosim ostida H₂O bilan olib boriladi. Katalizator bir necha daqiqa davomida havo bilan regeneratsiya qilinadi va bunda koks qatlami yonadi. Butanning konversiyasi 30-40 %, butadiyen unumi 65 % ni tashkil etadi. Degidirlash va regeneratsiya davrlari orasida katalizator vakuumda saqlanadi va bu vaqtda reaksiyon aralashma ta'sir qurilmasidan chiqariladi.

Siklda uchta reaksiya nazarda tutilib, yagona tizimni tashkil etuvchi alohida reaktorlarda amalga oshiriladi. Degidirlash uchun zarur bo'lgan energiya katalizator yuzasidagi qora kuya (nagar) qatlamining oksidlanishi hisobidan (adiabatik usul) qoplanadi.

Dow jarayoni bug' tasirida amalga oshiriluvchi butenni degidirlash usuli hisoblanadi. Jarayon 600-675 °C va 1 bar bosim ostida fosfat va Cr₂O₃ bilan barqarorlashtirilgan Ca-Ni-katalizatori yuzasida olib bogriladi. Degidirlash issiqligi to'yingan bug' (H₂O : buten nisbatlari 20 : 1) uzatish bilan, degidirlash sharoitlari etilbenzolni stirolgacha degidirlash bilan mos sharoratlarda olib boriladi (qaralsin 13.1.2-bo'lim). Butanning o'zgarishi 50 %, butadiyenga nisbatan selektivligi 90 % ni tashkil etadi. Reaksiyadan so'ng 15 daqiqa keyin katalizator 11 daqiqa davomida regeneratsiyalanadi. Amalda jarayon parallel reaktorlarda gidirlash va regeneratsiya uzluksiz olib boriladi. Butadiyen reaksiyon aralashmadan ekstraktiv distilyasiya yordamida ajratiladi. Muqobil usullar Shell (Fe-Cr oksidlari, K₂O katalizatori ishtirokida) va Phillips Petroleum (Fe-oksidi-boksit katalizatori ishtirokida) kompaniyalari tomonidan ishlab chiqilgan.

Bundan tashqari C₄ tarkibli uglevodorodlarni butadiyengacha gidirlashning kislorod ishtirokidagi usuli tadqiqot qilinib, hozirda muhim ahamiyatga ega bo'lib bormoqda. Bu jarayon oksidlash degidirlash jarayoni deb atalib, reaksiya muvozanati reaksiyon jarayonga kislorod kiritilishi bilan butenlar emas butadiyen hosil bo'lishi tomonga siljiriladi. Kislorod nafaqat yoqish yo'li bilan H₂ bartaraf etilishiga, balki uning allil holati bo'yicha birikishini inisiatori bo'lib xizmat qiladi. Bunday yuqori haroratlarda (600 °C) kislorod katalizatorning oksidlovchi regeneratori bo'lib ta'sir ham ko'rsatadi.

Sanoatda yetarli miqdor kislorod (havo) shunday uzatilishi talab etiladiki, ekszotermik suvning miqdori endotermik degidirlash issiqligiga teng bo'lishi kerak. Shunday qilib, butenning konversiyasi, butadiyenga nisbatan selektivligi, katalizator faollik davri yaxshilanishi kerak. Ortiqcha miqdorlarda havo kislorodidan foydalanilganda, makismal xarorat bug' uzatish bilan nazorat qilinadi. Bu maqsadlarda aralash katalizatorlar Bi/Mo yoki Sn/Sb oksidlaridan foydalaniladi.

Phillips jarayoni O-X-D (oksidlash degidirlash) orqali n-butenlardan butadiyen olish degidirlashni sanoat miqyoslarida boshqarish

jarayonlarining namunasi bo'ladi. n-Buten, suv bug'i va havo 480-600 °C haroratda qo'zg'almas qatlamli katalizator (tarkibi nou-xau) ishtirokida olib boriladi. Buten konversiyasi 75 – 80 %, butadiyenning selektivligi 88 9 2 % ni tashkil etadi. Bu jarayon Phillips kompaniyasi tomonidan 1976 yilga qadar foydalanib kelingan.

Petro-Tex kompaniyasi butenlarni oksidlash degidriqlash jarayoni bo'yicha (Oxo-D jarayon) tadqiqotlar olib borib, ilk marotaba AQSh da 1965 yilda ishlab chiqarishga joriy qildilar.

Kislorod yoki havo bilan ta'sirlashuv 550-600 °C geterogen katalizator yuzasida (ferrit Zn, Mn yoki Mg bilan) amalga oshiriladi. selektivlikni nazorat qilish uchun jarayonga suv bug'i yuborilib, butadiyen bo'yicha tanlovchanlikni 93 % (n-butenga hisoblanganda) konversiya esa 65 % yetkazilishi mumkin.

Butan-butenni yangi usulda oksidlash degidriqlash jarayoni Nippon Zeon kompaniyasi tomonidan taklif etilgan. Jarayon katalizatori va sharoitlari haqidagi ma'lumotlar hozirgacha oshkor etilmagan.

Degidrogenlash jarayonidan H₂ tortib olishning boshqa yana bir usuli reaksiyon muhitga galogen kiritish va vodorod galogenid hosil qilish, bu vodorodgalogenidni esa oksidlash bilan qayta tiklashga asoslanadi. Bir necha yillar mobaynida Shell Idas (Fransiya) bu maqsadlarda yoddan butanni butilengacha degidriqlash maqsadida vodorodning akseptori sifatida foydalanadi.

8.3. 1,3-butadiyendan foydalanish

Butadiyendan sanoat miqyoslarida foydalanish uning polibutadiyen hosil qilib gomopolimerlanishi va ko'plab to'yinmagan monomerlar bilan sopolimerlanishiga asoslanadi.

Yuqoridagi polimer mahsulotlar qator elastomerlar va sintetik kauchuk tarkibiga kiradi. Polimerning tuzilishdan kelib chiqib, elastiklik; ishqalanish, foydalanish muddatlari, sovuq va issiqqa bardoshligi, oksidlashga, eskirishga va erituvchilar ta'siriga barqarorligi turli xildagi rezinalar farqlanadi. Stirol va akrilonitrillar butadiyenni polimerlanishi uchun asosiy somonomerlar hisoblanadi. Ikki muhim sintetik kauchuklar SBR (stirol-butadiyen-kauchuk; tarixiy nomi IG Farben Buna S) va BR (butadiyen-kauchuk; 1,4-sis-polibutadiyen) sanaladi. Bu va boshqa turdagi sintetik kauchuklar ishlab chiqarish hajmi bo'yicha aniqlangan ma'lumotlarni quyidagi jadvaldan topish mumkin:

8.2-jadval

Sintetik kauchuk ishlab chiqarish (% mass).

Mahsulot	Dunyo bo'yicha			AQSH			G'arbiy Yevropa	
	1984	1994	1998	1986	1994	1999	1984	1994
Butadiyen	59	45	36	43	38	37	56	49
stirol kauchuk	15	18	18	19	20	24	14	22

(SBR)								
Polibutadiyen kauchuk (BR)	5	4	3	6	5	3	5	5
Xloropren kauchuk (CR)	6	9	8	7	12	14	8	8
Olefin kauchuk (EPR, EPTR ¹⁾)	7	7	7	7	9	8	8	6
Butil kauchuk (IIR)	5	11	12	4	3	3	2	4
Poliizopren kauchuk (IR)	4	5	3	3	3	4	5	5
Nitril kauchuk (NBR)	1	1	13	11	10	7	2	1
Boshqalar								
Umumiy ishlab chiqarish (10 ⁶ tonna hisobida)	9,0	9,1	10,5	2,0	2,5	2,4	1,8	1,7

¹⁾ qisqartma EPDM (etilen-propilen-diyen monomeri) EP = etilen-propilen

²⁾ “Ilovalar” da berilgan

EPT = etilen-propilen terpolimer

II = izobuten izopropen

NB = akrilonitril butadiyen

Jadvalda bir necha davlatlarda ishlab chiqarilayotgan polimerlar hajmlari berilgan. Bular orasida Bayer sintetik kauchuk va maxsus rezina buyumlari ishlab chiqaruvchi kompaniyalardan biri ekanligi ko‘rinadi.

Tabiiy kauchuk ishlab chiqarish dunyo miqyosida 1995 yilga qadar 5,9x10⁶ tonnani tashkil etgan. Shunday qilib, tabiiy kauchuk ishlab chiqarish hajmi umumiy ishlab chiqarilayotgan kauchukning (15,2 x 10⁶ tonna) 39 % tashkil etadi.

Akrilonitril, butadiyen, stiroil asosida sintez qilingan ABS polimerlari termopolimerlar qatoriga kirib, termoplastik qayta ishlash uchun ishlab chiqariladi. Bu materiallar zarbaga bardoshliligi va past haroratlarga chidamliligi bilan farqlanadi.

Keyingi jadval umumiy ishlab chiqarish hajmiga nisbatan butadiyenning 70 % qator mamlakatlarda gomopolimerlar va sopolimerlanish mahsulotlari ishlab chiqarish uchun sarflanishini ko‘rsatadi (8.3 jadval):

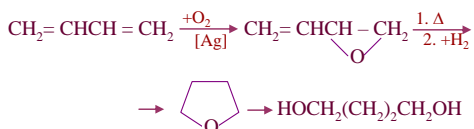
8.3-jadval

Butadiyendan foydalanish (%).

Mahsulot	Dunyo bo‘yicha		AQSH		G‘arbiy Yevropa		Yaponiya	
	1990	1999	1981	2000	1980	1998	1984	1998
Butadiyen stiroil kauchuk (SBR)	43	47	40	41	46	50	49	39
Polibutadiyen kauchuk (BR)	23	26	21	23	24	22	27	31
Adiponitril	8	6	12	11	6	9	-	-

Xloropren	5	2	7	3	5	3	5	3
ABS polimerlari	11	10	6	5	8	6	11	13
Nitril kauchuk (NBR)	4	3	3	2	6	5	6	5
Boshqalar	6	6	11	15	5	5	2	9
Umumiy ishlab chiqarish (10 ⁶ tonna hisobida)	6,3	7,8	1,6	2,5	1,1	1,8	0,71	0,91

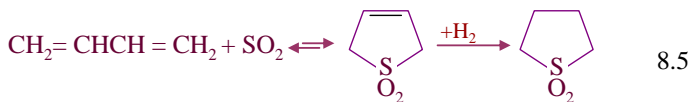
So'ngi yillarda butadiyendan oraliq mahsulot sifatida foydalanish muhim hisoblanib bormoqda. Butadiyen va xlor asosida HCl elimirlanib, birikish mahsulotidan hosil bo'luvchi 3,4-dixlor-1-buten asosida xloropren kauchukning ishlab chiqarish hajmlarining yil sayin ortishi buning misoli bo'ladi. Adiponitril ikki bosqichda HCN qo'shilib gidrosianirlash orqali hosil qilinadi. Butadiyen, shuningdek, bir necha bosqichlar orqali 1,4-butandiol olish uchun ham xom ashyo hisoblanadi. 1,4-dixlor-2-butena orqali 1,4-butandiol olish reaksiyasini butadiyendan epoksidlash orqali ishlab chiqarish bo'yicha Eastman Chemical kompaniyasi tadqiqotlar olib boradi. Bu jarayonda butadiyen havo kislorodi ta'sirida kumush katalizatorligida 3,4-epoksi-1-butenga o'tkaziladi. So'ngra termik qayta guruhlanishdan 2,5-digidrofurani, gidrirlashda tetragidrofuran hamda oxirgi gidroliz bilan 1,4-butandiol sintez qilinadi:



8.4

Oraliq bosqichlar mahsulotlari boshqa birikmalar sintezi uchun xom ashyolar bo'lishi mumkin. Eastman Texasda yiliga 140000 tonna mahsulot ishlab chiqaruvchi zavod qurilishini rejalashtirgan.

Butadiyenni metalloorganik katalizatorlar ishtirokida siklodimerlanishi 1,5-siklooktadiyen va trimerlanishidan 1,5,9-siklododekatriyenlar hosil bo'lishiga olib keladi. Bu ikkala mahsulotlar ham yuqori poliamidlar olish uchun muhim komponentlar hisoblanadi. Siklootengancha qisman gidrogenlangan siklooktadiyen metatezis orqali poliohtonomer polimerlanish jarayoni uchun xom ashyo hisoblanadi. Butadiyen, shuningdek SO₂ bilan 1,4-addukt - sulfolen hosil qilib ta'sirlashadi va uning vodorod bilan gidrirlanishidan yuqori haroratlarga bardoshli sulfolan (tetragidrotiufen dioksidi) ishlab chiqariladi:



Sulfolan sanoatda qo'llaniladigan o'ta barqaror aproton erituvchi hisoblanadi, masalan aromatik birikmalar uchun ekstraktiv distillyasiyada yoki izopropanolamin bilan birgalikda gazlarni tozalashda (nordon gazlarni ajratishda) foydalaniladi. Shell va Phillips kompaniyalari tomonidan ishlab chiqariladi.

Naftani krekninglab olefinlar olish nisbatan butadiyenni suyuq fazada Pd katalizatori ishtirokida gidrirlash bilan n-butenlar ishlab chiqarish muhim va yangi usullardan hisoblanadi. Exxon kompaniyasi bu jarayondan 1993 yilda Angliyadagi kimyo korxonalaridan birida quvvati yiliga 35000 tonna bo'lgan tizimda n-buten ishlab chiqarishni yo'lga qo'ygan. N-buten metiletilketon va yuqori olefinlar olish uchun xom ashyo hisoblanadi. Hozirgi kunda diolefinlarni gidrirlashning yangi yuqoriselektiv usullarini yaratish bo'yicha izlanishlar olib borilmoqda.

8.4. Izopren

Izopren (2-metil-3-butadiyen) va uning hosilalariga bo'lgan sanoat miqyoslaridagi qiziqish stereoselektiv polimerlanish jarayoni to'liq tadqiq etilgandan so'ng keskin ortdi. Stereoselektiv usul bilan olingan izotaktik 1,4-sis-poliizopren tabiiy kauchuk bilan xususiyatlari bo'yicha mos keladi va sofligi, bir turdaligi hamda ayrim ekspluatasion xususiyatlari bo'yicha ulardan ustun hamdir.

Izopren ishlab chiqarishning yillik quvvatlari 1997 yilga qadar $0,85 \times 10^6$ tonnani tashkil etib, AQSh, Yaponiya va G'arbiy Yevropa davlatlarining ulushi mos ravishda 180000, 130000 va 30000 tonnani tashkil etadi.

Izopren ishlab chiqarish butadiyen olishda qo'llaniladigan usullardan foydalanib ishlab chiqarilishi mumkin va bunda C_5 fraksiyasi tarkibidan to'g'ri ajratish yoki C_5 tarkibli izoalkan va izalkenlarni degidirlash usullaridan foydalaniladi.

Butadiyendan farq qilib, C_5 tarkib qayta ishlanishi davrida uglerod atomlari soni qisqarishi bilan amalga oshadigan reaksiyalar ham kuzatiladi va bu bilan qo'shimcha mahsulotlarning soni oshadi.

Shunga qaramasdan, nafta yoki gazoilning bug' krekningi quvvatlarining oshirilishi – ayniqsa AQSh da izopren ishlab chiqarish sezilarli ortmoqda.

8.4.1. C_5 fraksiyasidan izoprenni ajratish

Izopren olish uchun krekning fraksiyasi C_5 ligroin xom ashyo hisoblanadi va ekstraktiv distillyasiya usuli bilan ajratish yoki yaqin

vaqtlarda joriy qilingan n-pentandan azeotrop holatida haydash usullaridan foydalaniladi.

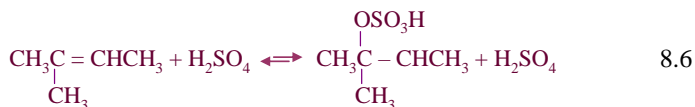
Kreking mahsulotlari nafta fraksiyasidan to'g'ridan-to'g'ri izoprenni ajratishning o'ziga xos ustunligi - qo'shimcha bosqichlarning zarurati yo'qligidir.

Bu usul iqtisodiy samarador hisoblanib, buni chuqur kreking orqali hosil bo'luvchi C₅ fraksiyasi tarkibidagi izoprenning miqdori 14 – 23 % mass. tashkil etishi bilan izohlash mumkin. C₅ fraksiyaning boshqa komponentlari pentan, siklopenten-siklopentadiyen, pentadiyen va pentenlardir.

Butadiyenni turli jarayonlar bilan ajratish usullari izoprenni ajratish uchun takomillashtirilishi, jumladan ekstraktiv distillyasiya usulida N-metilpirrolidon (BASF), dimetilformamid (Nippon Zeon) yoki asetonitril (Shell, Goodrich-Arco) erituvchilaridan foydalaniladi.

Yaponiya va AQSh da bu usullarda yiliga 30000 tonna izopren ishlab chiqariladi. Goodyear kompaniyasi bug' krekingining C₅ fraksiyasi tarkibidan izoprenni n-pentan bilan azeotrop aralashma holatida fraksion distillyasiya yo'li bilan ajratib olish usulini yaratdi. Izopren bunday aralashmada samarali ta'sirlashadi, ya'ni polimerlanadi. Bu usulning istiqbollari energiya sarflarining kam ekanligi bilan bog'liq, shuning uchun ham bu usul hozirgacha qo'llanilib kelinmoqda.

Izopentan va izopentenni degidriqlash jarayonidan asosan. AQSH da foydalaniladi. Dastlabki xom ashyo katalitik kreking jarayoni C₅ fraksiyasi aralashma holatida degidriqlashga uzatiladi. Reaksiyon faolligi yuqori bo'lgani uchun alkenlar alkanlargacha degirirlanadi. Keyingi tozalash va 1,3-pentadiyenni (piperilen) ajratish faol amalga oshiriladi. Shunday qilib, 2- metilbuten C₅ mahsulotlaridan Sinclair usulida 65 % H₂SO₄ bilan ajratiladi. Kislota dastlab 2-metilbutenlarni 2-metil-2-butenga izomerlanishini ta'minlab, so'ngra sulfoefirlarni hosil qiladi:



Hosil bo'lgan murakkab efir so'ngra 35 °C da ajratiladi va C₅ olefinlar ekstragirlanadi. Taklif etilayotgan izoprenni degidriqlash jarayoni butadiyenni degidriqlash jarayonlari bilan mos keladi. Shell jarayoni Fe₂O₃-Cr₂O₃-K₂SO₃ tarkibli katalizatoridan foydalanib, 600 °C haroratda 85 % unum bo'lishiga erishiladi. Toza izopren (99.0 - 99.5 % mass) asetonitril bilan ekstraktiv rektifikatsiya usulida ajratiladi. Bu usul Shell, Arco va Exxon kompaniyalari tomonidan joriy qilingan. MDH da izopren uchta zavodlarda (umumiy quvvati yiliga 180000 tonna) izopenten degidriqlash jarayoni

orqali ishlab chiqariladi va bu jarayon sharoitlari to'lig'icha oshkor etilmagan.

8.5. Izoprenni sintez qilish usullari

Uglerod soni kam bo'lgan zanjirdan C₅ skeletini qurishning asosiy 4 usuli bo'lib, ulardan ikkitasi sanoat miqyoslarida qo'llanilib kelinadi:

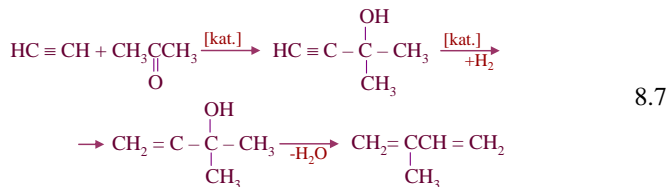
1. Asetilenga aseton ta'sir ettirish va bunda oraliq mahsulot 2-metil-3-buten-2-ol hosil qilib, qisman gidrirlashda ham degidirlash jarayonlari bilan bog'liq.

2. Propenni dimerlab izogeksan olish va so'ngra demetanlash.

3. Formaldegidni izobutenga ikki karra birlashtirish, bunda oraliq mahsulot sifatida 4,4-dimetil-1,3-dioksan hosil bo'ladi, so'ngra suvsizlantirish va formaldegid siqib chiqarish.

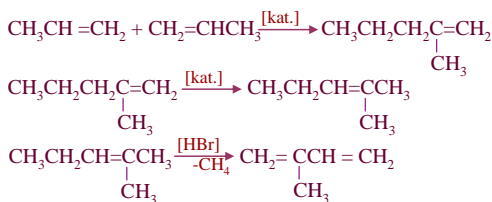
4. Izobuten va 2-butenni 2-metil-2-buten hosil qilib disproporsiyalash va so'ngra degidirlash.

Aseton-asetilendan olish jarayoni Snamprogetti tomonidan tadqiq qilinib, Italiyada 1982 yilga qadar yiliga 30000 tonna quvvat bilan mahsulot ishlab chiqarilgan. Birinchi bosqichda aseton va asetilen o'zaro 10-40 °C va 20 bar bosim ostida suyuq ammiak muhitida, KOH katalizatorligida ta'sirlashadi. Hosil bo'luvchi metilbutinol metilbutenolgacha selektiv gidrirlanadi, so'ngra 250-300 °C haroratda Al₂O₃ katalizatori ishtirokida atmosfera bosimida izopren hosil qilish bilan suvsizlantiriladi:



Umuman izoprenga nisbatan selektivlik 85 % tashkil etadi (CH₃COCH₃ va C₂H₂ ga nisbatan)

Goodyear kompaniyasining Design jarayoni boshqa yo'nalishda faoliyat olib borib, izoprenni izogeksan orqali olishni joriy qilgan. Propenni Sigler katalizatori (masalan, tri-n-propilalyuminiy) ishtirokida dimerlanishi 2-metil-1-penten hosil bo'lishiga olib keladi, bu o'z navbatida kislotali katalizator ishtirokida 2-metil-2-pentenga izomerlanadi. Izomerlanish mahsuloti to'yingan bug' va katalitik miqdor HBr bilan 650-800 °C haroratlarda chegarasida izopren va metan hosil qilib parchalanadi:



8.8

Izoprenning selektivligi 50 % (propenga nisbatan hisoblanganda) gacha bo'lishi mumkin. Texasdagi Goodyear zavodi bu jarayondan foydalanib bir necha yillardan buyon faoliyat olib borgan. Iqtisodiy sabablar bilan hozirda bartaraf etilgan.

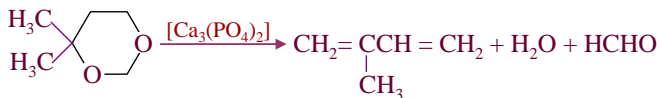
Oraliq mahsulot sifatida m-dioksan hosil bo'luvchi, izopren olishning uchinchi yo'li ham turli davlatlar va kompaniyalar (Bayer, IFP, Marathon Oil, Kuraray i v SNG) tomonidan taklif etilgan hamda joriy qilingan.

Prins reaksiyasining birinchi bosqichi formaldegid va izobutilenning o'zaro ta'sirlashuvidir. Bu jarayon H_2SO_4 kabi kuchli mineral kislotalar yoki ionalmashinuvchi smolalar ishtirokida 70-95 °C va 20 bar bosimda olib boriladi. Formaldegidning suvli eritmasi C_4 fraksiyasi tarkibida erkin holatda bo'lgan izobutan bilan 4,4-dimetil-1,3-dioksan hosil qilib ta'sirlashadi:



8.9

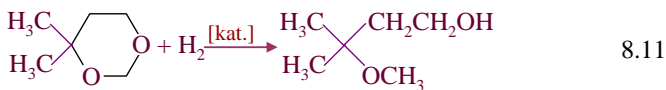
Keyingi bosqichda dioksan 240-400 °C haroratda H_3PO_4 /faollashtirilgan ko'mir yoki $\text{Ca}_3(\text{RO}_4)_2$ katalizatorligida qo'shimcha miqdor suv ishtirokida parchalanadi:



8.10

Izoprenga nisbatan umumiy selektivlik 77 % (izobutilenga hisoblanganda).

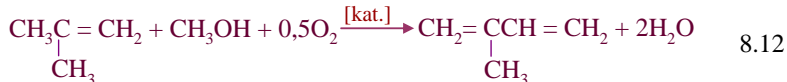
Jarayonda qo'shimcha mahsulotlar sifatida poliolllar hosil bo'lib, ularning hosil bo'lishi iqtisodiy samaradorlikka katta ta'sir ko'rsatadi. Yaponiyaning Kuraray kompaniyasi yiliga 30000 tonna quvvat bilan izopren ishlab chiqaradi. Ushbu kompaniya 4,4-dimetil-1,3-dioksandan gidrirlash bilan 3-metil-3-metoksibutanol - samarali erituvchi ishlab chiqaradi:



Bu yoʻnalishda faoliyat olib boruvchi yana bir necha korxonalar boʻlib, MDH va Sharqiy Yevropa mamlakatlarida qurilgan. Soʻngi yillarda bir necha firmalar m-dioksan orqali mahsulot ishlab chiqarish jarayonini iqtisodiy foyda keltiruvchi yoʻnalishda modernizatsiya qilishni taklif etdilar.

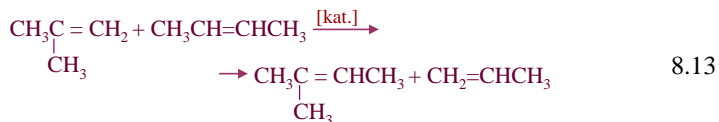
Takeda Chemical kompaniyasi izoprenni izobutilen va formaldegiddan bugʻ fazada 300 °C va 1 bar bosim ostida bir bosqichda polifunksional katalizatorlar, kremniy, surma yoki ishqoriy-yer metallari ishtirokida amalga oshirish boʻyicha tadqiqotlar olib borgan. Formaldegid oʻrnida moy Sun Oil muhitida barqaror boʻlgan hamda $\text{CO} + \text{H}_2$ (formaldegidga nisbatan) kam parchalanuvchi metilaldan $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ foydalanish tavsiya etiladi. Formaldegidning yana bir manbai sifatida dioksolandan foydalanish Sumitomo Chemical kompaniyasi tomonidan taklif etilgan.

Yana bir takomillashtirish va soddalashtirish usuli ayni Sumitomo Chemical tadqiqotchilari tomonidan joriy qilinib, bunda izobutilenni taʼsirlashishi metanol va O_2 aralashmasi (oralik mahsulot sifatida formaldegid hosil boʻladi) bilan olib borilishi taklif etildi:



$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-MoO}_3/\text{SiO}_2$ va Mo-Bi-P-Si , Mo-Sb-P-Si yoki $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-V-Si}$ kabi aralash oksidli sistemalar jarayonning katalizatorlari boʻlib xizmat qiladi. 250 °C haroratda izobutilenning selektivligi 12 %, izoprenga nisbatan 60 % (izobutilenga hisoblanganda) va 40 % (metanolga hisoblanganda) tashkil etadi. Metanolning katta qismi formaldegidgacha oksidlanadi. Ushbu jarayonning muhim omillari Cl tarkibli arzon xom ashyodan va komponentlardan foydalanish, singlestep jarayonidagi investitsion xarajatlarning kamligi, sanoat miqyoslarda foydalanish istiqbolli omillar boʻla oladi.

Izopren sintezining toʻrtinchi usuli hozirgacha sanoat miqyoslarida foydalanilmaydi, leyin shunga qaramasdan, bu yoʻnalishda ham tadqiqotlar katta qiziqish bilan davom ettirilmoqda. Bu usul Phillips Petroleum kompaniyasi tomonidan oʻrganilgan va boshqa firmalar tomonidan modernizatsiya qilingan boʻlib, 2-buten va etilenni disproporsiyalanishiga asoslanadi. Bu holatda izobuten va 2-buten qayta disproporsiyalanadi. Bu dastlabki moddalar butadiyen rafinatidan ajratiladi:



Olingan natijalar 2-metil-2-buten izoprengacha digidirlanishi mumkinligini ko'rsatadi.

Izopren uzoq muddatlar faqatgina butil kauchuk ishlab chiqarishda izobutilenning somonomeri sifatida qo'llanilib kelingan. Bu sopolimerga bo'lgan ehtiyoj tarkibdagi izoprenning miqdorlari juda oz (2-5%) bo'lgani uchun yetarli darajada emas edi.

1,4-sis-poliizopren kauchuk qo'llanilish sohalari aniqlangandan so'ng izoprenga bo'lgan talab keskin ortdi. Bu kauchuk termik barqaror va mustahkam bo'lgani, shina protektorlari, ayniqsa radial shinalar ishlab chiqarishda foydalanilmoqda.

Goodyear kompaniyasi izopren kauchuklari ishlab chiqaruvchi eng yirik kompaniyalardan biri hisoblanib, AQSh da yiliga quvvati 61000 tonna mahsulot ishlab chiqarilishi yo'lga qo'yilgan. Izoprenni dunyo miqyosida ishlab chiqarilish quvvatlari ($0,56 \times 10^6$ tonna) ning 50 – 80 % poliizopren, 4 – 40 % butilkauchuklar, shuningdek boshqa sopolimerlar (masalan, stiroil yoki akrilonitril bilan) olish uchun sarflanadi.

8.6. Xloropren

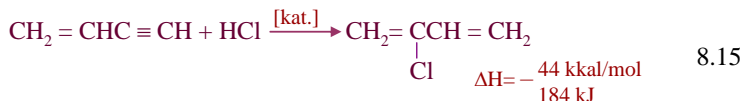
Xloropren (2-xloro-1,3-butadiyen) ishlab chiqarilish hajmi va qayerda ishlanishi bo'yicha butadiyen va izoprendan keyin uchinchi o'rinni egallaydi. Uning asosiy qismi sintetik kauchuk olishda asosiy qurilish bloki bo'lib xizmat qiladi. Xloropren olishning dastlabki usulida asetilen xom ashyo bo'lib xizmat qilgan bo'lsa, zamonaviy jarayonlarda butadiyendan foydalaniladi. Butadiyendan xom ashyo sifatida foydalanish 1970 yillardan joriy qilina boshlandi. 1980 yilga kelib dunyoda ishlab chiqarilayotgan xloroprenning 80 % ($0,4 \times 10^6$ tonna) butadiyen asosidagi sintezlar edi. AQSh va G'arbiy Yevropada xloropren faqatgina butadiyen asosida, Yaponiyada esa Denki Kagaku kompaniyasi tomonidan asetilen asosida ishlab chiqariladi.

Xloropren sintezi an'anaviy ikki bosqichda olib boriladi. Birinchi bosqichda asetilen vodorodxlorid muhitida CuCl va NH₄Cl ishtirokida 80°C haroratda vinilasetilengacha reaksiyon kolonnada dimerlanadi:



Yuqori issiqlik ajralishi suvning bo'lanishi bilan nazorat qilinadi. C₂H₂ konversiyasi 18 % tashkil etadi. Vinilasetilenga nisbatan selektivlik 90 % gacha yetadi, bu jarayonda asosiy qo'shimcha mahsulot sifatida

divinilasetilen hosil bo‘ladi. Ikkinchi bosqichda, 60 °C HCl qo‘shiladi va divinilasetilendan xloropren olinadi:



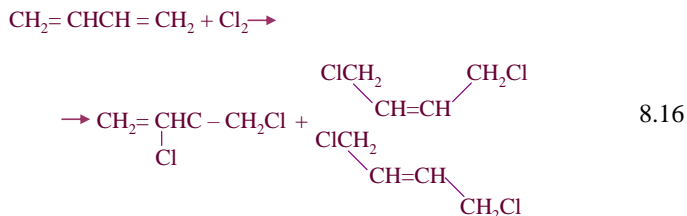
CuCl xlorid kislotagi eritmasi ham katalizator sifatida xizmat qilishi mumkin. Xloropren bo‘yicha tanlovchanligi vinilasetilenga hisoblanganda 92 % gacha yetadi. Qo‘shimcha mahsulot sifatida asosan metilvinilketon va 1,3-dixlor-2-butenlar hosil bo‘ladi.

Xloropren olishning zamonaviy usullari nisbatan arzon butadiyendan xom ashyosidan foydalanishga asoslanadi. Xloropren o‘tish dastlab sodda jarayon ko‘rinsada, bu borada tadqiqotlar uzoq muddatlar olib borilgan va Britaniyaning Distillers va BP kompaniyasilari izlanishlaridan so‘ng ishlab chiqarishga joriy etish imkoniyatlariga ega bo‘lindi.

Bu jarayon Distugil (50% VR) bo‘yicha yillik quvvati 30000 tonnaga teng qurilmalarda amalga oshirilgan.

Butadiyen asosida xloropren olishning ko‘plab boshqa jarayonlari quyida ko‘rib chiqiladi.

Xloroprenni butadiyendan olishda dastlabki bosqich gaz fazada erkin radikal xlorlash jarayoni bo‘lib, 250 °C va 1 – 7 bar bosim ostida cis- va trans-dixlor-2-buten hamda 3,4-dixlor-1-buten hosil bo‘lishi bilan amalga oshadi:

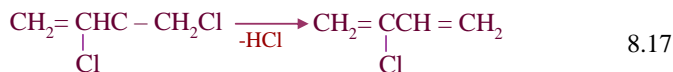


Butadiyen konversiyasi 10–25 % bo‘lganda dixlorbutenlar aralashmasi bo‘yicha selektivlik 85 – 95 % ni tashkil etadi (butadiyenga nisbatan).

1,4-addukt xloropren ishlash chiqarish uchun samarali xom ashyo bo‘lmasdan, katalitik miqdor CuCl yoki temir xloridi ishtirokida qizdirish bilan 1,2-adduktga izomerlanadi. Jarayon muvozanati 3,4-izomer izomerni uzluksiz haydash bilan (3,4-izomer $t_{\text{qay}} = 123$ °C, 1,2-addukt $t_{\text{qay}} = 155$ °C) o‘nga siljitib boriladi va bu bilan selektivlik 95 – 98 % gacha yetkaziladi.

Butadiyenni oksixlorlash jarayonlari ham turli firmalar (ICI, Monsanto, Shell) tomonidan tadqiq qilingan, lekin ularning hech biri sanoat miqyoslarida ishlab chiqarishgacha yetib bormagan.

Xloropren 90-95% unum bilan ishqorning suyultirilgan eritmasida 85 °C da degidroxlorlash orqali olinadi:



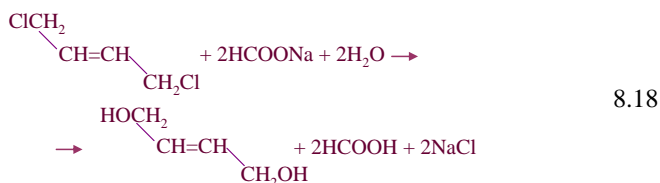
Xloropren olishning zamonaviy qurilmalari uch bosqichli jarayonlarga asoslanadi, chunki butadiyendan to'g'ridan-to'g'ri xloropren olish iqtisodiy samarasiz va past selektiv jarayon hisoblanadi.

Avtoksidlash jarayoni peroksidlar hosil bo'lishiga olib keladi va ular polimerlash jarayonini inisirlaydi. Shuni hisobga olib, degidroxlorlash va rafinatsiyalash jarayonlarida kislorodning hatto izlari ham bo'lmasligi ta'minlanishi zarur. Bundan tashqari, oltingugurt birikmalari polimerlanish jarayonlarining inisiatori sifatida reaksiyon muhitga kiritiladi.

Ishlab chiqarilayotgan xloroprenning deyarli hammasi xloropren kauchuklari ishlab chiqarish uchun sarflanadi (Neoprener yoki Baypren). Boshqa turdagi rezina buyumlaridan farqli bunday mahsulotlar quyosh nuri va neft ta'siriga bardoshli hisoblanadi. Shunga qaramasdan, xloroprenga bo'lgan talabning dunyoda kamayib borayotganligini kuzatish mumkin. 1999 yilda polixloropren ishlab chiqarish quvvatlari AQSH, G'arbiy Yevropa va Yaponiya davlatlarida yiliga mos ravishda 140000, 140000 va 90000 tonnani tashkil etadi.

Xloropren ishlab chiqarish oraliq mahsuloti 1,4-dixlor-2-buten cheklangan miqdorlarda adiponitril, 1,4-butandiol va tetragidrofuran sanoati uchun dastlabki xom ashyo sifatida foydalaniladi.

Toyo Soda kompaniyasi tomonidan ishlab chiqilgan jarayonlar 1,4-dixlorbuten 110 °C mo'l miqdor natriy formiat ishtirokida 1,4-butandiolgacha gidrolizlanadi:



Gidrolizdan so'ng erkin chumoli kislotalari NaOH bilan neytrallanadi. 1,4-dixlorbutenning o'zgarishi deyarli 100 %, 1,4-butandiol bo'yicha selektivlik 90 % tashkil etadi. To'g'ridan-to'g'ri gidroliz polikondensatlanish mahsulotlari va 3-

buten-1,2-diol hosil bo'lishi hisobidan kam selektiv jarayon hisoblanadi. 1,4-butendiolning suvli eritmasi so'ngra Ni/Al asosidagi katalizator ishtirokida 100 °C va 270 bar bosim ostida 1,4-butandiolgacha gidrirlanadi.

Shuningdek, Toyo Soda kompaniyasi tomonidan ikkita umumiy quvvati yiliga 7000 tonna bo'lgan 1,4-butandiol va 3000 tonna tetragidrofuran (boshqa 1,4-hosilalardan suvni tortib olish orqali olingan) zavod faoliyat olib bormoqda.

Xloropren ishlab chiqaruvchi kompaniyalar qatorida Bayer, Denka Chemical, Denki Kagaku, Distugil, Du Pont, and Showa va boshqalarni ko'rish mumkin.

8.7. Siklopentadiyen

Siklopentadiyen toshko'mir smolasidan ma'lum miqdorlarda olinuvchi, shuningdek kreking aralashmasi naftaning C₅ fraksiyasi tarkibida yuqori konsentratsiyalarda (15 dan 25 % mass.gacha) saqlanuvchi yana bir 1,3-diolefindir. Etilenga nisbatan hisoblanganda ushbu mahsulot 2 – 4 % mass. miqdorlarda ishlab chiqariladi. Etilen ishlab chiqaruvchi bug' kreking qurilmalari qurilishida siklopentadiyen hosil bo'lishi hisobga olingan ushbu mahsulot arzon xom ashyo ekanligi ma'lum bo'ladi. Shunga qaramasdan uzoq yillar ushbu mahsulot qo'llanilish sohalari aniq bo'lmaganligi uchun C₅ tarkibidagi diolefinlar va gidrogenlanish mahsulotlari yuqorioktan sonli komponentlar sifatida avtomobil benzini tarkibiga qo'shilmogda.

Hozirgi vaqtda siklopentadiyen birlamchi piroliz benzinidan olinmogda va bunda uning dimerlanish hamda Dils-Alder bo'yicha reaksiyasidan foydalaniladi. C₅ fraksiyasi bosim ostida 140 – 150 °C yoki bir necha soat davomida 100 °C haroratda qizdiriladi. Bunday sharoitlarda siklopentadiyen disiklopentadiyenga (enda-shakl) dimerlanadi. Disiklopentadiyen monomeriga nisbatan 130 °C yuqori haroratda qaynaydi va bu C₅ tarkibli komponentlaridan past bosimlarda haydash usuli bilan oson ajratib olish imkoniyatini beradi.

Qoldiq sanoat sharoitlariga mos bo'lgan tezlikda 200 °C dan yuqori haroratlarda (masalan, 300 °C, trubali reaktor, 80 – 85 % unum bilan) monomerning regeneratsiyasi bilan amalga oshiriladi va bunda sof siklopentadiyen haydaladi:



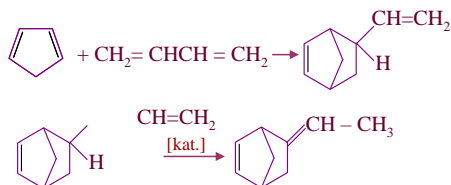
8.19

U oson dimerga o'tadi va bunda katta issiqlik ajraladi. U dimer holatida saqlanadi va yetkazib beriladi.

Siklopentadiyen uglevodorod smolalari ishlab chiqarishda ko'proq ahamiyatga ega. Uning C₅ tarkibdagi boshqa komponentlar (pentan, pentenlar, izopren, piperilen) bilan aromatik erituvchilar muhitida C₅ tarkibli smolalar hosil qilib oson sopolimerlari va termik polimerlanadi. Zarurat

bo'lganda gidrirlash bilan barqarorlashtirilishi mumkin. Sopolimerlanish kationli ham olib boriladi. Polimerlari termoplastik va ta'sirdagi yelimlar, shuningdek tipografik bo'yoqlarning tarkibiy qismiga kiritiladi.

Siklopentadiyen Dils-Alder reaksiyalarida ham keng ishlatiladi; masalan, 5-etilidennorbornen siklopentadiyen va butadiyendan ikki bosqichli reaksiya orqali olinishi mumkin. 5-vinilbisiklo-[2.2.1]-gept-2-yen reaksiyaning oraliq mahsuloti bo'lib, so'ngra ishqoriy metallar katalizatorligida 5-etilidenbisiklo-[2.2.1]-gept-2-yen (5-etilidennorbor-nen) ga izomerlanadi:



8.20

5-etilidennorbornen etilenni va propilenni polimerlanish sharoitlarida uchinchi komponent sifatida oz miqdor qo'shiladi.

Olingan terpolimer normal sharoitlarda EPTR (etilen-propilen kauchugini) vulkanlashda qo'llaniladi. Dils-Alder reaksiyalariga sanoat miqyoslari qo'llanilishiga misol sifatida siklopentadiyenni ko'p bosqichli xlrlash bilan hosil qilinuvchi geksaxlorsiklopentadiyen olishni kuzatish mumkin.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. 1,3-Butadiyen, sintezi, xossalari va qo'llanilishi.
2. 1,3-Butadiyen sintez qilish usullari haqida ma'lumot.
3. C₄ fraksiyasidan 1,3-butadiyen olish usullari.
4. C₄ alkan va alkenlardan 1,3-butadiyen olish.
5. Dow jarayoni.
6. Izopren. Izoprenni sintez qilish usullari.
7. Xloropren, sintezi va olinish usullari.
8. Siklopentadiyen olishning zamonaviy usullari.
9. Siklopentadiyen Dils-Alder reaksiyalarida qo'llanilishi.
10. Siklopentadiyen uglevodorod smolalari ishlab chiqarishdagi ahamiyati.

IX bob UGLEROD OKSIDI ISHTIROKIDAGI SINTEZLAR

Uglerod oksidi CO dan xomashyo sifatida foydalanib olib borilgan boshqa jarayonlar masalan asyetilen bilan akril kislota hosil qilishi, metanol bilan sirka kislota hosil qilishi yoki propen bilan butanol hosil qilishi muhim ahamiyatga ega bo'lgani uchun alohida mavzularda o'rganiladi.

Buni sintez gaz yoki uning oddiy hosilalari, metanol va formaldegid kabi ^{12}C mahsulotlariga ham qo'llash mumkin. Bu bo'limda CO ning gidroformillash, karbonillash va Kox reaksiyasi asosida o'zgarishlari bo'yicha olefinlar olishning keng qo'lamdagi tahlillari ko'rib chiqiladi.

9.1. Olefinlarni gidroformillash

Gidroformillash yoki oksosintez olefinlardan, uglerod oksidi va vodoroddan aldegidlar ishlab chiqarishga yo'naltirilgan. Asosiy reaksiya Ruhrchemie O. Roelen tomonidan 1938 yilda o'rganilgan. Tadqiqotchi kobalt-toriy katalizatorligida yuqori bosim va haroratlarda etilenni CO va H bilan ta'sirlashuvidan propion aldegidining hosil bo'lishini o'rganadi.

Hozirgi vaqtda gidroformillash reaksiyasi qisqa vaqtlarda yuvuvchi vositalar sifatida foydalaniluvchi uzun uglerod zanjiriga C_{12} va C_{14} ega bo'lgan spirtlar olish uchun tadqiq qilingan.

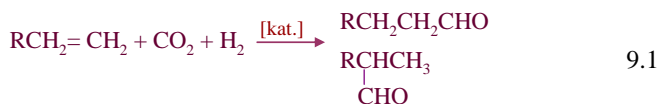
1945 yilda ilk marotaba yiliga 10000 tonna CO ni qayta ishlash yo'lga qo'yilgan.

Gidroformillash reaksiyasini tadqiq qilish dunyo miqyosida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib bormoqda. 1998 yilda dunyoda barcha gidroformillash mahsulotlari (kimyoviy moddalar) ishlab chiqarish uchun sarflangan CO ning miqdori yiliga $9,3 \times 10^6$ tonnani tashkil etgan. SO muhim olefinlar propen, n-butanol va etilgeksanol olish uchun asosiy xomashyo hisoblanadi. Etilen ham propion aldegidi, so'ngra oksidlash bilan (50 % miqdorida) muhim mahsulot propion kislotaishlab chiqariladi. Propion aldegid, shuningdek, BASF kompaniyasi tomonidan tadqiq qiligan yangi jarayon orqali metakril kislota olish uchun ham ishlatiladi.

9.1.1. Gidroformillash jarayonining ximizmi

Gidroformillash tarmoqlangan va tarmoqlanmagan zanjirli, qo'shbog'lari chekkada yoki o'rtada joylashgan olefinlar bilan olib borilishi mumkin.

2 va 20 tagacha uglerod atomlari saqlagan olefinlar muhim sanoat xomashyolari hisoblanadi. Faqatgina etilendan hom ashyo sifatida foydalanilganda propion aldegidi yagona mahsulot, boshqa holatlarda esa formil guruhining qo'shbog' saqlovchi ikki uglerod atomlari bo'yicha birikishi bilan izomer aldegidlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Formillash aksariyat holatlarda n-aldegid emas, balki izoaldegidlar hosil bo'lishi bilan amalga oshadi. Olefin molekulasida va o'lchamlari ham gidroformillash reaksiyasi yo'nalishiga ta'sir ko'rsatadi.

Olefinning uglerod skeleti qo'shbog'dagi uglerod atomlarida oksogurux saqlab aldegidlar hosil qilsada, terminal tuzilishli holatlar bo'yicha ham migratsiyaning amalga oshishi va aldegidlar aralashmasi komponentlari ortishi mumkin. Reaksiyon muhitda uzoq muddat bo'lishi va maqbul haroratlarda gidroformillash katalizatorlarida izomerlanish reaksiyalari ham amalga oshadi va reaksiya yo'nalishi terminal qo'shbog'li uglerod atomlari bo'yicha oksoaldegidlar hosil bo'lish tomoniga siljiydi.

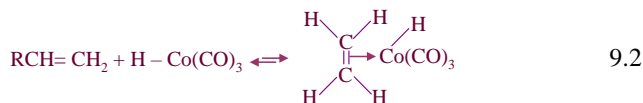
Bulardan tashqari, reaksiya vaqtining kamayishi bilan qo'shbog' saqlagan uglerod atomining tarmoqlanishi ham kamayadi.

Qo'shbog'ning ikki tomoni bo'yicha zanjirning uzayishi 2,3-dimetil-2-buten holatidagi kabi gidroformillash jarayonini qiyinlashtiradi.

Yuqori bosim va haroratlarda, odatda 200 dan 450 gacha bar bosim va 100 – 200 °C amalga oshiriluvchi gidroformillash gomogen katalitik reaksiya hisoblanadi. Katalizatorlar sifatida foydalaniluvchi Co, Rh yoki Ru komplekslari amin yoki fosfin ligandlari bilan faollashtirilishi va selektivlikning oshirilishiga ta'sir ko'rsatishi mumkin. Lekin promotorlar qo'shilishi sanoat ahamiyatiga ega ekanligi haqida adabiyotlarda ma'lumotlar yo'q. Yaqin vaqtlargacha Co birikmalari nisbatan arzonligi va yuqori faolligi tufayli sanoat jarayonlarida foydalanilgan.

Hozirgi vaqtda ko'plab korxonalar rodiiy va boshqa reagentlardan foydalanishni tavsiya etmoqdalar. 1985 yilga qadar, propilenni gidroformillash jarayonlarning 60 % Co katalizatoridan foydalanib faoliyat olib borar edi. Shu bilan birga, gidroformillash jarayonlarining 40 % Rh ishtirokida amalga oshirila boshlandi. Zamonaviy katalizatorlarning reaksiya sharoitida faol shakllari bo'lib, tetrakarbonilgidrokobalt $\text{HCo}(\text{CO})_4$, dikobaltoktakarbonil $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bilan komplekslari hisoblanadi.

Reaksiya sharoitida tetrakarbonilgidrokobalt - trikarbonilgidrokobaltga o'tkazilgandan so'ng erkin koordinasion pozitsiyaga o'tadi va olefin bilan π -kompleks hosil qiladi:

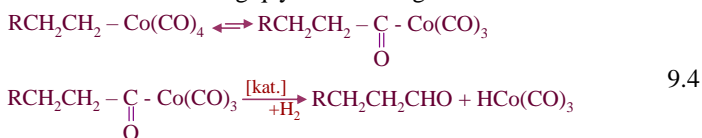


π -Kompleks C – CO bog‘ hosil qilib qayta guruhlanadi va CO ga boy bo‘lgan δ -kompleksga o‘tadi hamda alkil kobalt tetrakarbonilini hosil qiladi:



Keyingi bosqichda alkil tetrakarbonilkobalt kompleksi kobaltning koordinasion sferasidan CO ligandini siqib chiqarish bilan asil tetrakarbonil kobalt kompleksiga o‘tadi.

Bu bilan hydrogenative parchalanish orqali aldegidlar hosil bo‘lishi va tetrakarbonilkobaltning qayta tiklanishiga erishiladi:



Reaksiya davomida bu oraliq reaksiyalar bir vaqtda va o‘zaro ajralmas holatda amalga oshadi. Izomerlarning hosil bo‘lishi 3 reaksiyadagi kabi kobalt-uglerod bog‘ qo‘shbog‘dagi uglerod atomi yoki terminal uglerod bo‘yicha birikish amalga oshishi bilan izohlanadi. n-Aldegidlar izomerlar aralashmasida asosiy komponent bo‘lsada (n-aldegidlar izoaldegidlarga nisbatan ko‘proq sanoat ahamiyatiga ega), barcha tadqiqotlar ularning miqdorini oshirish katalizatorlarni modifikatsiyalash va jarayon sharoitlarini yaxshilash yo‘nalishida olib borish zarurligini ko‘rsatadi. Normal: izo nisbatlariga jarayon harorati va CO parsial bosim ma‘lum bir ta‘sir ko‘rsatsada, asosiy omil katalitik sistemaning o‘zgarishi deb qaraladi. Katalizatorlar sifatida metall komplekslarining markaziy atomlarini ligandlar bilan almashtirish orqali modifikatsiyalash bilan bog‘liq. Hozirda bunday katalizatorlar sanoatda keng ishlatilmoqda:

1. Kompleks hosil qiluvchi qo‘shimchalar – uchlamchi aminlar, fosfitlar yoki fosfinlar (masalan tributil yoki trifenilfosfin) bilan boyitilishi aldegidlar hosil bo‘lishining ulushini oshirsada, lekin shu bilan birga, gidroformillash jarayoni tezligini susaytiradi va aldegid bo‘yicha selektivlik ham kamayadi.

2. Kobalt asosidagi katalizatorlar o‘rnida rodiyli ta‘sir massalaridan foydalanish n-aldegidlar ulushining kamayishiga olib keladi, lekin gidroformillash reaksiyasi tezligi oshadi, aldegidlarning umumiy selektivligi ham ortadi.

Normal: izo nisbatlariga ligandlarning ta‘sirini markaziy atomdagi elektronlar zichligining kamayishi bilan birga katalizator molekulasi

fazoviy (sterik) effekti bilan ham bog'lash mumkin. Keng fosfin ligandlari ichki uglerod atomining hujumiga to'siq bo'lib xizmat qiladi, bu bilan tayyor mahsulot tarkibida n-aldegidlar ulushining ko'payishiga olib keladi. Rodiyning markaziy atomlarda fosfin ligandlari o'rnini egallagan mos kombinatsiyalarida musbat effektlar normal:izo nisbatlarini nazorat qilish va tarkibda n-aldegidlar ulushining yuqori bo'lishini optimallashtirishi mumkin. Modifikatsiyalanmagan Co katalizatorlaridagi 8:2 nisbatlarga qaraganda takomillashtirilgan katalizatorlarda dastlabki propenga hisoblanganda moy aldehyd va izobutiral nisbatlarini 8:1 dan 16:1 (amalda 10:1 nisbatlarda) chegaralargacha o'zgartirish mumkin bo'ladi. Rodiyning qimmatligi va katalizator faolligining susayishi kabi salbiy omillarga, reaksiya bosimining pasayishi va reaksiya mahsulotlarini ajratishdagi qulaylik kabi ijobiy omillar raqobat qilib qo'yiladi.

Gidroformillash reaksiyalaridagi qo'shbog' bo'yicha olefinlarining izomerlanishidan zarur bo'lmagan izoaldegidlarning hosil bo'lishi bilan birga bir necha boshqa qo'shimcha va ikkilamchi reaksiyalar ham amalga oshib, ularning tarkib va tuzilishi n-aldegidlarning selektivligiga ta'sir etuvchi reaksiya hamda katalizatorlarning turi bilan bog'liq. Olefinlar xomashyosini to'yingan uglevodorodlar aralashmasigacha gidrirlash bunday qo'shimcha reaksiyalaridan biridir. Normal va izoaldegidlarning mos spirtlarga qaytarilishi, aldol kondensatlanish, chumoli kislotaning murakkab efilar hosil bo'lishi, asetallar hosil bo'lishi ikkilamchi reaksiyalarga misol hisoblanadi. Shunday qilib, selektivlikni chiziqli aldegidlarga nisbatan maksimal bo'lishini ta'minlovchi optimal sharoitlarni aniqlashning qator omillari mavjud.

9.1.3. Gidroformillashning sanoat usullari

Bugungi kunda olefinlarni gidroformillash sanoatida katalizatorlar sifatida qo'llaniluvchi fosfinsiz va fosfitsiz qo'shimchalar (Kataliz modifikatsiyasi qaralsin 6.1.3-bo'lim) saqlamagan kobalt birikmalaridan foydalanilmoqda.

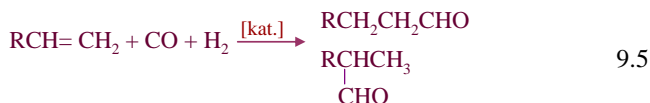
Sanoat jarayonlarining alohida bosqichlari kobalt katalizatorligidagi gidroformillashda xomashyo sifatida olefinlardan – propilen misolida ko'rib chiqilgan. Jarayonni uch bosqichga bo'lish mumkin:

1. Gidroformillash (shu jumladan, katalizator olish);
2. Katalizatorni ajratish (qayta ishlashni qamrab oladi);
3. Reaksiya mahsulotlarini ajratish.

Jarayonning birinchi bosqichi:

Metall kukunlari holatidagi kobalt gidroksidi yoki tuzi yuqori bosimli zanglamas po'latdan tayyorlangan reaktorga beriladi. Katalizator xomashyo oksoguruh(H_2+CO) va propilen suyuq fazada gidroformillash sharoitlarida (250–300 bar, 140- 180 °C) kobaltgidrokarbonili hosil bo'lishi uchun yetarli tezlikda reaksiyaga kirishadi.

Reaksiyaning olefinli mahsulotlari erituvchi sifatida xizmat qilsada, bu maqsadlarda alkanlardan ham foydalanish mumkin. Propen so'ngra H₂vaCO bilan moy aldegid va izobutiral hosil qiladi:



Reaksiyada olefin issiqligi 28-35 kkal (118-147 kDj)/mol, trubali issiqlik almashtirgich yordamida bartaraf etiladi.

Kondensirlangan xom mahsulot tarkibida taxminan 80 % mass. aldegidlar, 10 – 14 % butanol va butilformiatlar hamda 6 – 10 % qaynash haroratlari yuqori bo'lgan turli birikmalar bo'lishi aniqlangan. Normal: izoaldegidlar 75: 25 dan 80:20 nisbatlarda bo'ladi. H₂vaCO aralashmasi 90 % gacha reaksiyaga kirishib aldegidlar va spirtlar hosil bo'ladi. Reaksiyaga qirishmagan qismi esa inert komponentlar bilan chiqarilib yoqiladi.

C₄tarkib mahsulotlariga nisbatan selektivlik 82-85% (C₃H₆) ni tashkil etadi. Chiquvchi gazlar tarkibida o'zgarishga uchragan propenga nisbatan 15 – 17 % yuqori haroratlarda qaynaydigan moddalar va propan saqlanadi. xomashyo o'zgarishi va selektivlik ko'plab murakkab omillar bilan bog'liq. Ayni bo'limda G. Natt tomonidan olingan natijalarning sodda tenglamalari berilgan. Sanoatda aldegidlar hosil bo'lish reaksiya tezligining yuqori bo'lishi xom ayoshlar konsratsiyalarning yuqori bo'lishi yoki parsial bosim omillariga bog'liq:

$$\frac{d[\text{aldegid}]}{dt} = k \cdot \frac{d[\text{olefin}] \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

Bunday ko'rsatkichlarga ikki usul bilan erishish mumkin:

1. CO bosimining qisman pasayishi
2. Olefin va kobalt konsratsiyalarining hamda H₂ parsial bosimining yuqori bo'lishi

1-usul uchun:

CO ning parsial bosimi past bo'lishi bilan gidroformillash tezligi oshiriladi. Lekin CO bosimi minimal bo'lganda reaksiya haroratini katalizator HCO(CO)₄ faolligini va barqarorligini ta'minlovchi chegaralarda qat'iy saqlanishi talab etiladi.

2-usul uchun:

Agar masalan H₂ ning parsial bosimi, oksoguruh yoki katalizator konsratsiyasi oshirilsa, mahsulot hosil bo'lish tezligi (propenning aldegidga o'zgarishi) oshadi.

Lekin shunga qaramasdan, n-moy aldegid bo'yicha keyingi spirtgacha gidrogenlanishi tufayli selektivlik kamayadi hamda propan hosil bo'lishi ortadi. Shuning uchun yuqori selektivlikka erishishi maqsadida propenning

o'zgarishini kamaytirish kerak bo'ladi. Bu omillar ham tez kunlarda o'zini oqlamasligi va iqtisodiy samaradorlikka katta ta'sir qilishi mumkin.

Jarayonni optimal boshqarish yana qator o'zaro bir-biri bilan bog'liq bo'lgan olimlar bilan ham murakkablashadi.

Propilenni gidroformillashdagi yechilmagan muammolardan biri - izobutiraldegidning qo'llanilish sohalari mavjud emasligida va bu iqtisodiy samaradorlikning pasayishiga olib keladi. Shuning uchun ham gidroformillash jarayonini modifikatsiyalash, asosan katalitik sistemalarni qayta ko'rish moy aldegidi selektivligini oshirish yo'nalishida olib borilgan. Jarayonning 2-bosqichi uchun:

Okso (H_2 va CO) aralashma komponentlarining nisbatlarini o'zgartirish bilan kobalt gidrokarbonilini reaksiyaning suyuq mahsulotlaridan ajratishga muvofiq bo'linadi. Yana bir holatda reaksiyon aralashmani qizdirish va bosimni 20 bar gacha tushirish taklif etiladi. Bunda kobalt cho'kmaga tushib, oson ajratiladi va regeneratsiyasidan so'ng reaktorga (masalan, Ruhrchemie jarayonida) qaytariladi.

Kobaltni ajratishning yana bir usuli quyi aldegidlardan tozalashga asoslanadi. Katalizator kislotaning suvli eritmasi (masalan, CH_3COOH - BASF jarayoni, uzun zanjirli karbon kislotalar - Mitsubishi jarayoni va H_2SO_4/CH_3COOH - UCC jarayoni) bilan havo yoki O_2 ishtirokida kobalt tuzlarining suvli eritmali yoki ishqoriy metallarning $Co(OH)_2$ bilan komplekslari holatida suvli eritmalarda ajratiladi. Muqobil jarayon sifatida $NaHCO_3$ gidrokarbonilli birikma sifatida (masalan, Kuhlman jarayoni) va dastlabki olefinlar xomashyosi yoki yordamchi moddalar bilan kislot muhitiga o'tkazilgandan so'ng jarayonga qaytariladi.

Jarayonning 3-bosqichi:

Reaksiya mahsulotlari alohida erkin moddalar sifatida atmosfera bosimida ajratiladi.

n-moy aldegid va izobutiral birinchi kolonnada ajratiladi. Qaynash haroratlari orasidagi farqlar kichik ($10\text{ }^\circ C$) bo'lgani uchun bu komponentlar ikkinchi kolonnada ham tozalanishi kerak.

Aldegidning qoldiq qismi gidroformillash jarayonida aldegidning gidrogenlanishidan hosil bo'luvchi n-butanol va izobutanol hamda boshqa formiat, asetal va og'ir moy dyeb ataluvchi qo'shimcha mahsulotlar saqlaydi. Qoldiq aralashmalar to'g'ridan-to'g'ri yoki dastlabki qayta ishlashdan (masalan, gidroliz) so'ng butanolgacha gidrirlanadi.

Agar xomashyo sifatida propendan yuqori olefinlar gidroformillansa, aldegidlar ajratib olinmasdan n-spirtilar va izospirtlarga kobalt katalizatorlari ajratilgandan so'ng aralashmada gidrirlanadi.

9.2. Gidroformillashdagi katalitik o'zgarishlar

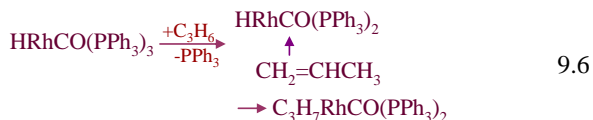
Izobutiralning miqdori minimal darajada bo'lishi uchun Shell past bosimlarda 50 - 100 bar va 180 - 200 $^\circ C$ haroratlarda $HCO(CO)_3P(n-$

$C_4H_9)_3$ katalizatoridan foydalanish tadqiq qilingan. Shunga qaramasdan, katalizator tarkibida fosfin miqdorining yuqori bo'lishi (taxminan 20 %) ham kobaltli takomillashmagan katalizatorga nisbatan selektivlik kam bo'lishi kuzatiladi. Normal:izo nisbatlarining optimal (taxminan 90 % tarmoqlanmagan mahsulotlar) bo'lishiga qaramasdan, aldegidlarning umumiy selektivligi kam bo'ladi, buning sababi yon zanjir bo'yicha va qo'shimcha ikkilamchi reaksiyalarning, ayniqsa aldegidlarning mos spirtlarga gidrirlanish mahsulotlarining ko'pligi bilan asoslanadi. Shuning uchun ham Shell jarayoni tayyor mahsulot sifatida spirtlar olish maqsad qilingan jarayonlarda qo'llaniladi.

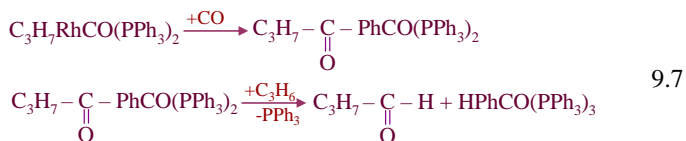
Gidroformillash katalizatorlarini modifikatsiyalashni rodiy karbonillaridan fosfinlar bilan yoki fosfinlarsiz foydalanish yo'nalishida olib borish muhim.

Ko'plab katalizator shakllari tavsiya etilishi va pilot qurilmalarida ruzus-katalizatorlarning gidroformillash jarayonida uzoq muddatlardan buyon tadqiq qilinishiga qaramasdan, ilk sanoat miqyosida joriy qilish 1975 yilda boshlangan. Shu yilda UCC, Johnson Matthey va DavyMcKee (avval Devi POWERGAS) hamkorligida propion asosida yiliga 70000 tonna ishlab chiqarish quvvatiga ega bo'lib, bunda propion aldegid rodiy trifenilfosfinkatalizatorligida ishlab chiqariladi. 1976 yilda bu kompaniyalar tomonidan yiliga 136000 tonna moy aldegidi ishlab chiqaruvchi ikkinchi zavod qurilishi yakunlangan. Bunda normal: izo nisbatlari bo'yicha selektivlik 8 - 16 : 1 diapazonlarni qamrab olib, reaksiya past bosim 7 va 25 bar hamda 90 - 120 °S haroratlar chegarasida amalga oshiriladi, takomillashtirilgan barqaror rodiy karbonillari ishtirokida S4 spirtlari bo'lmagan sof mahsulot ishlab chiqarish, qo'shimcha mahsulot sifatida esa asetallar hosil bo'lishi bilan amalga oshadigan jarayon hisoblanadi.

Rodiy trifenilfosfin katalizatorligida amalga oshuvchi gidroformillash reaksiyalari kobalt katalizatorligidagi jarayonlarga o'xshash; katalitik semadagi dastlabki birikma sifatida fosfin karbonilining rodiyli kompleksi olinib, bundan olefin molekulasini bilan trifenilfosfin ligandini, so'ngra alkil rodiy birikmalarni hosil qiladi:



C – Hbog' bo'yicha uglerod oksidining gidrogenolizi katalitik siklini yakunlab beradi:



9.7

Boshqa kompaniyalar UCC / Johnson Matthey mavay tomonidan tadqiq etilgan texnologiyalarni joriy qilib, 1993 yilda 55 % unum bilan butirilaldegid ishlab

Suvda eriydigan katalizator reaksiya mahsulotlarining organik qismidan oddiy fazalarga bo'lish usuli bilan ajratilishi mumkin bo'ladi. Bundan tashqari 50-130 °C harorat va 10–100 bar bosim ostida katalizator yuqori faollikni (propen konversiyasi 98 %), butiral uchun normal:izo nisbatlari (95/5) yuqori bo'ladi.

Bu sohadagi 1984 yilda yiliga 100000 tonna quvvat bilan ishlovchi ilk korxonalar Ruhrchemieda qurilgan. 2001 yilda yana yiliga 700000 tonna quvvat bilan mahsulot ishlab chiqaruvchi zavodlar qurildi.

Rodiyli katalizatorning fosfororganik ligandlari bilan modifikatsiyalangan shakli UCC kompaniyasi tomonidan o'rganilgan. Bunday modifikatsiya katalizator faolligining, hatto gidroformillanishi stereoqiyn deb taxmin qilingan olefinlar, masalan 2-metilpropen uchun ham keskin ortishiga sabab bo'ldi.

9.3. Oksomahsulotlarning qo'llanilishi

Gidroformillash jarayonining asosiy mahsulotlari aldegidlar bo'lib, sintezningbu yo'li *okso sintez reaksiyalar* deyiladi va bunda hosil bo'lgan barcha aldegidlar hamda ularning hosilalari *okso mahsulotlar* deyiladi. Oksobirikmalar - aldegidlar tayyor mahsulotlar sifatida deyarli ishlatilmaydi. Shunga qaramasdan, yuqori reaksiya faollikka ega bo'lgani uchun ulardan oraliq mahsulotlar sifatida – oksospirtlar, karbon kislotalar, aldol kondensatlanish mahsulotlari olishda foydalaniladi.

Oksobirikmalar aldegidlar, shuningdek, chegeralangan miqdorlarda aminlash-qaytarish bilan birlamchi aminlarga o'tkaziladi:



9.8

9.3.1. Oksibirikmalar - spirtlar

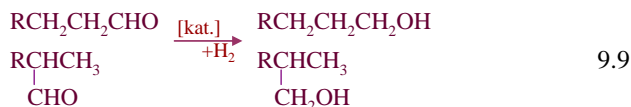
Oksibirikmalar spirtlar aldegidlarni gidrirlash yoki birlamchi aldol kondensatlanish mahsulotlarini gidrirlash orqali mahsulotlari qatorida sanaladi.

Dunyoda spirtlar ishlab chiqarish 1999 yilga kelib yiliga 6×10^6 tonnaga yetib, G'arbiy Yevropa, AQSH va Yaponiyaning ulushi mos ravishda 1,9, 1,4 va $0,71 \times 10^6$ tonnani tashkil etadi.

1995 yilda BASF kompaniyasi spirt ishlab chiqarish bo'yicha yetakchilik qilib, turli hududlardagi kimyo korxonalarida (yiliga 880000 tonna) spirt ishlab chiqarishni yo'lga qo'ygan.

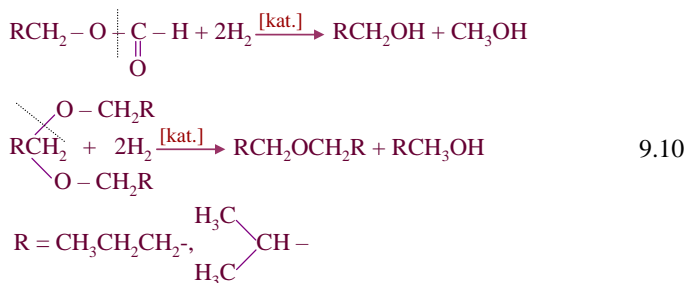
Yuqori haroratlarda gidroformillash jarayoni katalizatorlari aldegidlarni gidrirlash bilan spirtlar olish uchun ham ta'sir massasi bo'lib xizmat qilishi mumkin. Shunga qaramasdan, aksariyat holatlarda selektiv katalizatorlar sifatida Ni yoki Cu dan foydalaniladi.

Gidrirlash jarayoni bug' fazada Ni katalizatoridan foydalanilgan holatda 2 – 3 bar bosim va 115 °C haroratda, Cu katalizatori ishtirokida yuqori haroratlarda 130 – 160 °C va 30 – 50 bar bosim ostida yoki suyuq fazada Ni katalizatori bilan 80 bar bosim va 115 °C haroratda olib borilishi mumkin:



$R = \text{alkil}; -H.$

Agar jarayon yanada yuqori harorat 200 °C va yuqori bosim 280 bar bosimlarda olib borilsa, xomashyo tarkibida bo'lgan butilformiat, moy aldegid va dibutilasetatlar ham qaytarilishi kuzatiladi. Odatda alohida sharoitlarda reaksiyaga kirishuvchi efirlar va asetallar ham reaksiya sharoitida gidrogenoliz orqali qo'shimcha miqdor butanol hosil qiladi:



Uzun zanjirli C₄–C₆ spirtlar asosan karbon kislotalar (masalan sirka kislotasi) bilan eterifikatsiyasidan so'ng, bo'yoqlar va sanoat plastmassalarining erituvchisi sifatida ishlatiladi. Olefin oligomerlaridan (masalan, izogepten, diizobuten, tripropen) va krekning olefinlaridan olingan

C₈-C₁₃ zanjir spirtlar esa odatda, dikarbon kislotalar bilan yoki ularning anhidridlari (ftal anhidridi) bilan eterifikatsiyasidan soʻng plastifikatorlar sifatida ishlatiladi.

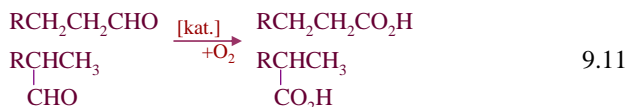
Sanoat miqyosida mavjud tarmoqlangan va tarmoqlanmagan yuqori olefinlar muhim sirt-faol moddalar ishlab chiqarish uchun xomashyo hisoblanadi va C₁₂-C₁₉ zanjirli spirtlarga gidrirlab olinadi.

Koʻp ishlab chiqariluvchi spirtlardan biri n-butanol hisoblanadi. .

Ishlab chiqarilayotgan butanolning deyarli yarmi karbon kislotalar (sirka, moy, valerian, glikol, sut yoki boshqalar) bevosita yoki qayta ishlangandan soʻng yogʻ, moy, vosk, tabiiy smolalar va plastmassalar erituvchisi sifatida qoʻllanilish sohasiga ega boʻladi. n-Butil efirlari, shuningdek, n-butilakrilat va boshqa sopolimerlari dispers moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Uzoq vaqt davomida di-n-butil ftalat (DBP) PVX olishda etalon plastifikator sifatida foydalanib kelingan, lekin shu bilan birga 1990 yilga kelib, DOP ishlab chiqarilishi bilan quvvatlari kamaytirilib, ayni yildan barqaror saqlanib kelinayotganligini ham koʻrsatib oʻtish kerak. Di-n-butil ftalat bir ulushi xususiyatlari bilan n-butanolni takrorlagani uchun erituvchilar sifatida ishlatiladi. Diizobutilftalat (DIBP) dibutilftalat (DBP) kabi plastifikator sifatida ishlatilgan.

9.3.2. Oksokarbon kislotalar

Oksobirikma aldegidlar karbon kislotalarni nozik sharoitlarda kislorod yoki havo kislorodi bilan oksidlash orqali olinishi mumkin. Jarayon katalizatorlar metall tuzlari ishtirokida yoki katalizatorlarsiz yuqori haroratlarda 100 °C gacha va 7 bar bosimgacha boʻlgan sharoitlarda olib borilishi mumkin:



R = alkil; -H.

Jumladan, oʻzgaruvchan valentli Cu, Fe, Co, Mn kabi metallar katalizator sifatida foydalaniladi

Oksidlash natijasida hosil boʻluvchi karbon kislotalar, odatda murakkab efirlar olish bilan qayta ishlanadi va katta miqdorlari erituvchilar sifatida ishlatiladi. Bundan tashqari, tarmoqlangan murakkab efirlar, neopentilglikol yoki pentaeritrit kabi koʻp atomli spirtlar, sintetik moylar sifatida katta ahamiyatlarga ega.

Quyida spirtlar asosida olinuvchi karbon kislotalarni baʼzi xususiyatlari berilgan: moy kislota asetobutirat syellyulozasi ishlab chiqarishda, murakkab efirlar aralashmasi yorugʻlik, issiqlik va nam bardosh

qoplamlar olishda ishlatiladi; izooktan va izononan kislotalar alkid smolalari olish, etilenglikol bilan murakkab efirlari PVX plastifikatori sifatida ishlatiladi. Ularning Co, Mn, Pb, Zn, Ca va boshqa metallar bilan tuzlari qurishni tezlashtiruvchilar (sekativlar) bo'yoq sanoatida, murakkab vinil efirlari dispers vositalar olish uchun dastlabki material hisoblanadi.

9.4. Aldeidlarning aldol kondensatlanishi va kondensatlanish mahsulotlari

Aldeidlarning uchinchi tur reaksiyalari sanoatda aldolizatsiya deb ataladi.

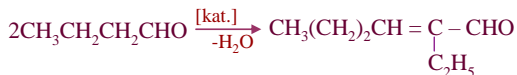
Bu jarayon aldeidlarni suyuq fazada asosli katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Reaksiyaning asosiy mahsulotlari sifatida diollar aldol kondensatlanish va so'ngra aldegid guruhini gidirirlash bilan olinishi mumkin. Ikkita gidroksil guruhlariga ega bo'lgan, dastlabki aldegid guruhidagi uglerod atomlariga nisbatan ikki karra ko'p uglerod atomlari saqlagan yuqori birlamchi spirtlar, dastlabki xomashyo sifatida aldegidlardan foydalanib hosil qilinadi va bunda oraliq mahsulotlar sifatida aldollar hosil bo'lib, qolgan aldegid guruhi gidirirlanadi. Bu ikkala variantlar ham sanoat miqyoslarida qo'llaniladi:



$R = \text{alkil}; -\text{H}.$

2,2,4-trimetilpentandiol-1,3, izobutirilaldegidan sintez qilinib, keng miqyoslarda qo'llaniluvchi diollar qatorida sanaladi va ma'lum chegaralarda sanoat miqyoslarida ishlab chiqariladi. 2-etilgeksanol va n-butanollar birlamchi spirtlarning tipik vakillari bo'lib, sanoatda ishlab chiqariluvchi oksomahsulotlar orasida eng ko'p miqdorlarda olinadi. 1999 yilda 2-etilgeksanol ishlab chiqarish quvvatlari yiliga $1,8 \times 10^6$ tonnani, bundan mos ravishda $1,02$, $0,42$ va $0,41 \times 10^6$ G'arbiy Yevropa, Yaponiya va AQSh ning ulushlaridir.

3-etilgeksanol 2-etilgeksanalni yoki moy aldegidning aldol kondensatlanish mahsulotini gidrirlab olinadi. n-moy aldegid deyarli to'lig'icha 2-etilgeksanalga natriy gidroksidi yoki asosli ionalmashinuvchi smolalar ishtirokida 80 - 100 °C haroratlar chegarasida 2-etilgeksanalga o'tkaziladi.



9.16



Shundan so'ng 5 bar ortiqcha bosim va 100-150 °C haroratlar chegarasida Ni yoki 135-170 °C haroratlar chegarasida Cu qo'zg'almas qatlamlı katalizatori ishtirokida gidrirlanadi. Zarurat bo'lganda keyingi gidrirlash suyuq fazada o'tkazilishi mumkin.

Sof mahsulotlar uchbosqichli distillyasiyadan so'ng olinadi. Selektivlik 95 % ni (moy aldegidga hisoblanganda) tashkil etadi. Jarayonning yana bir varianti AQSH Shell kompaniyasi tomonidan hamda AQSH va Yaponiya Exxon qo'shma kompaniyalari tomonidan aldolizatsiya va gidrirlash jarayonlari birlashtirilgan usulda (Aldox jarayoni) ishlab chiqariladi. Dastlabki asosiy katalizatorga Zn, Sn, Ti, Al yoki Cu yoki KOH kabi sokatalizatorlar qo'shish bilan 2-etilgeksanol olishning uch bosqichini ya'ni, propenni gidroformillash, aldol kondensatlanish va gidrirlash reaksiyalarini bir vaqtda olib borish mumkin. Shu bilan birga, KOH sokatalizatori yordamida Shell kompaniyasi (Aldox jarayoni) gidroformillash uchun ligandlar bilan modifikatsiyalangan HCO(SO)₃P(R)₃dan foydalanadi.

Hozirgi kunda asetaldegid asosida 2-etilgeksanol olish tadqiq qilinmoqda, lekin jarayonning ko'pbosqichliligi uning sanoat miqyoslarida qo'llanishiga to'sqinlik qilmoqda. Shunga qaramasdan, Braziliyada ushbu jarayondan foydalanish davom etmoqda, buning asosi bo'lib, etanol arzon fermentativ yoki metanolni gomologlash orqali (toshko'mir asosida olish) ishlab chiqarish texnologiyalarining joriy qilinganligi hisoblanadi.

Yuqori spirtlardan 2-etilgeksanol (2EH) iqtisodiy samarali mahsulot hisoblanadi. Ushbu mahsulot 1930 yil o'rtalarida spirtni yumshatuvchi sifatida qo'shilgan. Asosan dikarbon kislota – ftal yoki adipin kislota murakkab efirlari olishda ishlatiladi.

Dioktilftalat (DOP) nomi bilan ma'lum bo'lgan di-2-etilgeksilftalat ishlab chiqarish dunyoda 1994 yilga kelib yiliga 2,8×10⁶ tonnani tashkil etadi va uning ba'zi kimyo korxonaları bo'yicha taqsimlanishini kuzatish mumkin. 2-etilgeksanol va ftal anhidrid asosida olingan dioktilftalat

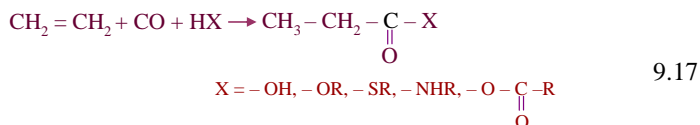
fiziologik zararsiz, plastmassalar ishlab chiqarishda etalon plastifikator sifatida ishlatiladi. Yaqin vaqtlargacha DOP kondensatorlar ishlab chiqarishda dielektrik suyuqlik sifatida zaharli hisoblanuvchi polixlordifenilning o'rniga ishlatiladi.

2-etilgeksanolning shu jumladan, alifatik dikarbon kislotalar bilan boshqa murakkab efirlari gidravlik moylar yoki sintetik surtma materillarning muhim komponentlari sifatida ishlatiladi.

2-etilgeksan kislota ham muhim ahamiyatga ega, 2-etilgeksanol yoki 2-etilgeksanolni oksidlash, yoki ayni mahsulotni Pd katalizatori ishtirokida selektiv gidrirlash orqali olinadi. Bu kislota alkid smolalarini modifikatsiyalashda ishlatiladi.

9.5. Olefinlarni karbonillash

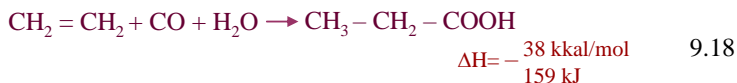
CO va boshqa H atomi saqlovchi nukleofil reagent ta'sirida olefinlarni karbonillash metall karbonillari ishtirokida karbon kislota yoki uning hosilalarini - murakkab efirlar, murakkab tioefirlar, amidlar, angidridlar va b. olish uchun xizmat qiladi:



Shunday qilib, karbonillashning metall (Ni, Co, Fe, Rh, Ru va Pd) karbonillari ishtirokidagi bu usuli Reppe reaksiyasining keng miqyoslarda qo'llanilish shakllaridan biridir.

Gidroformillash jarayonining analogi bo'lib, olefinlarning CO va H₂O bilan karbon kislotalargacha gidrokarboksillanishini kuzatish mumkin. Kox reaksiyasi ham gidrokarboksillash jarayoni namunasi bo'lib, jarayonda ayni xom ayoshlardan (olefinlar, CO va H₂O) protonli katalizatorlar ishtirokida o'ta nozik sharoitlarda o'tkazilishi bilan uchlamchi karbon kislotalar hosil bo'lishiga olib keladi.

Etilenning CO va H₂O bilan propion kislota hosil qilib ta'sirlashishi, sanoatda qo'llaniluvchi Reppe sharoitida gidrokarboksillash jarayonidir. Reaksiya 200-240 bar va 270-320 °C suyuq fazada Ni propionatining propion kislota eritilgan komponentlari saqlovchi katalizator ishtirokida olib boriladi:



$\text{Ni}(\text{CO})_4$ reaksiyon muhitda hosil bo'luvchi katalizator hisoblanadi. Fe yoki Co kabi metallar saqlovchi boshqa karbonillar ham reaksiyon muhitda faolligini tiklaydi va regeneratsiyalanadi. Reaksiyadan so'ng $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reaksiya mahsuloti tarkibidagi propion kislotasi bilan propionat holatiga o'tadi va reaktorga qaytariladi. Propion kislotasi unumi 95 % (C_2H_4 nisbatan hisoblanganda) tashkil etadi. Reaksiyaning qo'shimcha mahsulotlari va chiqindilari bo'lib, CO_2 , etan va toq uglerod atomlari saqlagan yuqori karbon kislotalar (masalan, valerian kislotasi) hosil bo'ladi. Agar H_2O o'rniga boshqa faol vodorod atomi saqlagan reagentlardan foydalanilsa, karbon kislotasi hosil bo'lishi kuzatiladi. Masalan, propion kislolaning murakkab efilari reaksiyon muhitga uzatiluvchi suvni spirtlar bilan almashtirib hosil qilinishi mumkin. BASF firmasi tomonidan 1952 yili ishlab chiqarishga joriy qilinib, 1995 yilga qadar Reppe katalizatori o'rniga Halcon hamda Eastman tomonidan yaratilgan katalizatorlar hisobidan quvvatlarini oshirib borgan va yiliga 60 000 dan 80000 tonnagacha yetkazishga muvaffaq bo'lgan. Standart Ni/Mo katalizatoriga galogen (masalan yod) va fosfin ligandlari qo'shish bilan, reaksiya sharoitlari yumshatilib, bosim 10 – 35 bar, harorat esa 175-225 °C chegaralarida saqlanib, yuqori unum bilan jarayonni olib borish mumkin.

Sirka kislotasi olish maqsadida yoqilg'ining yengil distilyatini oksidlashda propion kislotasi qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'lishi mumkin. Lekin shunga qaramasdan, sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan jarayon deb etilenni dastlab gidroformlash va so'ngra oksidlash jarayoni kuzatiladi.

1998 yilda AQSh da qurilgan korxonasi yiliga 150 tonna mahsulot ishlab chiqaruvchi texnologiya bo'yicha shu yo'nalishda faoliyat olib boradi. 1999 yilga kelib propion kislotasi ishlab chiqarish AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada yiliga 164000, 127000 va 5000 tonnani tashkil etgan. Propion kislotasi asosan oziq-ovqat sanoatida konservantlar sifatida va hayvonlar uchun ozuqa mahsulotlari ishlab chiqarishda ishlatiladi.

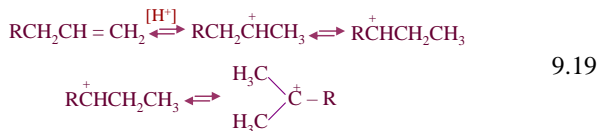
Murakkab efilardan, masalan amil propionatdan foydalanishning yana bir yo'nalishi, smolalar va syellyuloza hosilalari, vinilpropionat, somonomerlar ishlab chiqarishda erituvchi sifatida foydalanish hisoblanadi. Yana bir muhim yo'nalishi gerbisidlar, vitaminlar va farmasevtik preparatlar olishdir. Yuqori olefinlar Reppe usulida gidrokarboksillanganda qo'shbog'ning izomerlanishi hisobidan bir necha karbon kislotalardan iborat bo'lgan aralashma hosil bo'ladi. Bunday aralashma hosil bo'lishi faqatgina etilen uchun istisnodir. Yaqin davrlarda etilenni akril kislotasi bilan oksidlash karbonillash jarayoni tadqiq qilingan.

9.6. Kox bo'yicha karbon kislotasi sintezi

Metall karbonillari bilan katalitik amalga oshuvchi olefinlarning uglerod oksidi va vodorod bilan karbon kislotalar hosil qiluvchi reaksiyalari

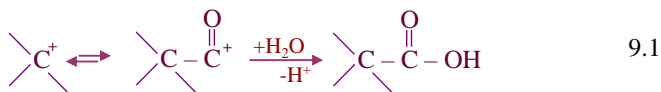
protonli katalizatorlar ishtirokida ham olib borilishi mumkin. Mineral kislotalar H_2SO_4 , HF va H_3PO_4 individual hamda BF_3 yoki SbF_5 lar bilan qoʻshilib, masalan $HF-SbF$ qoʻllanilishi mumkin.

Reaksiyaning boshlangʻich bosqichida, olefinlarga proton taʼsiridan ikkilamchi karben kationi hosil boʻladi, bu ion qoʻshbogʻning izomerlanishi va uglerod skeletining qayta guruhlanishi bilan barqaror holatga oʻtadi:



$R = alkil$.

CO soʻngra uchlamchi ion bilan taʼsirlashadi va asiliy kationini hosil qiladi, bu kation esa oʻz navbatida suv (karbon kislotasi hosil qilib) yoki spirt (murakkab efir hosil qilib) bilan reaksiyaga kirishadi:



Shunday qilib, uchlamchi karbon kislotalar ulushi reaksiya sharoitlaridan kelib chiqib, tarmoqlangan izomer karbon kislotalar aralashmasi hosil boʻladi. Masalan $80^\circ C$, 20-100 bar bosimda reaksiyaning uzoq muddatlar davom etishi bilan, butenning barchasi pivalin kislotaga (trimetilsirka kislotasi) oʻzgarishi mumkin. Amalda izobutilen ayni kislotani ishlab chiqarish uchun foydalaniladi:



Oraliq mahsulotning karben ionlari ham olefinlarda xomashyo sifatida foydalanib hosil qilinishi mumkin. Izobutanol va 2-xlorbutanlar ham pivalin kislotasi hosil qilish uchun foydalaniladi, chunki ular reaksiya sharoitlarida H_2O yoki HCl ni siqib chiqaradi.

Sanoat jarayonlarida CO olefinlarga katalizator ishtirokida aralashtirgichli reaktorda $20 - 80^\circ C$ va 20-100 bar bosimda koʻpbosqichli jarayonlar orqali olinadi. Suv ikkinchi bosqichda chiqariladi. H_3PO_4/BF_3 muhim protonli katalizator hisoblanadi va bu bilan mahsulot va

katalitik fazalar H_2O qo'shish orqali ajratiladi. H_3PO_4/BF_3 reaksiya muhitga qaytariladi.

Kimyo sanoatining rivojlanishi bilan BASF jarayoni, seolit (pentasil tipidagi) geterogen katalizatoridan hisoblanuvchi 250-300 ° C va 300 bar bosimlarda foydalanishni tavsiya etmoqda.

Olefin konversiyasi maksimal bo'lganda uchlamchi karbon kislotalarga nisbatan selektivlik 80-100% ni tashkil etadi. Reaksiyaning qo'shimcha mahsulotlari olefinlarning dimerlanishi natijasida hosil bo'luvchi karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Shell, Exxon, Kulman va Du Pont kompaniyalari tomonidan joriy qilingan sanoat jarayonlari Kox reaksiyasiga asoslanadi. Ayni usul bilan izobutilendan pivalin kislota, shuningdek mos olefinlardan C_6-C_{11} tarkibli tarmoqlangan karbon kislotalar ham ishlab chiqariladi. Bu kislotalardan Versatic Acids (Shell), Neo Acids (Exxon) hamda CeKanoic Acids (Kuhlmann) texnik nomlarga ega karbon kislotalar keng miqyoslarda qo'llaniladi.

Uchlamchi karbon kislotalarning kimyoviy xossalarini karboksil guruhiga nisbatan α -holatda joylashgan alkil guruhining tarmoqlanganligi belgilab beradi. Bu guruh kuchli fazoviy to'sqinlikni vujudga keltiradi va buni uning termik barqarorligi hamda murakkab efirning qiyin neytrallanishida (omyleniye) ko'rish mumkin. Shunday qilib, ular masalan sintetik moylar uchun muhim komponentlar bo'la oladi. Bu kislotalar, shuningdek, smolalar va bo'yoqlar olish uchun, somonomer sifatida esa vinil murakkab efirlari olish va dispers yoki ichki plastifikatorlar sifatida foydalaniladi. Murakkab glisidil kislota efirlari, Kox usulida modifikatsiyalangan alkid smolalar olishda ishlatiladi. Keng tarmoqlangan uchlamchi karbon kislota metall tuzlari esa qurish jarayonlarini tezlashtiruvchilar sifatida qo'llaniladi. Kox kislotalari dunyo miqyosida yiliga 150000 tonna atrofida ishlab chiqarilmoqda.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Olefinlarni gidroformilash.
2. Gidroformilash jarayonining ximizmi.
3. Gidroformilashning sanoat usullari.
4. Gidroformilashdagi katalitik o'zgarishlar.
5. Oksomahsulotlarning qo'llanilishi.
6. Olefinlarni karbonilash.
7. Kox bo'yicha karbon kislota sintezi.
8. Kox kislotalarining ahamiyati va qo'llanilishi.

X bob ETILENNI OKSIDLASH MAHSULOTLARI

Etilen oksidi (oksiran) va asetaldegid etilenni qisman oksidlashning eng oddiy mahsulotlaridir. Ular izomer hisoblanib, reaksiyon faolligining yuqoriligi, ko'plab tayyor mahsulotlar olish uchun dastlabki xom ashyo hisoblanadi. Etilen oksidi va asetaldegid G'arbiy Yevropa va Yaponiyada ham ishlab chiqarish ko'lamini bo'yicha etilen va vinilxloriddan keyingi qatorlarda turadi.

10.1- jadval

Etilendan foydalanish (%)

Mahsulot	Dunyo bo'yicha		AQSH		G'arbiy Yevropa		Yaponiya	
	1988	1999	1984	1998	1984	1998	1985	1999
Poliyeten (LDPE va HOPE)	54	57	48	49	54	58	52	43
Vinilxlorid	16	14	14	15	19	14	17	18
Etilen oksidi va ikkilamchi mahsulotlar	13	13	17	13	10	10	11	11
Asetaldegid va ikkilamchi mahsulotlar	3	3	3	1	3	2	5	4
Etilbenzol/stirol	7	7	8	7	7	7	9	12
Boshqalar (masalan, etanol, vinilasetat, 1,2-dibrometan, etil-xlorid, etilenimin, propionaldegid va b.)	7	8	10	15	7	9	6	12
Umumiy ishlab chiqarish (10 ⁶ tonna hisobida)	52,6	86,3	13,9	20,3	12,5	20,3	4,1	7,4

10.1. Etilen oksidi

Etilen 1859 yilda A. Vyurs tomonidan kashf qilindi va ko'p miqdorlarda ishlab chiqarishga joriy qilinishi bo'yicha katta amaliy ishlar amalga oshirilib, ushbu mahsulot 1925 yilda (UCC) chiqarila boshlandi.

Jumladan 1999 yilga kelib dunyoda etilen oksidi ishlab chiqarish hajmi yiliga 14,5 x 10⁶ tonnani tashkil etadi: buning 32 foizi (yiliga 4,6x10⁶ tonna) AQSh hissasiga to'g'ri keladi va buning 1,3x10⁶ tonnasi UCC kompaniyasiga tegishlidir.

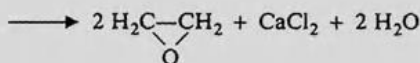
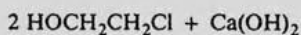
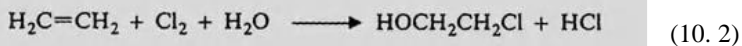
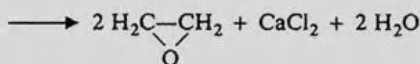
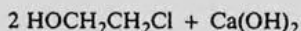
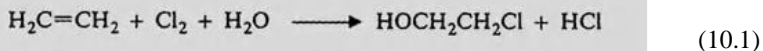
1993 yilga qadar dunyo miqyosida etilen oksidi ishlab chiqaruvchi asosiy texnologiya Scientific Design kompaniyasi tomonidan joriy qilinib, yiliga 4x10⁶ tonna mahsulot olingan. Bunda ham G'arbiy Yevropa va

Yaponiyaning ulushi mos ravishda yiliga 2,6 va $1,0 \times 10^6$ tonnaga to'g'ri keladi.

Ishlab chiqarish quvvatlarining oshirilishi bilan parallel ravishda qimmatli bo'lgan an'anaviy ikki bosqichli texnologiyasi (*etilen xloridridning oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lishi bilan amalga oshuvchi*) takomillashtirilib, iqtisodiy samarador hisoblanuvchi, quvvati yiliga 360 000 tonna bo'lgan yirik qurilmalarda etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash yo'li bilan etilen oksidi ishlab chiqaruvchi qurilmalar joriy qilina boshlandi. Shunday qilib, 1950 yilga qadar AQSh da ishlab chiqariluvchi etilen oksidining teng yarmi o'rtacha 50 % etilenxloridrin orqali ishlab chiqarilgan bo'lsa, 1975 yilga kelib ishlab chiqarilayotgan etilen oksidining hammasi etilenni oksidlash texnologiyasi bilan ishlab chiqarishga o'tkazilgan.

10.2. Xloridrin usulida etilen oksidi olish jarayoni

Xloridrin usuli quyi olefinlarni ikki bosqichli epoksidlash jarayoni bo'lib, hozirgi kunda etilen uchun sanoat ahamiyatini yo'qotib bormoqda. Lekin shu bilan birga propilen oksidi olishda amaliy ahamiyatini saqlab qolmoqda. Bu jarayonda reaksiya mahsulotlarida ajratilmagan etilenxloridrin ohaktoshli eritma ishtirokida etilen oksidiga o'tkaziladi:

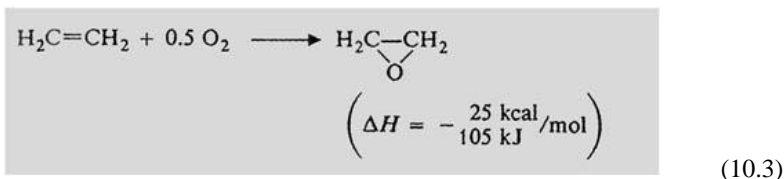


Bunda etilen oksidiga nisbatan selektivlik 80 % atrofida (C_2H_4 hisoblanganda) bo'lib, bu ko'rsatkich yuqori sanaladi. Shunga qaramasdan, reaksiyada foydalaniluvchi xlor deyarli yo'qotilib, 100 kg etilen oksidi ishlab chiqarishda 10 – 15 kg 1,2-dixlorethan, 7-9 kg 2,2'-dixlorditilefiri efir va 300 – 350 kg CaCl_2 hosil bo'ladi. Bu jarayonning to'g'ridan-to'g'ri

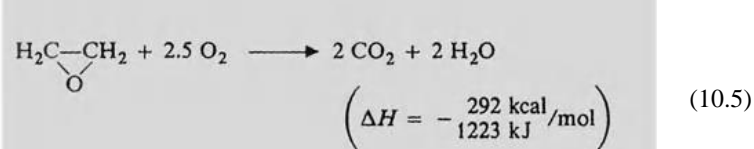
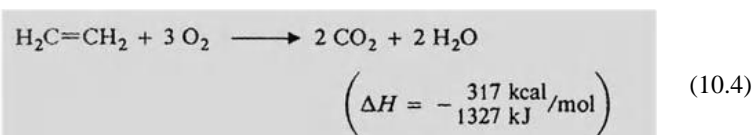
oksidlash jarayoniga almashtirilishining asosiy sababi, xomashyolarga, jumladan, xlorga qo'yilgan kimyoviy va iqtisodiy talablarning yuqoriligi va chiqindilarning ko'pligi bilan izohlanadi.

10.3. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash prinsiplari

1931 yilda T.Ye. Lefort etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash yo'li bilan etilen oksidi oldi. Bu jarayon 1937 yilda UCC kompaniyasi tomonidan sanoat miqyosida joriy qilinadi. Boshqa kompaniyalar ushbu jarayon uchun yuqori samarali katalizator olishda fundamental tadqiqotlar olib borishda ishtirok etadi. Shunga qaramasdan, kumush barqaror va faol katalizator tarkiblarining asosiy komponenti sifatida o'z o'rnini saqlab qolgan. Etilenni kumush katalizatorlari ishtirokida qisman oksidlanishi ekzotermik jarayon hisoblanadi:

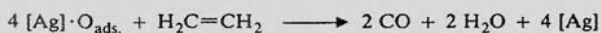
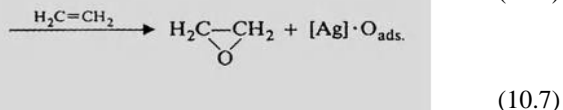


Bu jarayon yanada ekzotermik hisoblanuvchi ikkita qo'shimcha yoki ikkilamchi reaksiyalar bilan amalga oshadi. Bular CO₂ asosiy manbai hisoblanuvchi etilenning to'liq yonishi va etilenning to'liq oksidlanish reaksiyalaridir:



Sanoat jarayonlarida etilen oksidi bo'yicha selektivlik 65 – 75 % (texnologik havo bilan) yoki 70 – 80 % (O₂ jarayoni) yetadi, bunda reaksiyaning umumiy issiqligi 85-130 kkal/mol (357-546 kDj/mol) ga teng ekanligi hisoblab chiqilgan. Reaksiya mexanizmiga mos ravishda etilen oksidi olishning maksimal selektivligi 80 % ga teng.

Ushbu jarayonda O₂ ning kumush katalizatori yuzasida faollashuvi uning solishtirma faollashuvining asosiy sababi hisoblanadi. Bunda dastlab molekulyar kislorod kumush katalizatori yuzasida adsorbsiyalanib atomar holatga o'tadi va ayni holatida etilen bilan etilen oksidi hosil bo'ladi:



[Ag] = metal surface

Katalizatorning boshqa spetsifik ko'rsatkichlari himoyalangan bo'lib, texnologik farqlar va bugungi kunda mavjud zamonaviy ma'lumotlar bilan oshkor etilmagan. Katalizator faolligi va selektivligi dastavval sanoat jarayoni, katalizator komponentlarining fizik xossalari hamda promotor va aktivatorlarning xususiyatlari bilan bog'liq.

Deyarli barcha katalizatorlarga ingibitorlar qo'shilib, ular to'liq oksidlash jarayonlarining amalga oshishiga to'siq hisoblanadi, bu maqsadlarda katalizator tarkibiga nisbatan bir necha millionlar ulushida 1,2-dixloretan qo'shiladi. [4-6]. Oksidlash reaksiyasi muhitida 1,2-dixloretandan degidroxlorlash natijasida hosil bo'luvchi vodorod xlorid oksidlanishidan atomar xlor hosil bo'ladi va hosil bo'luvchi atomar kislorod bilan katalizatorda yutilgan holatida ta'sirlashadi, bu bilan etilening yonishi va CO₂ hamda H₂O hosil bo'lishiga to'sqinlik qiladi.

Jarayonning amalga oshishida, ko'p masshtabli qurilmalarning asosiy vazifalaridan biri katta miqdorlarda ajraluvchi reaksiya issiqliklarini bartaraf etish hisoblanadi. Reaksiya jarayonida katalizatorning qizib ketishi tashuvchidagi Ag ning taqsimlanishiga ta'sir qiladi va uning faolligi kamayishiga hamda ishlash muddatlarining qisqarishiga sabab bo'ladi.

Reaktordagi maqbul harorat etilen konversiyasining minimal miqdorlari 10 % gacha saqlanishi bilan ta'minlanadi va bu bilan ajraluvchi issiqlik nazorat qilinadi. Keng miqyoslarda amalga oshirilgan tadqiqotlar yuqori rezistentli katalizatorlardan foydalanish ham muhim ekanligini ko'rsatadi. Masalan, Shell kompaniyasining ko'plab sintezlarda qo'llaniluvchi kumush katalizatorlarining foydalanish davomiyligi uzoq va barqarorligi bilan alohida ahamiyatga ega. Hozirgi kunda etilenni oksidlash jarayonida reaktorlarda katalizator quvurlarga joylashtiriladi va reaksiyon

aralashma bir necha marta sikldan o'tkaziladi. Qaynayotgan suyuqlik – masalan kerosin, tetralin yoki xavfsizlik nuqtai nazaridan qo'llaniluvchi suv – issiqlikni yutuvchi agent sifatida quvurlararo harakatlanadi. Reaksiya issiqligidan, odatda o'rta bosimdagi bug' olish uchun foydalaniladi.

Qaynayotgan qatlamli jarayonlar sanoat ahamiyatiga ega emas. Buning asosiy sabablari, katalizator faollik davrining qisqaligi va past selektivligi hisoblanadi. Lekin shunga qaramasdan, qo'zg'aluvchan qatlamli katalizatorlardan foydalaniluvchi yangi texnologiyalar yiliga 2000 tonna mahsulot ishlab chiqaruvchi quvvat bilan MDH davlatlarida joriy qilingan. Bunda Ag/Al_2O_3 katalizatori reaktorga uzatilayotgan xomashyoga qarama-qarshi yo'nalishda ichki quvurlar orqali beriladi. So'ngra katalizator quvurning tashqi tomoniga o'tadi. Bunda katalizatorning ishqalanishi bilan oz miqdor yo'qotilishi kuzatilsada, reaksiya issiqligini nazorat qilish imkoniyati ortadi. 270-290 °C harorat va 30 atmosfera bosimida, etilen oksidi bo'yicha selektivlik 75 % ni tashkil etadi.

Oksidlovchi sifatida ilk foydalanilgan texnologiyalar AQSh UCC Scientific Design, Germaniyaning Lyudvig Sxafen shahridagi IG Farben kompaniyalari tomonidan tadqiq qilingan. Bu texnologiyalarda etilen H_2 bilan aralashtrilib reaksiyon muhitga uzatilishi azot chiqishidagi yoki reaktordagi xomashyoning qaytarilishi, shuningdek siklning qayta takrorlanishi tufayli etilen yo'qotilishiga sabab bo'ladi. Bu muammolar tizimga ikkinchi reaktorning joriy qilinishi bilan bartaraf etilishi mumkin, lekin bunda ham reaksiya haroratining yuqori bo'lishini ta'minlash zarur bo'ladi va etilen oksidiga nisbatan selektivlik kamayishiga olib kelinadi.

Shunday qilib, etilenni oksidlashning barcha yangi jarayonlarida kisloroddan foydalaniladi. Bunday jarayonlardan foydalanuvchi barcha korxonalarda investision va ekspluatasion xarajatlarning yuqori bo'lishiga qaramasdan, etilen oksidi ishlab chiqarishning umumiy xarajatlari havo kislorodidan foydalaniluvchi jarayonlarga nisbatan kam ekanligi hisoblab chiqilgan.

Shunga qaramasdan, kislorodli jarayonlar orqali oksidlashda etilenni 50 % gacha metan, etan yoki CO_2 kabi inert gazlar (erkin radikallar uchun tutqichlar) bilan aralashtrilib yopiq sistemalarda olib boriladi.

Shell kompaniyasi bu jarayonni 1950 yil o'rtalarida joriy qila boshlagan. Jarayonning asosiy ustunligi - qayta ishlangan chiquvchi gazlar miqdorlarining kamligi (2 % atrofida) bilan farqlanib, bu bilan etilen yo'qolishining minimal bo'lishiga erishiladi.

An'anaviy usullardan qochilishining yana bir omili sifatida CO_2 ni bartaraf etilishidir. Havo kislorodi jarayonida CO_2 chiquvchi gazlar bilan ajratilsa, O_2 jarayonlarida issiq kaliy xloridi eritmasi bilan yuviladi.

Ba'zi kompaniyalar tadqiq qilgan jarayonlarda yoki havo yoki sof kisloroddan foydalaniladi. O_2 foydalaniluvchi tipik jarayonlar 10–20 atmosfera bosimi va 250-300 °C da amalga oshiriladi. Aralashmadagi

kislorodning miqdori 6–8 % gacha (C_2H_4 20–30 % mass. nisbatan) yetkazilib, etilen/ O_2 aralashmasining alanganish chegaralarida saqlanadi. Etilen oksidiga nisbatan 8- 10 % etilen konversiyasida tanlovchanlik 65–75 % (texnologik havo) yoki 70–80 % (O_2 jarayon) bo'lish ta'minlanadi.

Reaksiyon gazlarni qayta ishlash absorbsion kolonnalarda amalga oshirilib, bunda etilen oksidi suv bilan yuviladi. So'ngra suvli eritmalardan desorberlarda bug' yordamida siqib ajratiladi va rektifikasion kolonnalarda fraksiyalarga ajratiladi. Etilen oksidi/ H_2O aralashmasi qisman etilenglikolga o'tishi ham kuzatiladi.

10.4. Etilen oksidining sanoat miqyoslaridagi o'zgarishlari

Etilen oksidi ishlab chiqarish iqtisodiy samaradorligi asosan etilenning narxi bilan bog'liq. Oksidlash jarayonlarida etilenning destrukтив o'zgarishlari mahsulotlari 20 – 30 % ni tashkil etuvchi omillar uning ishlab chiqarishga joriy qilinishidagi asosiy ko'rsatkich hisoblanadi. Birinchi neft inqiroziga 1973 yilga qadar ishlab chiqarishda foydalanilayotgan etilenning miqdori 60 – 70 % atrofida bo'lsa, hozirgi vaqtda esa uning miqdori 70-80 % chegarasida ekanligi hisoblab chiqilgan. Shunday qilib, texnologik jarayonni modifikatsiyalash avvalambor katalizator selektivligini oshirish hamda xomashyoning narxlarini arzonlashtirish bilan bog'liq. Selektivlikning oshirilishi ikki ko'rsatkichlarning yaxshilanishiga: nafaqat etilen oksidi unumining yuqori bo'lishiga, balki umumiy oksidlanish uchun kiruvchi etilenning miqdori kamayishi bilan (oksidlanish jarayoni ham kamayadi) ajraluvchi issiqlikning miqdorlari ham kamayishiga sabab bo'ladi, shuning uchun ham selektivlikni oshirishning eksperimental tadqiqotlari muhim ahamiyatga ega.

Reaksiya issiqligining minimal bo'lishi, asosan katalizator faolligi muddatlarining uzayishiga ta'sir etishi bilan birga, etilen konversiyasiga ta'sir etmagan holatda qurilmalar samaradorligini oshirilishiga sabab bo'ladi.

Etilen oksidi bo'yicha katalizator selektivligini oshirish bo'yicha o'tkazilgan ko'plab tajribalar fundamental selektivlikka ega bo'lgan kumushni boshqa hech bir metall bilan almashtirib bo'lmashligini ko'rsatadi.

Shunga qaramasdan, tashuvchi o'zak, masalan alyuminiy oksidi yoki alyuminiy silikatning solishtirma yuzasini oshirish ham muhim omillardan biri hisoblanadi. Bundan tashqari, ko'plab kompaniyalar sokatalizatorlar sifatida metall tuzlaridan, ishqorning kumush tuzlaridan foydalanishni tavsiya etadilar. Ma'lumotlarda etilen oksidi bo'yicha selektivlik 80 % dan oshishi, Rb/Cs holatida esa 94 % gacha yetishligi ko'rsatiladi. Selektivlikning bunday oshishi nazariyalar bilan mos kelib, atomar kislorodning sokatalizator ta'sirida rekombinatsiyasi tufayli hosil bo'lishi bilan izohlanadi.

Yangi texnologik jarayonlarning asosiy o'zgarishlari regeneratsiya orqali katalizator faolligini oshirish va bunda ishqoriy metall tuzlaridan

foydalanish bilan bog'liq. Bir necha yil ekspluatatsiya qilinishidan keyin, seziy tuzlarining oz miqdorlari metanolda erigan holatida katalizatorga yutirilishi yuqori natijalar berishini kuzatamiz. Bu usul sanoatda ko'plab qo'llanilib, katalizator tanlovchanligining 8 % ga oshirilishini ko'rsatadi.

Dunyoda ishlab chiqarilayotgan etilen oksidining 40–60 foizi glikollar olish uchun sarflanadi. Shunday qilib, etilen oksidi ishlab chiqarish texnologiyalarini mukammallashtirish bilan birga, etilen oksidi olishning to'g'ridan-to'g'ri usullarini tadqiq qilish ham muhim hisoblanadi.

10.5. Etilen oksidi olishdagi qo'shimcha va ikkilamchi mahsulotlar

Etilen oksidi mahsus holatlarda tayyor mahsulot sifatida, masalan, donni saqlashda fumigant, sterillashda va fermentatsiya jarayonini ingibirlashda ishlatiladi. Uning asosiy amaliy ahamiyati oksiran halqasining yuqori reaksiyon faolligiga ega ekanligi bilan bog'liq va shuning uchun ham ko'plab mahsulotlar ishlab chiqarishda ikkilamchi yoki oraliq mahsulot sifatida foydalaniladi. Etilen oksidining ikkilamchi mahsulotlari nukleofil reagent suv, spirtlar, ammiak, aminlar, karbon kislotalar, fenollar yoki merkaptanlar ta'sirida uch a'zoli halqaning ekzotermik ochilishi bilan boruvchi reaksiyalarga va epoksibirikmalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq.

Organik reagent suvda eruvchanligining oshishiga gidroksietil guruhining kiritilishi bilan erishiladi. Reaksiya tezligi esa ishqoriy yoki kislotali katalizatorlardan foydalanish bilan oshiriladi. Kislotali katalizatorlar, masalan mineral kislotalar yoki kislotali ionalmashinuvchilar yuqori haroratlarda bosim ostida boruvchi jarayonlarda muhim hisoblanadi.

Tayyor birlamchi mahsulot tarkibida gidroksil guruhlari bo'lgani uchun, bu guruhlari bevosita dastlabki xom ashyo etilenga birikish reaksiyasi orqali yoki etilen oksidi molekulasiga kiritilishi bilan hosil qilinishi mumkin. Shunday qilib, di-, tri- va polietoksi mahsulotlar bosqichli hosil qilinadi. Etilen oksid asosida olinuvchi muhim mahsulotlar 10.2-jadvalda berilgan.

10.2-jadval.

Etilen oksidi asosidagi muhim mahsulotlar

Birlamchi mahsulotlar	Reaksiya mahsulotlari	Ikkilamchi mahsulotlar
Suv	Etilenglikol	Glioksal, dioksalan
	Dietilenglikol	Dioksan
	Polietilenglikol	
Alkilfenollar	Polietilenoksilat	
Yog' qatori spirtlar		
Yog' kislotalari		
Yog' qatori aminlar		
Ammiak	Monoetanolamin	Etilenimin
	Dietanolamin	Morfolin
	Trietanolamin	
Spirtlar RCH_2OH	Glikol monoalkil efirlari	Glikol dialkil efirlari

R=H, CH ₃ , n-C ₃ H ₇	Diglikol monoalkil efirlari	Glikol monoalkil efirlari
Karbonat anhidrid	Etilen karbonat	Karbamatlar
Sintez gaz	1,3-propandiol	Poliefirlar

10.3-jadval.

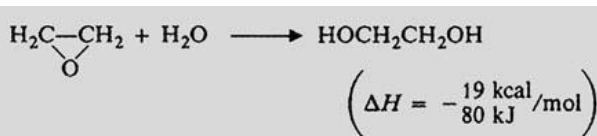
Etilen oksidi asosida olingan mahsulotlarga bo'lgan dunyo ehtiyojlari (%).

Mahsulot	Dunyo bo'yicha		AQSH		G'arbiy Yevropa		Yaponiya	
	1985	1987	1981	2000	1981	1999	1981	1999
Etilenglikol	59	61	58	57	45	44	62	59
Noionogen SFM	13	16	12	11	23	28	17	17
Etanolaminlar	6	6	7	11	10	9	7	4
Glikol efirlar	6	4	8	7	10	7	5	5
Boshqalar (masalan, yuqori etilenglikollar, ure- tan poliollar va b.	16	13	15	14	12	12	9	15
Umumiy ishlab chiqarish (10 ⁶ tonna hisobida)	6,5	11,3	2,3	3,8	1,3	2,2	0,48	0,97

10.6. Etilenglikol va yuqori glikollar

Etilenglikol, odatda oddiy glikol nomi bilan ma'lum bo'lib, etilen oksidi asosida olinuvchi muhim ikklamchi mahsulotdir. 2000-yilda dunyoda etilen ishlab chiqarishning yillik quvvatlari 13,6x 10⁶ tonnani tashkil etgan va buning mos ravishda 3,6, 1,5 va 0,98x10⁶ tonnasi AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ulushiga to'g'ri keladi.

Etilenglikol etilen oksidiga suv ta'sir ettirib hosil qilinadi:

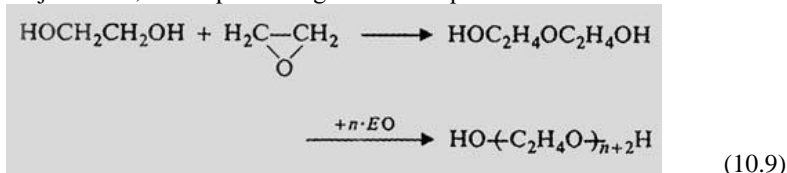


(10.8.)

Sanoat jarayonlarida etilen oksidi suvning miqdorlari 10 mol ko'p bo'lgan nisbatlarda, suyuq fazada normal bosim va 50 – 70 °C haroratlar chegarasida kislotali katalizator (masalan 0,5–1,0 % H₂SO₄) ishtirokida yoki katalizatorlarsiz 140-230 °C va 20-40 bar bosim ostida olib boriladi. Etilenglikol ishlab chiqarish texnologiyasi qat'iy ravishda etilen to'g'ridan-to'g'ri etilen oksidigacha oksidlash reaktorlari bilan ketma-ket jhozlangan reaktorlarda olib boriladi. Olingan tozalanmagan etilenglikol suvli eritmasi

suvni bir necha bosqichli vakuum kolonnalarda fraksion haydash bilan bug'latish orqali 70 % konsentratsiyalarga yetkaziladi. Mo'1 miqdor suvdan foydalanishiga qaramasdan, monoetilenglikol bo'yicha selektivlik 90 % atrofida bo'ladi. Tarkibida 9% diglikol, 1% triglikol va etilenning yuqori glikollari hosil bo'ladi. Umumiy unum 95–96% ni tashkil etadi. Mahsulot sofliги glikolning keyingi qo'llanilish sohasi bilan bog'liq; o'ta yuqori tozalik murakkab poliefirlar olish uchun zarur (99,9 % mas sofli) hisoblanadi.

Agar suvning miqdorlari kamaytirilsa, etilen oksidining gidrotatsiyasi natijasida di-, tri- va polietilenglikollar bosqichli hosil bo'ladi:



Yana bir jarayonda etilen oksidi, etilenglikol muhitiga uzatiladi (etilen oksidining glikolizi). Odatiy sharoitlar 120- 150 °C va bir oz yuqori bosim va asosli katalizatorlardan foydalaniladi.

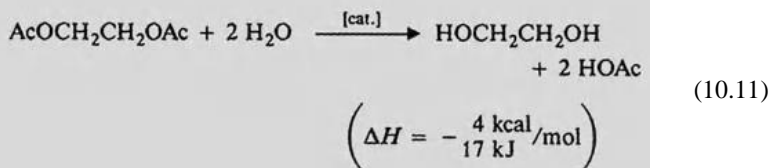
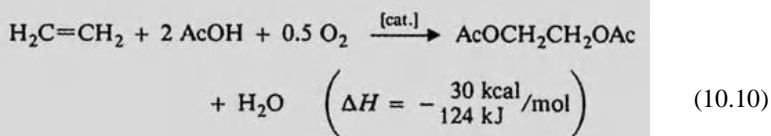
Molekulyar massalarining ortib borishi bilan polietilenglikollar qovushqoq suyuqliklar bo'lib, mumsimon mahsulotlariga o'xshash bo'ladi va suvda eruvchanligini saqlab qoladi.

10.7. Etilenglikol o'zgarishlarining sanoatdagi ahamiyati

Hozirgi vaqtda etilenglikol ishlab chiqarishning asosiy xom ashyosi etilen hisoblanadi. Kelajakda esa sintez gazdan foydalanish istiqbollari o'rganilmoqda. Bu bilan etilen sopolimerlarini epoksidlash va so'ngra gidrotatsiya orqali hamda etilenglikolni suvli eritmalaridan ajratish uchun zaruriy energiyani tejashga erishiladi.

Bunga qaramasdan, etilen sopolimerlarini olishning oraliq mahsulotlar orqali olishning boshqa yo'nalishlari, masalan etilenglikol asetat yoki etilen karbonat orqali sintez qilish yo'llari iqtisodiy ahamiyat kasb etmoqda.

Epoksidlash usulidagi etilen oksidi bo'yicha selektivlikning chegaralanganligi ko'plab kompaniyalar tomonidan sirka kislotasi ishtirokida oksidlash (asetoksidlash) jarayonlarini o'rganishga turtki bo'ldi. Bunda etilen birinchi bosqichda 98 % selektivlik bilan mono- va diasetatglikolga o'tkaziladi va ikkinchi bosqichda etilenglikolgacha gidrolizlanadi:



Halcon kompaniyasi Arco (Oxirane Chemical Co) kompaniyasi bilan hamkorlikda etilenni asetooksidlashni birinchi bo'lib tadqiq qilgan. Bunda katalizator sifatida 1978 yilda ilk marotaba TeO_2/HBr dan foydalanilib, reagentlarning yuqori korrozion faolligi sababli izlanishlar to'xtatilgan [7]. Olib borilgan izlanishlardan yana biri etilen oksidini to'g'ridan-to'g'ri gidrolizlashga asoslanmasdan, CO_2 ta'sirida oraliq mahsulot etilenkarbonat hosil bo'lishi bilan bog'liq, bu mahsulot so'ngra etilenglikol va CO_2 gacha gidrolizlanadi. Qo'shimcha bosqichlarning ko'payishi bu jarayonning asosiy muammosi bo'lishi bilan birga, bu jarayonning afzalligi gidroliz bosqichini oz miqdor suvdan foydalanib olib borish mumkinligi bilan bog'liq.

Yana bir yangi tadqiqot yo'nalishi Texaco kompaniyasi etilen karbonatining gidrolizini metanol bilan almashtirishni taklif qiladi va bunda etilenglikol hamda dimetilkarbonatlar hosil bo'lishini kuzatadi. Dimetilkarbonat yana metanol va CO_2 ga gidrolizlanishi, bu aralashmadan esa karbonillash yoki metillash jarayonlarida masalan, izosianatlar yoki polikarbonatlar olishda foydalanish mumkinligi ko'rsatiladi.

Etilenglikol ishlab chiqarishda sintez gazni qayta ishlashga bo'lgan qiziqishning o'sib borishi C_1 tarkibli xomashyoni qayta ishlash bilan mos keladi. CO ni etilenglikolgacha gidrirlash jarayonlarining barcha usullari sintez gazning oraliq mahsulotlari masalan, metanol, metilformat yoki formaldegid hosil bo'lishi bilan amalga oshadi.

1940 yil oxirlarida Du Pont kompaniyasi CO kobalt tuzlarining suvli eritmalarida gidrirlanishi bilan etilenglikol hosil bo'lishini kuzatadi.

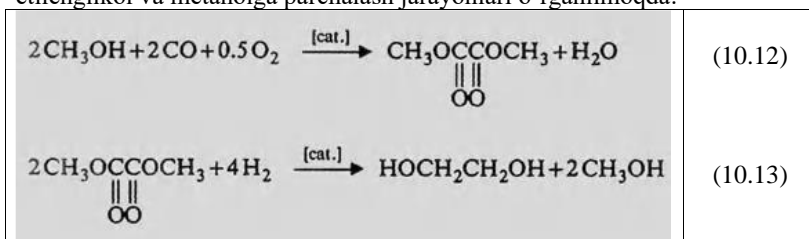
1970 yilga kelib, UCC kompaniyasi sintez gazning rodiiy karbonili, ko'plab tuzli promotorlar va azotsaqlovchi Lyuis asoslari saqlovchi gomogen katalizatorlar sistemasi ishtirokidagi konversiyasini tadqiq qiladi.

Etilenglikol, 1,2-propandiol va gliserin yuqori bosimlarda (1400-3400 bar) va 125-350 °C haroratlarda 70 % umumiy selektivlik bilan sintez qilinishi mumkin. Lekin reaksiya sharoitlarining o'ta murakkabligi va katalizator selektivlik samarasining pastligi bu texnologiyani ishlab

chiqarishga joriy qilishda to‘siq hisoblanadi. Bu yo‘nalishda faoliyat olib boruvchi barcha kompaniyalarning izlanishlari (shu jumladan, katalizatorlarni modifikatsiyalash yoki yangi katalizatorlar (masalan, ruteniy asosidagi) yaratish bilan bog‘liq tadqiqotlari) kutilgan natijani bermadi.

Sintez gazdan glikollar olish jarayonlarining metanol va formaldegiddan oraliq mahsulot sifatida hosil bo‘lishi bilan amalga oshuvchi texnologiyalari hozirgi vaqtda intensiv o‘rganilmoqda. Odatda boshqa oraliq mahsulotlar masalan glikol aldegid, glikol kislotaga yoki shavel kislotaning murakkab efirlari mos reagentlar bilan gidrogenlash, oksidlash yoki karbonillash orqali hosil qilinadi. Bular ham so‘ngi gidrogenlash bilan etilenglikolga o‘tkaziladi.

So‘ngi yillarda Ube kompaniyasi tomonidan metanolni oksidlash karbonillash bilan dimetiloksalatga o‘tkazish, oxirgi gidrogenoliz bilan esa etilenglikol va metanolga parchalash jarayonlari o‘rganilmoqda:



Birinchi bosqich 110 °C va 90 bar bosimda Pd va 70 % HNO₃ katalizatorligida olib boriladi hamda reaksiya unumi 97 % ga yetadi. Bu jarayon 1978 yildan buyon tadqiqotlar markazida bo‘lib kelmoqda. Gidritlash jarayoni masalan, ruteniy oksidi bilan olib borilganda reaksiya unumi va metanolning qayta tiklanishi 90 % gacha yetadi.

Jarayonda boshqa spirtlar masalan, n-butanoldan ham foydalanish mumkin.

UCC kompaniyasi tomonidan olib borilayotgan yana bir yo‘nalish oksalat kislotadan oraliq mahsulot sifatida foydalanishga asoslanadi va bu usul ishlab chiqarishga joriy qilinish istiqbollari yuqori.

10.8. Etilenglikolning qo‘llanilishi

Etilenglikoldan foydalanishning ikki asosiy yo‘nalishi bor: avtomobillardagi sovitish sistemalari uchun antifriz aralashmalari komponenti va poliefirlar sanoatida diol sifatida qo‘llash. Polietilentereftalat (PET), tolalar ishlab chiqarishdagi asosiy va muhim mahsulotdir, shuningdek, qoplamlar va smolalar olishda qo‘llaniladi. Bu ikki mahsulotlarni ishlab chiqarish uchun sarflanayotgan etilenglikolning miqdori, ayni texnologiyalar joriy qilingan davlatlarning ehtiyojlari bilan bog‘liq. AQSh da bu mahsulotning 50 % dan ko‘prog‘i antifriz olish uchun sarflanar edi, lekin shu bilan birga, yangi modifikatsiyadagi dvigatellarning

yaratilishi bilan bu maqsadlarda qo'llash ulushi kamayib bormoqda (10.4-jadval).

10.4-jadval

Etilenglikolning qo'llanilishi (%).

Mahsulot	Dunyo bo'yicha		AQSH		G'arbiy Yevropa		Yaponiya	
	1985	1987	1981	2000	1981	1999	1981	1999
Antifriz	23	16	54	25	34	10	14	20
Polester tolalar	41	57	5	32	52	64	71	61
Polesterplyonkalar, rezinalar	24	5		28		6		
Boshqa sohalarda foydalanish (masalan, shisha ish/ch)	12	22	6	15	14		15	19
Umumiy ishlab chiqarish (10 ⁶ tonna hisobida)	6,2	9,1	1,79	1,2	0,70	0,66	0,46	0,30

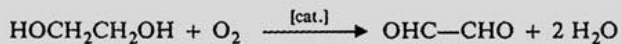
Boshqa rivojlangan davlatlarda ko'proq poliefirlar ishlab chiqarishda qo'llanilishi kuzatiladi. Etilenglikolning oz qismi keyingi bo'limda o'rganilgan ikkilamchi mahsulotlar olishda ishlatiladi.

Molekulyar massasidan kelib chiqib, polietilenglikollar sof holatida yoki eterifikatsiya jarayonidan so'ng tormoz suyuqliklari, plastifikatorlar yoki surtma materiallar sifatida ishlatilishi mumkin bo'ladi. Ular shuningdek, poliuretanlar va efir smolalari sanoatida ham qo'llaniladi.

10.8.1. Ikkilamchi mahsulotlar - gliksal, dioksolan, 1,4-dioksan

Gliksal, dioksan (1,3-dioksisiklopentan) va 1,4-dioksan etilenni sanoatda qayta ishlab olinuvchi muhim ikkilamchi mahsulotlar hisoblanadi.

Gliksal glikoldan 70 – 80 % unum bilan bug' fazada havo kislorodi bilan oksidlash orqali olinadi. Reaksiya 300 °C dan yuqori haroratlarda to'la oksidlanish jarayonining oldini olish uchun oz miqdor galogenlar bilan promotirlangan Ag yoki Cu katalizatorlari ishtirokida olib boriladi:



(10.14)

Gliksal sintezining yana bir usuli, asetaldegidni katalizatorsiz yoki metall tuzlari katalizatorligida HNO₃ bilan oksidlashga asoslanadi. Sirka aldegidning 69 % nozik sharoitlarda 40 °C harorat va HNO₃ bilan ta'sirlashadi va maksimal unum 70 % ni tashkil etadi.

Reaksiyada sirka va chumoli kislotalarga qo'shimcha glikol va shavel kislotalari hamda 10 % gacha gliksal kislotalar hosil bo'ladi.

Harorat va HNO_3 konsentratsiyasining ortishi bilan oksidlash jarayonini vanilin, etilvanilin va allantoin kabi sanoat mahsulotlari uchun xom ashyobo'lgan gliksal kislota hosil bo'lish tomonga yo'naltirilishi mumkin.

Gliksalning suvli eritmasi ion almashinish usulida ajratiladi. Gliksal toza holatida beqaror bo'lgani uchun odatda 30 -40 % suvli eritma holatida yoki 80 % gliksal saqlovchi qattiq gidrat holatida ishlatiladi.

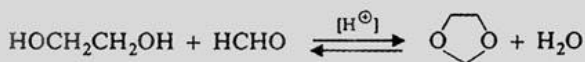
Gliksal ikki aldegid guruhlarining polifunksional (gidroksil yoki aminoguruhlar) guruhlarga nisbatan yuqorifaollikka ega bo'lgani uchun aksariyat kondensatlanish va bog'lovchi reaksiyalarda masalan, mochevina va uning hosilalari yoki kraxmal va syellyuloza, paxta, kazein yoki hayvonlardan olinuvchi yelim bilan reaksiyalarda foydalaniladi. U shuningdek, to'qimachilik va qog'oz ishlab chiqarishda va ularni qayta ishlashda qo'llaniladi.

Dunyoda gliksal ishlab chiqaruvchi yirik kompaniyalardan biri BASF firmasi bo'lib, mos ravishda yiliga 20000 (AQSh) va 25000 (Germaniya) tonna ishlab chiqarish quvvatlariga ega. Bundan tashqari, istiqbolda Germaniya korxonalarining quvvati yiliga 60000 tonna gliksal va metilgliksal ishlab chiqarishga yo'naltirilgan.

Gliksal kislota ishlab chiqarishning yangi korxonalari 1989 yilda Avstriyada joriy qilinib, yiliga 25000 tonnaga quvvatga ega. Bu jarayonda gliksil kislota 95 % unum bilan malein kislota dimetil eirini ozonoliz qilib olinadi.

Dunyodagi gliksil kislotaga bo'lgan ehtiyoj hozirgi vaqtda 8000 – 10000 tonnani tashkil etadi.

Dioksalan (1,3-dioksisiklopentan) glikollarning yana bir hosilasi bo'lib, sanoatda keng qo'llaniladi. Odatda protonli katalizatorlar ishtirokida glikollardan suvli formaldegid yordamida olinadi:



(10.15)

H_2O /dioksalan azeotropi reaksiya aralashmadan ekstraksiya usulida, masalan, metilnklorid yordamida ajratiladi. Etilen oksidi analogi kabi dioksalan somonomerlar sifatida trioksalanni polioksimetilangacha sopolimerlashda ishlatiladi.

1,4-dioksan glikol yoki dietilenglikolni degidratatsiya yordamida sikllash orqali olinadi:



(10.16)

Suyultirilgan H_2SO_4 (yoki boshqa kuchli kislota) dastlabki reagent bilan 150-160 °C dioksan hosil qilib ta'sirlashish va uni oson haydab tozalash imkonini beradi. Ikkinchi va yana boshqa usullar halqa hosil bo'lish bilan xlogidrin va 2,2-dixloretil efiridan NaOH yordamida HCl haydashga asoslanadi.

1,4-dioksan, shuningdek, etilen oksidini suyultirilgan H_2SO_4 yoki H_3PO_4 ishtirokida qizdirish bilan hosil qilinishi mumkin:



Dioksan syellyulozaning oddiy va murakkab efirlari, moy va smolalar olishda muhim erituvchi hisoblanadi. Dioksan siklik efir bo'lgani uchun Br_2 yoki SO_3 kabi reagentlar bilan kompleks oksoniy tuzlari hosil qiladi; analitik kimyoda ishlatiladi.

10.9. Polietoksilatlar

Etilen oksidining muhim qo'llanilish sohasidan yana biri, multietoksillangan alkil fenollar, yog' qator spirtlar, yog' kislotalar va yog' qator aminlar olish bilan bog'liq. 10 – 30 mol etilenoksididan iborat dastlabki xom ashyo gidrofoblik xususiyatlarini yo'qotib, gidrofil xususiyatlari etilenoksidi zvenolarining soni bilan nazorat qilinish mumkin bo'lgan sanoatda keng qo'llaniluvchi buyumlar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Etilen oksidining mollari soni beshtadan oshganda suvda eruvchanligining yomonlashuvini chekkadagi gidroksil guruhlarini H_2SO_4 ta'sirida eterifikatsiyasi orqali odiy sulfoefirlar hosil qilish bilan yaxshilash mumkin bo'ladi.

Etilen oksidining reaksiyalarini odatda bir necha bar bosim ostida NaOAc yoki NaOH kabi ishqoriy katalizatorlar ishtirokida 120-220 °C da olib boriladi. Etoksillash odatda davriy jarayon bo'lib, aralashtirgichli reaktorlarda resirkulyasiya orqali amalga oshiriladi.

Etoksirlangan mahsulotlar noionogen SFM bo'lib, ko'pik hosil qilishi xususiyatlariga ega va shuning uchun ham yuvuvchi vositalar olishda, shuningdek namlovchi agentlar, emulgatorlar va dispregatorlar sifatida ishlatiladi [8].

Ular shuningdek izosianatlar bilan ta'sirlashadi va poliuretanlar, masalan penopolituretan ishlab chiqarishda ishlatiladi. 1990 yilda dunyoda sanoat va xalq xo'jaligi ehtiyoji uchun yiliga $3,5 \times 10^6$ tonna poliuretan va $2,54 \times 10^6$ tonna etoksilat spirtlari (polispirot efirlari) ishlab chiqarilgan.

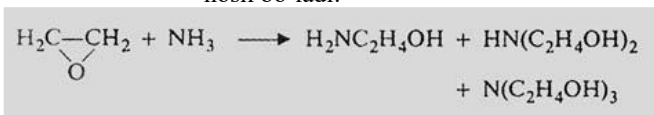
Bu mahsulotlarga baho berishda biologik parchalanish qobiliyatlarini muhim omillar sifatida qo'shimcha qilish mumkin. Ma'lumki,

alkilfenoletoksilatlar yog‘ qatori spirtlar etoksilatlariga qaraganda qiyin degidratlanadi.

Etoksirlangan gidrofil poliefir qoldig‘i qiyin degidratatsiyalanuvchi yog‘ qator spirtining gidrofob qismi oson parchalanishi bilan ahamiyatli hisoblanadi va bu uglerod atomlari sonining ortishi bilan yanada yaqqol namoyon bo‘ladi.

10.9.1. Etanolaminlar va ikkilamchi mahsulotlar

Etilen oksidi ammiakning 20–30% suvli eritmasi bilan 60- 150 °C va 30- 150 bar bosim ostida ta’sirlashadi va yuqori selektivlik bilan nazariy hosil bo‘lishi mumkin bo‘lgan uchta mahsulot – etanolaminlar aralashmasi hosil bo‘ladi:



(10.18)

Yuqori bosim va 100 °C haroratda etoksirlash davom etib to‘rtinchi asos trietanolamin tuzi hosil bo‘lishi ham mumkin. Reaksiya mahsulotining tarkibi harorat va bosim bilan uzviy bog‘liq, lekin asosiy omil sifatida NH₃ va etilen oksidi nisbatlari ko‘rsatiladi; NH₃ qanchalik mo‘l miqdorlarda olinsa, monoetanolaminning miqdori shuncha ko‘p bo‘ladi:

10.5-jadval.

NH₃ va etilen oksidi asosida etanolaminlar ishlab chiqarish omillari, harorat 30 - 40 °C; bosim 1,5 bar.

Mol nisbati NH ₃ :EO	Mono- ,	Selektivlik nisbatlari Di-,	Trietanolamin
10:1	75	21	4
1:1	12	23	65

Dastlabki xom ashyolar teng mol miqdorlarda olingandagi trietanolamin miqdorining yuqori bo‘lishi NH₃ ning birlamchi reaksiyalarini ikkilamchilariga yoki uchlamchisiga nisbatan qiyin borishini isbotlaydi. Etoksirlanishning qo‘shimcha mahsulotlari ham etilen oksidi va trietanolamindagi OH-guruhlarining reaksiyolari natijalari bo‘lishi mumkin.

Dunyoda etanolamin ishlab chiqarish quvvatlari 1998 yilgacha yiliga 1,02 x 10⁶ tonnani tashkil etib, bunda mos ravishda 570000, 280000 va 70000 tonna AQSh, G‘arbiy Yevropa va Yaponiya ulushlariga to‘g‘ri keladi.

Etanolaminlar sanoat miqyoslarida qo‘llaniluvchi qimmatli mahsulotlar bo‘lib, yog‘ kislotalari bilan reaksiyalari orqali asosan yuvuvchi vositalar ishlab chiqarishda foydalaniladi. 140-160 °C yog‘ kislotasi aminoguruh bilan yog‘ qatori etanoamid hosil qilsa, gidroksil guruhi

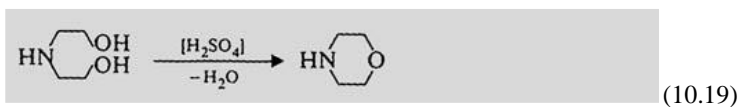
hisobidan aminoetilmurakkab efirlarini hosil qila oladi, shu bilan birga, ikkala guruh ishtirokida diyog‘ qator murakkab efiri etanolamidiga ham o‘zgarishi mumkin.

Etanolamin shuningdek, tabiiy va sanoat gazlarini H_2S va CO_2 kabi nordon komponentlardan tozalashda kuchsiz asos sifatida ishlatiladi. Ularning kuchsiz asos xususiyatlari tufayli ko‘pincha sovun va kosmetik kremlar komponentlaridan biri sifatida qo‘shiladi. Yuvuvchi vositalardan farq qilib, bu maqsadlarda yog‘ kislotaga tuzlaridan foydalaniladi. Bulardan tashqari, etanolaminlar sement sanoatida, burg‘ulashda surtma-sovituvchi suyuqliklar sifatida qo‘llaniladi. Ulardan geterosiklik organik birikmalar sintezida ham xomashyo hisoblanadi.

Etanolaminlar ishlab chiqaruvchi yirik kompaniyalardan biri UCC bo‘lib, yiliga quvvati $0,32 \times 16$ tonnani tashkil etadi. Shuningdek BASF kompaniyasi $0,14 \times 10^6$ tonna quvvat bilan mahsulot ishlab chiqaruvchi korxonani G‘arbiy Yevropada qurgan (1998).

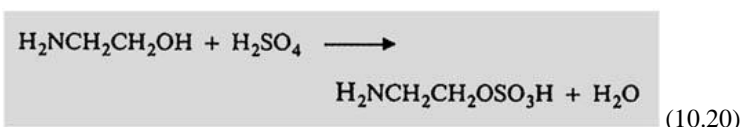
Etanolamin morfolin, etilenamin va etilendiamin kabi muhim organik mahsulotlar ishlab chiqarishda xomashyo sanaladi.

Morfolin, erituvchilar va optik oqartiruvchilar va rezina reagentlari uchun oraliq mahsulot hisoblanadi, dietanolamindan degidratatsiya orqali 70 % H_2SO_4 ishtirokida halqa yopilishi bilan olinadi:

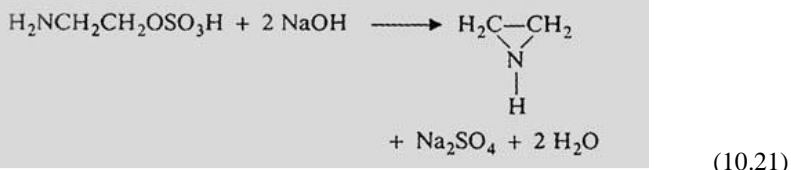


Dietanolamin ishlab chiqarishning yangi yo‘nalishi bizga ma‘lum an’anaviy usullarni masalan, AQSh da to‘lig‘icha bartaraf etilishiga sabab bo‘ldi. Bu usulda dietilenglikol, NH_3 va oz miqdor N_2 150–400 °C harorat va 30–400 bar bosim ostida, Ni, Cu, Cr, Co saqlovchi katalizator ishtirokida morfolin hosil qilib ta‘sirlashadi. Bu jarayonning batafsil ma‘lumotlari Jefferson Chemical Company (Texaco) kompaniyasiga tegishli bo‘lib ochib berilmagan.

Etilenamin monoetanolamindan hosil qilinishi mumkin bo‘lgan yana bir muhim oraliq mahsulot hisoblanadi. Hozirda faoliyat olib boruvchi korxonalarda ikki bosqichda ishlab chiqariladi. Birinchi bosqichda etanolamin 95% H_2SO_4 bilan aminoetilsirka kislotaga eferigacha eterifikatsiyalanadi:



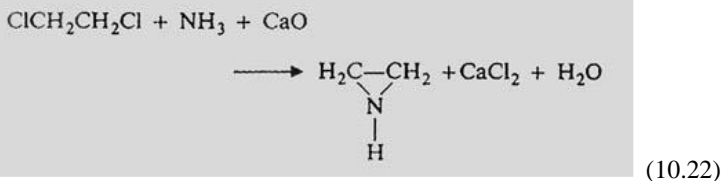
Ikkinchi bosqichda esa, murakkab efir stereokimyoviy miqdorlardagi NaOH bilan 220-250 °C va 50-80 bar bosim ostida qizdiriladi. Efir tarkibidan kislota ajralib, asosiy mahsulot aziridin hisoblanuvchi halqa yopiladi:



Agar imin hosil bo'lishi reaksiya quvurlarda 4 – 10 sek ta'sir vaqtlarida olib borilsa, etileniminning polimerlanishi kabi qo'shimcha reaksiyalarning oldi olinadi. Imin bo'yicha selektivlik 80–85 % (etanolamiga hisoblanganda) ortadi.

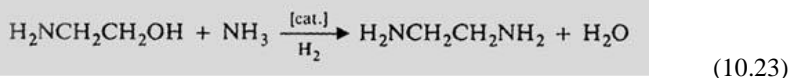
Etilenamindan bu yo'nalishda iminlar ishlab chiqarish BASF va Hoechst kompaniyalari tomonidan tadqiq qilingan.

DOW jarayonida, etilenimin 1,2-dixlordan NH₃ ta'sirida CaO ishtirokida 100 °C haroratda olinadi.



Etileniminni polimerlanishda (jarayon oz miqdor kislota ta'sirida o'z-o'zidan amalga oshishi mumkin) foydalanish, uni saqlash va qayta ishlashda zaharli oqibatlarini hisobga olish zarur bo'ladi.

Etileniminning katta qismi polietilenimiga o'tkazilib, qog'oz sanoatida texnik qo'shimcha hisoblanadi. Undan shuningdek, organik sintez sanoatida masalan mochevina olishda izosianat bilan reaksiyasi muhimdir. Etilendiamin monoetanolaminni ammiak bilan reaksiyasi natijasida olinadi:



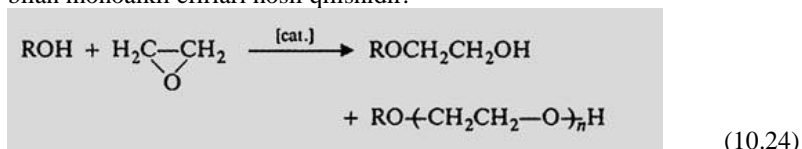
Bu jarayon bug' fazada 300 °C va 250 bar bosim ostida suv va nikelning Co, Fe va Re kabi promotorlar bilan takomillashgan katalizatorlar ishtirokida olinadi. 1,2-dixloretanni ammiak ta'sirida etilendiaminga o'tish jarayoni kabi reaksiyaning ikkilamchi mahsuloti bo'lib, yuqori aminlar masalan, piperazin hosil bo'lishi mumkin. Etilendiamin ishlab chiqarishda

1,2-dixloretanga nisbatan etanolamindan foydalanishning asosiy ustunligi qo‘shimcha yo‘nalishi NaCl hosil bo‘lmasligidir.

1969 yilda BASF kompaniyasi G‘arbiy Yevropada ayni xom ashyodan foydalanib tuzsiz usulda etilendiamin ishlab chiqaruvchi ilk kompaniya hisoblanadi va uning quvvati yiliga 7000 tonnani tashkil etadi. Shundan buyon ko‘plab korxonalar bu texnologiyani ishlab chiqarishga joriy qila boshladilar.

10.9.2. Etilenglikol efirlari

Etilen oksididan foydalanishning yana bir muhim yo‘nalishi spirtlar bilan monoalkil efirlari hosil qilishidir:

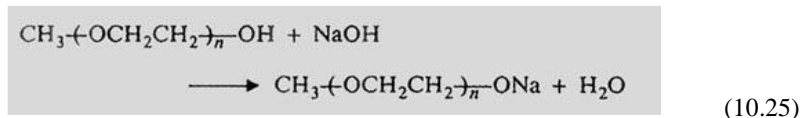


Ko‘pincha metanol, etanol va n-butanol kabi spirtlardan foydalaniladi.

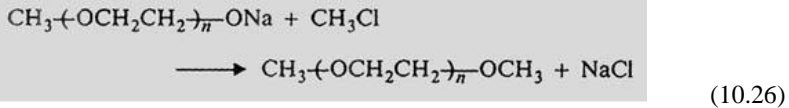
Sanoat jarayonlari etilenni oksidlash kabi amalga oshiriladi, faqatgina asosli katalizatorlar (masalan, ishqoriy metall gidroksidlari yoki mos ishqor alkogolyatlari) yoki Al_2O_3 dan foydalaniladi. Mo‘l miqdorlarda spirtlardan foydalanishga qaramasdan etilenglikolning di-, tri- va yuqori efirlari hosil bo‘lishi kuzatiladi. Monoetil efiri olishning optimal sharoitlari 170-190 ° C va 10-15 bar deb qabul qilingan.

Etilenglikolning monoalkilefirlari Cellosolve, Carbitolva Dowanol nomlari bilan ma‘lum. Bu moddalar ko‘plab qo‘llanilish sohasiga ega: masalan, erituvchilar sifatida lok-bo‘yoq sanoatida, tormoz suyuqliklari qovushqoqligini moslashtiruvchi tartibga solinuvchi komponent, mineral va o‘simlik moylari emulgatori, ruchkalar va tipografiya bo‘yog‘i va boshqalar.

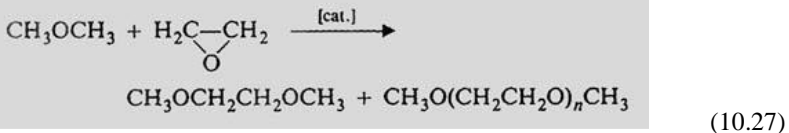
Etilenglikol dialkil efiri ishlab chiqarish eng oddiy vakili dimetil efiri misolida o‘rganilib, odatdagidek, ikki bosqichda ishlab chiqariladi. Birinchi bosqichda monometil efir NaOH ta‘sir ettirilib, alkogolyatga o‘tkaziladi; reaksiyon muhitdan suv haydaladi:



Ikkinchi bosqichda, natriy alkogolyati alkilxlorid (odatda metil xlorid) yoki dimetilsulfat bilan eterifikatsiyalanadi:



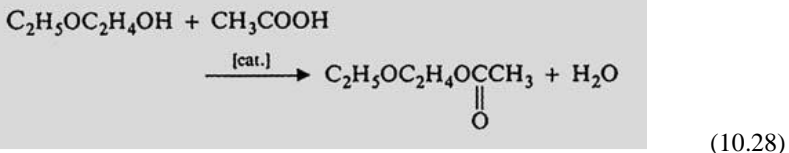
Jarayonda stexometrik miqdorlarda xlor va ishqordan foydalanishni cheklash maqsadida Hoechst kompaniyasi etilenglikol dimetilefiri olishning yangi usulini tadqiq qiladi va bunda dimetil efir etilen oksidi bilan bor trifloridi ishtirokida ta'sirlashadi:



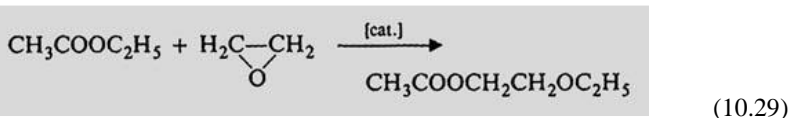
Bu jarayon ham iqtisodiy samarador hisoblanadi.

Etilenglikoldialkil efiri metalloorganik reaksiyalarda (masalan, Grinyar reaksiyasida) reaksiyon muhitning maxsus inert, aproton erituvchisi, lok-bo'yoq sanoati uchun erituvchi, sanoat suyuqliklari (masalan, tormoz va gidravlik, issiqlik va sovitish sistemalarining suyuq agentlari) shuningdek, ekstragentlar sifatida ishlatiladi. 4 va 7-birlikdagi etilen oksidlaridan hosil bo'luvchi polietilenglikol dimetil efirlari $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ aralashmasi yutuvchi vositalar (UCC) sifatida foydalanilib, tabiiy va sintez-gaz tarkibidagi H_2S , CO_2 va SO_2 kabi nordon komponentlardan bosim ostida yuvish orqali ajratish uchun ishlatiladi. Nordon komponentlar so'ngra bosimni bosqichli pasaytirish hisobiga ajratiladi.

Eterifikatsiya jarayonini erkin gidroksil guruhlari bo'yicha olib borish uchun, etilenglikol monoalkil efiri karbon kislotalar, masalan sirka kislota bilan kislotali katalizatorlar ishtirokida reaksiyaga kiritiladi:



Glikol asetat etil efiri (2-etoksietil asetat) ham etilasetat kabi etilen oksidi asosida (masalan Nisso usulida) olinishi mumkin:



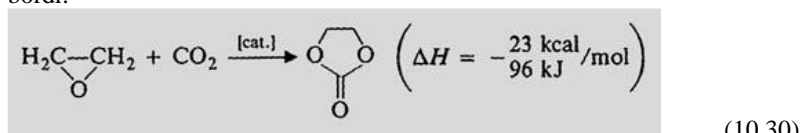
Bu reaksiya ham katalitik jarayon bo‘lib, Fridel-Krafts reaksiyasida bo‘lgani kabi katalizator sifatida N- yoki P-saqllovchi $\text{AlCl}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ligandlaridan foydalaniladi.

Glikol asetat etil efiri lokni qayta ishlash va unga ishlov berishda foydalaniluvchi nitrosellyuloza va syellyuloza oddiy efiri uchun muhim erituvchi hisoblanadi.

10.10. Etilen oksidi asosidagi boshqa mahsulotlar

Biz ko‘rib chiqqan mahsulotlar orasida kuzatilmagan va sanoat miqyoslarida joriy qilinmagan ikki reagent etilenkarbonat va 1,3-propandiolni o‘rganamiz.

Etilenkarbonat glikol karbonat yoki 1,3-dioksalan-2-on dastlab glikol va fosgen asosida HCl ikki marta eliminirlanishi bilan sintez qilingan. 1943 yila IG Farben etilen oksidi va CO_2 foydalanib olish yo‘lida izlanishlar olib bordi:



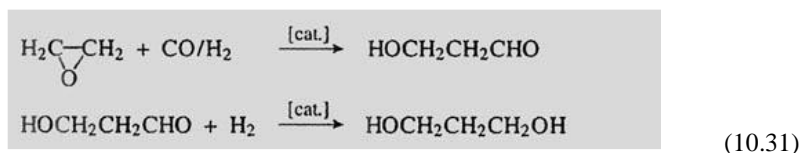
Huls tomonidan bu jarayon sanoat miqyoslarida joriy qilinib, dastlabki mahsulot G‘arbiy Germaniyada ishlab chiqarilgan. Shuningdek, Ruminiyada ham ikki korxonada ayni texnologiya asosida yiliga 8000 tonna mahsulot chiqariladi. Uchlamchi aminlar, to‘rtlamchi ammoniyli tuzlar yoki NaOH eritmasi yuttirilgan faollashtirilgan ko‘mir jarayonning selektiv katalizatorlar hisoblanadi. Reaksiya 160-200 °C harorat va 70-100 bar bosim ostida olib boriladi. Mahsulot unumi 97–98%.

Texaco va Dow kompaniyalari AQSh da etilen karbonat ishlab chiqarishni iqtisodiy foyda ko‘rish maqsadida joriy qildilar. Etilen karbonat ko‘plab muhim polimerlar va smolalar olish uchun universal erituvchi hisoblanadi; bu maxsus sanoat texnologiyalarida, masalan Ruminiyada poliakrilonitril tolalari olishda ishlatiladi. Bundan tashqari, oraliq organik sintez mahsulotlari, masalan, karbamatlar NH_3 yoki aminlar bilan reaksiyasi orqali hosil qilinishi mumkin.

Hozirgi kunda etilenkarbonat etilen oksidini etilenglikolga o‘tkazish konversiyasida oraliq mahsulot sifatida foydalanish tadqiq qilish bo‘yicha izlanishlar olib borilmoqda.

Ehtiyojlar oshib borayotgan ikkinchi mahsulot 1,3-propandiol akrolein ham etilen oksididan olinishi mumkin. Bir necha kompaniyalar masalan Shell kompaniyasi etilen oksidi asosidagi jarayonlarni joriy qilib, AQSHda yiliga 70000 tonna mahsulot chiqaradi.

Etilen oksidi diolga ikki bosqichda gidroformillash va hosil bo'lgan oraliq mahsulot 3-gidropropionaldegidni gidrirlash bilan yoki bir bosqichda muqobil katalitik sistemadan foydalanib ishlab chiqariladi:



10.11. Asetaldegid

Asetaldegid ishlab chiqarish uchun etanol, asetilen va uglevodorodlar fraksiyasi sanoat xom ashyolari hisoblanadi. U yoki bu xom ashyodan foydalanish ularning mavjudligi va tarixiy omillar bilan bog'liq. 1960-yillar o'rtalarida AQSH, Buyuk Britaniya va Fransiya mahsulot sifatida etanol hosil bo'lishi bilan boradigan dastlabki xom ashyo sifatida esa etilendan foydalaniluvchi texnologiyalar joriy qilingan edi. Germaniya va Italiyada etanol davlat siyosati tufayli qimmat narxlarda baholangani uchun asetaldegid ishlab chiqarish asetilenning gidrotatsiyasiga asoslangan.

C₃/C₄ alkanlarni oksidlash asetaldegid olishning yana bir yo'nalishi bo'lib, hozirda sanoat masshtablarida ayniqsa, AQSH da keng joriy qilinmoqda.

Nisbatan arzon xom ashyo tabiiy gaz va naftani krekinglash orqali etilen ishlab chiqarish jarayonlarining mukammal texnologiyalari paydo bo'lishi va oksidlash jarayonlarining sanoat miqyosiga tadbiiq qilinishi bilan(Wacker-Hoechst kompaniyasi), eski va iqtisodiy qimmat texnologiyalar bartaraf etila boshlandi va bu ayniqsa G'arbiy Yevropa va Yaponiyada yaqqol kuzatiladi. Bugungi kunga kelib, asetaldegid ishlab chiqarish quyidagilarga asoslanadi: etil spirti asosida olish, faqatgina ba'zi davlatlarda G'arbiy Yevropada saqlanib qolgan va bu usulning ulushi juda kam.

Asetilen asosidagi sintez, ushbu xom ashyoni ishlab chiqarish imkoniyatlari bo'lgan Shvesariya va Italiya kabi G'arbiy Yevropaning ba'zi davlatlarida joriy qilinib, bu usul ulushi ham juda oz.

Propan-butanni oksidlashga asoslanuvchi jarayonlar; bu texnologiyani joriy qilish gigant korxonalar zimmasida bo'lib, reaksiya natijasida hosil bo'luvchi qo'shimcha va ikkilamchi mahsulotlarni qayta ishlash imkoniyatlari bo'lishi kerak.

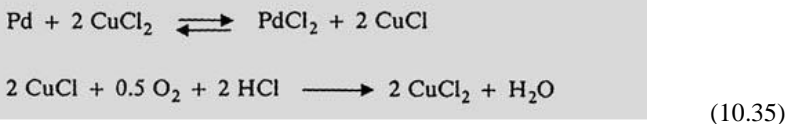
Yana bir yo'nalish etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlashga asoslanadi. 1970-yil o'rtalarida bu usulda ishlab chiqarilayotgan mahsulotning

CuCl₂ reoxidizes (qayta oksidlash) ning vazifasi, nol valentli palladiyni ikki valentli holatga o'tkazish bilan bog'liq. Ko'plab boshqa oksidlovchilar ham Pd⁰ dan Pd²⁺ga qaytarilishini ta'minlashi mumkin, misning asosiy ustunligi O₂ ta'sirida Cu²⁺dan Cu⁰ gacha oson oksidlanishi bilan bog'liq. Yangi fosfor-molibden-vannadiy-polianion katalitik sistemalarning ayni jarayonlar uchun katalizator sifatida qo'llanilishi mumkin ekanligi Catalytica kompaniyasi (AQSh) tomonidan e'lon qilinadi. Bu katalizatorning ustuvor tomoni yuqoriselektivligi bilan birga xlorli qo'shimchalarning hosil bo'lmashligi hisoblanadi.

Bu yangi katalizator kommersiya maqsadlarida foydalanilgan. 33-formulada keltirilgan reaksiya umumiy sxema bo'lib, olefinlarni tez oksidlashning quyidagi bosqichlarini qamrab oladi:



regeneratsiya tezligini reaksiyalari:



HCl miqdorini nazorat qilish bilan reaksiya nisbiy tezligini boshqarish mumkin, HCl konsentratsiyalar yuqori bo'lishi bilan regeneratsiya ham tezlashadi.

Shunday qilib, etilenni selektiv oksidlash uchun zarur bo'lgan palladiy tuzlari miqdori CuCl₂ ning miqdorini katalitik miqdorlardan bir oz oshirib chegeralash mumkin bo'ladi.

10.11.2. Ishlash jarayoni

Asetaldegidni keng masshtablarda ishlab chiqarish ikki fazada gaz-suyuqlik sistemalarda amalga oshadi. Reaksiyaning gazsimon komponentlari etilendiamin va havo yoki O₂ kislotaning (HCl) suvli eritmasi katalizatorligida titan yuzasida kolonna tipidagi reaktorda barbotaj orqali ta'sirladi. Jarayonni samarali olib borishning bir vaqtda ikki usuli ishlab chiqilgan:

1. Reaksiya va regeneratsiya jarayonlari bir vaqtda bir reaktorda olib boriluvchi birlashtirilgan usul. Oksidlovchi agent sifatida O₂ dan foydalaniladi.

2. Reaksiya va regeneratsiya ajralgan holda ikki turli reaktorlarda olib boriladi. Bu holatda oksidlovchi agent sifatida havo kislorodidan foydalanish mumkin.

Bir bosqichli birlashtirilgan usulda etilen va O₂ katalizator eritmasiga 3 bar bosim va 120 – 130 °C haroratlar chegarasida yuboriladi, bunda

etilenning 35 – 45 % reaksiyaga kirishadi. Reaksiya natijasida ajraluvchi issiqlikdan asetaldegid va katalizatorning suvli eritmasini haydashda foydalaniladi.

Shunday qilib, 1 tonna asetaldegid olish uchun 2,5 – 3,0m³ H₂O zarur bo'ladi. Qo'shimcha reaksiyalarini va yo'qotilishining oldini olish uchun toza O₂ va etilendan (99,9 ~ 01%) foydalaniladi, aks holda jarayonni katta miqdor inert gazlar muhitida olib borish zarur bo'ladi.

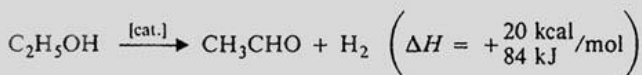
Ikki bosqichli jarayonda, etilen amaliy jihatdan katalizator eritmasida 105-110 °C va 10 bar bosim ostida to'liq reaksiyasi kuzatiladi. Asetaldegid/H₂O aralashmasi haydalib, bosim tushirilgandan so'ng, katalizator havo bilan oksidlash katalizatorida 100 °C va 10 bar bosim ostida regeneratsiyaga uchratiladi hamda ta'sir reaktoriga qaytariladi. Havo tarkibidagi O₂ ning katta qismi reaksiyaga kirishganligi sababli qoldiq gaz tarkibida N₂ asosiy komponent hisoblanib, inert gaz sifatida foydalanish mumkin bo'ladi.

Etilenning to'liq konversiyasi va havo kislorodidan foydalanish ikki reaktorli sistemaning asosiy ustunligi bo'lsa, reaktordagi yuqori bosim hamda katalizatorning sirkulyasiyasi uning asosiy kamchiligi hisoblanadi.

Ikkala holatda ham asetaldegidning mo'l suvli eritmasi, sirka kislotasi, krotonaldegid va xlorsaqlovchi birikmalardan ikki bosqichli distillyasiya orqali ajratiladi va konsentrlanadi. Selektivlik deyarli 94 % gacha yetadi. Hozirgi vaqtda Wacker-Hoechst jarayonidan foydalanib dunyo bo'yicha ishlab chiqarilayotgan asetaldegidning quvvatlari 85 % tashkil etadi.

10.11.3. Etanol aralashmasidan sirka aldegid olish

Sirka aldegid etanolni katalitik degidirlab olinishi mumkin:



(10.36)

Bu metanoldan formaldegid ishlab chiqarish jarayoni bilan mos keladi. Shunga qaramasdan, metanol ishlab chiqarishdan farq qilib, oksidlash usulidan kam holatlarda foydalanilmoqda. Uning o'rniga oddiy degidirlash usulining ikki modifikatsiyalangan usuli joriy qilinmoqda:

1. Mis metali o'rnida kumush katalizatori ishtirokidagi degidirlash.
2. Kumush katalizatorligidagi kislorod bilan oksidlash degidirlash.

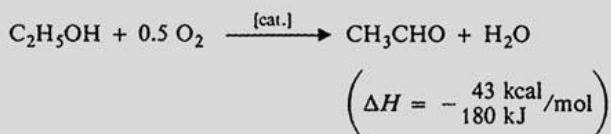
1-usul uchun:

Etanolni degidirlash Zn, Co, Cr bilan faollashtirilgan katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Jarayon dastlab Carbide & Carbon Corporation kompaniyasi tomonidan tadqiq qilingan. Harorat 270-300 °C chegaralarida nazorat qilinadi, lekin shu bilan birga etanolning konversiyasi ham chegaralanadi va 30–50% ni tashkil etadi. Asetaldegid bo'yicha selektivlik 90–95% gacha yetadi. Qo'shimcha mahsulotlar tarkibida kroton aldegidi,

etilasetat, yuqori spirtlar va etilen mavjud bo'ladi. Degidrlash natijasida hosil bo'luvchi vodorod gidrirlash talablariga mos keluvchi darajada toza holatda bo'ladi.

2-usul uchun:

Agar etanolni degidrlash hosil bo'luvchi vodorodni yonishi uchun yetarli darajalarda havo yoki kislorod ishtirokida (masalan, Veba jarayoni) olib borilsa, ajraluvchi issiqlikdan degidrlash (oksidlash degidrlash yoki avtotermik degidrlash) jarayonini to'liq issiqlik bilan ta'minlash imkoniyati paydo bo'ladi:



(10.37)

Sanoat jarayonlarida, kumush katalizatorlari ingichka simlar yoki yanada ahamiyatliroq bo'lgan hajmli kristall to'rlar shaklida foydalaniladi. Etanol bug'lari havo bilan aralashmasi 3 bar bosim va 450-550 °C haroratlarda katalizatoridan o'tkaziladi. Reaksiya harorati foydalanilayotgan havoning miqdori bilan bog'liq; oksidlanishdan hosil bo'luvchi issiqlik va degidrlash uchun zarur bo'lgan issiqlik bir-birini qoplashi chegaralarida olib borilishi maqsadli hisoblanadi.

Haroratga bog'liq ravishda etanolning konversiyasi 30–50%, bir martalik sikl uchun tanlovchanlik 85 – 95% ni tashkil etadi. Reaksiyaning qo'shimcha mahsulotlari sirka kislota, chumoli kislota, etilasetat, CO va CO₂ hosil bo'ladi.

Ikkala texnologik modifikatsiyalarda ham asetaldegid reaksiyaga kirishmagan spirtidan hamda reaksiyaning qo'shimcha mahsulotlaridan ko'p martalik yuqish va distillyasiya bilan ajratiladi va tozalanadi. Ajratib olingan etanol reaksiya aralashmaga qaytariladi.

1994 yilda 13 % gina asetaldegid, asosan G'arbiy Yevropada ayni yo'nalishda ishlab chiqarilgan. AQSh dagi so'nggi zavod 1983 yilda etanol asosida asetaldegid ishlab chiqarishni tugatgan. Yaponiyada asetaldegid faqatgina etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash bilan olinadi.

Shakarqamishdan olingan fermentativ etanolni degidrlash bilan asetaldegid ishlab chiqarish 1995 yilad Indoneziyada joriy qilingan. Hozirgi vaqtda ayni hudud uchun bu usul muhim bo'lib, yiliga 33000 tonna asetaldegid ishlab chiqariladi va sirka kislotaga qayta ishlanadi.

10.11.4. C₃/C₄ alkanlarni oksidlash bilan asetaldegid olish

Celanese tomonidan ishlab chiqilgan va AQSh da 1943-1980 yillarda joriy qilingan usul, propan yoki propan-butan aralashmasini gaz fazada oksidlash bilan asetaldegid saqlovchi aralashma olishga asoslanadi. Katalizatorlarsiz, erkin radikal reaksiyalar 425 – 460 °C va 7–20 bar bosim ostida olib boriladi. Butanni oksidlash Celanese usuli suyuq fazada amalga oshiriladi. Oksidlovchi sifatida sovuq kislorod yoki havodan foydalaniladi.

Bunda 15–20% uglevodorod to'liq oksidlanadi. Qolgan kompleks reaksiyon aralashma tarkibida asetaldegiddan tashqari, asosan formaldegid, metanol, sirka kislota, n-propanol, metiletilkenton, aseton va boshqa ko'plab oksidlash mahsulotlari saqlaydi.

Reaksiya mahsulotlari ajratish, tozalash va distillyasiyasi katta sarf-xarajatlarni talab qiladi.

10.11.5. Asetaldegidini qayta ishlash

Asetaldegid ko'plab organik moddalar, masalan sirka kislota, nadsirka kislota, sirka anhidridi, keten, diketen, etilasetat, kroton aldegid, 1-butanol, 2-etilgeksanol, pentaeritrit, xorli moddalar, piridinlar va boshqalar ishlab chiqarish uchun dastlabki xom ashyo hisoblanadi.

Navbatdagi jadvaldan, sirka kislota va uning anhidridini ishlab chiqarish uchun sarflanadigan asetaldegidning ulushi oz miqdor bo'lsada, 1980 yildan kamayishi kuzatilmoqda. Bundan tashqari, asetaldegid asosida 1-butanol va 2-etilgeksanol ishlab chiqarish ham qisqarib, propenni gidroformillash orqali ushbu mahsulotlarni olish kengaymoqda.

10.6-jadval.

Asetaldegiddan foydalanish (%)

Mahsulot	G'arbiy Yevropa		AQSH		Yaponiya	
	1980	1998	1980	1993	1978	1993
Sirka kislotasi Sirka anhidrid	60	46		-		29
Butanol-1	11	16	63	-	69	-
Etilgeksanol-2	0,2	-	-	-	2	-
Etilasetat ¹⁾	0,8	-	-	-	-	-
Boshqalar (piridinlar pentaeritritol, sirka kislotasi)	18 10	20 18	- 37	22 78	16 13	45 26
Umumiy ishlab chiqarish (10 ⁶ tonna hisobida)	0,64	0,55	0,36	0,15	0,59	0,35

¹⁾ *oz miqdor izobutilasetat

Asetaldegidni u yoki bu mahsulotga qayta ishlash ishlab chiqarish davlat ehtiyojlari bilan bog'liq. Masalan, G'arbiy Yevropada, AQSH va Yaponiyada etilasetat hozirgacha asetaldegid asosida ishlab chiqariladi. AQSh va Yaponiyada asetaldegiddan nadsirka kislotasi ishlab chiqarish ulushi eng ko'p ekanligini kuzatamiz. Asetaldegid, shuningdek Yaponiyada paraldegid bilan birgalikda p-kisilolni tereftal kislotagacha oksidlash uchun foydalaniladi.

10.12. Sirka kislotasi

Sirka kislotasi, muhim alifatik qator oraliq mahsulotlardan biri bo'lib, AQSH da 1997 yilga qadar ishlab chiqarish hajmi bo'icha yettinchi o'rinni egallagan. U inson tomonidan foydalanilgan birinchi karbon kislotasi edi. 2000 yilga kelib dunyo miqyoslarida sirka kislotasi ishlab chiqarish hajmlari $8,3 \times 10^6$ tonnani tashkil etib, bu miqdorning mos ravishda 2,6, 1,4 va $0,69 \times 10^6$ tonnasini AQSH, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ulushiga to'g'ri keladi. Bu davlatlar uchun sirka kislotasi ishlab chiqarish uchun sanoat ko'rsatkichlari quyidagi jadvalda berilgan.

Bu raqamlar faqatgina sun'iy sirka kislotasi uchun tegishli. Ba'zi davlatlarda sirka kislotaning katta miqdori etanolni fermentatsiyasi substrat saqlovchi mahsulotlarni (spirt – sirkasi, odatda oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi) va yog'ochni haydash (yog'och sirkasi) orqali olinadi.

Bundan tashqari shakarqamish asosidan sirka kislotasi ishlab chiqarishning yana bir yo'li mavjud. Biz sun'iy sirka kislotasi ishlab chiqarishni o'rganamiz.

Uzoq yillar mobaynida sun'iy sirka kislotasi, asosan asetaldegiddan olingan. Birinchi jahon urushi davrida, oksidlash jarayonlari asosan Hoechst, Wacker va Shawinigan kompaniyalari tomonidan tadqiq qilingan. Shunday qilib, sirka kislotasi ishlab chiqarish bevosita asetaldegid sanoati bilan – asetilen xom ashyosi bilan bog'liq bo'lib, aksariyat sintezlarda etilen xom ashyosiga foydalanishga o'tilishi bilan bu borada ham qator o'zgarishlar amalga oshirildi.

Iqtisodiy samarador hisoblangan quyi uglevodorodlardan xomashyo sifatida foydalanish va oksidlash jarayonlari bo'yicha tadqiqotlar olib borish AQSh, Angliya va Germaniya davlatlari tomonidan olib borilib, bunda BP, Celanese, Distillers, Hiils va UCC kompaniyalari faollik ko'rsatadi. C₄-olefinlarni qayta ishlashda Bayer va Hiils kompaniyalari yetakchilik qiladi. Olib borilgan tadqiqotlarning ayrimlarigina ishlab chiqarishga joriy qilingan. Metanolni karbonillash bo'yicha ilk izlanishlar 1920 yillarda boshlangan bo'lsada, sanoat usuli BASF tomonidan ancha keyin taklif etilgan. So'ngi yillarda bu usulga yangi yo'nalishlar berilib, Monsanto's kompaniyasi Rh-katalizatoridan foydalanishni taklif etadi.

Arzon xomashyolar raqobatlashuvchi sirka kislotasi ishlab chiqarish G'arbiy Yevropa misolida yaqqol ko'rinadi. 1979 yilda 62 % sirka kislotasi asetaldegid orqali ishlab chiqariladi edi. 1995 yilga kelib bu usuldan

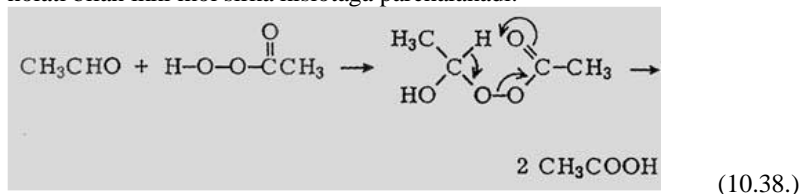
foydalanish, ishlab chiqarish hajmlari bo'yicha ulushi 55 % ni tashkil etuvchi metanolni bosim ostida karbonillash usulining siquvi ostida 28 % gacha kamaydi. Asetaldegid asosida sirka kislota ishlab chiqarish AQSH da mavjud emas, 1995 yildan dastlabki xom ashyo sifatida metanoldan foydalanib sirka kislota ishlab chiqarish 80 % ni tashkil etadi.

10.12.1. Asetaldegidni oksidlash bilan sirka kislota olish

Asetaldegidni havo yoki O₂ yordamida sirka kislotagacha oksidlash radikal mexanizmida amalga oshadi va oraliq mahsulot sifatida nadsirka kislota hosil bo'ladi.

Inisirlash bosqichida hosil bo'luvchi asetil radikali, O₂ bilan peroksid radikalini hosil qilib reaksiyaga kirishadi va nadsirka kislota hosil bo'ladi.

Perekis guruxining gomolizi bilan sirka kislota hosil bo'lishi mumkinligiga qaramasdan, nadsirka kislota gidroksietil perasetat hosil qilib asetaldegid bilan oson reaksiyaga kirishadi, u o'z navbatida siklik o'tish holati bilan ikki mol sirka kislotaga parchalanadi:



Nadsirka kislota, shuningdek, asosiy mahsulot sifatida nozik sharoitlarda (katalizatorlarsiz, etilasetat kabi erituvchida, -15 dan 40 °C gacha haroratlar chegarasida va 25–40 bar bosim ostida havo kislorodidan foydalanib) oksidlash bilan ham hosil qilinishi mumkin.

Nadsirka kislota ishlab chiqarishning bu texnologiyalari AQSH ning UCC, Yaponiyaning Daicel va Buyuk Britaniyaning Celanese kompaniyalari tomonidan joriy qilingan.

Nadsirka kislotani sirka kislota va H₂O₂dan olish 11.1.1.2-bo'limda keltirilgan. Agar oksidlash-qaytarish katalizatorlari asetaldegidni sirka kislotagacha oksidlashda ishlatilishda nafaqat inisirlash bilan asetil radikallarini generatsiyasi uchun xizmat qiladi, balki nadsirka kislotani parchalanishini ham tezlashtiradi. Shu sababli hosil bo'luvchi asetoksi radikal tarmoqlanishi ham kuzatiladi. Odatiy katalizatorlarga Co yoki Mn asetatlari oz konsentratsiyalarda (reaksion aralashma miqdoriga nisbatan 0,5 % gacha) qo'shiladi.

Hozirgi vaqtda oksidlash jarayoni kislorod bilan olib borilmoqda; bu reaksiya uchun namuna sifatida 50 - 70 °C haroratlar chegarasida ishlovchi zanglamas po'latdan tayyorlangan oksidlash kolonnalarida (barbotaj), erituvchi sifatida sirka kislotadan foydaluniluvchi Hoechst jarayonini keltirish mumkin.

50 °C harorat peroksid oksidlash tezligiga mos ravishda tezlashishini ta'minlash uchun zarur bo'ladi. Reaksiya issiqligi oksidlovchi aralashmani sovitish sistemalaridan foydalanib sovitish orqali chiqariladi. Haroratni qat'iy nazorat qilish, sirka kislotani chumoli kislota, CO₂ hamda SO va N₂O oz miqdorgacha oksidlanishining oldini olish imkoniyatini beradi. Sirka kislota bo'yicha tanlovchanlik 95 – 97 % gacha (CH₃CHO nisbatan hisoblanganda) yetadi. Bu usulda yiliga 180000 tonna mahsulot ishlab chiqaruvchi Hoechst kompaniyasi tomonidan Frankfurt'da joriy qilingan texnologiya 1999 yilda to'xtatilgan.

Asetaldegidni kislorod bilan oksidlash jarayoniga muqobil texnologiya Rhbne-Poulenc/Melle Bezons kompaniyasi tomonidan taklif etilib, havo kislorodi bilan oksidlash jarayonini tadqiq qiladi. Bunda selektivlik sof kisloroddan foydalanib oksidlash jarayonidagi bilan mos keladi. Shunga qaramasdan, havo kislorodi bilan oksidlash natijasida katta miqdorlarda inert gazlarning hosil bo'lishi, asetaldegid va sirka kislotalari saqlagani tufayli muammoli chiqindi hisoblanadi va bu chiqindini atomsferaga haydashdan avval albatta tozalanish zarur.

Ikkala jarayonlarda ham hosil bo'luvchi qo'shimcha mahsulotlar deyarli bir xil: CO₂ va chumoli kislota, shuningdek metilasetat, metanol, metilformiat va formaldegid. Bular o'zaro haydash usuli bilan ajratiladi. Suvsizlantirilgan sirka kislota sof holatda hosil bo'ladi, qo'shimcha mahsulotlar suvni haydash vaqtida u bilan birga haydaladi.

10.12.2. Alkan va alkenlarni oksidlash bilan sirka kislota olish

C₄-C₈ uglevodorodlar oksidlash-destruksiya yo'li bilan sirka kislota ishlab chiqarish uchun qimmatli xom ashyo hisoblanadi.

Ular quyidagi guruh va modifikatsiyalarga bo'linadi:

1. n-butan (Hoechst Celanese, Huls, UCC)

2. n-butenlar (Bayer, oraliq mahsulot sifatida ikkilamchi-butilasetat hosil bo'lishi bilan)

3. Yengil benzin (BP, British Distillers)

1-usul uchun:

1982 yilda AQSHda ishlab chiqarilayotgan sirka kislotaning 31 % hajmi UCC va Celanese kompaniyalari tomonidan joriy qilingan n-butanni suyuq fazada oksidlashga asoslanadi. UCC avariya tufayli faoliyatini to'xtatgandan so'ng, Hoechst Celanese kompaniyasi xavfsizlikka to'la rioya qilgan holda 1989 yilda bu susl bilan mahsulot ishlab chiqarishni yo'lga qo'yadi. Bu usulda ishlab chiqarilayotgan mahsulotning hajmi 1991 yilda 230000 tonnani tashkil etadi va bu miqdor AQSH da ishlab chiqarilayotgan sirka kislotaning umumiy miqdorining 14 % ni tashkil etadi.

Avvalroq Texasdagi UCC kompaniyasi tomonidan n-butanni havo kislorodi bilan barbotajli kolonnalarda 15-20 bar bosim va 180 °C haroratda oksidlash reaksiyon aralashmasidan 225000 tonna sirka kislota, 36000 tonna

metiletilketon, 23000 tonna chumoli kislota va 18000 tonna propion kislota ajratib olingan.

Oksidlash-parchalanish mahsulotlarining yanada ko'proq bo'lishini oldini olish uchun xom ashyolar konversiyasini 10-20 % kamayishi ta'minlangan.

Celanese LPO jarayoni (suyuq fazada oksidlash) 175 °C va 54 bar bosim ostida Co saqlovchi katalizator ishtirokida sirka kislota ishlab chiqarishga asoslanadi. Sirka kislota ajratib olingandan so'ng, aralashmadagi qo'shimcha mahsulotlarning bir qismi jarayonga qaytariladi va sirka kislotagacha oksidlash qayta amalga oshiriladi. Bu bilan mahsulotlarni to'liq ajratish imkoniyati yaratiladi. Sirka kislotaga qo'shimcha sifatida, asetaldegid, aseton, metiletilketon, etilasetat, chumoli kislota, priopion kislota, moy kislota va metanol ajratiladi. Buyurtmachining istagi bilan asosiy mahsulot sirka kislota bo'lsadi metiletilketonning miqdorini 17 % gacha oshirish imkoniyatlari mavjud.

1965 yildan 1984 yilga qadar Niderlandiyadagi zavodlardan birida qator rekonstruksiyalardan so'ng yiliga 130000 tonna sirka kislota ishlab chiqaruvchi Celanese LPO jarayoni bilan ishlab chiqarilgan. Bir necha yillar davomida Huls kompaniyasi tomonidjan joriy qilingan n-butanni oksidlashni katalizatorlarsiz yiliga 20000 tonna quvvat bilan mahsulot ishlab chiqaruvchi zavod qurilgan. Oksidlash jarayoni 60 – 80 bar bosim va 170-200 °C haroratda havo kislorodi yoki O₂ bilan boyitilgan (30 % gacha) havo bilan suyuq fazada xom sirka kislota olinadi.

n-Butanni reaksiyaning qo'shimcha mahsulotlarga o'zgarishi 2 % gacha kamaytirilgan. Asosiy mahsulot sirka kislota bo'lsada (60 % gacha selektivlik bilan) aseton, metiletilketon, metil- va etilasetat, oz miqdor chumoli va propion kislotalar hosil bo'ladi. Bunday ko'pkomponentli reagentlarni ajratish ham katta kolonnalardan atmosfera, vakuum yoki yuqori bosimlarda olib borilishi zarur bo'ladi.

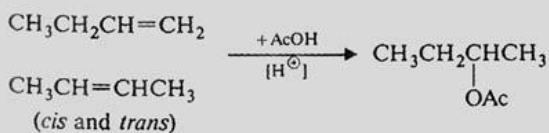
2-usul uchun:

Huls n-butenlarni oksidlashga asoslanuvchi yana bir jarayon tadqiq qilingan. Bu jarayon uzoq muddatlar tajriba-sinov qurilmalarida tadqiq qilingan, lekin shu bilan birga sanoat qurilmalarida joriy qilinmagan. Bu usulda, buten ortiqcha bosimda 200 °C da suyuq fazada asosi xom sirka kislota bo'lgan mahsulot olinadi. Bunda titan va qalay vanadat katalizator sifatida xizmat qiladi. Turli sabablar bilan, shu jumladan portlash xavfining yuqoriligi tufayli bu jarayon mo'l miqdor suv bug'i ishtirokida olib boriladi.

Ishlab chiqarilayotgan suyultirilgan sirka kislota tozalanmagan bo'lsada, 95 % gacha konsentratsiyalarda bo'lishi kerak, bu esa katta energiya sarflashni talab etadi. Xom kislota olishda butenning konversiyasi 75 % bo'lganda selektivlik 73 % gacha yetadi.

Bayer n-butenni sirka kislotagacha suyuq fazada oksidlashning ikki bosqichli texnologiyasini taklif qiladi. S₄ kreking fraksiyasi tarkibidan

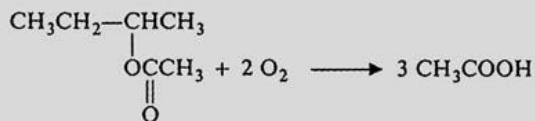
butadiyen va izobutilen ajratilgandan so'ng, 1-buten va sis- hamda trans-2-butenlar saqlanadi. Bu aralashma 2-asetoksibutanga va ikkilamchi-butilasetatga o'tkaziladi:



(10.39)

Oraliq mahsulotni sirka kislotaga o'tkazish 100-120 °C va 15-25 bar bosim ostida kislota muhitida sulfokislota saqlovchi ionalmashuvchismola bo'yicha amalga oshiriladi.

Reaksiya sharoitlarida n-butenlarning bir vaqtdagi izomerlanishi sabab, faqatgina 2-asetooksibutan hosil bo'ladi. Ikkinchi bosqich oksidlanish bosqichi bo'lib, reaksiya katalizatorlarsiz suyuq fazada 200 °C va 60 bar bosimda amalga oshiriladi:



(10.40)

Azeotrop va atmosfera bosimida haydash yo'li bilan reaksiyon aralashmani qayta ishlashdan so'ng, ikkilamchi-butil asetat ishlab chiqarish uchun qaytariladi. Sirka kislota bo'yicha selektivlik 60 % ni tashkil etadi. Reaksiyaning qo'shimcha mahsuloti bo'lib, chumoli kislota va CO₂ hosil bo'ladi. Hozirgacha bu usulda mahsulot ishlab chiqaruvchi korxonalar joriy qilinmagan.

2-holat uchun:

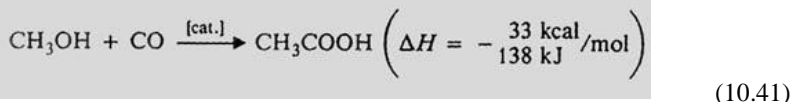
Neft xom ashyosining 15-95 °C haroratlar chegarasida qaynaydigan bo'lagini (asosi C₄-C₅ tarkib bo'lgan tiniq-benzin fraksiyasiga mos keladi) oksidlash usuli Angliyada tadqiq qilingan. Katalizatorlarsiz suyuq fazada zanglamas po'latdan tayyorlangan reaktorlarda havo kislorodi olib boriluvchi oksidlash jarayoni 160-200 °C va 40-50 bar, erkin-radikal mexanizmida amalga oshadi. Oksidatordan chiquvchi mahsulot dastlabki xom ashyodan, yengil uchuvchan mahsulotlardan va kislota suvli eritmasi aralashmasidan ikki bosqichli distilyasiya orqali ajratiladi. Kislota oz miqdor suvdan yengil uchuvchan erituvchilar masalan izoamil asetat yordamida ajratiladi. Organik faza so'ngra haydash usuli bilan alohida komponentlarga ajratiladi. Bundan tashqari, sirka kislota, chumoli kislota, propion kislota va oz miqdor qahrabo kislotalar ham ajratilishi mumkin. Shuningdek, ajratilishi mumkin bo'lgan darajalarda aseton hosil bo'ladi. Hosil bo'luvchi barcha qo'shimcha mahsulotlar jarayon rentabelligini ta'minlaydi. Jarayon sharoitlaridan kelib chiqib, 1 tonna sirka kislotaga

nisbatan 0,35 dan 0,75 tonnagacha qo‘shimcha mahsulotlar hosil bo‘lishi mumkin.

BP distillyasiya bosqichini yanada takomillashtirib, mukammal darajaga ko‘tardi va Angliyada joriy qildi. 1996 yilda bu texnologiya bilan yiliga 220000 tonna sirka kislota va 18000 tonna propion kislota ishlab chiqarildi. Bu BP texnologiyasi bo‘yicha foaliyat olib boruvchi so‘ngi zavod hisoblanadi.

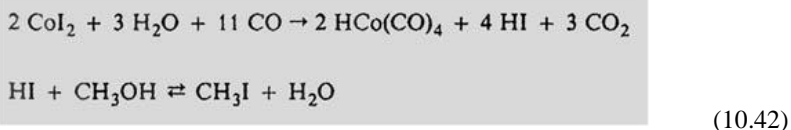
10.12.3. Menatolni karbonillash bilan sirka kislota olish

BASF kompaniyasi CO va H₂ ning katalitik konversiyasi bilan sirka kislota olish jarayoniga asos soldi. Sintez gaz va metanol asosiy xom ashyo bo‘lgan ilk texnologiya 1913 yilda joriy qilingan va karbonillash orqali sirka kislota olish deb nomlangan. Sirka kislota olishning bu yo‘li 1920 yildan keyin metanolning keng miqyoslarda ishlab chiqarilishi bilan rivojlandi. Boshqa kompaniyalar, shu jumladan, British Celaneseham 1925 yildan keyin karbonillash reaksiyasi bilan intensiv shug‘ullana boshladi, jrayon sxemasi quyidagicha:

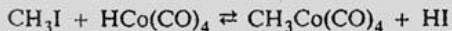


Jarayonning asosiy muammosi korroziya bo‘lib, faqatgina 1950 yilga kelib, o‘ta barqaror Mo-Ni (Hastelloy) qotishmalarining tadqiq qilinishi bilan bartaraf etildi.

1960 yilda ilk mini zavod BASF tomonidan qurildi. Sanoat jarayonlarida (BASF), metanol – alohida yoki dimetilefiri aralashmasi, oz miqdor H₂OCO holatida, CoI₂ishtirokida suyuq fazada 250 °C va 680 bar bosim ostida olib boriladi. Reaksiya mexanizmida katon va anionlar bir-biri bilan bog‘liq bo‘lmagan holda ta’sirlashadi. Kobalt yodid dastlab tetrakarbonilgidrokobalt hosil qilishi va so‘ngra metanol bilan metil yodid hosil qilishi taxmin qilinadi:



Tetrakarbonilgidrokobalt va metilyodid muhim oraliq mahsulot CH₃Co(CO)₄CO kiritilgandan so‘ng, sirka kislota hosil qilib gidrolizlanadi va kobalt tetrakarbonil gidridi qayta tiklanadi:



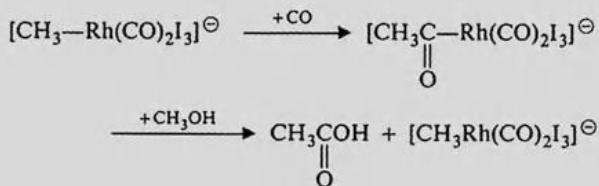
(10.43)

Shunday qilib, katalizatorning ikkala faol komponentlari ham yangi reaksiya uchun tayyor bo'ladi. Sanoat jarayonlarida kobalt va yod to'lig'icha qaytariladi. Sirka kislotaga bo'yicha selektivlik 90 % (CH_3OH ga hisoblanganda) va 70 % (SO ga hisoblanganda) gacha yetadi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida (100 kg sirka kislotaga nisbatan 4 kg) ko'plab kimyoviy moddalar hosil bo'ladi. CO_2 reaksiyon jarayon chiqindisi hisoblanadi. Beshta ketma-ket joylashtirilgan kolonnalarda haydalgandan so'ng 99,8 % tozalikdagi sirka kislotaga olinadi.

1983 yilga qadar ikki korxonada BASF jarayoni bo'yicha mahsulot ishlab chiqargan: biri G'arbiy Germaniyada yiliga 50000 tonna, ikkinchisi esa Borden (AQSh, hozirda faoliyatini to'xtatgan) 65000 tonna quvvat bilan mahsulot ishlab chiqargan.

1960 yil o'rtalarida, Monsanto tadqiqotlari, rodiiy yod bilan metanolni karbonillash uchun kobalt yodidga nisbatan faol sistema ekanligini aniqladi. CoJ_2 holatida bo'lgani kabi faol holati metil ligandli metan karbonil kompleksi bo'lib, $[\text{CH}_3\text{-Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^+$ tarkibga ega.

CO ning $\text{CH}_3\text{-Rh}$ bog' orasiga kirishi bilan, acetyl rhodium kompleksi hosil qiladi. Reaksiya metanoliz orqali sirka kislotaga hosil bo'lishi va dastlabki kompleksning tiklanishi bilan davom etadi:



(10.44)

1970 yilda Texas Citydagi yiliga 150000 tonna sirka kislotaga ishlab chiqaruvchi ilk korxonaga joriy qilindi.

So'ngi yillarda Monsanto (hozirda BP) jarayoniga asosiy e'tibor qaratilib, sirka kislotaga ishlab chiqaruvchi yangi korxonaga qurildi va 1991 yilga kelib dunyodagi sirka kislotaning 55 % ayni texnologiya bo'yicha ishlab chiqarildi.

Bunday texnologik o'zgarish Yaponiyada ham amalga oshirilgan, ilk korxonalar 1980 yilda Daicel Chemical kompaniyasi tomonidan joriy qilingan Monsanto jarayoni bo'yicha yiliga 150000 tonna mahsulot chiqargan bo'lsa, G'arbiy Yevropada Rhone-Poulenc tomonidan 1981 yilda

225000 tonna quvvat bilan faoliyat olib boruvchi korxonalar barpo etilgan. Sanoat jarayonlarida metanol va SO suyuq fazada 150 – 200 °C 30 bar bosim ostida 99 % (CH₃OH nisbatan) va 90 % dan ziyod (CO nisbatan) selektivlik bilan sirka kislotasi hosil qilib ta'sirlashadi. Reaksiyaning qo'shimcha mahsulotlari bo'lib, suv bug'ining konversiyasi tufayli hosil bo'luvchi CO₂ va H₂ hosil bo'ladi.

Commerical modellar bloki, rodiyning oz porsiyalar bilan yo'qolishining oldini oluvchi va bu jarayon rentabelligiga katta ta'sir etuvchi to'liq avtomatlashtirilgan nazoratga asoslanuvchi sistemani taklif qildi. Jarayonning asosiy g'oyasi VR tomonidan Angliyada 1989 yilda amaliyotga tadbiiq etildi. Rodiy katalizator hisoblanuvchi asetat aralashmalarini karbonillash metanol/metilasetat aralashmasini karbonillashda sirka kislotasi va sirka angidridlari 40/60 dan 60/40 nisbatlarda hosil bo'ladi.

10.13. Sirka kislotasi ishlab chiqarishdagi potentsial o'zgarishlar

Sirka kislotasi ishlab chiqarishning iqtisodiy ko'rsatkichlarini belgilab beruvchi asosiy omil asetaldegid namunasida ko'rib chiqilganidek, xom ashyoning mavjudligi va narxi bilan bog'liq hamda so'ngi yillarda bir necha marta o'zgarishini ko'ramiz.

Monsanto jarayoni bo'yicha metanolni karbonillash iqtisodiy samaradorlik bo'yicha eng yuqori ko'rsatkichli texnologiya xisoblanadi va bu avvalambor neft sanoatidagi inqiroz va etilening tan narxining yuqoriligi bilan bog'liq. Lowloss kompaniyasi shuningdek, utilizatsiya qilingan rodiyning gidroformillash jarayonida shuningdek, avtomobillardan chiquvchi gazlarni yuttirish uchun katalizatorlar sifatida foydalanishni taklif etgan.

Shu sababli, metanolni karbonillashda boshqa katalitik sistemalardan foydalanish dolzarb masaladir.

Shunday qilib, VR iridiy asetat asosida promotorlangan sistema asosidagi yangi katalizator yaratib, bu katalizator uzoq muddatlar ishlashi bilan farqlanadi. Katalizator haqidagi batafsil ma'lumotlar to'liq ochib berilmagan. Bu texnologiya VR kompaniyasi tomonidan Koreya va Xitoydajoriy qilinishi rejalashtirilgan. 1998 yilda Angliyada qurilgan korxonaga esa yangiIr asosidagi katalitik sistema bo'yicha ishlaydi.

C₁ tarkib asosidagi sintezlar, ayniqsa sintez gazdan CO/H₂ oraliq mahsulotlar olish uchun foydalanish va ayniqsa, sirka kislotasi qayta ishlash butun dunyoda katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib bormoqda.

Sintez gazning rodiy va kislorodsaqllovchi aralashmasi sistemasidagi geterogen katalitik o'zgarishlari S₂ tarkib ayniqsa sirka kislotasi, asetaldegid va etanolga o'tishi ilk bora 1970-yilda UCC tomonidan joriy qilingan.

Hoechst kompaniyasi ham qo'zg'almas qatlamli katalizator sistemasida sintez-gazning C₂ tarkibga uch bosqichli oksidlash orqali o'tishini tadqiq qiladi. Masalan, 290 °C harorat va 50 bar bosim ostida O–C₂

nisbatiga bog'liq ravishda $Rh-Yb-Li/SiO_2$ katalitik sistema ishtirokida selektivlik 80 %, vaqt birligi ichida 200 g/l-soat unum bilan mahsulot hosil bo'lishi aniqlangan.

Xom mahsulotni qo'shimcha oksidlash bilan, propion va moy kislotalardan ekstraksiya usulida ajratilgandan so'ng, asosiy mahsulot sifatida sirka kislotasi olish mumkin.

Bu jarayonlar eksperimental ma'lumotlar asosiga qurilgan. Monsanto jarayoniga nisbatan qator ustunliklarga ega bo'lishi mumkin va metanol asosidagi sintezlar orasida energiya sarfi va kapital kiritish bo'yicha iqtisodiy samarador texnologiya qatorida sanalishi mumkin.

Sintez gazdan olinuvchi yana bir mahsulot sirka kislotagacha izomerlanishi mumkin bo'lgan metilformiat bo'lib, Monsanto jarayonidagi karbonillash bilan taqqoslanganda yoki kompaniya chumoli kislotaning aniq qo'llanilish sohasiga ega iqtisodiy samarador usul bo'lishi mumkin.

Arzon xom ashyo hisoblanuvchi tabiiy gaz tarkibida mavjud bo'lgan S_4-C_5 fraksiyasi va butan sirka kislotasi ishlab chiqarish uchun ham muhimdir. Lekin bu xom ashyoni va hosil bo'luvchi mahsulotlar aralashmasini ajratish sanoat miqyoslarida katta kapital mablag'lar sarfini talab etadi hamda bu turdagi kislotalarga bo'lgan talab va ehtiyoj bilan bog'liq.

Shunday qilib, sirka kislotasi ishlab chiqaruvchi bir necha kompaniyalar turli jarayonlardan foydalanishi dastlabki xom ashyoning turlari bilan bevosita bog'liq.

10.14. Sirka kislotadan foydalanish

AQSH, G'arbiy Yevropa va Yaponiya davlatlarida sirka kislotadan dunyo miqyoslarida foydalanishning istiqbollari quyidagi jadvalda berilgan:

10.7-jadval.

Sirka kislotaning qo'llanilishi (%).

Mahsulot	Dunyo bo'yic		AQSH		G'arbiy Yevropa		Yaponiya	
	1988	1998	1984	1998	1985	1998	1984	1998
Vinilasetat	40	49	52	61	35	34	26	31
Asetat syellyuloza	4	4	16		8	6	18	15
Sirka kislotasi efitrlari	9	12	11	10	13	17	5	8
Sirka angidrid asetanilid, asetil xlorid, asetamid	11	19	4	12	21	19	4	3
terefal kislotasi va dimetil terefal efitri ishlab chiqaruvchisi uchun erituvchii	8	9	8	9	6	10	22	13
Atsetoxlor kislotalar	4	3	2	1	11	7	5	4
Boshqalar (masalan, Al, NH ₄ , ishqoriy metall asetatlar va boshqalar.)	24	4	7	7	6	7	20	26
Umumiy ishlab chiqarish	4,36	5,90	1,41	1,67	0,94	1,42	0,36	0,52

(10 ⁶ tonna hisobida)								
-------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Jadvaldan ko‘rinadiki, efir ishlab chiqarish barcha davlatlarda mos rivojlangan. Efirlardan vinilasetat muhim ahamiyatga ega bo‘lib, buni hududdagi selluloza asetati ishlab chiqarishning rivojlanishi bilan bog‘lash mumkin. n-butil, izobutil va metilasetatlar ham muhim murakkab efirlar bo‘lib, etilasetat kabi lok-bo‘yoq va smolalar sanoatining universal erituvchisi hisoblanadi.

Sellyuloza asetati tarkibidagi $C_6H_{10}O_8$ uchta OH-guruhlarining har biri eterifikatsiyalanganligiga qarab 52-62,5 % mass asetat guruhlari saqlashi mumkin. Syellyuloza asetati tolalar, plyonkalar va bo‘yoqlar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Sirka kislota tuzlari, masalan Pb, Na, Al, Zn asetatlari, to‘qimachilik, bo‘yoq sanoati va teri oshlash hamda tibbiyotda yordamchi vosita hisoblanadi.

Xlorsirka kislotalar ham sirka kislota sanoatining tayyor mahsuloti sanaladi. Bulardan monoxlorsirka kislota muhim ahamiyatga ega. Monoxlorsirka kislota ishlab chiqarish quvvatlari 1997 yilga kelib, G‘arbiy Yevropa, Yaponiya va AQSH da mos ravishda yiliga 220000, 40000 va 32000 tonnani tashkil etgan.

Monoxlorsirka kislota ishlab chiqaruvchi dunyodagi yirik kompaniyalardan biri Akzo – Nobel hisoblanadi. Xlorsirka kislota sirka kislotani suyuq fazada, minimal harorat 85 °C va maksimal 6 bar bosim ostida, katalizatorlarsiz, lekin aksariyat hollarda sirka angidiridi yoki asetilxlorid kabi inisiatorlar ishtirokida olib boriladi. Monoxlorsirka kislota olishning yana bir usuli trixloretilenni gidroliziga asoslanadi va bu jarayon ko‘proq nazariy ahamiyatga ega. Monoxlorsirka kislota karboksimetilsellyuloza ishlab chiqarishda muhim dastlabki xom ashyo bo‘lish bilan birga, ko‘plab pestisidlar, bo‘yoqlar va farmasevtik preparatlar ishlab chiqarishda ikkilamchi mahsulot sifatida ham ishlatiladi. Trixlorsirka kislota natriyli tuzi gerbisid sifatida ishlatiladi. Sirka kislota sanoat ahamiyatiga ega bo‘lgan ikkilamchi mahsulotlari (masalan, sirka angidiridi va keten) ham katta miqyoslarda ishlab chiqariladi va keyingi bo‘limlarda ko‘rib chiqiladi.

Sirka kislota yana suyuq fazadagi oksidlash jarayonlarining, masalan p-kisilolni tereftal kislota gacha yoki dimetil tereftal gacha erituvchisi sifatida ham ishlatiladi.

Kelajakda sirka kislota metilasetatga o‘tkazilib, Halcon jarayoni bilan etanol ishlab chiqarishda foydalanish istiqbollari bor. Metilasetat bug‘ fazada metanol yoki etanolga yuqori konversiya va selektivlik bilan gidrogenlanadi. Metanol o‘z vaqtida sirka kislota gacha karbonillanadi yoki murakkab efir

olish uchun foydalaniladi. Shunday qilib, metanol gomologlari olishda oraliq mahsulot va sirka angidridigacha karbonillashda ishlatiladi.

10.15. Sirka kislota va keten

Sirka kislota molekullararo degidrotatsiya bilansirka angidrid va ichki molekullar degidrotatsiya bilan keten ishlab chiqarish muhim ahamiyatga ega.

1994 yilga kelib dunyo miqyoslarida sirka angidridi ishlab chiqarish yiliga $1,9 \times 10^6$ tonnani tashkil etdi va bundan 890000, 520000 hamda 160000 tonnasi mos ravishda AQSH, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ulushidir.

Keten va uning dimeri (diketen) asosan, sirka angidridi ishlab chiqarish uchun ahamiyatli hisoblanadi. 1995 yilda keten/diketen ishlab chiqarish AQSH va G'arbiy Yevropada mos ravishda yiliga 340000 va 210000 tonnani tashkil etadi.

Sirka angidridi bir necha jarayonlar orqali olinishi mumkin. Hozirgacha sanoat miqyoslarida ikki usul bilan olinib kelingan. Bu jarayonlarning biri asetaldegidni modifikatsiyalangan oksidlash usuli bilan olish bo'lib, ikkinchisi esa oraliq mahsulot sifatida keten hosil qilish bilan bog'liq. Keten usuli odatda, sirka kislota degidrotatsiyasi va hosil bo'lgan oraliq mahsulotni yana sirka kislota bilan ta'sirlashuvchiga asoslanadi.

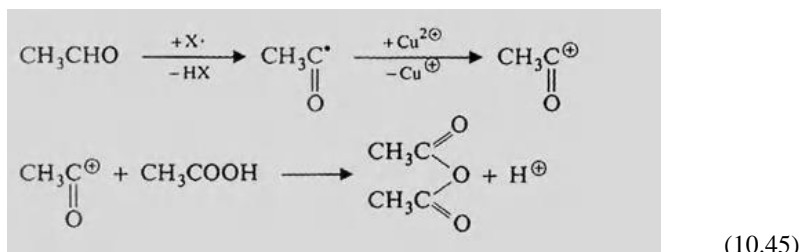
Muqobil jarayon sifatida ketenlar asetonan olinishi mumkin. Yana bir yangi yo'nalish metilasetat karbonillash bilan bog'liq bo'lib, ayni usul AQSHda ishlab chiqarilayotgan sirka angidridining asosiy quvvatlarini tashkil etadi. Sirka angidrid, shuningdek, butandan ham olinishi mumkin.

Bu usullardagi muammolar tayyor mahsulot tarkibidan sirka kislota ajratish hisoblanadi va bu jarayonlar turli korxonalarda turlicha hal etilgan.

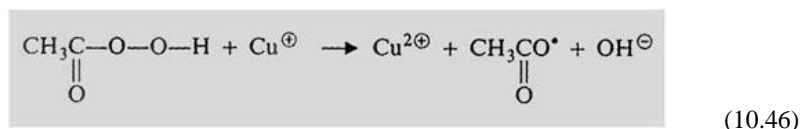
Sirka angidrid olishning iqtisodiy samarador usuli dimetilefiri sirka kislota metil efirini karbonillash bilan bog'liq. 1995 yilda bu usul bilan AQSH da ishlab chiqarilayotgan sirka angidridining 45 % asetaldegidni oksidlash, 22 % bilan olingan.

Asetaldegidni havo yoki O_2 bilan oksidlashning modifikatsiyalangan usuli Hoechst-Knapsack firmasi tomonidan tadqiq qilingan. Shu usulning yana bir yo'nalishi Shawinigan jarayoni bo'lib, katalizator sifatida Mn asetat o'rnida Cu va Co asetalari aralashmasidan foydalanilgan. Reaksiya suyuq fazada $50\text{ }^\circ\text{C}$ harorat va 3-4 bar bosim ostida olib boriladi.

Birlamchi asetil radikal asetaldegiddan vodorodning absorpsiyasi orqali hosil bo'ladi. Jarayonda misning oksidlanishi va asetil kationining hosil bo'lishi, so'ngra sirka kislota bilan ta'sirlashuvchi va sirka angidridning hosil bo'lish bosqichlarini qamrab oladi:

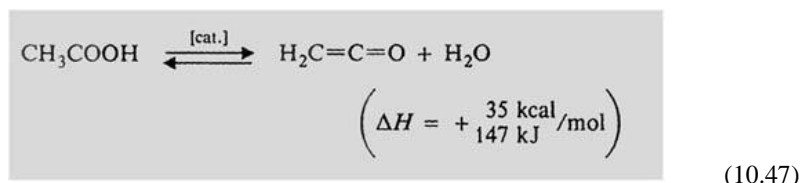


Parallel reaksiyalarda, asetaldegidga O₂ ta'sirida hosil bo'luvchi sirka nadjkislotasidan asetil radikalining hosil bo'lishi kuzatiladi. Kislota muhiti Cu⁺ning Cu²⁺ ga oksidlanishi uchun xizmat qiladi:



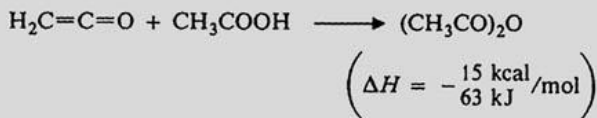
Sirka kislota, shuningdek, asetoksiradikali hosil bo'lishi ham mumkin va mos ravishda qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lishi taxmin qilinadi. Reaksiyon muhitda hosil bo'luvchi suv ham sirka angidridning ikkilamchi reaksiyalarini amalga oshishini ta'minlab, sirka kislota hosil bo'lishiga olib keladi, shuning uchun ham jarayon ejektirlovchi agent masalan, etilasetat ishtirokida tezda haydash bilan reaksiyon muhitdan chiqariladi. Angidrid kislota (56:44) optimal nisbatlariga asetaldegid konversiyasi 95 % yetishi bilan erishiladi.

Sirka kislota degidrotatsiyasi orqali keten hosil bo'lishi bilan sirka angidridiga o'tish jarayonida (Wacker jarayoni) dastlab sirka kislota keten va H₂O dissosiatlanadi. Reaksiya trietilfosfat ishtirokida 700-750 °C harorat va past bosimlarda olib boriladi:



Muvozanatni optimal saqlash uchun hosil bo'luvchi H₃PO₄, NH₃ yoki piridin bilan bug' fazada neytrallanadi va hosil bo'luvchi gaz tez sovutiladi. Jarayonning yuqori haroratlarda qaynaydigan komponentlari (sirka angidridi, sirka kislota va suv) gazzimon ketendan bosqichli sovitgichlar sistemasi yordamida ajratiladi.

Suv ajratib olingandan so‘ng, solgan reagentlar kreking bosqichiga qaytariladi. Sirka kislotaning o‘zgarishi 80 % gacha yetadi. Sirka kislota konversiyasi 70 – 90 % bo‘lganda keten bo‘yicha selektivlik 90 % (CH₃COOH nisbatan hisoblanganda) gacha yetadi. Tozalangan keten bevosita sirka kislota muhitiga uzatiladi (masalan, Wacker jarayoni bo‘yicha, suyuq zichlovchi nasoslar bilan) va 45-55 °C harorat va past bosimlarda 0,05-0,2 bar sirka anhidridi hosil qilinadi:



(10.48)

Bu bosqichda selektivlik 100 % ga yaqinlashadi. Sirka anhidrid olishning bu usuli, jarayonni keten hosil bo‘lish bosqichiniboshqarish mumkinligi va hosil bo‘luvchi tayyor mahsulot sifatini nazorat qilish bilan bog‘liq.

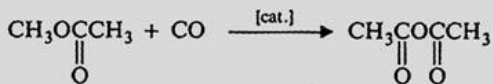
Keten, shuningdek, sirka kislotadan emas, balki asetondan hosil qilinishi mumkin bo‘lgan jarayon ham tadqiq qilingan bo‘lib, termoliz 600-700 °C da oz miqdor CS₂ ishtirokida olib boriladi:



(10.49)

Sirka anhidridi olishning yana bir yo‘nalishi dimetilefiri va metilasetatni katalitik karbonillashga asoslanadi va mos ravishda Hoechst hamda Halcon jarayonlari hisoblanadi. Metanol va uning karbonillash mahsuloti sirka kislota olish uchun ham dastlabki xom ashyo sintez-gaz va toshko‘mir hisoblanadi.

Keyingi metilasetatni karbonillash jarayoni sanoat miqyoslarida joriy qilinib, optimal sharoitlar 150-220 °C va 25-75 bar bosim qilib belgilangan va rodii tuzlari saqllovchi, xrom geksakarbonil/pikolin promotorlaridan foydalanilgan katalizatorlar sistemasi olib boriladi:



(10.50)

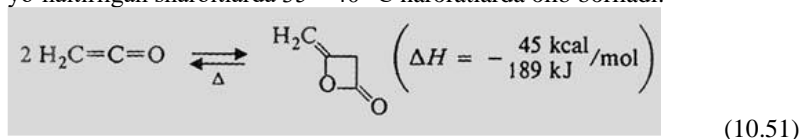
1983 yilda AQSh Tennessee Eastman kompaniyasi Halcón texnologiyasidan foydalanib ish boshladi va o‘zining dastlabki 230000

tonna/yil quvvatlarini hozirga kelib 300000 tonna/yilgacha oshirishga muvaffaq bo'ldi.

Sirka anhidridining asosiy qo'llanilish sohalari asillash jarayonlari bo'lib, dastavval sellulyoza asetati olishda, shuningdek, dorivor vositalar (masalan asetilsalisil kislotasi, asetanilid va b.) ishlab chiqarishda oraliq mahsulot hisoblanadi. Keten ham asillovchi agent sifatida ishlatiladi; biz bilgan sirka kislotani sirka anhidridiga o'tkazish ham asillash jarayoniga namuna bo'ladi.

Keten shuningdek, birikish reaksiyalarida ham (shu jumladan, diketeni bo'yicha dimerlanishda) foydalanilishi mumkin.

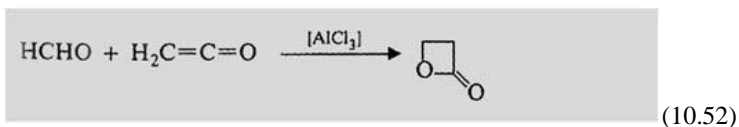
Diketen boyituvchi kolonnalarda, keten diketeni oqimlari qarama-qarshi yo'naltirilgan sharoitlarda 35 – 40 °C haroratlarda olib boriladi:



Reaksiya deyarli to'liq amalga oshadi; qoldiq – oz miqdor keten chiquvchi gazlar tarkibidan sirka kislotasi bilan yuqish orqali ajratiladi. Diketen o'ta ehtiyotkorlik bilan takroriy haydash orqali tozalanishi lozim, chunki diketeni ham ishqor, ham kislotasi muhitida polimerlanish xususiyatiga ega.

Diketen va yoki β-lakton, spirtlar, ammiak, aminlar, gidrazin va boshqalardan dastlabki xom ashyo sifatida foydalanib, asetosirka kislotasi hosil qilinadi. Asetosirka kislotasi hosilalaridan fenil halqasi vodorodi aminoguruh bilan almashingan anilidlar katta ahamiyatga ega bo'lib, bo'yoqlar va dorivor vositalar olishda oraliq mahsulotlar sifatida hamda pirazon hosilalarini, fenilgidrazinlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

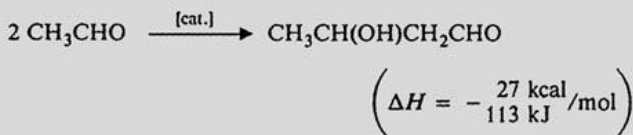
Keten monomerlari va aldegidlardan foydalanib, β-laktonlar, masalan, formaldegid ta'sirida hamda AlCl₃ ishtirokida propiolakton olinadi:



Keten, shuningdek, kroton aldegid bilan barqaror β-lakton hosil qilishi mumkin, barqarorlik murakkab poliefirlar hosil bo'lishi bilan ta'minlanadi.

10.16. Asetaldegidning aldol kondensatsiyasi va ikkilamchi reaksiyalari

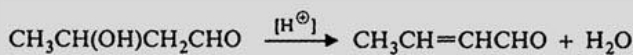
Sirka aldegid va faol α-H saqlovchi boshqa aldegidlar o'ziga xos dimerlanishi (aldollar hosil qilishi) mumkin:



(10.53)

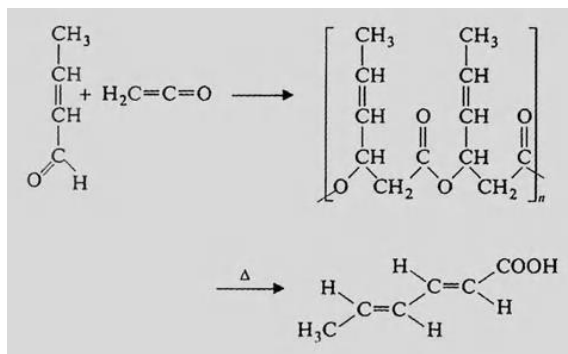
IG Farben jarayonida sirka aldegidi 20-25 °C haroratlarda quvurli reaktorlarda suyultirilgan kaustik soda bilan bir necha soat davomida ta'sirlashuvi amalaga oshiriladi. Aldollanish reaksiyasida asetaldegidning o'zgarishi 50 – 60 % bilan chegaralanadi va bunda smolalar hamda ikkilamchi reaksiyalarning oldi olinadi.

Reaksiya muhitiga sirka kislota yoki H₃PO₄ kiritilib to'xtatiladi. Reaksiyaga kirishmagan asetaldegid bug'latilib ajratilgandan so'ng, asetaldol 73 % li suvli eritma holatida olinadi. Aldol bo'yicha tanlovchanlik 85 %ga yaqinlashadi. Reaksiyaning yagona qo'shimcha mahsuloti -kroton aldegid hosil bo'ladi. Asetaldol nozik sharoitlarda gidrogenlanishi orqali 1,3-butandiolga o'tkaziladi. Uzun zanjirli karbon kislota bilan 1,3-butandiol hosil qiluvchi efilrlar plastifikatorlar sifatida ishlatiladi. 1986 yilga qadar 1,3-butandiolga bo'lgan ehtiyoj yiliga 24000 tonnani tashkil etgan. Shunga qaramasdan, asetaldollarning qatta qismi kroton aldegid olish uchun sarflanadi. Suvsizlantirish oz miqdor sirka kislota ishtirokida, kondensatlanishsiz oson olib boriladi. Suv 90 – 110 °C haydaladi:



(10.54)

n-Butil aldegidining aldol kondensatlanish mahsulotini qayta ishlab 2-etilgeksanol hosil qilinadi. Ushbu spirt aldol kondensatlanish va so'ngra gidrirlash orqali hosil qilinadi. Bu ko'pbosqichli asetaldegid va n-moy aldegidlar orqali olib boriluvchi reaksiyalar ketma-ketligi bo'yicha 2-etilgeksanol olish jarayoni hozirgacha Braziliyada qo'llanilib kelinadi. Kroton aldegid trans, trans-2,4-geksadiyen kislota (sarbin kislota nomi bilan ma'lum) ishlab chiqarishda ishlatiladi. Kroton aldegid keten bilan inert erituvchilar (masalan, toluol) ishtirokida 30 – 60 °C murakkab poliefirlar hosil qilib ta'sirlashadi. Yuqori karbon kislotalarning Zn yoki Cd li tuzlari jarayonning katalizatori bo'lib xizmat qiladi. Murakkab poliefirlar keyingi bosqichlarda termoliz yoki proton-katalizatorligidagi gidroliz bilan sorbin kislota hosil qiladi:

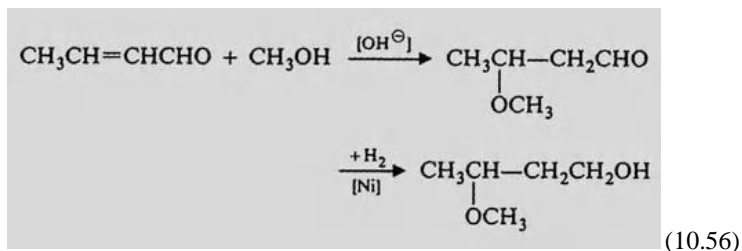


(10.55)

Sorbin kislota va uning kaliy yoki kalsiyli tuzlari oziq-ovqat mahsulotlarini saqlashda katta ahamiyatga ega. Bu mahsulot Germaniyada Hoechst firmasi tomonidan (yiliga 7000 tonna) hamda Yaponiyaning bir necha kompaniyalari tomonidan ishlab chiqariladi. AQSh dagi sorbin kislota ishlab chiqaruvchi kroton aldegi va keten asosida mahsulot chiqaruvchi texnologik tizim (UCC jarayoni) 1970 yilda bartaraf etilgan. UCC jarayoni dastlab sorbin aldegi (2,4-hexadienal) so'ngra kumush katalizitorligida oksidlash bilan sorbin kislota ishlab chiqarishga asoslanar edi. Sorbin aldegi o'z navbatida, asetaldegidning ikkilamchi ammoniyli tuzlari ishtirokida aldol kondensatlanishi orqali ishlab chiqarilgan. Sorbin kislota bo'lgan yillik talab 19000 tonnani tashkil etishi hisoblangan, lekin shu bilan birga 25 ming tonna mahsulot ishlab chiqarilishi aniqlangan.

Kroton aldegi asosida ishlab chiqariluvchi yana bir mahsulot olish uchun metanol kerak bo'ladi. Olingan 3-metoksibutanal qayta tiklangan boshlang'ich moddalarni osonlik bilan parchalaganligi sababli, u darhol 3-metoksibutanolga gidrogenlanadi.

Sanoat jarayonlarida kroton aldegidiga o'yuvchi natriy ishtirokida 5 °C da metanol qo'shiladi. 3-metoksibutanal suyuq fazada Ni yoki Cu katalizatorlari ishtirokida gidrirlanadi:

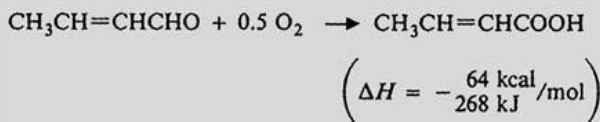


(10.56)

3-metoksibutanol bo'yicha selektivlik 90 % ($CH_3-CH=CH-CHO$ ga nisbatan hisoblanganda) tashkil etadi.

Efir-spirt aralashmasi gidravlik suyuqliklar komponentlaridan hisoblanadi. Ularning asetatlari esa lok-bo'yoq sanoatining muhim erituvchilaridandir.

Kroton kislota kroton aldegidi asosida ishlab chiqariluvchi yana bir muhim mahsulotdir, bu reagent aldegidni suyuq fazada havo kislorodi yoki O_2 bilan past haroratlarda ($20^\circ C$) va 3 – 5 bar bosim ostida oksidlash bilan hosil qilinadi:



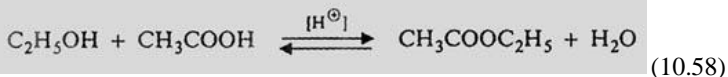
(10.57)

Bunda ko'proq barqaror hisoblanuvchi trans-kroton kislota hosil bo'ladi, selektivlik 60 % ($SN_3-SN=CH-CHO$ ga nisbatan hisoblanganda) tashkil etadi. Bu jarayon Germaniyaning Hoechst, AQSHning Eastman Kodak hamda Yaponiyaning bir necha kompaniyalari tomonidan ishlab chiqarishga joriy qilingan. Kroton kislota sopolimerlanish komponentlaridan biri bo'lishi bilan birga, alkid smolalar ishlab chiqarishda ishlatilib, bo'yoqlarning xususiyatlarini yaxshilashda foydalaniladi.

10.17. Etilasetat

1999 yilda sirka kislota etil efiri ishlab chiqarish quvvatlari yiliga $1,2 \times 10^6$ tonna ishlab chiqarilib, mos ravishda G'arbiy Yevropa, Yaponiya va AQSHning ulushlari 310000, 250000 va 130000 tonnani tashkil etadi. Etilasetat ishlab chiqarishning istiqbolli yo'llari bo'lib, sanoat miqyoslarida qo'llaniluvchi ikki usulni namuna qilish mumkin. Dastlabki xomashyo sifatida etanol yoki asetaldegiddan foydalanish mumkin.

Etanol arzon bo'lgan mamlakatlarda sirka kislota bilan eterifikatsiyalash jarayoni keng joriy qilinadi:



(10.58)

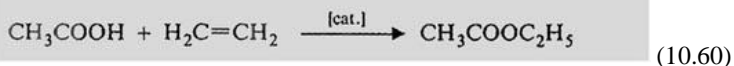
Eterifikatsiya jarayoning uzluksiz amalga oshirish bilan mahsulot unumini 99 % gacha yetkazish mumkin bo'ladi. Etilasetat, shuningdek, n-butanni oksidlash bilan hosil qilinishi mumkin, bunda qator qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishiga qaramasdan, iqtisodiy samarador usul hisoblanadi (masalan, AQSh UCC kompaniyasi tomonidan 1983 yilda joriy qilingan).

Asetaldegid asosidagi sintez esa Tishenko reaksiyasi hisoblanib, bu reagentni ishlab chiqarish keng joriy qilingan davlatlarda Yaponiya va Germaniyada katta masshtablarda olinadi:



Jarayonda alyuminiy etilatning etil spirti, rux va xlor ionlari bilan promotorlangan katalizatorlaridan foydalaniladi. Asetaldegidning ekzotermik o'zgarishi 0–5°C (sovitish bilan) erituvchida amalga oshadi. 95 % konversiyada selektivlik 96 % gacha yetadi (CH₃CHO ga hisoblanganda).

Oraliq mahsulot asetaldol oson suvsizlantiriladi; hosil bo'luvchi suv katalizator faolligini so'ndirish uchun etilatni gidrolizga uchrashini ta'minlaydi. Yana bir jarayon hozirgacha faqat patentlarda yoritilib, sirka kislota va etilenning ta'sirlashuvchiga asoslanadi va muhim sanoat ahamiyatiga ega bo'lishi taxmin qilinadi:



Etilasetat muhim erituvchi hisoblanadi, asosan lok-bo'yoq sanoatida ishlatiladi. Shuningdek ekstraksiya, masalan dorivor vositalar - antibiotiklar ishlab chiqarishda qo'llanilishi mumkin.

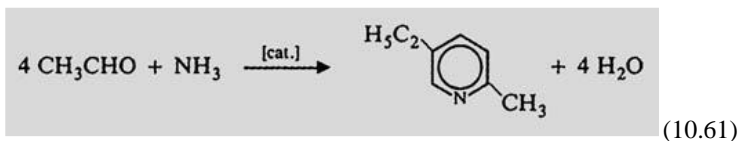
10.18. Piridin va alkilpiridinlar

Piridin, piridin asoslari sanoat miqyoslarida ishlab chiqariluvchi mahsulotlar bo'lib, 2-metilpiridin (2-pikolinlar), 2-metil-5-etilpiridin (MEP), 3- va 4-pikolinlarning qo'llanilish sohalari chegaralangan. Hozirgacha piridin katta hajmlarda boshqa hosilalari bilan xosil qilinib, 0,1 % mass hosil bo'luvchi toshko'mir smolasidan olinadi. Shu bilan birga, kimyoviy o'zgarishlar orqali alkilpiridinlar ishlab chiqarish bu mahsulotga bo'lgan talabdan kelib chiqqan holda kengayib bormoqda.

1996 yilda sintetik piridin olish quvvatlari yiliga 105000 tonnani tashkil etib, bundan G'arbiy Yevropa, Yaponiya va AQSHning ulushlari mos ravishda 47000, 36000 va 18000 tonnani tashkil etadi. Belgiyaning Reilly Chemicals kompaniyasi tomonidan yiliga 17000 tonna quvvat bilan piridin ishlab chiqaruvchi texnologiya yirik tizimlardan hisoblanadi.

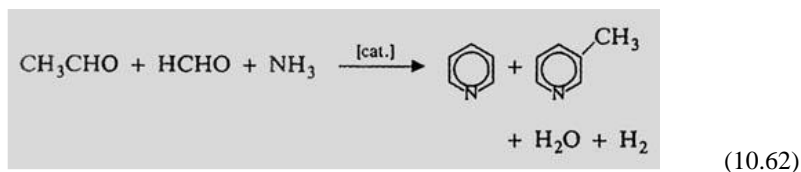
Ko'plab usullar orasida asetaldegid yoki formaldegid va ammiak bilan birgalikdagi usul katta ahamiyatga ega. Selektivligining yuqoriligi va reaksiyaning soddaligi tufayli 2-metil-5-etilpiridin ilk sanoat miqyosida ishlab chiqarilgan piridin asoslaridan hisoblanadi.

Asetaldegid (bevosita yoki paraldegid holatida) ammiakning 30–40% li suvli eritmasi bilan uzluksiz jarayonda ta'sirlashadi. Ta'sirlashuv suyuq fazada 220-280 ° C harorat va 100-200 bar bosim ostida ammoniy asetati ishtirokida olib boriladi:



Reaksiya mahsulotlari ikki fazada hosil bo'ladi. Suyuq suv fazasi asosan reaksiyaga qaytariladi, organik faza esa azeotrop va vakuumda haydash yordamida qayta ishlanadi. 2-metil-5-etilpiridin bo'yicha tanlovchanlik 70 % gacha yetadi (sirka aldegidiga nisbatan hisoblanganda). Reaksiyaning qo'shimcha mahsulotlari bo'lib, 2- va 4-pikolin (3:1 nisbatlarda) va yuqori piridinlar hosil bo'ladi. Agar reaksiya gaz fazada 350-500 °C va atmosfera bosimida olib borilsa hamda katalizator sifatida Al_2O_3 yoki promotorlar bilan boyitilgan $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ lardan foydalanilganda, asetaldegid va ammiak xom ashyosidan 2- va 4-pikolinlar aralashmasi katta selektivlik bilan hosil bo'ladi.

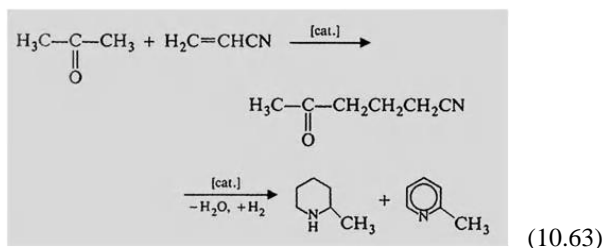
Sirka aldegid va formaldegid aralashmasi ammiak NH_3 bilan bug' fazada ta'sirlashsa, piridin va 3-pikolinlar hosil bo'ladi:



Yangi katalizatorlardan ZSM-5 istiqbolli ta'sir massasi hisoblanadi. Dastlabki xom ashyo aldegidlarning nisbatlari reaksiya mahsulotlari nisbatini belgilab beradi.

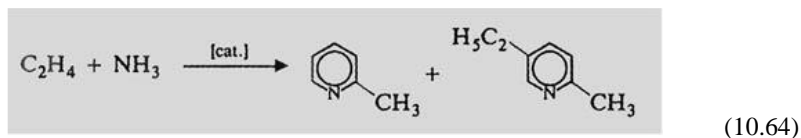
Bu yo'nalish sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, 1977 yilda DSM kompaniyasi tomonidan yiliga 5000 tonna 2-pikolin ishlab chiqaruvchi ko'pbosqichli texnologiyalar joriy qilgan.

Jarayonning birinchi bosqichida aseton akrilonitril bilan izopropilaminsulfonat asosidagi katalizator ishtirokida 80 % (aseton va akrilonitrilga nisbatan hisoblanganda) tanlovchanlik bilan 5-oksoqessanonitril hosil qilib ta'sirlashadi. Bu modda so'ngra bug' fazada metallar yuttirilgan o'zakli (masalan, Ni/SiO_2 yoki $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$) katalizatorlarda vodorod ishtirokida suv va 2-pikolin yoki uning gidrirlangan mahsulotlarini olish uchun oraliq mahsulot hisoblanadi:

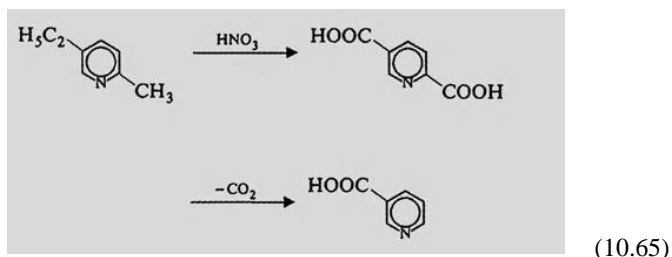


2-pikolin va 2-metil-5-etilpiridin olishning nisbatan yangi jarayonlari Nippon Steel Chemical Company tomonidan o'rganilgan va ko'proq nazariy ahamiyatga ega.

Boshqa jarayonlardan farq qilib, etilen bu maqsadlar uchun istiqbolli xom ashyo hisoblanadi. Etilen NH_3 bilan ammiakning palladiy va oksidlovchi-qaytaruvchi Cu sistemalarining tuzli eritmalari 100 – 300 °C harorat va 30 – 100 bar bosim ostida ikki alkilpiridinlar aralashmasini hosil qiladi. Umumiy selektivlik 80 % (etilen sopolimerlariga nisbatan):

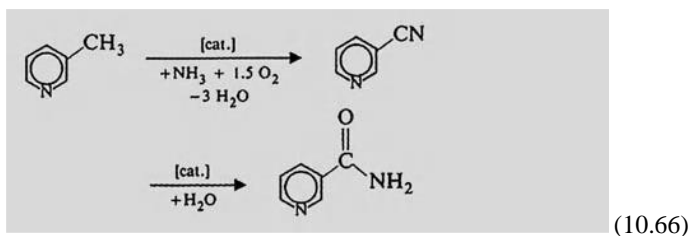


2-metil-5-etilpiridinning asosiy qo'llanilish sohasi niktin kislota (3-piridinkarbon kislota, niasin) ishlab chiqarish bilan bog'liq. Buning uchun dialkilpiridin azot kislotasi bilan 2-holat bo'yicha karboksil guruxlari bo'yicha selektiv oksidalanib dekarboksillanadi:



Niktin kislota va uning hosilalari, masalan niktin kislota amidi, B-kompleks vitaminlari hisoblanadi. Darmondorilar sifatida muhim ahamiyatga ega bo'lishi bilan birga, oziq-ovqat va hayvon ozuqasi uchun qo'shimcha sifatida foydalaniladi. Niktin kislota niktin kislota efilrlarining NH_3 bilan reaksiyasi orqali hosil qilinadi. Niktin kislota olishning yana bir

tarixiy ma'lum bo'lgan yo'nalishi 3-pikolinni nikotin kislota nitriligacha aminooksidlash hisoblanadi va so'ngra qisman gidrolizlanishidan so'ng nikotin kislota amidi hosil qilinadi:



Bu jarayondan foydalanilgan ilk texnologiya 1983 yilda Antverpenda Degussa kompaniyasi tomonidan joriy qilingan. Nikotin kislotaga bo'lgan ehtiyoj dunyoda yiliga 10000 tonnani tashkil etadi, shu bilan birga bu talabning 45% AQSH, 30 % G'arbiy Yevropa va 10 % Yaponiya davlatlariga to'g'ri keladi.

2-pikolin butadiyen va stirok sopolimerlari asosida shina ishlab chiqarish sanoatida olinuvchi sintetik tola va rezina mahsulotlarining adgezion xususiyatlarini yaxshilovchi 2-vinilpiridin olishda qo'llaniladi. Piridin hosilalari, shuningdek, gerbisidlar va ko'plab boshqa farmasyevtik preparatlar olishda ishlatiladi.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Etilen oksidi haqida umumiy tushunchalar.
2. Xlorgidrin usulida etilen oksidi olish jarayoni.
3. Etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash prinsiplari haqida ma'lumotlar.
4. Etilen oksidining sanoat miqyoslaridagi o'zgarishlarini keltiring.
5. Etilen oksidi olishdagi qo'shimcha va ikkilamchi mahsulotlar.
6. Etilenglikol va yuqori glikollar.
7. Etilenglikol o'zgarishlarining sanoatdagi ahamiyatini tushuntiring.
8. Etilenglikol qaysi sohalarda qo'llaniladi?
9. Ikkilamchi mahsulotlar - glioksal, dioksolan, 1,4-dioksan haqida ma'lumotlar.
10. Polietoksilatlar, olinishi, xossalari.
11. Etanolaminlar va ikkilamchi mahsulotlar, etilenglikol efilari va ularning ahamiyati.
12. Etilen oksidi asosidagi boshqa mahsulotlar, atsetaldegid.
13. Etilenni oksidlash bilan asetaldegid olish va uning ishlash jarayoni.
14. Etanol aralashmasidan hamda C₃/C₄ alkanlarni oksidlash bilan sirka aldegid olish

XI bob SPIRTLAR

11.1. Quyi spirtlar

Metanol, etanol, 2-propanol va butanollar sanoat miqyoslarida ishlab chiqariluvchi muhim quyi spirtlar hisoblanadi. Bu guruhga sanoat miqyoslarida keng ahamiyatga ega bo'lib borayotgan allil spirtni ham kiritish mumkin. Shunga qaramasdan, allil spirti tarkibida qo'shbog' saqlagani uchun to'yinmagan spirtlar mavzusida ko'rib chiqilgan. Amil spirti ham keng, shu bilan birga, chegaralangan qo'llanilish sohaslariga ega.

Barcha rivojlangan davlatlarda, metanol eng ko'p hajmlarda ishlab chiqariluvchi spirt hisoblanadi. Bu haqidagi tahlillar avvalgi bo'limda o'rganilib, sintez-gaz asosidagi reaksiyalar ekanligi ko'rsatib o'tilgan edi. 2-propanol ishlab chiqarish quvvatlari bo'yicha ikkinchi o'rinda bo'lib, metanoldan keyingi o'rinni egallaydi. Quyi spirtlarning orasida ishlab chiqarish quvvatlari bo'yicha etanol uchinchi o'rinda turadi va bu mahsulotga AQSh yoki Buyuk Britaniyada ayniqsa, talab va ehtiyojlar katta.

G'arbiy Yevropadagi qator davlatlarda, ayniqsa Germaniyada shu bilan birga, Yaponiyada qishloq xo'jaligi mahsulotlarining fermentatsiyasi orqali olingan spirtni himoyalash maqsadida kiritilgan soliqlar hisobidan sintetik spirt ishlab chiqarishga chegaralar qo'yilgan. Bu davlatlarda etanoldan foydalanish va uning tan narxi dunyo bozori narxlaridan arzon va aksariyat hollarda bu narxlarni belgilab beradi. Lekin 1978 yilda sintetik spirt ishlab chiqarish marketingining o'zgartirilishi bilan bu mahsulotni ishlab chiqarishga qator yengilliklar kiritildi.

11.1.2. Etil spirti

2008 yilga kelib sintetik etil spirti ishlab chiqarish hajmlari dunyoda yiliga $2,6 \times 10^6$ tonnagacha yetgan, bundan 0,59, 0,58 va $0,11 \times 10^6$ tonnasi mos ravishda AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ulushiga to'g'ri keladi. Ayni davlatlarda fermentatsiya orqali etanol ishlab chiqarish quvvatlari yiliga 5,6, 0,56 va $0,16 \times 10^6$ tonnani tashkil etadi.

2007 yilda ishlab chiqarilgan etanolning $24,1 \times 10^6$ tonnasi shakarqamish melassasi va makkajo'xori kraxmali kabi qishloq xo'jaligi mahsulotlarining fermentatsiyasi orqali yoki yog'och mahsulotlarining gidrolizi va shelok (qog'oz sanoati) mahsulotini gidrolizlab olingan. Bu o'simliklarning aksari Braziliya, Hindiston va AQSh da o'stiriladi. Bu davlatlar qatorida so'nggi yillarda Yaponiya, Meksika, Shimoliy Afrika, Indoneziya va G'arbiy Yevropa davlatlarini ham sanash mumkin. So'nggi bir necha yil mobaynida qishloq xo'jaligi mahsulotlaridan tiklanuvchi xom ashyo sifatida foydalanib, turli mahsulotlar masalan, moy va yog'lar asosida yuqori spirtlar ishlab chiqarish kengayib bormoqda.

Ko'pincha etanol ikki usulda etilendan olinadi:

1. H₂SO₄ qo‘shish bilan qisman gidratatsiya hamda hosil bo‘lgan murakkab efir va sulfat kislota aralashmasini ishqor bilan neytrallash orqali

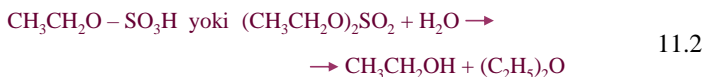
2. To‘g‘ridan-to‘g‘ri katalitik gidrirlash bilan

1-usul etilen saqllovchi gazlarning (bunda tarkibdagi etilennin miqdori 35 dan 95 % gacha saqlanadi) gidratatsiyasi 1930 yilgacha etanol olishning asosiy usuli bo‘lib kelgan, jarayonda 94 - 98 % li H₂SO₄ foydalanilib, bir necha kolonnalarda 55 - 80 °C va 10 - 35 bar bosim ostida olib boriladi. Mono- va dietilsulfat bu bosqichda ekzotermik hosil bo‘lib, katalizator sifatida Ag₂SO₄ ishlatiladi:



$$\Delta H = -58 \text{ kkal/mol} \\ 243 \text{ kJ}$$

H₂SO₄ konsentratsiyasi massa bo‘yicha 45 – 60 % bo‘lishi ta‘minlangandan so‘ng, ikkala sulfat kislota murakkab efirlari ham 70 dan 100 °C gacha haroratlarda etanolga gidrolizlanadi. Dietil efiri qo‘shimcha mahsulot sifatida hosil bo‘lib, bu yuqori haroratlarda ko‘proq kuzatiladi:



Suvni bug‘latish kolonnalarda ochiq alanga yordamida harorat almashinishi amalga oshirilib, bu jarayonda suyultirilgan H₂SO₄ ham parchalanishi kuzatiladi va oz miqdor SO₂ hosil bo‘ladi.

Etanolning selektivligi 86 % (C₂H₄ ga nisbatan hisoblanganda) gacha yetadi.

Iqtisodiy omillar sabab etil sulfat hosil bo‘lishi bilan boruvchi jarayon AQSH da qo‘llanilmagan, G‘arbiy Yevropada (Fransiyada) esa 1974 yilda qurilgan korxonada 1980 yil o‘rtalarida faoliyatini to‘xtatgan. Suyultirilgan sulfat kislotadan foydalanish bu usulning Bertramsmayer jarayonida ham foydalanish imkoniyatlarini beradi. Bu usulda sulfat kislotaning suvli eritmasi emallangan metall reaktorlarda majburiy sikllarning oxirgi bosqichida konsentrlanadi. Zarurat bo‘lganda, organik chiqindilar oksidlovchi agent (odatda 65 % HNO₃) qo‘shilib ajratiladi va bu bilan turli chiquvchi gazlar hosil bo‘lishining oldi olinadi. Bu texnologiyani sanoatda qo‘llanilishining ko‘plab namunalari bor. Etilenni katalitik gidrirlash jarayoni ilk marotaba sanoat miqyoslarida 1947 yilda Shell kompaniyasi tomonidan qo‘llanilgan. Suv bilan ta‘sir jarayoni bug‘ fazada, kislotali katalizatorlar ishtirokida olib borilgan:



H₃PO₄/SiO₂ katalizator bu jarayonda muhim ekanligi tadqiq qilingan. Reaksiyaning odatiy parametrlari 300 °C harorat, 70 bar bosim qilib belgilanib, ta'sir vaqti juda qisqa muddatda davom etishi bilan dietil efiri va etilen oligomerlari kabi qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishining oldi olinadi. Bunday harorat va bosimli sharoitlarda etanol konsentratsiyasi 30 % gacha yetganida muvozanat tiklanishi kuzatiladi. Katalizator faolligiga salbiy ta'sir etgani, uning faollik muddatlarini qisqartirgani va fosfor kislotalari yo'qolishining oldi olinadi. Suv:etilen nisbatlari 0,6 gacha chegaralanishi kerak. Etilenning o'zgarishi faqatgina 4 % ni tashkil etadi. Etilendan unumli foydalanishni va iqtisodiy samaradorlikni ta'minlash uchun bir necha bor sikldan o'tkazilishi hamda sikldagi gazlar turli inert gazlar bilan aralashuvining oldini olish uchun qurilmalar ventilyasion teshiklar bilan jihozlanishi kerak bo'ladi.

Reaktordan chiquvchi gaz oqimi mahsulotlar kondensatsiyalanish haroratigacha sovutiladi, etilen esa yana reaksiya haroratlarigacha qizdiriladi va qayta ishlanadi. Suvli xom spirt ekstraktiv disstilyasiya yordamida tozalanadi va konsentrlanadi. Etanolga nisbatan selektivlik 97 % ni tashkil etadi. Bu turdagi ma'lum va keng o'rganilgan jarayonlar BP, Shell, UCC, USI va Veba (hozirda Hiils) kompaniyalari tomonidan ishlab chiqilgan. Yakka turdagi tizimlarning quvvatlari katta bo'lib, yiliga 380000 tonnani tashkil etadi. Bu o'ziga xos katalitik jarayonning asosiy kamchiliklari etilenning tozaligiga qo'yilgan talab va uning kam konversiyasidir. Bu omillar esa hozirgi kunda etanol olishning dastlabki usuli H₂SO₄ dan foydalaniluvchi jarayonning raqobatbardoshligi saqlanib qolinishini ta'minlab kelmoqda.

Etanol ishlab chiqarish jarayonining asosiy iqtisodiy ustunligi, H₂SO₄ foydalanilgan usuldan farq qilib, oqova suvlarni tozalash zarurati yo'qligi hamda katalitik sistemalardan unumli foydalanish, neft va tabiiy gazdan xom ashyo sifatida foydalanib olingan etilendan foydalanish mumkinligi bilan bog'liq.

Yaqin kunlarda tadqiq qilinayotgan texnologiyalar sintez gaz va turli boshqa xom ashyolardan foydalanish bilan bog'liq. Bulardan yana bir yo'nalish metanolni turli suyuq erituvchilar yoki bug' fazada Rh, Co-saqlovchi aralash katalizator ishtirokida CO/H₂ bilan ta'sirini ta'minlash hisoblanadi.

Reaksiya sharoiti va foydalanilayotgan katalizator bilan bog'liq ravishda, asetaldegid yoki etanol ishlab chiqarilishi mumkin. Bu usul hozirgacha sanoat miqyoslarida joriy qilinmagan.

Jarayonni uzluksiz olib borish bunday bijg'itishga asoslanuvchi reaksiyalarning iqtisodiy samaradorligining yuqori bo'lishiga olib keladi. Etanolning unumini oshirish, ingibirlash effektini kamaytirish uchun fermentatsiya jarayonidagi etanol miqdorining kamaytirilishi, ya'ni hosil bo'luvchi etanolni past bosimlarda haydash, etanolni membranalar yordamida selektiv ajratish yoki dodekan kabi erituvchilar yordamida ekstraksiya qilish bilan ta'minlash mumkin.

Etanol ishlab chiqarish unumdorligi shuningdek, fermentatsiya vositalarining (achitqi - drojjaning) konsentratsiyasi yuqori bo'lgan uch fazali sistemalar intensiv aralashtiriluvchi barbotaj halqali reaktorlardan foydalanish va jarayonni uzluksiz nazorat qilish bilan ham amalga oshirilishi mumkin. AQSh, Angliya va Germaniya kabi davlatlarda etanol asetaldegid olish uchun muhim oraliq mahsulot hisoblanadi. Shunga qaramasdan, etanol ishlab chiqarish rejalashtirilgan ko'plab kimyo korxonalari bartaraf etilib (masalan AQSh da 1983 yilda oxirgi zavod faoliyatini yakunlagan), buning sababi, asetaldegid – sirka kislota ishlab chiqarish uchun xom ashyo ekanligi va sirka kislota olishning metanolni karbonillashga asoslanuvchi texnologiyalarini joriy qilinishi bilan bog'liq. Braziliya, Hindiston, Pokiston, Peru kabi davlatlarda esa etanolni suvsizlantirish bilan olingan etilen, neft kimyosi manbalarining qayta ishlanishidan hosil bo'luvchi etilenga qo'shimcha hisoblanadi. Degidratatsiya jarayoni faollashtirilgan alyuminiy oksidi, alyuminiy silikat yoki H_3PO_4 yuttirilgan qo'zg'almas qatlam katalizatorlari ishtirokida 300-360 °C da olib boriladi. Etanol shuningdek, erituvchi va murakkab efir komponenti yoki yanada ko'proq benzin tarkibiga qo'shimcha sifatida ishlatiladi. Bu borada Braziliya fermentasion etanolni benzin komponentlari sifatida qo'shib foydalanuvchi ilk davlat hisoblanadi, 1993 yilga kelib 4×10^6 avtomobillar ayni benzin asosida harakatlangan. 1985 yilda AQSh da benzospirt (etanolning benzin komponenti sifatida qo'shilishi) loyihasi bo'yicha benzina qo'shiluvchi spirtning miqdori 5 % gacha yetkazilgan.

1995 yilda AQSh da benzin komponenti sifatida foydalaniluvchi etanolning umumiy miqdori ishlab chiqarilayotganiga nisbatan 83 % tashkil etib, bu G'arbiy Yevropa va Yaponiyada tadqiq etilmagan va 1997 yilga kelibgina metanol va etanoldan foydalanish tadqiq qilina boshlandi.

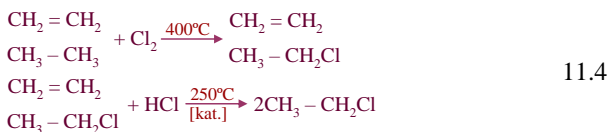
Etil xlorid va etilasetat etanoldan hosil qilinuvchi mahsulotlar hisoblanadi. 1995 yilda etilxlorid ishlab chiqarish quvvatlari AQSh da yiliga 60000 tonna, G'arbiy Yevropada 112000 tonna, Yaponiyada esa 5000 tonnani tashkil etgan. Hozirgi kunda bu ko'rsatkichlar biroq qisqargan va bu etilxloridning qo'llanilish sohalari bilan bog'liq. Etanolning vodorod xlorid yoki xlorid kislota bilan eterifikatsiyasi metanol kabi suyuq yoki bug' fazalarda olib borilishi mumkin. Katalizatorlar mineral kislotalar va $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$ va $SbCl_5$ kabi Lyuis kislotalari hisoblanadi. Metanolni gidroxlorlashdagi kabi Al_2O_3 dan ham foydalanish mumkin.

Hozirga kelib etilxlorid ikki xil usul bilan ishlab chiqariladi: etanni xlrlash va etilenni gidroxlorlash bilan. Bu ikki usullar bilan qisqacha tanishib o'tamiz.

Etanni xlrlash, metanni xlrlash kabi sof termik jarayon bo'lib, 300-450 °C va bir oz ortiqcha bosimda olib boriladi. Monoxlorlash kinetikasi ko'plab xlrlash jarayonlari kabi etan:xlrlash stexiometrik nisbatlari bilan bog'liq bo'lib, 3-5:1 larda yuqori selektivlikka erishi mumkin.

Etilenga vodorod xlorid ta'sirida qo'shimcha mahsulotlar deyarli hosil bo'lmagani uchun bu reaksiyani etanni xlrlash bilan mos ravishda birlashtirilgan jarayon bo'yicha yuqori iqtisodiy samaradorlik bilan olib borish mumkin.

Etilenga xlarning birikishi minimal 400 °C haroratda olib borilgani uchun, etanni etilen ishtirokida xlrlash, so'ngra etilxloridni ajratib olish va etilenni gazlar aralashmasi holatida katalitik gidroxlorlashni ikkinchi reaktorda olib borish mumkin:



Bunday turdagi kombinirlangan jarayon Shell kompaniyasi tomonidan tadqiq qilingan. Etilxlorid ishlab chiqarishda etilenni gidroxlorlash usulidan foydalanish ko'proq sanoat ahamiyatiga ega bo'layotgan jarayon hisoblanadi. 1979 yildan buyon AQSh da faqatgina shu usul bilan mahsulot ishlab chiqarila boshlandi. Jarayon suyuq fazada 30-90 °C va 3-5 bar bosimda Fridel-Kraft katalizatorlari AlCl₃ yoki FeCl₃ shuningdek, faol komponentlar sifatida ayni metall tuzlarini saqllovchi yuttirilgan katalizatorlar ishtirokida bug' fazada 130-250 °C va 5- 15 bar bosim ostida olib borilishi mumkin. Selektivlik 98-99% (C₂H₄, HCl nisbatan hisoblanganda) hamda C₂H₄ va HCl lar konversiyasi 50 % ni tashkil etadi.

Etilxlorid asosan (AQSh 85 % va G'arbiy Yevropada 65 %) antidetonaator tetraetilqo'rg'oshin tayyorlashda foydalanilar edi. Hozirgi vaqtda tetraetilqo'rg'oshin (va tetrametilqo'rg'oshin)ning ekologik muammolar tufayli benzina qo'shilishi qat'iy ta'qiqlangan va shu sababli ham bu mahsulotlarni ishlab chiqarish keskin kamaytirilgan. Etilxloridning qolgan qismi etillovchi agent sifatida (masalan, sellyuloza uchun) yoki erituvchilar va ekstragentlar sifatida ishlatiladi. Bu mahsulot shuningdek, tibbiyotda anestetik sifatida qo'llanilishi ham ma'lum.

11.1.3. 2-Propanol

2-Izopropil spirti (IPA yoki 2-propanol)ni ishlab chiqarishning ilk tijorat sanoat usullari propenga suv qo'shish bilan 1930 yilda Standard Oil

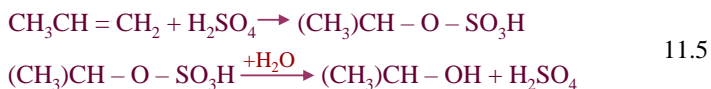
of New Jersey (AQSH) tomonidan tadqiq qilingan. Bu jarayon neft kimyosidagi neft mahsulotlarini qayta ishlashning ham dastlabki namunasi edi. Hozirgi vaqtga qadar 2-propanol ishlab chiqarish quvvatlari yilma-yil o'sib borib, 2000 yilga kelib yiliga $2,1 \times 10^6$ tonnaga yetgan va bundan mos ravishda 0,65, 0,76 va $0,18 \times 10^6$ tonnasi AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiya ulushlariga to'g'ri keladi.

Ana'naviy usulda propen gidratatsiyasi H_2SO_4 ishtirokida suyuq fazada olib boriladi. Bu jarayon bilan parallel ravishda zamonaviy usullar ustida ham izlanishlar olib borilgan va bu jarayonlar propenni bug' fazada bir bosqichli katalitik gidrirlash yoki suyuq fazada xom ashyolarni ma'lum tezliklarda oqim harakatiga asoslangan. Ishlash sharoitlariga mos ravishda, turli kislotali katalizatorlardan foydalanish mumkin:

1. Bug' fazada asosan geteropolikislota yoki mineral kislotalar taklif qilingan bo'lsa,
2. Oqim harakatida kislotali ionalmashinuvchilardan,
3. Suvda eruvchi volframsaqllovchi geteropolikislotalardan foydalanish tavsiya etiladi.

Dastlabki ikki bosqichli sulfat kislotadan foydalanib faoliyat yurituvchi korxonalar BP va Shell kompaniyalari tomonidan hozirgacha targ'ib qilinadi. Deutsche Texaco zavodi 1986 yilga qadar ushbu usuldan foydalanib kelgan, hozirda esa ionalmashinuvchi smolalar ishtirokida to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiyalash jarayoniga qayta modernizatsiya qilingan.

Propenga H_2O ta'sir ettirish jarayoni H_2SO_4 ishtirokida oraliq mahsulot sifatida sulfat kislotasi monoefiri hosil bo'lishi bilan amalga oshiriladi. Ikkinchi bosqichda bug' yoki suv uzatish bilan kislotasi miqdori 40 % gacha kamaytiriladi, murakkab efir esa gidrolizlanadi:



Suyultirilgan H_2SO_4 so'ngra konsentrlanadi. Jarayonda hosil bo'luvchi yuqori haroratlarda qaynovchi qo'shimcha organik birikmalarga HNO_3 qo'shilib yoqiladi. Joriy qilinuvchi texnologiyalarda ikki modifikatsiyalar keng qo'llaniladi. Kuchli kislotadan foydalaniluvchi birinchi modifikatsiya jarayoni ikki bosqichda, adsorbsiya va gidroliz uchun rejalashtirilgan reaktorlarda olib boriladi. Yuttirish 94 % H_2SO_4 10- 12 bar bosim va 20°C haroratda amalga oshiriladi. Kuchsiz kislotali ikkinchi modifikatsiya bir bosqichli bo'lib, barbotajli reaktorda 70 % H_2SO_4 bilan olib boriladi; bosim va harorat 25 bar va 60-65 °C gacha ko'tarilishi kerak. 2-propanol bo'yicha selektivlik 90% dan kam bo'lmaydi, qo'shimcha mahsulotlar sifatida diizopropil efiri va aseton hisoblanadi.

Propenni bug‘ fazada katalitik gidrirlash etanoldan etilen olish usuliga mos jarayon orqali amalga oshiriladi:



Etilendan farq qilib, propenning protonlanishi reaksiyaning birinchi bosqichida osonroq boradi, bu ikkilamchi propil karboniy ionining birlamchi etil karboniy ioniga nisbatan barqarorligi bilan asoslanadi. Shunday qilib, yuqori konversiyaga etilenga nisbatan propilen holatida erishish mumkin.

Bu ekzotermik reaksiyada, muvozanat yuqori bosim va past haroratlarda tayyor mahsulot hosil bo‘lish tomonga siljiriladi. Lekin katalizator faolligi va yuqori samarali bo‘lishi, past harorat termodinamik ustunligidan to‘liq foydalanish uchun aniq minimal harorat bo‘lishini talab qiladi. Mos katalizatorlar $\text{WO}_3 / \text{SiO}_2$ (geteropolikislotalar)ning turli kombinatsiyalar bo‘lib, IG Farben tomonidan taklif etilgan. 2-Propanol 1951 yildan 1970 yilgacha ICI tomonidan tadbiq etilib, quvvati yiliga 48000 tonna bo‘lgan texnologiyani joriy qiladi va bunda ZnO oksidi bilan promotorlangan $\text{WO}_3 / \text{SiO}_2$ dan katalizator sifatida foydalanadi.

Germaniyada Huls (hozirda Condea) tomonidan quvvati yiliga 75000 tonna mahsulot chiqaruvchi zavod ishga tushirilib, H_3PO_4 yuttirilgan SiO_2 dan foydalanilgan. Jarayon me‘yoriy sharoitlari bo‘lib, ICI bo‘yicha 270°C harorat va 250 bar bosim ostida, Huls bo‘yicha esa 170-190°S va 25-45 bar bosimlarda olib boriladi.

Bug‘ fazadagi jarayonda, 2-propanol 97 % selektivlik bilan hosil bo‘lib, suyuq fazadagi H_2SO_4 ishtirokidagi jarayondan bir necha barobar yuqoridir. Suvli eritmani qayta ishlash usullari quyida berilgan usullar bilan mos keladi. Ikkala jarayonning kamchiliklari propenning past konversiyasi (5 – 6 %) ishlab chiqarish sarf-xarajatlarining yuqoriligi, gazlarni qayta ishlashdagi yuqori bosimlar hisoblanadi. Oqim faza to‘g‘ridan-to‘g‘ri gidratatsiya varianti Deutsche Texaco tomonidan ishlab chiqilgan. Bunda kamchiliklar bartaraf etilib, yuqoridagi usullardan farqi kuchli kislotali ionalmashinuvchilardan foydalanish bilan asoslanadi. Jarayon suyuq H_2O va gazsimon propen (12 dan 15 gacha mol midqorlarda) reaktorning yuqori qismidan kiritilishi, so‘ngra qattiq ionalmashinuvchi sulfokislotalar yuzasidan aralashma holatida o‘tkazilishi bilan xarakterlanadi. Suyuqlik va gaz kislota katalizatori bilan intensiv aralashiriladi va 130-160 °C va 80-100 bar bosim ostida ta’sirlashuvidan 2-propanol suvli eritmasi hosil bo‘ladi. Propen konversiyasi 75 % gacha yetadi. 2-propanol bo‘yicha tanlovchanlik 92-94 % ni tashkil etadi, 2-4 % diizopropil efiri hamda C_3H_6 spirt oligomerlari qo‘shimcha mahsulot sifatida hosil bo‘ladi. Katalizatorning

xizmat muddatlari 8 oyni tashkil etadi, ionit tarkibidagi SO₃H guruhining gidrolitik destruksiyasi bilan aniqlanadi. Past haroratlarda qaynovchi moddalardan tozalangandan so'ng, dastlabki 2-propanol konsentratsiyasi 12 – 15 % bo'lgan 2-propanol/ H₂O azeotrop aralashma suvli eritmadan haydash bilan qisman ajratiladi. So'ngra distilyatga benzol qo'shilishi bilan suvsizlantirilgan spirt haydaladi. 1972 yildan buyon Deutsche Texaco (hozirda Condea) texnologiyasi bo'yicha zavod faoliyat olib bormoqda. Ishlab chiqarish quvvatlari 2000 yilga kelib maksimal miqdorlarni tashkil etib, 145000 tonnani tashkil etgan va hozirda ham bu ko'rsatkichlarni oshirib borish rejalashtirilmoqda.

Bug' fazadagi jarayon katalizatorlarini takomillashtirib borish, bunda Tokuyama bo'yicha volframli, yangi, o'ta faol, suvda eruvchan kremniy volframli kislotali yoki ularning tuzlaridan iborat katalizatorlardan foydalanish, propenning 2-propanolga o'zgarishi suyuq fazada 270-280 °C va 200 bar bosim ostida olib borilishi yaxshi natijalar berishi taxmin qilinmoqda. Suvli katalizator spirt-suv azeotrop aralashmasidan ajratilib reaksion muhitga qaytariladi, propilen konversiyasi 60 – 70 % gacha, 2-propenga nisbatan selektivligi esa 99 % atrofida bo'ladi. Birinchi texnologiya quvvatlari yiliga 30000 tonna bo'lib, 1972 yilda ilk mahsulotlarini chiqara boshlagan. 2-Propanolning asosiy qismi aseton olish uchun sarflanib, G'arbiy Yevropa va AQSh da 1999 yilga qadar 9 % hozirga kelib, 2 % ini tashkil etadi. Qizig'i, ilgariroq buning aksil bo'lgani: aseton – fermentatsiya jarayoni asosiy mahsuloti sifatida 2-propanol emas, aseton olingan. 2-Propanol ham benzonga qo'shimcha, karbyurator muzlashinining oldini oluvchi sifatida foydalaniladi. Asosiy qismi erituvchi, ekstragent, kosmetik va farmasevtika sanoatida etanol o'rniga qo'llanilishi mumkin.

Izopropil asetat muhim organik hosila bo'lib, 2-propanolning sirka kislota bilan eterifikatsiyasi orqali, yangi innovasion texnologiyalar bo'yicha esa ionalmashinuvchi katalizatorlar ishtirokida sirka kislota va propilen asosida ishlab chiqariladi.

Boshqa sanoat ahamiyatiga ega mahsulotlardan izopropilamin bo'yoqlar, kauchuklar, insektisidlar va farmasevtik preparatlar, kosmetik vositalar olish uchun izopropil oleat va miristat olishda ishlatiladi.

11.2. Butanollar

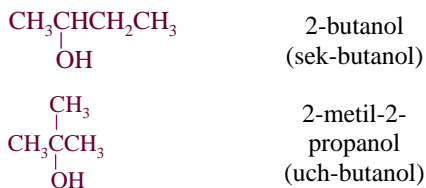
To'yingan bir atomli C₄ tarkibli spirtlar yoki butanollar, to'rt tuzilishdagi izomerlar holatida mavzud bo'lib, quyidagicha nomlanadi:



1-butanol
(n-butanol)



2-metil-
propanol
(izobutanol)

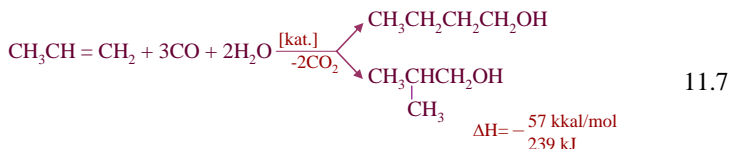


Bundan tashqari, 2-butanol asimmetrik uglerod atomi saqlagani uchun enantiomerlar aralashmasi (rasemat ikki optik izomerlar) holatida ham bo'ladi.

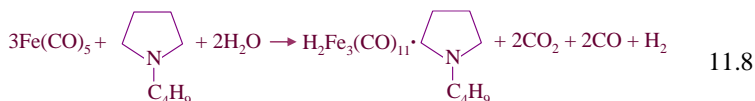
1999 yilda butanollar ishlab chiqarish hajmlari G'arbiy Yevropa, AQSH va Yaponiyada yiliga mos ravishda 0,93, 1,24 va $0,29 \times 10^6$ tonnani tashkil etgan.

Ko'plab sanoati rivojlangan davlatlarda butanollar ishlab chiqarish hajmlari bo'yicha faqatgina metanoldan keyingi qatorda turadi. Bunda AQSh gina mutanosib bo'lib, butanol metanol, izopropanol va etanoldan keyin to'rtinchi o'rinni egallagan.

Butanollar turli usullar bilan ishlab chiqarilishi mumkin. n-Butanol olishning ikki usuli tahlil qilib o'tilgan edi: propenni gidroformillash va so'ngra gidrirlash va izobutanol ham ayni jarayonlar ketma-ketligi bilan olinishi mumkin. Ikkinchi usulda asetaldegidni aldol kondensatlanishi va hosil bo'luvchi kroton aldegidini gidrirlash bilan ishlab chiqariladi. Uchinchi usul shakarining yoki kraxmalning fermentatsiyasiga asoslanadi. Bu usul bo'yicha AQSh va Shimoliy Afrika kabi davlatlarda izlanishlar olib borilgani bilan, faqatgina MDH da to'rtinchi usul Reppe jarayoniga asoslanadi va propenni CO va suv bilan modifikatsiyalangan temir pentakarbonili katalizatorligidagi reaksiyasi bo'yicha amalga oshiriladi:



Bu reaksiyada gidrokarbonillash $\text{Fe}(\text{CO})_5$ va N-butil-pirrolidin kabi uchlamchi-amin bilan aminning temir gidrokarbonili kompleksi hosil bo'ladi:



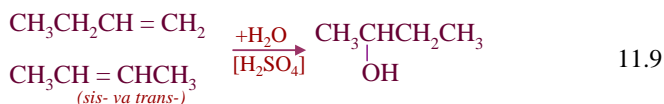
Bu faol agent gidrogenizatsiya bilan qo‘shimcha CO bilan ham reaksiyaga kirishadi.

90-110 °C va 10-15 bar bosim ostida 85% n-butanol va 15% izobutanol 90 % (C₃H₆ va CO ga nisbatan hisoblanganda) umumiy selektivlik bilan oksosintez reaksiyalari kabi amalga oshiriladi.

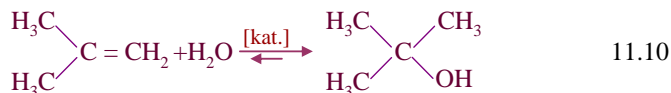
Katalizator ikki fazali reaksiyon aralashmadan diskret shaklda ajratiladi va jarayonga qaytariladi.

BASF Reppe usulining sanoat jarayonining yangi yo‘nalishini ishlab chiqib, bu usulni 1984 yilda Yaponiyada joriy qiladi va yiliga 30000 tonna quvvat bilan mahsulot chiqaradi.

Ikkilamchi va uchlamchi-butanol etanol va izopropanol kabi H₂SO₄ yordamida gidratatsiya jarayoni orqali 20-40 °C haroratlar chegarasida hosil qilinishi mumkin. Markovnikov qoidasiga muvofiq, 1-butenning ham, 2-butenning ham gidratatsiyasidan bir xil spirt hosil bo‘ladi:



n-Butenlar uchun H₂SO₄ konsentratsiyasi 75-80% chegarasida bo‘lishi kerak. Izobuten uchun H₂SO₄ konsentratsiyasi 50-60% bo‘lishi yetarli hisoblanadi.



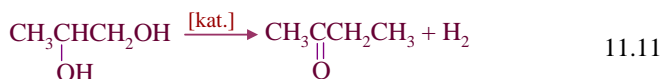
Izobutilen reaksiyon qobiliyatining yuqoriligidan foydalanib n-butenlardan ajratishda qo‘llash mumkin. N-buten va izobuten aralashmasi 0 °C da 50-60% H₂SO₄ bilan ishlanib, izobutilen uchlamchi-butildrosulfatga (CH₃)₃C-OSO₃H o‘tkaziladi hamda bu mahsulot H₂SO₄ da eriydi. Bunda n-butenlar gaz holatida ajralib chiqadi va 75 – 80 % H₂SO₄ bilan 40-50 °C da ikkilamchi butil gidrosulfat hosil qilib ta‘sirleshadi. Efirlar so‘ngra suv bilan suyultirilib, qizdirish bilan mos spirtlarga yuviladi. Bir necha boshqa gidratatsiya katalizatorlari (WO₃ va Al₂O₃) ham bu maqsadlarda sinab ko‘rilgan bo‘lsada, sanoat miqyoslarida foydalanib ko‘rilmagan.

Hiils tomonidan taklif etilgan yo‘nalishda, gidratatsiya jarayoni zanglamas metall reaktorlarda katalizator sifatida ionalmashinuvchi smolalardan foydalanib olib boriladi. Uchlamchi-butanol ishlab chiqarish C₄ fraksiyasidan n-butenlar va izobutilenni ajratish avvalgi bo‘limlarda ko‘rib o‘tilgan.

Kislota katalizatorlidagi 1-buten va 2-butenlarni to‘g‘ridan-to‘g‘ri gidratlash, etilen yoki propilendan etanol yoki izopropanol ishlab chiqarishga moslashtirib olish uzoq vaqt natija bermagan. Yiliga 60000 tonna mahsulot ishlab chiqaruvchi ilk zavod Deutsche Texaco tomonidan 1984 yilda ish boshlagan. Kislotali ionalmashinuvchi smoallar n-butenlarni to‘g‘ridan-to‘g‘ri gidratatsiyalash katalizatori sifatida ishlatilib, izopropil spirti ishlab chiqarish jarayoni bilan mos amalga oshiriladi.

Ikkilamchi- va uchlamchi-butanol va ularning murakkab efirlari n-butanol va uning efirlari bilan erituvchi sifatida ishlatiladi. Uchlamchi-butanol shuningdek, motor yoqilg‘ilariga qo‘shimcha (karbyuratorning muzlashini oldini oluvchi) va antidetanasion agent sifatida ishlatiladi.

Ikkilamchi- va uchlamchi-butanol ham oraliq kimyoviy reagentlar hisoblanadi. Ikkilamchi-butanolning asosiy qismi metiletilketon (MEK) olish uchun sarflanadi:



2-propanoldan aseton olish kabi bu jarayon ham bug‘ fazada 400-500 °C ZnO yoki Cu – Zn katalizatori bilan olib boriladi.

Suyuq fazada MEK bo‘yicha degidriqlashning ilk usulida maydalangan Reney nikeli yoki Cu xromit bilan yuqori haroratlarda qaynaydigan erituvchilar ishtirokida olib borilgan. MEK bo‘yicha selektivlik 95 % ikkilamchi-butanolning konversiyasi esa 80 – 95 % ni tashkil etadi.

MEK butanni sirka kislotagacha oksidlash jarayonining ham qo‘shimcha mahsuloti bo‘lib, bunga Hoechst Celanese kompaniyasi tomonidan joriy qilingan zavod namuna bo‘la oladi, bu korxonada 1989 yilda avariya tufayli faoliyatini yakunlagan. Aseton, metiletilketon sanoat ahamiyatiga ega muhim mahsulotlar hisoblanadi. Ular asosan bo‘yoq va smolalar uchun erituvchilar, shuningdek, surtma moylar olishda deparafinlovchi agent sifatida ishlatiladi. Metiletilketonning H₂O₂ bilan reaksiyasi orqali hosil bo‘luvchi izomerlar aralashmasi komponentlaridan biri dibenzoilperoksid (metil-etil-keton peroksidi), katta hajmlarda hosil bo‘luvchi muhim peroksidlar qatoriga kiradi.

MEK ning ishlab chiqarish quvvatlari 2000 yilda AQSh, G‘arbiy Yevropa va Yaponiya davlatlarida mos ravishda 310000, 370000 va 200000 tonnani tashkil etgan hamda bu hajm hozirda ortib bormoqda. Bu mahsulotlar uchun ishlab chiqarish quvvatlari quyidagi yon jadvalda berilgan.

11.1-jadval

MEK ishlab chiqarish (1000 tonnada)

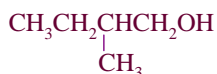
	1995	1997	1999
AQSH	264	284	260
G'arbiy Yevropa	242	247	255
Yaponiya	217	230	249

11.3. Amil spirti

C₅ guruh spirtlari ham muhim sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan mahsulotlar bo'lib, n-butenlarni gidroformillash va so'ngra gidrirlash bilan



1-pentanol (n-pentanol)



1-metil-1-butanol

va izobutilendan ayni jarayon orqali hosil qilinuvchi izoamil spirti hosil qilinadi:



3-metil-1-butanol (izoamil spirti)

n-Butenlardan hosil qilinuvchi amil spirtlari aralashmasi yogʻ, moylarni va boshqa turli tabiiy va sintetik smolalarning erituvchisi sifatida foydalaniladi. Ularning murakkab efirlari xid beruvchi va ekstragentlar sifatida ishlatilsa, izoamil spirti va uning murakkab efirlari erituvchilar sifatida qo'llaniladi.

11.4. Yuqori spirtlar

C₆-C₁₈ tarkibli yuqori bir atomli spirtlar alohida sanoat ahamiyatiga ega. Ularning barchasi – birlamchi va ikkilamchi spirtlar, tarmoqlangan va tarmoqlanmagan tuzilishli, juft yoki toq uglerod soniga ega vakillari aniq qo'llanilish sohalariga ega.

C₆-C₁₁ va C₁₂-C₁₈ tarkibli spirtlar mos ravishda “plastifikator spirtlar” va “yuvuvchi spirtlar” nomlari bilan ma'lum bo'lib, bu nomlar ularning qo'llanilish sohalari bilan bog'liq. Ular shuningdek, shartli ravishda “yogʻ spirtlari” deb ham ataladi, ularga asosan C₈ va undan yuqori tarkibli birlamchi tarmoqlanmagan, dastlab faqatgina tabiiy mahsulotlardan ajratib olinuvchi, hozirda esa neft kimyosi mahsulotlaridan sintez qilinayotgan spirtlar mansubdir. So'nggi bir necha yil davomida yogʻ va moylar raps, kungaboqar urug'i, lyon urug'i kabi tiklanadigan manbalar spirtlar olish uchun xom ashyo sifatida foydalanilmoqda. 1990 yilda dunyoda C₁₂₊ spirtlari ishlab chiqarish yiliga 1,4×10⁶ tonnadan ziyodni tashkil etgan. Bu miqdorlardan 43 % tabiiy mahsulotlardan olingan.

Yuqori spirtlar olishning to'rtta yo'nalishi keng qo'llanilib, bular asosan foydalanilayotgan xom ashyoning turi bilan farqlanadi va sintez qilinayotgan spirtlarning ayrim spesifik xususiyatlari bilan bog'liq.

1. Yog' va moylardan yog' kislotalari yoki n-parafinlarni katalitik oksidlash hamda ikki asosiy jarayonlar (risinil kislotani oksidlash va ishqoriy parchalash va olein kislotaning ozonolizi) orqali normal-birlamchi spirtlar olish. Yog' gliseridlaridan tabiiy yog' spirtlari olish, faollashtirilgan sirka kislota (sirka kislota tioefiri, koenzim A) ishtirokida sintezi yoki degradatsiyasiga asoslanadi.

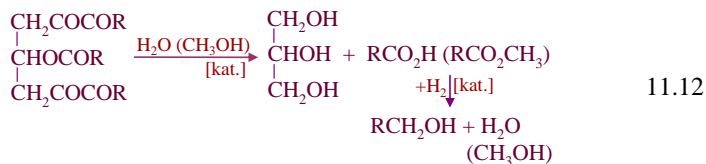
2. Olefinlar aralashmasini gidroformillash va so'ngra aldegidlarni gidrirlash normal va tarmoqlangan zanjirli birlamchi (n- va izospirtlar) spirtlar hosil bo'lishiga olib keladi.

3. Normal parafinlarni qisman oksidlash bilan ikkilamchi spirtlar olinadi.

4. ALFOL jarayon juft sonli uglerod saqlovcha birlamchi spirtlar hosil bo'lishiga olib keladi.

1-holat uchun:

Yog' kislotalari yoki ularning odatda ZnO bilan katalitik qayta ishlanishi yoki yog' kislota (yog' va moylardan olinuvchi) trigliseridlarining metanolizi orqali hosil qilinuvchi murakkab metil efirlarining 200-300 bar va 250-350 °C, Cu-Cr-oksidi katalizatori (Adkins katalizatorlari) ishtirokidagi qo'zg'almas qatlamli katalizatorli reaktorlardagi gidrolizi orqali yog' spirtlari hosil qilinadi:



Normal tuzlilikli C₈-C₂₀ tarkibli birlamchi spirtlar, masalan koks moyi, olinish hajmi bo'yicha soya, palma, raps va kungaboqar moylaridan keyin beshinchi o'rnida turuvchi o'simlik moyidan olinadi. Katta hajmdagi yog' kislotalari ayni manbalardan olinsada, mos tuzilishga ega bo'lgan spirtlar olishda Alfols usuli bilan raqobat qila olmaydi. Tabiiy va sintetik yog' spirtlarining umumiy ishlab chiqarish miqdorlaridan tabiiy yog' spirtlarining ulushi, asosan ishlab chiqarilayotgan davlatlar ehtiyoji bilan bog'liq (11.2-jadval).

11.2-jadval

Yog' spirtlarining ulushi

	Umumiy quvvat (1000 tonna uchun)				Tabiiy yog' spirtlarining ulushi			
	1981	1985	1991	2000	1981	1985	1991	1999
G'arbiy								

Ishlab chiqariluvchi yogʻ kislotalarning 30-40% spirtlar olish uchun, yana shuncha miqdori natriyli tuzlar ishlab chiqarish va yuvuvchi mahsulotlar olishda foydalaniladi. Murakkab efirlar, amidlar va “metall sovunlar” (Al, Mg, Zn va sovun) kabi sanoat yogʻ kisloata hosilalari emulgatorlar va quyuqlashtiruvchilar sifatida ishlatiladi. Yogʻ kisloata asosida olinuvchi aminlar, diaminlar va toʻrtlamchi ammoniyli tuzlar kislotalarni alkilgalogenidlar (odatda metilxlorid bilan) N,N-dialkil yogʻ aminlarigacha alkillash orqali olinadi va korroziya ingibitorlari, yumshatuvchilar, yelim va flotasion reagentlar sifatida ishlatiladi.

Dikarbon kislotalar (masalan, azelaion kisloata) alkid smolalari, poliamidlar, poliefirlar, plastifikatorlar va surtma materiallar olishda foydalaniladi. Henkel (Emery Group) AQSh da azelain kisloata ishlab chiqaruvchi yagona kompaniya sanaladi.

2-holat uchun:

Spirtlar ishlab chiqarishning istiqbolli yoʻnalishlaridan biri gidroformillash jarayoni hisoblanadi, bunda ikki asosiy jarayonlar bor:

1. Olefinlarni gidroformillash, soʻngra gidrirlash orqali spirtlarga oʻtkazish hisoblanadi. Bu spirtlarda olefinlarga nisbatan bitta koʻp uglerod atomi saqlaydi. Izopentendan izooktanol¹⁾, diizobutendan izononanol, tripropendan izodekanol, tetrapropendan izotridekanol olish maqsadli hisoblanadi.

2. Aldol kondensatlanish orqali hosil boʻluvchi oksoaldegid, gidrirlanishidan ikki karra koʻproq uglerod atomlari saqlovchi spirtlar hosil qiladi. Bu jarayon n-butanaldan 2-etilgeksanol va izononanalardan izooktadekanol olishda ishlatiladi.

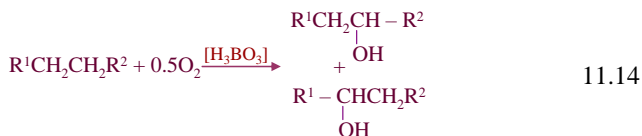
3- va 4-holat uchun:

Bu ikki sanoat yoʻnalishlari keyingi boʻlimlarda koʻrib chiqiladi.

11.5. Parafinlarni spirtlarga oksidlash

n-Parafinlardan olingan normal tuzilishli ikkilamchi spirtlar kerosin fraksiyasidan olinishi mumkin. Parafinlarni oksidlash jarayonlarini tadqiq qilish 1930 yildan Germaniyada boshlangan. 1940 yillardan esa uglevodorodlardan Fisher-Tropsch usulida uglevorodlar sintez qilina boshlangandan soʻng, bu mahsulotlarni spirtlar, ketonlar, murakkab efirlar va kislotalar aralashmasigacha oksidlash keng tadqiq etila boshlandi.

Spirtlar hosil boʻlishiga nisbatan yuqori selektivlik bilan amalga oshuvchi jarayonlar bor kislotasidan foydalanilganda kuzatilishi aniqlangan. Bashkirov usulida n-parafinlarni (C₁₀-C₂₀) havo kislorodi yoki kislorod bilan bor kislotasi (asosan, reaksiya sharoitlaridan kelib chiqib, metabol kislotalar HO-B=O dan foydalaniladi) ishtirokida oksidlash natijasida uglerod zanjiri uzulmasdan, ikkilamchi spirtlar hosil boʻlishiga olib keladi:



Dastlab hosil boʻluvchi ikkilamchi alkilperoksidlar bor kislotasi bilan taʼsirlashib, termobarqaror oksidlanmaydigan bor kislotalari murakkab efirlarini hosil qiladi. Shunday qilib, bu gidroperoksidlar spirtlar hosil qilib parchalanishi va oksidlanishining oldi olinadi. Yaponiyaning (Nippon Shokubai) va MDH davlatlarida (AQSh dagi UCC 1976 yilda faoliyatini toʻxtatgan), parafinlar atomsfera bosimida 140- 190 °C haroratlar chegarasida, odatda taxminan 0,1 % mass. $KMnO_4$ ishtirokida va 4-5 % bor kislotasi bilan oksidlanadi va 15-25% konversiyaga erishiladi.

NH_3 yoki aminlardan bor kislotasiga sokatalizatorlar sifatida qoʻshilishi (Nippon Shokubai tadqiqotlari) bilan bir xil selektivlik va yuqori konversiyaga erishish mumkin. Dastlabki xom ashyo parafinlar bor kislotasi efirlariga nisbatan pastroq qaynash haroratiga ega va bu bilan oksidlanish aralashmasidan oson haydalashi mumkin. Bor kislotasi efirlari esa soʻngra gidrolizlanadi.

Bor kislotasi efirlari termik, jumladan kislotalar taʼsiriga ham barqaror efirlar boʻlgani uchun, ularning bor kislotasi va olefinlar hosil qilib parchalanishi maqsadli boʻlib, gidrolizlanish jarayonlarini oksidlash muhitida amalga oshirish maqsadli hisoblanadi.

Bor kislotasi suv muhitida kristallanishi va degidratlanishidan soʻng jarayonga qaytariladi. Bevosita gidrolizlanishda organik faza taʼsirlashmagan parafindan oksidlanish muhitida distillyasiya orqali ajratiladi va soʻngra tarkibdagi katta miqdor ketonlarni mos spirtlarga oʻtkazish uchun gidrirlanadi. Spirtlar boʻyicha selektivlik 70 % atrofida, ketonlar 20 % va 10 % karbon kislotalar hosil boʻladi. Bunday oksidlash jarayonida deyarli absolyut unum bilan (98 % gacha) xomashyoning tarkibiga bogʻliq ravishda bir xil uzunlikdagi uglerod zanjiridan iborat ikkilamchi spirtlar hosil boʻladi.

Bu spirtlarning asosiy qismi sirt-faol moddalar va yuvuvchi vositalar olish uchun qayta ishlansa, ayrim qismi toʻgʻridan-toʻgʻri yoki dastlaki epoksidlashdan soʻng H_2SO_4 yoki SO_3 bilan eterifikatsiyalanadi. Ikkilamchi spirt etokislotasi muhim yuvuvchi vosita sifatida qoʻllanilishi mumkin.

Bashkirov usulida oksidlashning yana bir yoʻnalishi siklogeksanni oksidlash va spirt olish bilan bogʻliq boʻlsa, shuningdek, neylon-12 sintezi uchun oraliq mahsulot hisoblanuvchi siklododekanol olishda ham qoʻllaniladi.

11.6. ALFOL sintez

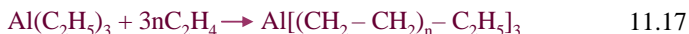
K. Siklarning alyuminiyorganik reaksiyalari juft sonli uglerod atomlari saqlagan tarmoqlanmagan birlamchi spirtlar hosil bo'lish tomonga yo'naltiradi. Ma'lumki, ALFOL jarayonida etilen asosida reaksiya bo'yicha tabiiy mahsulotlarda mavjud bo'lgan yog' spirtlari olish mumkin bo'ladi. ALFOL jarayoni to'rt bosqichda amalga oshadi. Birinchi bosqichda ta'sir moddasi sifatida trietilalyuminiy hosil bo'ladi. So'ngra o'ta maydalangan Al kukuni va trietilalyuminiy 110-140 °C va 50-200 bar bosim ostida vodorod bilan dietilalyuminiygidratgacha gidriklanadi:



So'ngra etilen ta'sirida 100 °C va 25 bar bosim ostida trietilalyuminiy hosil bo'ladi:



Ikkinchi bosqichda 120 °C va etilen bosimi 100-140 bar bo'lgan sharoitlarda kuchli ekzotermik reaksiya hisoblanuvchi zanjirning uzayish jarayoni olib boriladi. Bu o'zgarish kirish reaksiyasi hisoblanadi:



Zarurat bo'lganda bu zanjirning uzayish reaksiyasi trialkilalyuminiyning α -olefinlar bilan C_{12} - C_{16} tarkibli uglevodorodlar zanjiri hosil bo'lguniga qadar davom etuvchi transalkillash jarayoni hisoblanadi. Shunday qilib, kichik uglevodorod zanjirini spirtlar aralashmasida (Epal jarayoni Ethyl Corporation, hozirgi vaqtda Albemarle) hosil qilish mumkin.

Shu bilan bir vaqtda, trialkilalyuminiy yuqori birikmalari ham n-olefinlar (Siklera olefinlari) olish uchun muhim xom ashyo hisoblanadi. ALFOL sintezning uchinchi bosqichida trialkilalyuminiy 50-100 °C haroratlar chegarasida quruq havo kislorodi bilan mos alkoksidlari hosil qilib ekzotermik reaksiya orqali oksidlanadi:



Bu reaksiya natijasida oz miqdor murakkab va oddiy efilrilar, kislotalar, aldegid kabi qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi. Oxirgi bosqichda Al alkoksidi H_2SO_4 yoki suv bilan neytrallanib, spirt va toza $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasi yoki o'ta toza alyuminiy gidroksidi hosil qilish mumkin:



Jarayon tanlovchanligi 85-91% gacha yetadi. Spirt suv fazasidan ajratilgandan so'ng organik qismi fraksion haydash bilan tozalanadi. Normal tuzilishli Sikler spirtlari bioparchalanuvchi sulfatlar va sulfat efirlari olish uchun muhim hisoblanadi va yuvuvchi vositalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. AQSh da Vista Chemical (avval Conoco), Ethyl Corporation va Shell; G'arbiy Yevropada RWE-DEA (avval Condea), Shell, PCUK va ICI; Yaponiyada Mitsui va Kao-Etil kompaniyalari bu usulning tadqiqotchilari hisoblanadi.

11.7. Ko'p atomli spirtlar

Ko'p atomli spirtlarning muhim guruhi 1,2-diollar yoki glikollar bo'lib, epoksidlardan, masalan, etilenglikol va propilenglikollar, oson hosil qilinishi mumkin. Di- va triollar olish ularning hosilalarini masalan, 1,4-butandiol, 1,3-butandiol ishlab chiqarish, 1,6-geksandiol, 1,4-dimetilolgeksan va gliserin olish ko'rib chiqilgan.

Ko'p atomli spirtlar olishning boshqa guruhi aralash aldegidlarning masalan, formaldegid va asetaldegid, izobutiraldegid yoki moy aldegid bilan aldol kondesatsiyasi orqali olinadi. Aldegidli oraliq mahsulot dastlabki bosqichda hosil bo'ladi va ko'p atomli spirtgacha gidrirlanishi kerak. Pentaeritrit, neopentilglikol va trimetilolpropan bu turdagi poliollar uchun anmuna bo'ladi.

11.7.1. Pentaeritrit

Formaldegiddan foydalanib olinadigan ko'p atomli spirtlardan pentaeritrit yoki 2,2-bis (gidrometil)-1,3-propandiol eng qo'p ishlab chiqariladi. Pentaeritrit ishlab chiqarish hajmlari bo'yicha taqsimlanishi yon jadvalda berilgan.

11.3-jadval

	1994	1998	1999
AQSh	60	66	70

1991 yilda pentaeritrit ishlab chiqarish hajmlari AQSh, Yaponiya va G'arbiy Yevropada mos ravishda yiliga 72000, 45 000 va 35000 tonnani tashkil etgan.

Pentaeritrit odatda davriy usul bilan olinadi, lekin shu bilan birga, formaldegid va asetaldegiddan suvli eritmalarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yoki NaOH bilan 15-45 °C da uzluksiz usulda ham ishlab chiqariladi. Uch aralash aldolanish jarayonining birinchi bosqichida asetaldegid va formaldegiddan trimetilolpropanal hamda Kannissaro reaksiyasi bilan qo'shimcha mahsulot sifatida chumoli kislotasi ham hosil bo'ladi:

iqtidosiy samarador usulda ikki arzon, mavjud komponentlardan muhim mahsulot ishlab chiqarish bilan bog‘liq bo‘lib, ko‘plab holatlarda glitserinning raqobat mahsulotiga (masalan, alkid smollalari olishda) aylangan. Bundan tashqari, poliollarning barcha xususiyatlarini namoyon etadi hamda bevosita va etoksillangan yoki propoksirlangandan so‘ng murakkab poliefirlar yoki poliuretanlar ishlab chiqarishda foydalanilishi mumkin.

11.7.3. Neopentilglikol

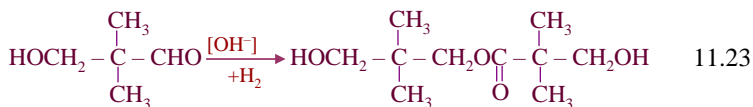
Neopentilglikol yoki 2,2-dimetil-1,3-propandiol ishlab chiqarishning arzon usuli formaldegidni va izobutiril aldegidlarni aralash kondensatlanishiga asoslanadi. Dunyo ishlab chiqarish hajmlari yiliga 290000 tonnani tashkil etib, bundan mos ravishda 147000, 81000 va 32000 tonnasi G‘arbiy Yevropa, AQSh va Yaponiya ulushi hisoblanadi. Neopentilglikol ishlab chiqarish bo‘yicha yetakchilik BASF kompaniyasiga tegishli bo‘lib, umumiy quvvati 150000 tonnaga teng miqdorda mahsulot ishlab chiqaradi.

Ikki aldegidlarning ekvimolekulyar midqorlari orqali, aldol reaksiyasi bilan asos moddalar ishtirokida yuqori selektivlik bilan *gidroksipivalaldegid* hosil qilinadi. Bu mahsulot mo‘l miqdor formaldegid ishtirokida yoki suyuq va bug‘ fazalarda Co, Cu yoki nikelli katalizatorlar ishtirokida 80 °C da yuqori haroratda katalitik gidrirlash bilan neopentilglikol hosil qiladi va selektivlik bunda 90 % gacha yetadi:



Neopentilglikol murakkab poliefirlar (samolyotsozlikda yoki kemasozlikda ishlatiluvchi plastmassalar) olishda, sintetik bo‘yoq smolalar (asosan, erituvchi saqlamagan kukun qoplamalar), sintetik surtma moylar, poliuretanlar va pastifikatorlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Neopentil tuzilishi reaksiya mahsulotlarining gidroliz, harorat va yorug‘lik ta‘siriga barqaror bo‘lishini ta‘minlaydi.

Neopentil tuzilishli glikollarning muhim vakili *2,2-dimetil- 1,3-propandiol-monogidroksipival (pival)* kislota hisoblanadi. Bu mahsulot hydroxypivalaldehydening disproportsiyalanishi (Tishenko reaksiyasi) bilan oraliq mahsulot neopentil glikol hosilasi hosil bo‘lishi bilan olinadi:



Reaksiya ishqoriy yer metallari gidroksidlari ishtirokida 80-130 °C olib boriladi. 1976 yilda BASF Germaniyada yiliga 1200 tonna mahsulot ishlab chiqara boshlagan bo'lsa, bu miqdor hozirgi kunda sezilarli kengaytirilgan. UCC 2,2-dimetil-1,3-propan-diola-monogidroksi pivalin kislota efiri ishlab chiqarishni to'xtatgan. Neopentilglikol gidroksipivalin kislot monofiri yuqorisifatli, o'ta barqaror poliefir smolalari va poliuretanlar olishda ishlatiladi.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Spirtlar.
2. Quyi va yuqori spirtlar.
3. Etil spirti, sintezi, xossalari.
4. 2-propanol, olinish usullari va dunyo bo'yicha ishlab chiqarilishi.
5. Butanollar va amil spirti.
6. Parafinlarni spirtlargacha oksidlash jarayoni.
7. ALFOL sintez haqida tushuncha.
8. Ko'p atomli spirtlar.
9. Pentaeritrit, sintezi va ishlab chiqarilishi.
10. Trimetilolpropan haqida umumiy ma'lumotlar.
11. Neopentilglikol.

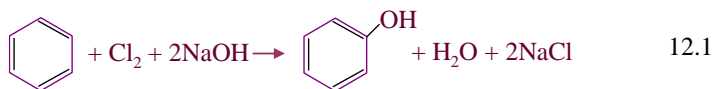
XII bob BENZOL HOSILALARI.

Bunda $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$, Al_2O_3 lar katalizator sifatida foydalaniladi. Benzolni xlorbenzolga aylanishida issiqlikni oshib borishi 10-15 foizni tashkil qiladi. Belgilangan katalizator va bosim ostida dexlorbenzolni hosil qiladi. HCl imkon qadar to'liq reaksiyaga kirishadi.

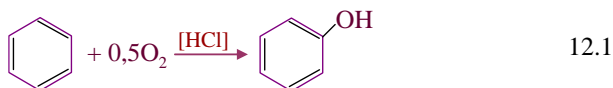
Xlorlanishda dexlorbenzol 6-10 foizni tashkil qiladi. Ya'ni xlorlanishdan yuqoriroq natija beradi. Bu jarayon xlorbenzolni fenolga aylantirishda Raschig-Hooker usulidan farq qiladi.

Ushbu odatdagi jarayonda xlorbenzolning gidrolizi 10-15 foizli o'yuvchi soda yoki Na karbonat eritmasi bilan 360-390 °C va 280-300 bosim ostida hosil qilinadi. Defenol efir, orto- va para gidrofenol boshqa moddalar kabi tuzilishga ega. Benzolni xlorlashda HCl uning Na li tuzi dan olinadi. Raschig-Hooker jarayonida 400 - 450 °C H_2O bilan $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$, SiO_2 katalizatorlar ostida amalga oshadi. Karbon cho'kishi natijasida katalizator qayta tiklanishi kerak.

Bu o'zgarish taxminan 10 - 15 fizni tashkil qiladi. Ikkala bosqich uchun umumiy ajralish 70 - 80 foizni tashkil qiladi. AQSh da zavodlardan xlorbenzol va xlorfenol olishda yuqoridagi usuldan foydalaniladi. Bundan tashqari, Argentina, Hindiston Italiya va Polshada ham shu usulda olinadi. Dow va Bayeir usullari haqiqiy muvozanatga asoslanadi:



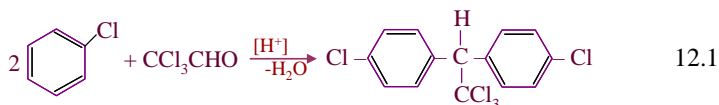
Raschig-Hooker jarayonida benzolni xlorlash uchun HCl ishlatiladi va bu samarali usul hisoblanadi:



Fenolning har bir tonnasiga faqatgina 0,02 tonna HCl to'g'ri keladi. HCl ni suyultirishda yetarli darajada bug'lanish uchun katta energiya talab qilinadi. Xlorbenzol faqatgina fenol olishdagina emas, balki anilinni va ko'pgina aromatik birikmalar ishlab chiqarishda xomashyo sifatida foydalaniladi. Bundan tashqari, xlorbenzol asosiy erituvchi sifatida foydalaniladi.

1999 yilda xlorbenzolning hajmi AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada taxminan yiliga 0,27; 0,16 va 0,12 tonna bo'lgan. Hozirga kelib ishlab chiqarish hajmi ancha ko'paygan. Dexlorbenzollarning erituvchi, dezinfeksiyalovchi, bo'yoqlar va insektisidlar ishlab chiqarishda ularga yordamchi moddalar sifatida foydalaniladi.

Sanoatga oid yana muhim xususiyatidan biri, uni nitrolashda orto-, meta-, para-xlornitrobenzollar hosil bo'ladi. Bu izomerlar para-65 foiz, orto-34 foiz va meta-1 foiz nisbatida xosil bo'ladi. Bu aralashmalar fraksiyalash va kristallash kombinatsiyasi bilan ajratiladi. Xlornitrobenzollar asosan bo'yoqlarga ishlov berishda ishlatiladi. Xlorbenzolning eng muhim mahsuloti DDT katalizatoridir. DDT xlorfenol va xlorni katalitik konvensiyasida ishlab chiqariladi.

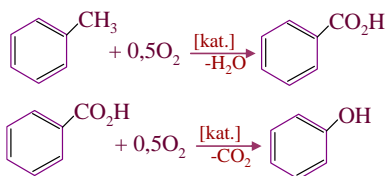


DDT dan bir necha o'n yilliklarda samarali insektisidlar sifatida foydalanilgan. U inson va hayvon yog' qatlamlarida parchalanishi sekin bo'lgani uchun ko'pchilik mamlakatlarda bir necha bor kamaytirilgan.

DDT unchalik qiymatli bo'lmagan. DDT bezgak chivinlarini bezgak kasaliklarini tashishda ularga qarshi vosita sifatida qo'llanilgan.

Dow va Kaliforniya tadqiqotida ikki bosqichli fenol ishlab chiqarish usuli amalga oshirilgan.

Birinchi bosqichda toluol benzol kislotaga oksidlanadi va CO₂ ajralib chiqadi.



12.1

Benzoy kislotasi turli yo'llar bilan toluoldan olinadi.

Dow masalan, namunali havo bilan suyuqlik fazada 110-120 °C oksidlaydi va Co tuzlarining hosil bo'lishida namoyon bo'ladi.

ICIS va Italiyada shunga o'xshash jarayon yangi Snia Viscosa tomonidan 165 °C 9 bosimda va Co-asetat katalizatorlarida qo'llanilgan.

Benzoy kislotani bunday ajratib olish 90 foiz natijani byeradi.

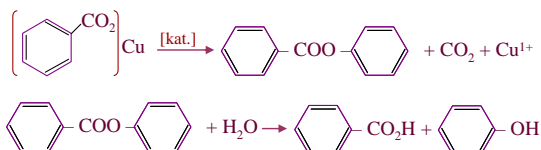
Benzoy kislotasi Snia Viscosae-kaprolaktam ishlab chiqarish uchun va nepkelda tereftalkislotasi olish jarayonida yordamchi modda sifatida ishlatiladi.

Benzoy kislotasi shuningdek, para holatida sanoatdakauchuk, bo'yoqlar ishlab chiqarishda yordamchi modda sifatida qo'llaniladi.

1995-yilda benzoy kislotasi ishlab chiqarish hajmi AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada yiliga 10700, 162000, 11000 tonnaga yetgan. Keyinchalik ishlab chiqarish hajmi esa bundanda ortib borgan.

Ikkinchi bosqichda sof benzoy kislotasi 220-250 °C da bug'latib sulfat tuzlari va boshqa qo'shimcha moddalar aralashtirilib dekarboksillanadi.

Cu²⁺ ionining katalitik natijasi Cu benzoatni qo'shimcha tuzilishini o'z ichiga olib, undan Cu⁺, CO₂ fenol benzoatga ajraladi. Bu efir benzol va benzoy kislotaga gidrolizlanadi va Cu⁺ ioni havo bilan qayta oksidlanadi.

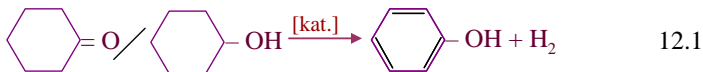


12.1

Ishqor va ishqoriy-yer metall birikmalari noyob magniy va kobalt AQSH va Niderlandiya zavodida Dow usulidan foydalanilib yiliga 144000 tonna hajm olinadi.

1991-yil Yaponiyada toluolga asoslangan zavod ochildi va unda yiliga 120000 tonna olindi. Ilmiy asoslar jarayonida siklogeksanni oksidlash natijasida olingan siklogeksanol aralashmasi fenolga 400 °C digidridlanadi.

1992-



Asl metall katalizatorlari Pt pista ko'mir yoki Ni-Co dyegidrolenlash uchun ishlatiladi. Siklogeksan bilan izotopik aralashmasidan fenol hosil bo'ladi. Bu moddalarni reaksiyaga kirishtirish uchun katta tezlik talab qiladi. Bu texnologiyani rivojlantirish uchun Avstraliyada amalda qo'llab ko'rdi; 1968-yilda sanoat miqyosida joriy qilingan.

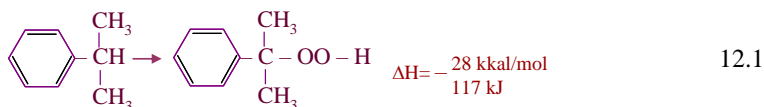
5-uchun

Bu katalizlashda protonni gidroperoksidni fenol va asetonga ajratish 1994-yil Hok va Long tomonidan kashf qilindi. Umumiy fenolni 1953-yilda Kanadada Gulf zavodi yiliga 8000 tonna ishlab chiqardi.

1987-yilda AQSh dagi umumiy fenol ishlab chiqarishning 97 foizi, 90- yilgacha Yaponiyada esa 100 foizi bu jarayon orqali ishlab chiqarildi. Hozirda toluolga asoslangan ishlab chiqarish jarayoni amalga oshirilmoqda.

G'arbiy Yevropada umumiy toluolni 91 foizi ishlab chiqariladi. Dunyoda Hok jarayonidan foydalanib fenolni ishlatish yiliga 5×10^6 tonnani tashkil etadi. Asetonni 0,62 tonnasi fenolni har bir tonnasiga to'g'ri kelishiga qaramasdan, bu jarayon iqtisodiyotda ustunlik qilmoqda.

Hok jarayonida keltirilgan fenol/aseton birga qo'shib ishlab chiqarish moddani organik gidroksidga oksidlanishi va keyinchalik kislotali moddani fenol va asetonga ajralishiga asoslangan. Sanoatda benzol propenlashdan hosil bo'lgan organik modda pufakcha ko'pikda oksidlanadi. GERKULES va KELLOG jarayoni havo bilan Na_2CO_3 pH=8,5-10,5; 90 - 130 °C da va 5-10 bosimda bo'lakni o'z ichiga oladigan suvli emulsiyada amalga oshadi, Gerkules jarayonida esa suyultirilmagan gomogen fazada 120 °C da Cu, Mn yoki Co tuzlar katalizator sifatida ishlatiladi.



Fenol haqida ikki xil fikr ilgari surilgan. Optimistik nuqtai nazarga ko'ra, fenol yordamchi modda sifatida ko'proq ma'lum bo'lgan. U haqidagi yana bir fikr esa benzolning oksidlanish yo'nalishi iqtisodiyotga qoniqarsiz fikr sifatida saqlanib qolgan.

Muqarrar tuz tartibi bo'lishi va individual jarayoni bosqichli yuqori energiyani talab qilganligi sababli sulfonlash yo'nalishidan ko'p foydalanilmagan. Fenol jarayoni ko'p elektr energiyasini talab qiladi.

NaCl mahsulotlarini qayta to'playdi. Huker xlorbenzol yo'nalishini o'zgartirib katta pul to'laydi, haqqoniy toza tuz ishlab chiqaradi, Huker o'zgartirishi dixlorbenzolni monoxlorbenzolga dixlorlashda maxsus gidroliz katalizatoridan foydalanadi. Shunday qilib, u fenolga aylantiriladi. Ammo Xuker ham bu jarayondan foydalanishni to'xtatadi va hozir kumen jarayonidan foydalanib kelinmoqda.

Dixlorbenzollardan foydalanishning yana bir usuli mavjud bo'lib, unda benzollar yuqori darajada xlorlanadi, bu usul XOYKST tomonidan rivojlantirilgan. XOYKST uslubida benzolning oksidlanishi 10-15 foizdan ko'proq o'zgartirishga olib keladi va bu benzolni qayta ishlash jarayonini kamaytiradi.

Polixlorlangan benzollarning asosan katta qismi katalizatorsiz 400 – 800 °C da uglerod 20-200 bar bosimda uglerod tetraxloridga aylanadi. Benzol, alkilbenzol va aromatik moddalarni xlorlashda Gulf yangi suyuq fazali usulini tavsiya qilgan. Bu katalitik xlorlashda Pd tuzlari bilan getergen va suyultirilgan HNO₃ va sirka kislotada gomogen holatda amalga oshiriladi. Masalan, benzol monoxlorbenzolga aylanishida 80 foiz xlorlanadi.

2-bosqichda aromatik xlorli moddalar Cu tuzlari kamyob fosfat tuzlari ostida fenolga gidrolizlanadi.

Odatdagi usulda xlorlash uchun HCl ishlatiladi. Oddiy o'tkazish usulida xlorbenzollarning 65 foizi fenolga gidrolizlanadi. Bu usulni sanoat miqiyosida olib borish uchun hali zavodlar qurilmagan.

Ko'plab firmalar benzolni asetatlashni o'rganib chiqqan, ya'ni Pd katalizatori ostida sirka kislotasi bilan benzolni oksidlash muqobil emas.

Asetobenzolni qayta gidrolizlab aseton va fenol olish mumkin. Bu yo'nalish ham hali sanoatda qo'llanilmagan.

Dow - Kaliforniya jarayonida benzoil kislotasi, toluol ayrim aromatik murakkab birikmalardan olinadi. Biroq sol shakllantirish va katalizatorni tiklash uchun texnik qiyinchiliklar mavjud bo'lgan

Italiya tadqiqotchilarining tizimli katalizatorlari tadqiqotida ko'riladiki, Mo benzoat Cu benzoatga o'xshab fenolga 96 foiz unum bilan birikadi. Co katalizator bilan Mn benzoat kabi tez sur'atda rivojlanib ketdi.

1976 yilda Gollandiyada va 1991 yilda Nippon fenol yangi yo'nalishni boshlab berdi. Lummus benzoil kislotani gaz fazasida dtkfrboksillashni amalga oshirdi.

Fenolning qisqa vaqtda rivojlanishida mavjud bo'lishi Sol tuzilishida taxminan fenolni 90 foiz xosil bo'lishiga imkon beradi.

Siklogeksandan fenol ishlab chiqarishni hozir va kelajakda ham iqtisodiy tejab bo'lmaydi. U katta zavodlarda kaprolaktamni ishlab chiqarish siklogeksanni oksidlashga asoslangan. Hock jarayoni uzoq vaqt o'z yetakchiligini saqlab qoldi. Uning sifatli asetoni o'z bozoriga ega.

Hozirgi vaqtda fenolga bo'lgan ehtiyoj asetonga nisbatan katta. Lekin aseton asosidagi birikmalar ham, fenol ham bozor iqtisodiyotida bir xil. Ayniqsa, metilmetakrilat va aseton o'zining zararsizligi bilan ahamiyatga ega.

Tadqiqotlarga ko'ra, gidroperoksid uchun izopropilbenzolga qaraganda boshqa mahsulotlardan ko'p foydalanilgan. Fenoldan ko'plab samarali kerakli mahsulotlar olingan.

Fenol va ikkilamchi mahsulotlarini qo'llash fenoldan foydalanish dunyoda turli mamlakatlarda AQSH, Yaponiya, G'arbiy Yevropada har xil taqsimlanadi.

12.1-jadval
Fenoldan foydalanish (% da)

Mahsulot	Dunyo bo'yicha		AQSH		Yaponiya		G'arbiy Yevropa	
	1989	1995	1985	1998	1986	1997	1985	1997
Fenol smolalari	36	37	40	34	41	30	32	27
E-kaprolaktam	7	15	18	15	-	-	17	21
Bisfenol A	20	32	22	37	29	42	22	28
Adipin kislota	1	2	1	1	-	-	1	2
Alkilfenollar	5	12	4	4	4	4	4	5
Boshqalar ¹⁾	21	12	15	9	26	24	24	17
Umumiy ishlab chiqarish (10 ⁶ tonna hisobida)	4,70	5,23	1,07	2,15	0,25	0,61	1,05	1,65

¹⁾ masalan, anilin, xlorofenollar, plastifikatorlar, antioksidantlar

Yuqoridagi jadvalga ko'ra, fenol smolalari yoki fenol plastlar formaldegid bilan fenol polikondensatsiyalash reaksiyalari eng muhim mahsulot hisoblanadi.

Ulardan bo'yoqlar, yelimlar, ko'pik plastik materiallar olish mumkin. Bir necha mamlakatlarda fenol plastmassalari ishlab chiqarish raqamlarda berilgan.

Uning ikkilamchi mahsuloti bisfenol deb nomlanib, u aseton bilan fenoldan olinadi. Bir necha mamlakatlarda bisfenol A ning miqdori quyidagicha: 1990-yilda bisfenol-A butun dunyo bo'ylab yiliga $2,6 \times 10^6$ tonnani tashkil qilgan. AQSh, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada 1,1; 0,83 va $0,39 \times 10^6$ miqdorda ishlab chiqarilgan.

Fenol bilan aseton kondensatsiyasi H_2SO_4 ishtirokida amalga oshiriladi yoki Hoker jarayonida quruq HCl katalizator sifatida hamda metilmerkaptan promotor sifatida kondensatsiya amalga oshiriladi.

Bu reaksiya $50^\circ C$ da amalga oshiriladi. UCC jarayoniga ko'ra, geterogen katalizator tizimidan ham foydalanish mumkin.

Bisfenol -Asintyetik va termoplastiklar ishlab chiqarishda foydalaniladi. Bisfenol-A gilisd efirlari, epixloridlar orasidagi reaksiya asosida olinadi. Bu efirlar epoksid smolalar bo'limi hisoblanadi.

Termoplastik polikarbonotlar fosgen bilan bisfenol A ni polidigidroxlorlash yoki dimetilkarbanatlarni bog'lash orqali olinadi. Bu jarayon iqtisodiy tejamkor CO_2 ni muhim turi hisoblanadi.

Qaysiki boshqa alifatik va aromatik digidroksi aralashmalari uchun foydalanish mumkin. Polikarbonatlar, asosan elektr muhandislik, qurilish, savdo ustaxonalarda ishlatiladi. So'ngi bir necha yil davomida kompakt disklar bozori tez sur'atda o'sdi.

1995-yilda dunyo bo'yicha polikarbonatlar ishlab chiqarish quvvati yiliga taxminan $0,96 \times 10^6$ tonna, ya'ni AQShda 0,40, G'arbiy Yevropa 0,31 va Yaponiya $0,22 \times 10^6$ tonna bo'lgan. 0,4-dixlordifenilsulfon bilan Bisfenol A ning reaksiyasi asosida shaffof termik barqaror polisulfonlar olinadi. UB ga yuqoriqarshilikka ega bo'lgan shaffof aromatik polistirollar $150^\circ C$ da ftal kislota va bisfenol-A dan olinadi. Bisfenol A dan katta miqdorda AQSH, G'arbiy Yevropa va Yaponiyada 90-93 foizni tashkil qiladi.

&-kaprolaktam ishlab chiqarishda AQSh va G'arbiy Yevropada uchinchi o'rinda turadi. Yaponiyada barcha ϵ -kaprolaktam siklogeksandan olingan. Shuning uchun, fenoldan adipin kislota ishlab chiqarish Yaponiya yo'q.

Yuqori alkilfenollar olefinlardan tashqari olti yoki undan ko'p uglerod atomini o'z ichiga olgan fenoldan olinadi. Reaksiya odatda, suyuqlik fazasidagi reaktivlarning ekvimolyar miqdori bilan $50^\circ C$ da va kislota ion almashish qatronlari yoki HF, H_2SO_4 , $AlCl_3$, BF_3 dan foydalanib katalizatorlaridan foydalanib amalga oshiriladi.

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar:

1. Benzol hosilalari.
2. Benzolni oksidlashning asosiy va ikkilamchi mahsulotlari.
3. Digidroksibenzenlar, olinish usullari.
4. Malein angidridi, sintezi, ishlab chiqarishning zamonaviy usullari.

5. Xlorbenzol. Xlorbenzol sintezida hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlar.
6. Nitrobenzol olishning bosqichlari.
7. Fenol va ikkilamchi mahsulotlarini qo'llash.
8. Benzol hosilalarining termoplastik polikarbonatlar olishdagi ahamiyati.
9. &-kapolaktam ishlab chiqarish.
10. Yuqori alkilfenollar sintezi katalizatorlari.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Wittcoff, Harold. Industrial organic chemicals.—2nd ed. / Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin. p. cm. Includes index. 2004. 686 p.
2. Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2003. Chemical Engineering -University of Oklahoma. – 81 p.
3. A. M. Toth, M. D. Liptak, D. L. Phillips, and G. C. Shields, *J. Chem. Phys.*, 114, 4595 (2001).
4. Usmonova Y., Kadirov B., Kamilov O., Davlyatova Z., Kadirov X., Cherkasova E. Modification of composition of salinity inhibitors based on organophosphonates and acrylic acid. //Technical science and innovation” the science journal. Tashkent state technical university named after Islam Karimov Tashkent -2020. №3 (05). – P. 9-17.
5. Усмонова Ю., Давлятова З., Кадиоров Х.И. Получение этилендиаминна на основе отработанного моноэтаноламина. //Universum: Технические науки. Москва- 2021. 9(90) Часть 2. 9(90). -С. 40-45.
6. Usmonova Y.Sh., Davlyatova Z.M., Kadirov X.I. Etilendiamin sintezlash uchun ZnO-NiO-CuO-Cr₂O₃-Al₂O₃ tarkibli katalizatorlar. //UzAcademia ilmiy-uslubiy jurnali. vol 3, issue 1(21), part-1, - 2021. -b.4-80.
7. Тимофеев В.С, Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа. 2003. -536 с
8. М.Ю. Субочева, А.П. Ликсутина, М.А. Колмакова, АА. Дегтярев. Химическая технология органических веществ. Учебное пособие. - Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. -Ч . 3. -80 с.

9. Рауба А.А., Ражковский А.А., Петроченко С.В. Материаловедение и технология конструкционных материалов. раздел "Материаловедение". Учебно-методическое пособие к изучению дисциплины "Материаловедение и технология конструкционных материалов" / Омск, 2017.
10. Сироткин О.С. Введение в материаловедение (начала общего материаловедения). Учебное пособие. -Казань, 2002.

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI	4
KIRISH	5
I BOB ENERGIYANING TURLI ASPEKTLARI VA XOMASHYO MANBALARI	6
1.1. Energiyaga bo‘lgan talablar: bugun va kelajakda	7
1.2. Alohida manbalar. Moylar.....	9
1.3. Tabiiy gaz.....	9
1.4. Toshko‘mir.....	10
1.5. Yadro yonilg‘isi.....	11
1.6. Kelajak energiya ta‘minotining istiqbollari.....	12
1.7. Xomashyoning hozirgi va taxmin qilinayotgan holati.....	13
1.7.1. Neft-kimyoviy birlamchi mahsulotlar.....	13
1.7.2. Konversion mahsulotlar. Ko‘mir.....	15
II bob SANOAT SINTEZINING ASOSIY MAHSULOTLARI. SINTEZ GAZ. UGLEROD MONOOKSIDI. VODOROD	17
2.1. Sintez gaz.....	17
2.1.1. Sintez gazning generatsiyasi.....	18
2.1.2. Ko‘mirni gazifikatsiyalab sintez gaz olish.....	19
2.2. Tabiiy gaz va neftni parchalash natijasida sintez gaz olish.....	24
2.2.1. Sintez-gazni tozalash va qo‘llash.....	27
2.2.2. Sintez-gazning toza komponentlarini ishlab chiqarish.....	32
2.3. Uglерod monooksidi.....	32
2.4. Vodorod.....	34
III bob METANOL. METANOL ISHLAB CHIQARISH	40
3.1. Metanol ishlab chiqarish	40
3.2. Metanolning qo‘llanilish sohalari va qo‘llanishning potensial imkoniyatlari.....	42
IV bob FORMALDEGID. CHUMOLI KISLOTASI SIANID KISLOTASI METILAMINLAR	47
4.1. Metil spirtidan formaldegid ishlab chiqish.....	48
4.1.1. Formaldegidning ishlatilishi va ishlatilishning potensial turlari.....	50
4.2. Chumoli kislotasi.....	51
4.3. Sianid kislotasi.....	54
4.4. Metilaminlar.....	57
V bob METANNING GALOGENLI HOSILALARI	58
VI bob OLEFINLAR. OLEFINLAR KIMYOSINING RIVOJLANISHI	63
6.1. Uglevodorodlarni krekingslash natijasida olefinlarni olish.....	64
6.1.2. Olefinlar uchun maxsus ishlab chiqarish jarayonlari	

Etilen, propen.....	67
6.2. Butenlar.....	70
6.3. Yuqori olefinlar.....	76
6.3.1. Tarmoqlanmagan yuqori olefinlar.....	77
6.3.1.1. Chiziqli olefinlarni ularning zanjirlarining uzunligiga nisbatan ishlatilishi.....	81
VII bob ASETILEN. ASETILEN VA UNING AHAMIYATI.....	82
7.1. Issiqlik jarayonlari.....	86
7.1.1. Asetilenning qo‘llanilishi.....	90
VIII bob 1,3-Diolefinlar.....	98
8.1. 1,3-Butadiyen.....	98
8.1.2. 1,3-Butadiyen sintez qilish usullari.....	98
8.2. C ₄ fraksiyasidan 1,3-butadiyen olish.....	99
8.2.1. C ₄ alkan va alkenlardan 1,3-butadiyen olish.....	101
8.3. 1,3-butadiyendan foydalanish.....	104
8.4. Izopren.....	107
8.4.1. C ₅ fraksiyasidan izoprenni ajratish.....	107
8.5. Izoprenni sintez qilish usullari.....	109
8.6. Xloropren.....	112
8.7. Siklopentadiyen.....	115
IX bob UGLEROD OKSIDI ISHTIROKIDAGI SINTEZLAR	117
9.1. Olefinlarni gidroformillash.....	117
9.1.2. Gidroformillash jarayonining ximizmi.....	117
9.1.3. Gidroformillashning sanoat usullari.....	120
9.2. Gidroformillashdagi katalitik o‘zgarishlar.....	122
9.3. Oksomahsulotlarning qo‘llanilishi.....	124
9.3.1. Oksibirikmalar - spirtlar.....	124
9.3.2. Oksokarbon kislotalar.....	126
9.4. Aldegidlarning aldol kondensatlanishi va kondensatlanish mahsulotlari.....	126
9.5. Olefinlarni karbonillash.....	129
9.6. Kox bo‘yicha karbon kislota sintezi.....	130
X bob ETILENNI OKSIDLASH MAHSULOTLARI.....	132
10.1. Etilen oksidi.....	133
10.2. Xlorgidrin usulida etilen oksidi olish jarayoni.....	134
10.3. Etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri oksidlash prinsiplari.....	134
10.4. Etilen oksidining sanoat miqyoslaridagi o‘zgarishlari.....	137
10.5. Etilen oksidi olishdagi qo‘shimcha va ikkilamchi mahsulotlar.....	138
10.6. Etilenglikol va yuqori glikollar.....	140
10.7. Etilenglikol o‘zgarishlarining sanoatdagi ahamiyati.....	141
10.8. Etilenglikolning qo‘llanilishi.....	143
10.8.1. Ikkilamchi mahsulotlar - glioksal, dioksolan, 1,4-dioksan.....	144
10.9. Polietoksilatlar.....	146

10.9.1. Etanolaminlar va ikkilamchi mahsulotlar.....	146
10.9.2. Etilenglikol efirlari.....	149
10.10. Etilen oksidi asosidagi boshqa mahsulotlar.....	152
10.11. Asetaldegid.....	153
10.11.1. Etilenni oksidlash bilan asetaldegid olish.....	153
10.11.2. Ishlash jarayoni.....	155
10.11.3. Etanol aralashmasidan sirka aldegid olish.....	156
10.11.4. C ₃ /C ₄ alkanlarni oksidlash bilan asetaldegid olish.....	157
10.11.5. Asetaldegidini qayta ishlash.....	158
10.12. Sirka kislota.....	158
10.12.1. Asetaldegidni oksidlash bilan sirka kislota olish.....	159
10.12.2. Alkan va alkenlarni oksidlash bilan sirka kislota olish.....	161
10.12.3. Menatolni karbonillash bilan sirka kislota olish.....	164
10.13. Sirka kislota ishlab chiqarishdagi potensial o'zgarishlar.....	166
10.14. Sirka kislota dan foydalanish.....	167
10.15. Sirka kislota va keten.....	168
10.16. Asetaldegidning aldol kondensatsiyasi va ikkilamchi reaksiyalari.....	172
10.17. Etilasetat.....	175
10.18. Piridin va alkilpiridinlar.....	176
XI bob SPIRTLAR	180
11.1. Quyi spirtlar.....	180
11.1.2. Etil spirti.....	180
11.1.3. 2-Propanol.....	184
11.2. Butanollar.....	187
11.3. Amil spirti.....	191
11.4. Yuqori spirtlar.....	191
11.5. Parafinlarni spirtlargacha oksidlash.....	194
11.6. ALFOL sintez.....	196
11.7. Ko'p atomli spirtlar.....	197
11.7.1. Pentaeritrit.....	197
11.7.2. Trimetilolpropan.....	198
11.7.3. Neopentilglikol.....	199
XI bob BENZOL HOSILALARI	200
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	209
MUNDARIJA	211

**Yu.SH. USMONOVA, A.E. ZIYADULLAYEV, SH.B. BUXOROV,
X.I. KADIROV**

MATERIALSHUNOSLIK (organik moddalar)

Muharrir: X. Tahirov
Texnik muharrir: S. Meliqo‘ziyeva
Sahifalovchi: A. Muxammadiyev

Bosishga ruxsat etildi 12.12.2024 y.
Bichimi 60x84 1/16. Ofset qog‘ozi.
“Times New Roman” garniturası.
Xisob-nashr tabogi. 7,5.
Adadi 100 dona. Buyurtma № 50.

«BOOK PRINTING» MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent sh., Qoraqamish, 1/2.