

M.İ.Rüstəmov  
V.M.Abbasov  
A.M.Məhərrəmov  
N.Ə.Səlimova  
Z.C.Seyidov  
M.M.Abbasov

# ƏSAS ÜZVİ VƏ NEFT KİMYA SİNTEZİ

Azərbaycan Respublikası  
Təhsil Nazirliyinin 6.01.2003-cü il  
tarixli qərarı əsasında universitetlər  
və Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası  
üçün fəxrilik kəsimi təsdiq olunmuşdur.



**BAKINƏSR**  
**2003**

Müəlliflər:

**Musa İsmayıl oğlu Rüstəmov**

Milli Elmlər Akademiyasının həqiqi üzvü, Azərbaycan MEA-nın akademik Y.H.Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun direktoru

**Vaqif Məhərrəm oğlu Abbasov**

Milli Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü, kimya elmləri doktoru, Azərbaycan MEA-nın akademik Y.H.Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun laboratoriya rəhbəri, Təhsil Nazirliyinin məktəblilərin kimya olimpiadasını keçirən münisflər heyətinin sədri, Tələbə Qəbulu üzrə Dövlət Komissiyasının kimya üzrə ekspert şurasının sədri, BDU-nun professoru

**Abel Məmmədli oğlu Məhərrəmov**

Milli Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü, kimya elmləri doktoru, professor, Bakı Dövlət Universitetinin rektoru

**Nigar Əzizə qızı Səlimova**

Texnika elmləri doktoru, professor, Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının "Üzvi Maddələrin Texnologiyası və Sənaye Ekologiyası" kafedrasının müdiri

**Zakir Cəlal oğlu Seyidov**

Texnika elmləri namizədi, "Azərneftyanacaq" İstehsalat Birliyinin baş direktoru

**Mütəllib Məhərrəm oğlu Abbasov**

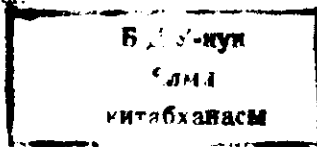
Kimya elmləri namizədi, akademik Y.H.Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun böyük elmi işçisi

M.I.Rüstəmov, V.M.Abbasov, A.M.Məhərrəmov, N.Ə.Səlimova,  
Z.C.Seyidov, M.M.Abbasov

**ƏSAS ÜZVI VƏ NEFT KİMYA SİNTEZİ.** Bakı, «Bakı» nəşriyyatı,  
2003-cü il, 256 səh.

Bakı Dövlət Universitetinin kimya, Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının kimya-texnologiya, Sumqayıt Texniki Universitetinin kimya-texnologiya fakültələrinin tələbələri üçün dərslik. Kitab kimyaçı-mühəndislər, maqistrlər, aspirantlar tərəfindən də istifadə oluna bilər.

R 4310020000  
B 068-2003



© Rüstəmov M.I., Abbasov V.M.,  
Məhərrəmov A.M., Səlimova N.Ə.,  
Seyidov Z.C., Abbasov M.M., 2003.

## GİRİŞ

Üzvi sintez sənayesi əsasən üç xammala - daş kömürə, neft və qaza əsaslanır. Bu xammalların fiziki ayrılımaları və termiki və ya katalitik parçalanmaları proseslərində beş əsas qrup ilkin maddələr alınır ki, bunlar da minlərlə başqa maddələrin sintezində istifadə edilir. Qeyd olunan beş qrup maddələr aşağıdakılardır:

1) metandan  $C_{15}-C_{40}$  karbohidrogenlərinə qədər olan parafinlər;

2) olefinlər ( $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$ ,  $C_8H_{16}$ ,  $C_{12}H_{24}$ ,  $C_{16}-C_{18}$ ,  $C_{16}-C_{20}$  və s.)

3) aromatik karbohidrogenlər;

4) asetilen;

5) dəm qazı və sintez qaz ( $CO$  və  $H_2$  qarışığı).

Üzvi sintez sənayesi öz inkişafı gedişində bir sıra sahələrə bölünmüşdür ki, onların arasında əsas üzvi və neftkimya sintezi mühüm yer tutur. Üzvi maddələrin alınma texnologiyasının neft xammalına istiqamətlənməsi ilə əlaqədar olaraq neftkimya sintezi termini yarandı. Bu termin neft mənşəli karbohidrogenlərin ilkin kimyəvi e'malını əhatə edir. Bu baxımdan da o, əsas üzvi sintezin bir hissəsidir.

Üzvi və neftkimya sintezi sənayesinin məhsulları çox çeşiddir, quruluşları, xassələri və tətbiq sahələrinin müxtəlifliyi baxımından fərqlənirlər. Bu sənaye sahələrinin məhsullarına müxtəlif karbohidrogenlər, xlorlu-flüorlu törəmələr, spirtlər, fenollar, aldehidlər, ketonlar, sadə efirlər, karbon turşuları və onların törəmələri, azotlu, fosforlu və kükürlü birləşmələr və s. daxildir.

Üzvi və neftkimya sintezi sənayesində polimer materiallar üçün monomerlər və ilkin maddələr, plastifikatorlar, sintetik səthi aktiv və yuyucu maddələr, sintetik yanacaqlar, sürtkü yağları və onlara əlavələr, həlledicilər və ekstragentlər, pestisidlər və bitkilərin kimyəvi mühafizəsi vasitələri və s. istehsal

olunur. Əsas üzvi və neftkimya sintezi sənayesinin müasir və həllini tələb edən problemləri maddi ehtiyatlara qənaət, enerji məsrəfinin azaldılması və ətraf mühitin mühafizəsi problemləridir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Azərbaycan respublikasında əsas üzvi və neftkimya sintezi və neft e'malı sənayeləri inkişaf etmiş infrastrukturuları var. Bu sənaye sahələrində koklaşma, riforminq, katalitik krekinq, piroliz, parafinlərin xlorlaşması, alkülləşmə, polimerləşmə və s. proseslər geniş sənaye miqyasında həyata keçirilir. Respublikamızın inkişaf etmiş kimya, neftkimya və neft e'malı sənayesinin inkişafında azərbaycan alimlərinin, xüsusəndə akademiklər Y.H. Məmmədəliyevin, V.S. Əliyevin, Ə.M. Quliyevin, M.A. Dalinin, M.İ. Rüstəmovun, T.N. Şaxtaxtinskiyin, S.C. Mehtiyevin, B.Q. Zeynalovun, İ.M. Orucovanın, S.M. Əliyevin və s. böyük xidmətləri olmuşdur.

Akademik Y.H. Məmmədəliyev Azərbaycanda neft kimyası elminin əsasını qoymuşdur.

Hələ 30-cu illərin əvvəllərində o, ilk dəfə olaraq təbii qazı neft kimya sintezində xammal kimi istifadə etmişdir. Dünya praktikasında ilk dəfə olaraq katalizatorun "qaynar" layına malik sistemi tətbiq edərək metanın xlorlaşmasını partlayışsız aparmağa nail olmuşdur.

XX əsrin 30-cu illərinin axırlarında Y.H. Məmmədəliyev benzol-ksilol qarışığında ksilolların dismutasiyası yolu ilə toluolun alınması üsulunu işləyib hazırlamışdır.

XX əsrin 40-ci illərində o, aviasiya benzini üçün yüksək oktanlı komponent olan izopropil benzolun alınma prosesini işləyib hazırlamış və sənayedə tətbiq etmişdir.

Bu qeyd olunan və bir sıra digər işlər Azərbaycanda neft kimya sintezinin əsasını qoymuşdur.

## 1. ƏSAS ÜZVİ VƏ NEFTKİMYA SİNTEZİNİN XAMMAL MƏNBƏLƏRİ

Qeyd etdiyimiz kimi üzvi və neftkimya sənayesi məhsullarının istehsalı üç əsas xammala - kömür, neft və qaza əsaslanır. Məhz bu xammallar əsasında üzvi və neftkimya sintezi üçün ilkin maddələr olan parafinlər, olefinlər, aromatik birləşmələr, asetilen və sintez qaz alınır.

Odur ki, kömür, neft və qaz haqqında müəyyən əsas məlumatların verilməsi məqsədəuyğundur.

### 1.1. Kömür

Müxtəlif təbiətli daş kömürlər bərk yeraltı yanacaqların ən geniş yayılmış növlərindəndirlər. Daş kömürlər bərk, bircinsli olmayan, qara və ya qara-boz rəngli maddələr olub, tərkiblərinə parıltısı, xarici görünüşü və tərkibi ilə seçilən dörd makroingredientlər daxildirlər: parıldayan (vitren), yarımparıltılı (klaren), parıltısız (dyuren) və dalğalı (fyuzen). Daş kömürün üzvi hissəsini təşkil edən bu ingredientlərin nisbəti daş kömürlərin strukturunu, kimyəvi və mineraloji tərkibini xarakterizə edir və onların müxtəlifliyinə səbəb olur.

Daş kömürün üzvi hissəsinə bitum, qumin turşuları və qalığ kömür daxildir. Kömürün üzvi hissəsinin molekulyar strukturu sərt, üçölçülü, qeyri-müntəzəm quruluşlu polimer olub, müxtəlif monomolekulyar birləşmələrdən ibarət olan hərəkətli fazaya malikdir. Hər iki faza ayrı-ayrı fraqmentlərdən təşkil olunmuşdur və bu fraqmentlərə aromatik, o cümlədən çoxnüvəli və alifatik əvəzləyiciləri olan hidrogenləşmiş sistemlər C-C, C-O-C, C-S-C və C-NH-C körpüləri ilə əlaqələnmiş heterotsikllərə malikdirlər. Fraqmentlərin kondensləşmə dərəcəsi (n) daş kömürün kömürləşmə dərəcəsiindən asılıdır. Belə ki, kömürləşmə dərəcəsi 78% olduqda  $n=2$ , 90% olduqda  $n=4$ , antrasit üçün  $n=12$ . Daş kömürlərin tərkibində həmçinin müxtəlif funksional qrupların - hidroksil, karbonil, karboksil, -SR- və -SH qruplarının olması müəyyən edilmişdir.

Daş kömürün əhəmiyyətini və istifadə səmərəliliyini müəyyən edən əsas xarakteristikaları küllülük, nəmlik, kükürdlülük, uçucu maddələrin çıxımı və mexaniki xassələri, termokimyəvi e'mal üçün xammal kimi istifadə olunan kömürlər üçün əlavə olaraq yayılma və koklaşma xassələridir.

## 1.2.Neft

Neft Yerin litosfer qatının çöküntü təbəqəsində yayılmış, maye, yeraltı yanacaqdır. Neft fars sözü olan "nafta" (axan, keçən) sözündəndir.

Hazırda neftin əmələ gəlməsinin üzvi (biogen) nəzəriyyəsi hamı tərəfindən qəbul olunmuşdur.

Əksər neftlər tünd qəhvəyidən, tünd-boz rəngə qədər rəngi olan yağvari mayedir. Neftlərin sıxlıqları  $0,82-0,90 t/m^3$ , donma temperaturları isə mənfi  $20^{\circ}C$ -dən müsbət  $20^{\circ}C$ -ə qədər dəyişir.

Neftlərin element tərkibi çox az hədlər daxilində dəyişir: karbon 84-87%, hidrogen 12-14%, kükürd 0,1-5%, oksigen və azot (cəmi) 1%-ə qədər.

Neftlərin tərkibində karbohidrogenlər, qeyri-karbohidrogenlər və mineral əlavələr fərqləndirilir. Neftin karbohidrogenləri qaz və bərk karbohidrogenlərin maye karbohidrogenlər qarışığında məhluludur.

Neftin  $350^{\circ}C$ -ə qədər qaynayan hissəsinə molekul kütləsi 250-300-dən çox olmayan alkanlar, mono-, bi- və tritsiklik naftenlər, mono-, bitsiklik aromatik karbohidrogenlər, qarışıq quruluşlu karbohidrogenlər daxildir.

Neftin  $350^{\circ}C$ -dən yuxarı qaynayan fraksiyasına molekul kütləsi 300-dən- 1000-ə qədər olan maddələr - yüksək molekullu alkanlar, mono- və politsiklik naftenlər (yan zəncirli), yan zəncirli aromatik karbohidrogenlər, kondensləşmiş, çoxnüvəli birləşmələr, qarışıq quruluşlu çoxnüvəli birləşmələr daxildir.

Neftin tərkibində hansı sinif karbohidrogenlər olmasından asılı olaraq neftlər aşağıdakı kimi təsnif olunurlar: parafinli, parafin-naften, naften, parafin-naften-aromatik, naften-aromatik, aromatik, əsaslı neftlər.

Neftlərin qeyri karbohidrogen hissəsinə fenollar, naften turşuları, heterotsiklik oksigenli birləşmələr, piridin və xino-  
linin törəmələri, aminlər, tiopen, tiospirlər və tioefirlər daxildir. Tərkibindəki kükürdün miqdarına görə neftlər 3 qrupa bölünür:

- az kükürlü (0,5%-ə qədər kükürdü olan);
- kükürlü (0,5-dən 2%-ə qədər kükürdü olan);
- yüksək kükürlü (2%-dən çox kükürdü olan).

Neftin mineral qarışıqlarına lay suyundan keçmiş müxtəlif

duzlar, qum və gilin mexaniki əlavələri və emulsiya olunmuş su daxildir.

Neftlərdə olduqca az miqdarda vanadium, nikel, dəmir, titan, germanium və digər elementlər də var.

Əksər neft yataqlarında neft 900-2300 m dərinlikdə olur.

Neftin dünya üzrə kəşf olunmuş ehtiyatı 90-95 milyard ton, proqnozlaşdırılan ehtiyatı 250-270 milyard ton həddindədir.

Dünyanın neftlə zəngin olan bölgələrindən biri də Xəzər hövzəsidir. Xəzəryanı dövlətlər olan Azərbaycan, Qazaxstan, Türkmənistan, Rusiya Federasiyası və İran çox böyük neft ehtiyatına malikdir. Qeyd etmək lazımdır ki, özünün keyfiyyətinə görə Azərbaycan neftləri digər neftlərdən daha üstündür. Belə ki, bu neftlər az kükürlüdür.

1994-cü ilin sentyabrın 20-də "Əsrin müqaviləsi" adlanan müqavilə Bakıda imzalandı. Bu müqavilə Xəzər dənizinin Azərbaycan sektorunun "Azəri", "Çıraq" və "Günəşli" yataqlarında neftin birgə çıxarılmasına aid idi.

Hazırda Azərbaycanda 15-dən çox inkişaf etmiş dövlətlərin 30-a qədər firması Azərbaycanda bağlanmış 21 neft kontraktının həyata keçirilməsində iştirak edir.

Planlaşdırılır ki, Azərbaycan 2010-cu ildən başlayaraq ildə 70-120 milyon ton neft ixrac etsin.

Azərbaycanın əsas neft yataqları Xəzər dənizindədir və 50 ildən çoxdur ki, onun dənizdə neftçixarma təcrübəsi var.

### **1.3. Təbii qaz**

Maye halında təbii yanacağa müxtəlif təbii yanar qazlar aiddir və onlar müxtəlif tərkibli və quruluşlu karbohidrogenlərin təbii qarışıqlarından ibarətdirlər.

Təbii qaz elə qazdır ki, onun yataqları neft yataqları ilə əlaqədar deyil. Yanaşı qazlar neftdə həll olmuş və ya neft laylarında neft üzərində "qaz papağı" əmələ gətirən qazlardır. Yanaşı qazların yataqları neft yataqları ilə genetik əlaqədədir.

Qazkondensat yataqlarının qazları asanuçucu maye karbohidrogenlərlə zəngindirilər və təzyiqlə azaldıqda qazdan maye faza - kondensat kimi ayrılırlar.

Beləliklə təbii qaz halında yanacaqlara təbii qaz, yanaşı qaz və qazkondensat yanacaqlarının qazı daxildir.

Təbii qaz yanacaqlarının tərkibi onun təbiətindən asılıdır. Təbii qaz əsasən metandan, çox az miqdarda digər aşağı moleküllü kütllü alkanlardan, karbonun və azotun oksidlərindən ibarətdir.

Yanaşı qazlarda xeyli miqdarda etandan pentana qədər və daha yüksək alkanlar olur və metanın miqdarı nisbətən azdır.

Kondensat yataqlarının qazları tərkibinə görə aralıq yer tutur. Onlarda kondensatın miqdarı 10-dan 350 q/m<sup>3</sup>-a qədər dəyişir.

Təbii mənşəli qazların tərkibi 1-ci cədvəldə verilir.

Cədvəl 1

Təbii mənşəli qazların tərkibi (həcm %-lə)

Qaz növü	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , He
Təbii	98,9	0,3	0,2	0,1	–	0,5
Yanaşı	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–
Qaz kondensat yataqlarının qazı	84,7	4,6	1,6	0,8	1,9	6,4

Kəşf olunmuş qaz halında təbii yanacaqların ehtiyatı 60 trilyon m<sup>3</sup>, proqnozlaşdırılan ehtiyatı isə 200 trilyon m<sup>3</sup> təşkil edir. Ən iri qaz yataqları Əlcəzairdə, ABŞ-da, İranda, Azərbaycan və s. kəşf olunmuşdur. Qeyd edək ki, Azərbaycanın təkə Şahdəniz yatağında qaz 1 trilyon m<sup>3</sup>, kondensat 400 milyon ton ehtiyata malikdir.

Rusiya Federasiyasında 500-ə yaxın qaz, qazkondensat və qazneft yataqları aşkar edilmişdir ki, onlarda qaz ehtiyatı 1 trilyon m<sup>3</sup>-dan çoxdur.

## 2. ƏSAS ÜZVİ VƏ NEFTKİMYA SİNTEZİ ÜÇÜN İLKİN MADDƏLƏR

Girişdə qeyd etdiyimiz kimi üzvi maddələrin istehsalı əsasən kömür, neft, təbii qaz kimi üzvi yeraltı sərvətlərə əsaslanır. Məhz bu mənbələr əsasında üzvi və neftkimya sintezi üçün ilkin maddələr - parafinlər, olefinlər, aromatik birləşmələr, asetilen və sintez-qaz alınır.



## 2.1. Parafinlər

Üzvi və neftkimya sintezi üçün texniki əhəmiyyətli parafinləri aşağıdakı qruplara bölmək olar: aşağı molekul kütləli parafinlər ( $C_1$ -dən  $C_5$ -ə qədər); ali parafinlər ( $C_{10}$ -dən  $C_{40}$ -a qədər).

Metandan butana qədər olan parafin karbohidrogenləri adi şəraitdə qaz halında olur, pentan ( $C_5H_{12}$ ) aşağı temperaturda qaynayan mayedir.

$C_1$ - $C_4$  karbohidrogenləri suda və polyar həlledicilərdə (kiçik molekullu spirtlərdə, ketonlarda, aldehidlərdə) pis həll olurlar. Lakin, bu qazlar digər karbohidrogenlər və aktiv kömür tərəfindən udulurlar. Onların molekul kütlələri artdıqca sorbsiya olunmaq qabiliyyətləri artır. Bu xüsusiyyət absorbsiya və adsorbsiya üsulu ilə  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  və  $C_4$  parafinləri ayırmağa imkan verir.

Aşağı molekul kütləli parafinlərin hamısı hava ilə partlayış təhlükəli qarışıq əmələ gətirir.

Üzvi və neftkimya sintezi üçün xammal kimi kiçik molekullu parafinlərdən əsasən metan, n- və izobutan, izopentan istifadə edilir. Etan və xüsusən də propan olduqca az istifadə olunur.

Üzvi və neftkimya sintezi üçün xammal kimi düz zəncirli yüksək molekullu parafinlər əhəmiyyətlidir. Onları  $C_{16}$ -ya qədər olan fərdi nümayəndələri otaq temperaturunda maye,  $C_{16}$ -dan yuxarı olanlar isə bərk karbohidrogenlərdir. Normal parafinlərin ərimə temperaturları uyğun şaxələnmiş izomerlərin ərimə temperaturundan yüksək olur.

Digər karbohidrogenlərdən normal parafinlərin bir fərqi də odur ki, onlar karbamid ilə kristallik adduktlar əmələ gətirirlər və bu adduktlarda 10 C atomuna 8 karbamid ( $NH_2$ )<sub>2</sub>CO molekulu düşür. Normal parafinlər düz zəncirli olduqlarından seolitlərin (molekulyar ələk) xırda məsələrinə daxil olur və ona sorbsiya olunur. Bu qeyd olunan xassələr n-parafinləri onların digər sinif karbohidrogenlərlə qarışıqdan təmizlənməsində istifadə olunur.

Neft məhsullarından ayrılan yumşaq və bərk parafinlər sintez üçün ilkin maddə kimi əhəmiyyətlidirlər. Yumşaq parafin  $40^{\circ}C$ -yə qədər əriyir və onun tərkibi  $C_{11}$ - $C_{20}$  karbohidrogenlərdən ibarətdir. Bu karbohidrogenlər 200-dən 320-

350°C-ə qədər intervalda qaynayır.

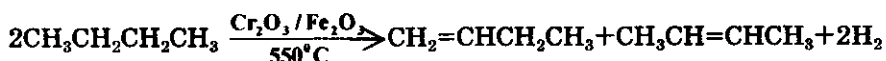
Bərk parafinlər 50°C-dən yuxarı ərimə temperaturuna malikdir, C<sub>20</sub> - C<sub>35</sub> karbohidrogenlərindən ibarətdir, 300–350-dən 450–500°C-yə qədər qaynama temperaturu intervalına malikdir.

## 2.2. Olefinlər

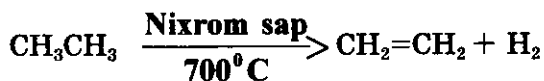
C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> ümumi formulu olan, molekulunda ikiqat karbon - karbon əlaqəsi (çox vaxt onu π- əlaqəsi də adlandırırlar) saxlayan karbohidrogenlər alkenlər, olefinlər və ya etilen karbohidrogenləri adlanırlar. Olefinlər doymamış birləşmələrə aiddirlər.

Olefinlər bir neçə üsullarla alınır. Alkanların krekingindən olefinləri almaq olur.

Katalitik dehidrogenləşmə yolu ilə alkanlardan molekulunda eyni sayda karbon atomu saxlayan olefin almaq olar:



Üzvi və neftkimya sintezində tələbat olan etilen də dehidrogenləşmə yolu ilə alınmağa başlanmışdır. Bu məqsədlə etanın yüksək temperaturda pirolizi aparılır:



Etilenin oliqomerləşməsindən daha yüksək molekullu olefinlər alınır.

Üzvi və neftkimya sintezi üçün əhəmiyyətli ilkin maddə kimi olefinlər iki əsas qrupa bölünür:

- 1) etiləndən pentənə qədər olan kiçik molekullu olefinlər və
- 2) C<sub>6</sub> -dan C<sub>12</sub> — C<sub>18</sub> -ə qədər olan yüksək molekullu olefinlər.

Olefinlərin parafinlərdən əhəmiyyətli fərqi daha yüksək həllolma və sorbsiya qabiliyyətidir ki, bu da molekularda ikiqat rabitənin olması ilə əlaqədardır. Olefinlər parafinlərə nisbətən bərk maddələr tərəfindən daha yaxşı adsorbsiya olunur, misammoniak kompleksləri məhlulları tərəfindən udulur, polyar mayelərdə, o cümlədən aseton və furfurolda həll olur.

Yüksək molekullu olefinlər (C<sub>6</sub> — C<sub>18</sub>) mayedirlər və onla-

rın qaynama temperaturları karbon atomlarının sayından və zəncirin quruluşundan asılıdır.  $C_6 - C_{12}$  düz zəncirli olefinlərin qaynama temperaturları aşağıdakı kimidir ( $^{\circ}C$ ):

n- $C_6H_{12}$	—	63,5 - 68
n- $C_7H_{14}$	—	93,8 - 98,2
n- $C_8H_{16}$	—	121 - 126
n- $C_{10}H_{20}$	—	170 - 175
n- $C_{12}H_{24}$	—	213 - 218

### 2.3. Aromatik karbohidrogenlər

Üzvi və neftkimya sintezi üçün ilkin maddə kimi öz əhəmiyyətinə görə aromatik karbohidrogenlər olefinlərdən sonra ikinci yeri tutur. Dünyada neftkimya istehsalatının 21%-i arenlərin payına düşür. Yalnız benzol, toluol və ksilolların dünya üzrə ümumi illik istehsalı 90 milyon tona yaxındır. Onların dünyada istifadə həcmi ildə 60 milyon tondur. Neft şirkətləri benzola olan tələbatın 76,5%-i, və bütövlükdə ksilollara tələbatın 94,5%-i təmin edir.

Kömür və neftdən alınan aromatik karbohidrogenlər arasında benzol və ksilollar daha böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Aromatik əlaqələr sisteminin olması aromatik karbohidrogenlərə digər karbohidrogenlərlə müqayisədə daha yaxşı sorbsiya olunmaq qabiliyyəti verir. Aromatik karbohidrogenlər  $SO_2$ , dietilenqlikol, fenol kimi polyar həlledicilərdə digər sinif karbohidrogenlərdən fərqli olaraq daha yaxşı həll olurlar. Onlar bərk adsorbentlər (aktiv kömür, silikogel) tərəfindən yaxşı sorbsiya olunurlar. Aromatik karbohidrogenlərin bu xassələri sənayedə onları ekstraksiya, ekstraktiv qovulma və adsorbsiya üsulu ilə ayrılmasında istifadə edilir.

Aromatik karbohidrogenlərin alınmasının başlıca mənbəyi xammalın aromatikləşdirilməsi prosesləri - neft məhsullarının pirolizi və riforminqi və daş kömürün koklaşmasıdır.

Müxtəlif aromatikləşmə proseslərində alınan maye məhsullarda da aromatik karbohidrogenlərin miqdarı müxtəlif olur. Belə ki, riforminq katalizatında 30-60%, daş kömürün koklaşmasının xam benzolunda və qətranda 95-97% olur. Bu maye məhsullarda digər karbohidrogenlərdən olefinlər (2-3-dən 15%-ə qədər), parafinlər və naftenlər olur. Bundan başqa koklaşma məhsullarında bəzi oksigenli birləşmələr (fenol, ku-

maron), piridin əsası, heterotsiklik kükürlü birləşmələr də (ti-  
ofen, tiotolen, tionaften) olur.

**Arenlərin mənbələri.** Arenlərin istehsalı üçün əsas xammal mənbəyi neft və daş kömürdür. Neft xammalından arenlərin alınmasının əhəmiyyətli prosesi benzin fraksiyalarının katalitik riforminqi və karbohidrogen xammalının (benzin və daha yüksəkdə qaynayan fraksiyaların, həmçinin aşağı temperaturda qaynayan alkanların) pirolizidir.

Müqayisə olunacaq dərəcədə az miqdarda arenlər kiçikmole-  
kullu alkanların aromatləşdirilməsi, yanar slansların termiki  
e'malı ilə alınır.

Arenlərin istehsalı üçün xammal seçimi dünyanın müxtəlif ölkələrində və ərazilərində müxtəlifdir. Belə ki, ABŞ-da benzol istehsalının strukturu belə idi: katalitik krekinq - 48%, hidro-  
dealkilləşmə - 29%, piroliz məhsullarından ayrılma - 19%, daş kömürün koklaşma məhsullarından ayrılma - 4%. Rusiya Fe-  
derasiyasında və Yaxın Şərqdə benzol, toluol və ksilollar isteh-  
salının əsas prosesi katalitik riforminqdir. Qərbi Avropada ka-  
talytik riforminq ilə yanaşı arenlərin alınmasının əhəmiyyətli  
proseslərindən biri də karbohidrogen xammalının pirolizidir.

Düz qovulma benzininin pirolizi zamanı 1 ton etilen alınar-  
ken 1 tona qədər maye məhsullar alınır. Bu maye məhsullar  
rektifikasiya ilə pirokondensata və ya yüngül piroliz qətranına  
(fraksiya 28-200°C) və ağır piroliz qətranına (200°C-dən yuxarı)  
ayrılır. 1995-ci ildə pirolizin maye məhsullarının ehtiyatları  
60 milyon ton səviyyəsində qiymətləndirildi. Bu qədər pirolizin  
maye məhsulundan dünyada istehsal olunan benzolun 40%-i  
almaq olar ki, bu yolla alınan benzol riforminq katalizatından  
alınan benzoldan 35-40% ucuz olur.

Pirokondensatın C<sub>8</sub> fraksiyası stirol və ksilolların ayrılması  
üçün xammal kimi istifadə olunur.

200–260°C-də qaynayan ağır piroliz qətranı 58 kütlə %-inə  
qədər naftalinə və metilnaftalinlərə (27,0% naftalin, 17,7% 2-  
metilnaftalin, 13,4% 1-metilnaftalin) malik olur.

"Mobil Oil" kompaniyası naftadan benzol, toluol və ksilolla-  
rın istehsalı prosesini işləyib hazırlamışdır. 149-260°C- də qay-  
nayan düz qovulma fraksiyası ZSM-5 tipli və ya β seolit üzərində  
hidrotəmizləməyə məruz qalır. Sonra turş katalizatorlar iş-  
tirəki ilə 340–454°C-də, 0,35–10,5 MPa təzyiqdə və hidrogenin

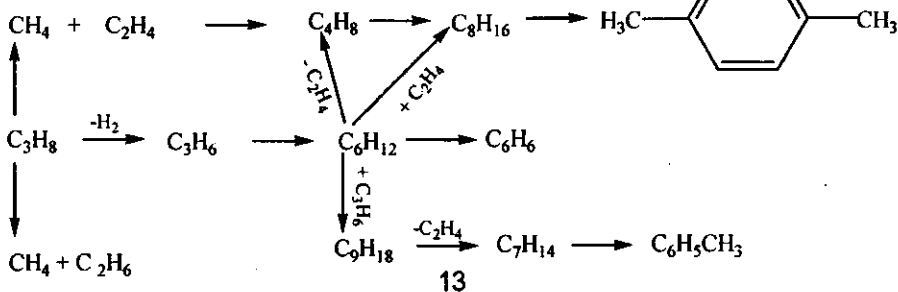
məsərəfi  $500 \text{ m}^3/\text{m}^3$  olmaqla katalitik krekinq aparılır.  $\text{C}_6\text{-C}_8$  arenlər katalitik krekinq məhsullarından ekstraksiya olunur.

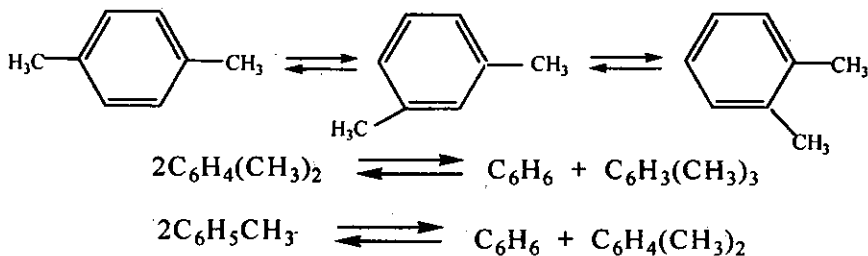
Yüngül qazoyun aromatikləşməsi  $540^\circ\text{C}$ -ə yaxın temperaturda ZSM-5, ZSM-11 və SABO-11 (boralümosilikat tipində) seolitlərinin Zn- forması üzərində selektiv olaraq gedir.

1980-ci ildə "British Petroleum" və "UOP" firmaları propan və butanın aromatikləşməsi yolu ilə benzol, toluol və ksilolların istehsalının "Cyclar" texnologiyasını yaratmışlar. Proses 1989-cu ildə Şotlandiyada sənaye qurğusunda həyata keçirilmişdir. Lakin, bu proses sənayedə geniş yayılmadı. Buna səbəb yəqin ki, yüksək istehsalat məsrəfləri olmuşdur. Benzol, toluol və ksilolların 1:2:1 nisbətində ümumi çıxımı 63,7% olmuşdur.

Yaponiyanın "Canyo Petrochemical Co." firması  $\text{C}_4\text{-C}_8$  yüngül alkenlərin benzol, toluol və ksilollara konversiyasının "Alpha" prosesini sənayedə tətbiq etmişlər. Proses nəcib olmayan metallarla modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti üzərində,  $400\text{-}520^\circ\text{C}$ -də,  $0,3\text{-}0,6 \text{ MPa}$  təzyiqdə aparılır. Ümumi gücü sutkada  $556,4 \text{ m}^3$   $\text{C}_6\text{-C}_8$  arenlər olan qurğu Mitsui şəhərində fəaliyyət göstərir. Prosesdə hərəkətsiz katalizator təbəqəsinə malik iki hərəkətdə olan (rəksi hərəkət edən) reaktor istifadə olunur. Bunlardan biri işləyir, digəri regenerasiyada olur. Xammal kimi ağır benzinin krekinqin əlavə məhsulu olan yüngül fraksiya götürülür.

Kiçik molekullu alkanların seolitlər üzərində aromatikləşməsinin mexanizminin tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, əvvəlcə alkanların dehidrogenləşməsi və krekinqi baş verir və alkinlər əmələ gəlir ki, onlarda oliqomerləşir, sonra dehidrotsiklləşmə və tsikloolefinlərin dehidrogenləşməsi baş verir. Bu zaman benzol, toluol və n-ksilollar birbaşa aromatikləşmə ilə (məsələn, propanın), yuxarı arenlər isə ikinci reaksiyalar nəticəsində əmələ gəlir:





Aşağı arenlər  $\xrightleftharpoons[\text{dealkilləsmə}]{\text{alkilləsmə}}$  Yüksək temperaturda qaynayan arenlər

Pentasil ailəsi seolitləri qallium ilə promotorlaşdırdıqda arenlərin əmələ qəlməsinin selektivliyi 2-2,5 dəfə artır.

Eyni sayda karbon atomlarına malik alkanlardan arenlərin alınmasının selektivliyi alkenlərə nəzərən aşağıdır. Belə ki, yüksək silisiumlu qalliuma malik və  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$  mol nisbətli seolit üzərində propanın aromatikləşməsi zamanı arenlər üzrə selektivlik 54,2%, propilenin aromatikləşməsi zamanı 74,6% olur.

İzobutanın aromatikləşməsi zamanı seolitlərin aktivliyinə metalların təsiri aşağıdakı sıraya uyğun olaraq dəyişir:



İzobutanın aromatikləşməsi zamanı ən yaxşı nəticə (konversiya 100%, maye məhsulların çıxımı 40,5%) 2% Zn ilə modifikasiya olunmuş pentasil üzərində, 550°C- də və xammalın verilməsinin həcmi sür'əti 518 saat<sup>-1</sup> olduqda əldə edilir.

İki faiz  $\text{Zn}^{2+}$  ilə modifikasiya olunmuş pentasilə malik katalizatorlar iştirakı ilə karbohidrogenlər reaksiya qabiliyyətinə görə aşağıdakı ardıcılıqla sıralanırlar:



**Benzin fraksiyasının riforminqinin katalizatından arenlərin ekstraksiya ilə ayrılması.** Sənayedə arenlərin ekstragenti kimi sulfolan, dietilenqlikol (DEQ), trietilenqlikol (TEQ), tetraetilenqlikol, N-formilmorfolin, dimetilsulfoksid, N-metilpirrolidon, metilkaprolaktamin etilenqlikol ilə qarışığı istifadə olunur.

Ekstragentlərə verilən ayrılan arenlərin keyfiyyətinə təsir edən əsas tələblər aşağıdakılardır:

- yüksək qrup selektivliyi;
- arenlərə münasibətdə yüksək həlledicilik qabiliyyəti;

- molekül kütləsinə görə aşağı selektivlik.

Heksan-benzol sistemində münasibətdə 60°C-də selektivliyə görə ekstragentlər aşağıdakı kimi sıralanır:

Sulfolan > dimetilsulfoksid > N-formilmorfolin > TEQ ≈ tetraetilenqlikol ≈ DEQ ≈ EQ > N-metilpirrolidon > dimetilformamid > N-metilkaprolaktam.

Tsikloheksan-benzol sistemində görə ekstragentlərin selektivlik sırası da praktiki olaraq eynidir. Lakin, bu halda N-metilpirrolidin və dimetilformamid qlikollara yaxın yerləşir.

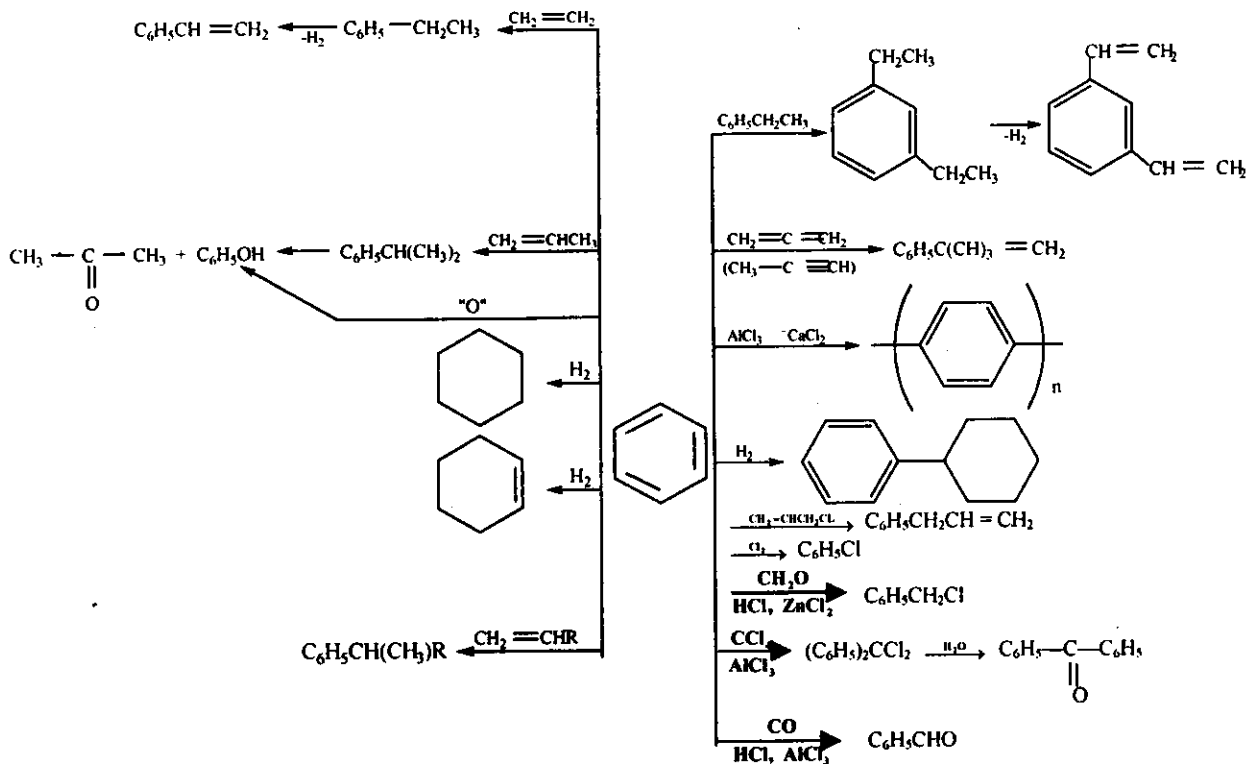
Eyni temperaturda arenlərə münasibətdə həlledicilik qabiliyyətinə görə ekstragentlər aşağıdakı sıralanma ardıcılığı ilə yerləşirlər: N-metilkaprolaktam > N-metilpirrolidon > dimetilformamid > N-formilmorfolin > sulfolan ≈ tetraetilenqlikol > dimetilsulfoksid > TEQ > DEQ > etilenqlikol. Aşağı həlledicilik qabiliyyəti qüvvətli assosiasiya olunmuş həlledicilər-qlikollar, dimetilsulfoksid üçün xarakterikdir.

Ekstragentlərə bir sıra əlavə tələblər də verilir:

- ekstrakt və rafinat fazalarının sürətli ayrılması üçün ekstragentin sıxlığı xammalın sıxlığından fərqli olmalıdır;
- ekstrakt fazasından rektifikasiya ilə ekstragenti ayırmaq üçün ekstragentin qaynama temperaturu xammalın komponentlərinin qaynama temperaturundan fərqli olmalıdır;
- suda yaxşı həll olma;
- ekstraksiya kalonlarının boşqablarının faydalı iş əmsalını artırmağa təsir edən aşağı özüllük;
- yüksək termiki və hidrolitik davamlılıq;
- aşağı korroziya aktivliyi;
- yüksək olmayan ərimə temperaturu;
- aşağı xüsusi istilik tutumu və buxarlanma istiliyi;
- ekstragent istehsalı üçün xammalın çoxluğu və ekstragentin ucuzluğu;
- az zəhərlik;
- partlayış təhlükəli olmaması.

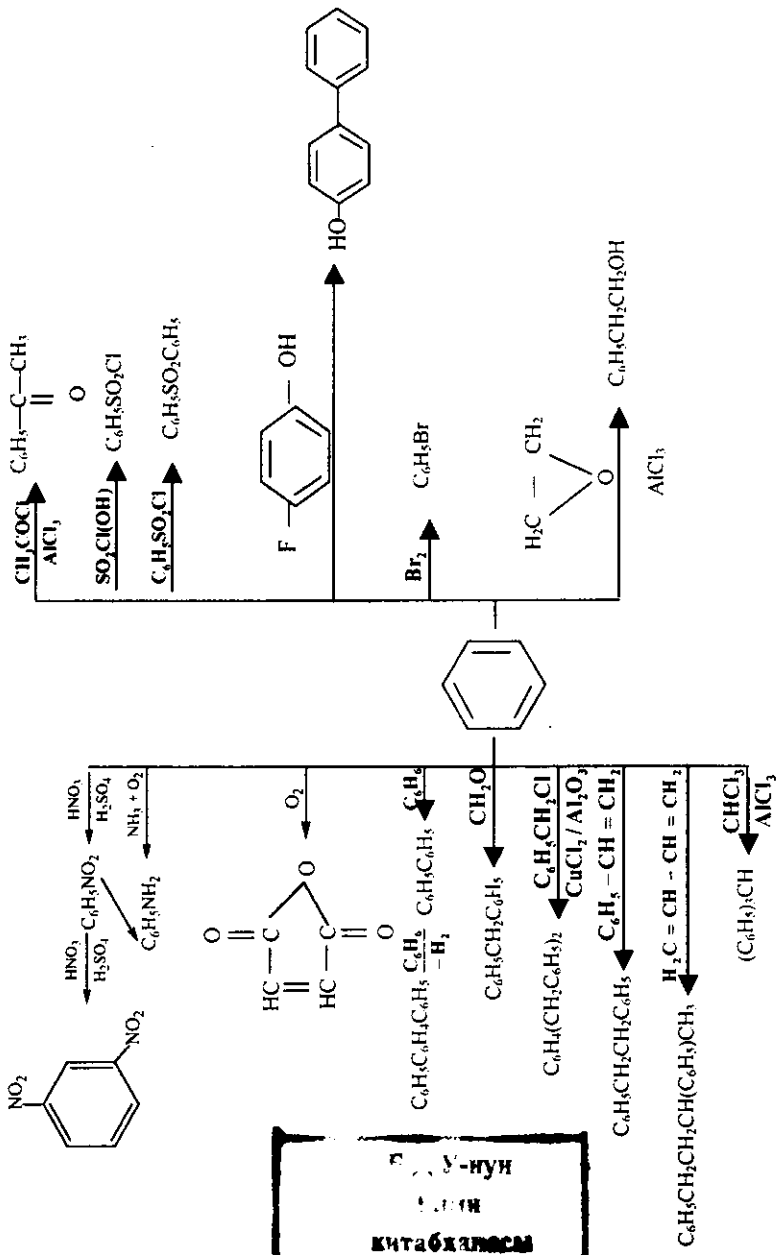
Hazırda sənayedə arenlərin ekstraksiya ilə ayrılması üçün ən geniş istifadə edilən həlledici sulfolan və N-formilmorfolindir.

**Benzolun istifadə istiqamətləri.** Benzolun sənayedə və üzvi sintezdə perspektiv istifadə istiqamətləri aşağıdakı sxemdə (şəkil 1) verilir.



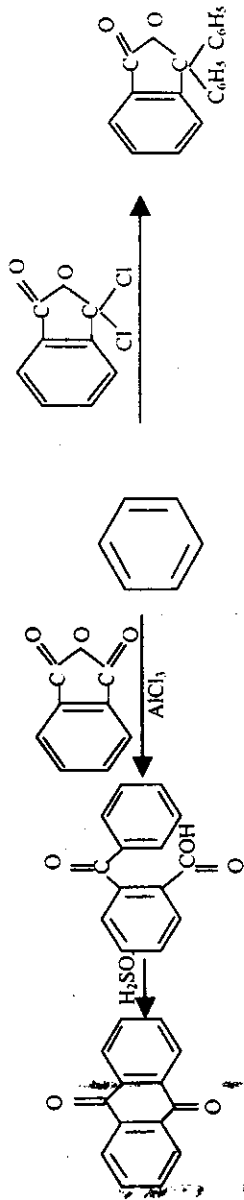
Şəkil 1 Benzolun istifadə istiqamətləri.





Şekil 1 devamı

У-нун  
 КИТАПХАНАСЫ



Şekil 1 devamı

**Etilbenzolun alınması.** Etilbenzolun əsas alınma üsulu benzolun etilen ilə alkülləşməsidir. Prosesin katalizatoru kimi  $AlCl_3$ , kizilqur üzərində  $H_3PO_4$ , modifikasiya olunmuş  $Al_2O_3$  üzərində  $BF_3$  geniş istifadə olunurdu.

Lakin, son illər bu katalizatora nisbətən daha aktiv və selektiv olan seolitlər iştirakı ilə alkülləşmə tədqiqatçıların diqqətini daha çox cəlb etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, etil benzol və kumol alınmasında  $\beta$  seolit  $H_3PO_4$  və  $\gamma$  seolitə nəzərən daha aktiv və selektivdir. Si/Al nisbəti 14-dən 35-ə qədər artdıqda və  $\beta$  seolit bor ilə modifikasiya olunduqda etilbenzol və kumolun əmələ gəlmə selektivliyi azalır.  $170^\circ C$ -də,  $3,5 MPa$  təzyiqdə, benzol/etilen *mol* nisbəti 5 olduqda, etilenin konversiyası 100% olduqda  $\beta$  seolit üzərində (Si/Al=14) etilbenzola görə selektivlik 99,1% olduğu halda,  $\gamma$  seolit üzərində cəmi 92,3% olur.

Hazırda etilbenzol istehsalı üçün tikilmiş yeni qurğuların 90%-də etilbenzol sintezi ZSM-5 seoliti istifadə etməklə benzolun qaz fazada etilen ilə alkülləşməsi yolu ilə alınır.

Seolitın turş formasını, məsələn MCM-22 markalı seolitın H-formasını istifadə etməklə benzolun maye fazada etilləşməsi prosesi "Mobil Oil Corp." firması tərəfindən təklif olunmuşdur. Qeyd edilir ki, bu halda polietilbenzollar və ksilollar az əmələ gəlir. Katalizator sənayedə tətbiq olunmuşdur.

**Benzolun propilen ilə alkülləşməsindən kumolun alınması.** Kumol sənayedə etilbenzola anoloji olaraq benzolun propilen ilə alkülləşməsindən alınır. Kumol istehsalında progress seolit katalizatorların istifadəsi və birgə reaksiya-rektifikasiya prosesinin tətbiqi ilə əlaqədardır "Chemical Research and Licensing Co." kumolun alınmasının birgə reaksiya-rektifikasiya prosesini patentləşdirmişdir. Üç bölmədən ibarət olan və orta hissəsi seolit katalizator ilə doldurulmuş reaktora benzol azotun  $0,28 MPa$  təzyiqi ilə doldurulur. Benzol reaktora katalizator ilə dolmuş hissədən yuxarıdan verilir. Katalizatorun yuxarı təbəqəsində temperatur  $102^\circ C$ , aşağı təbəqəsində  $124^\circ C$  olur. Kolon tipli reaktorun aşağı hissəsindən aşağıdakı tərkibdə məhsul çıxır (kütlə %-i ilə): benzol - 27,1, kumol - 64,2,

diizopropil benzol - 5, müəyyənləşdirilməmiş qarışıqlar - 3,7. Reaksiyaya girməmiş benzol ilkin qovulma məhsulu kimi ayrılır və benzol : propilen mol nisbətini 50 : 1 saxlamaq üçün fleqma kimi kalona verilir.

Sulfat ionun iştirakı ilə və IV B qrup metalların oksidləri əlavə olunmaqla heteropoliturşular (məsələn,  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) üzərində benzolu propilen ilə alkilləşdirmə zamanı kumolun əmələ gəlmə selektivliyi 84%-dən çox olur və normalpropil benzol əmələ gəlmir.

**Tsikloheksanın alınması.** Tsikloheksanın əsas alınma metodu benzolun hidrogenləşməsidir. Əvvəllər proses üçün Ni-Cr, Pt-katalizatorlar iştirakı ilə maye və qaz fazada hidrogenləşmə prosesləri aparılırdı. Sənaye nikel-xrom katalizatorunun qüsurları aşağıdakılardır: prosesin sərt şəraiti; temperatur 200–270°C, hidrogenin təzyiqi 8–12 MPa.

Homogen katalizatorların, xüsusi halda rutenium duzlarının suda məhlullarının əsas qüsuru reaksiya məhsulundan katalizatorun ayrılma çətinliyidir. Təklif olunmuşdur ki,  $\gamma-Al_2O_3$  üzərində 0,5–1% (kütlə) Ru olan rutenium katalizator təklif olunmuşdur. Hidrogenləşməni yumşaq şəraitdə (90–120°C, hidrogenin təzyiqi 0,5 MPa) apardıqda və benzolun verilmə sür'əti 0,2 saat<sup>-1</sup> və  $H_2 : C_6H_6 = (3-5) : 1$  mol nisbəti olduqda təmiz tsikloheksan alınır və katalizator 400 saat aktivliyini itirmir.

**Benzolun digər istifadə istiqamətləri.** Benzol digər məhsulların istehsalında da geniş istifadə olunur. Bunların əhəmiyyətliələrindən biri də nitrobenzoldur.

1995-ci ildə ABŞ-da nitrobenzol istehsalı 748 min ton olmuşdur.

V - Mo-katalizator üzərində benzolun oksidləşməsi ilə malein anhidridi alınır.

Benzolun ftal anhidridi ilə  $AlCl_3$  və  $H_2SO_4$  iştirakı ilə kondensləşməsindən antraxinon alınır.

Sənayedə benzolun dehidrokondensləşməsi ilə bifenil istehsal olunur.

Benzolun sulfat turşusu iştirakı ilə formaldehid ilə kondensləşməsindən sənayedə difenilmetan alınır. Prosesin qüsuru məhsulun çıxımının az olması, çoxlu miqdarda tullantı emələ gəlməsidir. Katalizator kimi seolitlər istifadə olunduqda benzolun formaldehid ilə kondensləşməsi daha səmərəli gədir.

Fridel-Krafts reaksiyası üzrə benzolun 1,2-dixloretan ilə qarşılıqlı tə'sirindən difeniletan alınır. 1,2-Difeniletanın dehidrogenləşməsindən optiki ağardıcılar istehsalında istifadə olunan stilben alınır.

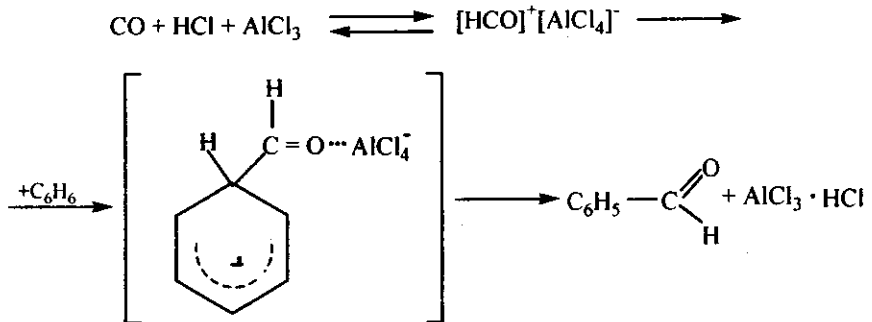
Benzolun  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=114$  mol nisbətli tərkibə malik olan mordenit katalizator iştirakı ilə 1,3-butadien ilə qarşılıqlı tə'sirdə olduqda 1,3-, 1,2-, 2,3- və 1,1-difenilbutanların qarışığı uyğun olaraq 66,7, 26,8, 4,9 və 1,5% miqdarında emələ gəlir.

ABŞ-da  $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$  katalizatoru iştirakı ilə benzolun  $80^\circ\text{C}$ -də oksidləşdirici dehidropolikondensləşməsi ilə parapoli-fenilen istehsal olunur.

Sənayedə  $\text{FeCl}_3$  iştirakı ilə  $80\text{-}85^\circ\text{C}$ -də atmosfer təzyiqində benzolu xlorlaşdırmaqla xlorbenzol alınır.

$\text{AlCl}_3$  katalizatoru iştirakı ilə benzolun tetraxlorometan ilə qarşılıqlı tə'sirindən difenilxlorometan alınır ki, onun da hidrolizi ilə sənayedə benzofenon alınır.

Benzolu Qatterman-Kox reaksiyası üzrə  $\text{CO}$  və  $\text{HCl}$  qarışığının tə'siri ilə formilləşdirməklə formaldehid alınır.



$\text{AlCl}_3$  və ya  $\text{FeCl}_3$  iştirakı ilə Fridel-Krafts reaksiyası üzrə benzoldan və asetilxloriddən və ya sirkə anhidridindən asetofenon alınır (çıxım 85% olur).

Benzolun xlor sulfon turşusunun artıq miqdarı ilə 30 — 35°C-də qarşılıqlı tə'sirindən benzolsulfoxlorid istehsal olunur.

Soyuq şəraitdə dəmir ovuntuları iştirakı ilə maye fazada benzolu bromlaşdırmaqla sənayedə brombenzol alınır.

$AlCl_3$  iştirakı ilə benzolun etilenoksid ilə qarşılıqlı tə'sirindən sənayedə 2-fenil etanol alınır ki, bə da ətriyyət kompozisiyalarında, sabuna xoş ətir vermək üçün və qida sirkəsi alınmasında istifadə olunur.

**Benzolun homoloqlarının istifadəsi.** Son vaxtlara qədər toluolun xeyli hissəsi hidrodealkilləşmə və disproporsiyalaşma prosesləri tətbiq olunmaqla benzol və ksilollara çevrilirdi. Belə ki, 1976-cı ildə ABŞ-da 32%, Qərbi Avropada 20% benzol toluolun hidrodealkilləşməsi ilə alınır.

Toluolun istifadəsinin ən əhəmiyyətli istiqamətlərindən biri toluilendiizosianatların alınmasıdır.

Nitrolaşdırıcı qarışıq ilə toluolun ikipilləli nitrolaşmasından dinitrotoluol alınır.

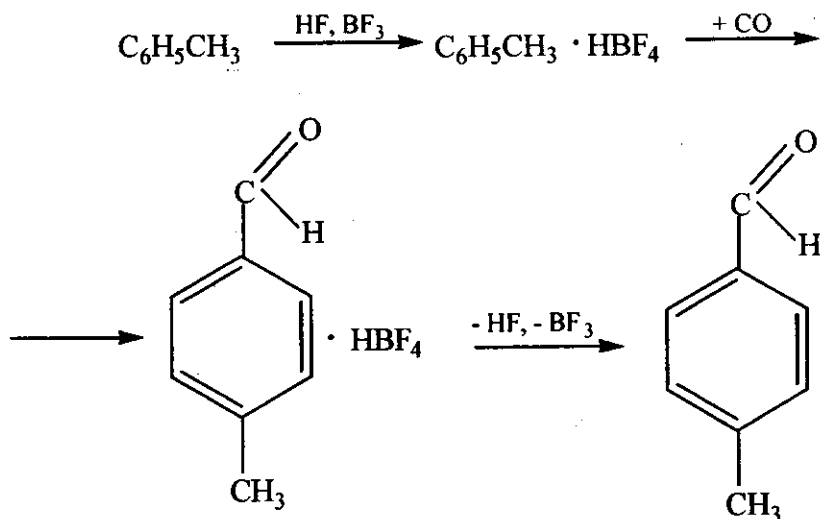
Benzoy turşusunun sənayedə alınmasının əsas üsulu toluolun oksidləşməsidir. Sənayedə toluolu maye fazada ultrabənövşəyi şüalandırma və ya 2,2<sup>1</sup>-azo-bisizobutironitrilin iştirakı ilə 60 — 75°C-də xlorlaşdırmaqla benzilxlorid alınır.

Xlorlaşdırma ilə sənayedə toluoldan benzolxlorid və benzotrioxlorid alınır.

Həmçinin maye fazada  $FeCl_3$  iştirakı ilə toluolun katalitik xlorlaşdırılması ilə sənayedə orto- və para- xloroluollar istehsal olunur.

V, Mo və ya Sn oksidlərinin iştirakı ilə toluolun 300 - 400°C-də oksidləşdirici ammanolizindən sənayedə benzonitril alınır.

Katalizator kimi HF və  $BF_3$  qarışığı istifadə etməklə toluol və CO-dan para tolil aldehidinin alınma prosesi işlənib hazırlanıb:



Tokio texnologiya institutu katalizator kimi  $LiCl/CoO$  istifadə etməklə toluol və metandan stirool və etilbenzolun istehsal texnologiyasını yaratmışdır. Borulu reaktordan  $650^{\circ}C$ -də metan, toluol və oksigendən ibarət qaz qarışığı buraxılır. Toluolun konversiyası 23%, stiroolun alınma selektivliyi 60%, etilbenzolun alınma selektivliyi 40% olur, əlavə məhsullar alınmır.

$\alpha$ -Olefinlərin dimeri ilə toluolu  $AlCl_3$  iştirakı ilə alkiləşdirməklə özüllük indeksi 100-dən çox olan alkilaromatik sürtkü yağları alınması texnologiyası yaradılıb.

Propilenin  $C_{18}-C_{30}$  oliqomeri ilə toluolu alkiləşdirmək və qaz halında  $SO_3$  ilə alkil törəməni sulfolaşdırmaq və alınan sulfoturşunu  $Ca(OH)_2$ -in sulu suspenziyası ilə işləməklə mühərrik yağlarına sulfonat aşqarı yaradılmışdır.

*o*-Ksilolların əsas istifadə sahəsi ftal anhidridinin alınmasıdır.

$\beta$ -Seolit üzərində *o*-ksilolu  $NO_2$  ilə qaz fazada nitrolaşdırmaqla yüksək selektivliklə 4-nitro-*o*-ksilol alınır.

Tərkibində 1 — 2% Na olan seolitlər iştirakı ilə 320 —

400°C-də və 0,5 — 2 MPa təzyiqdə ksilolların metilləşdirilməsi ilə psevdokumol alınır.

o-Ksilolu  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  və ya  $\text{KMnO}_4$  ilə oksidləşdirdikdə boyaq və dərman maddələri istehsalında istifadə olunan tollil turşusu alınır.

Para ksilolların əsas tətbiq sahəsi tereftal turşusunun və ya dimetiltereftalatın istehsalıdır.

M-ksilollar əsasən o-ksilollara izomerləşdirilərək istifadə olunur.

M-ksilolu maye fazada sirkə turşusu mühitində katalitik oksidləşdirməklə sənayedə izoftal turşusu alınır.

Psevdokumolun əhəmiyyətli istifadə sahəsi trimellit turşusu və onun anhidridinin istehsalıdır.

### 2.3.1. Naftalin və politsikloarenlərin tətbiqi

**Naftalin.** Naftalinin əsas istifadə istiqamətləri sxemdə (şəkil 2) göstərilmişdir.

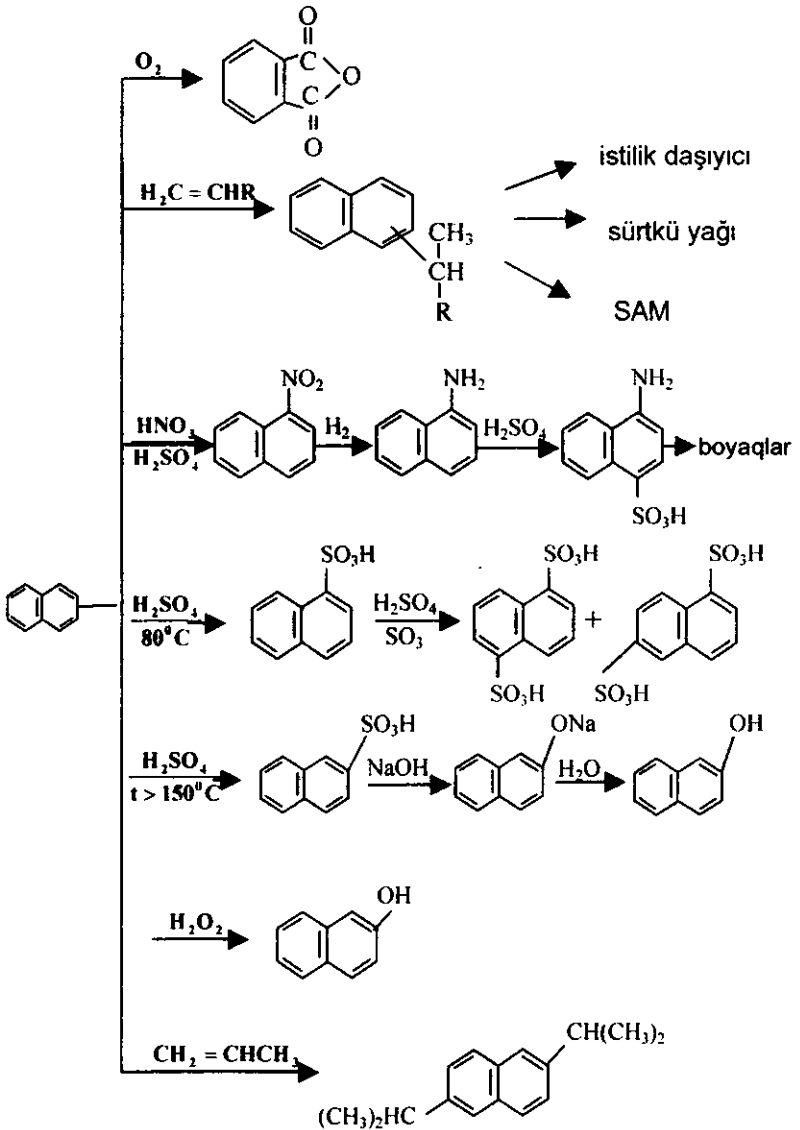
Naftalinin sənaye istifadəsinin ən əhəmiyyətli sahələrindən biri ftal anhidridinə oksidləşdirmədir.

Molekulunda 12-20 karbon atomu olan xətti olefinlərlə naftalini alkiləşdirdikdə alınan alkilnaftalinlər sürtkü yağı kimi və yüksək istilik keçiriciliyinə malik yüksək temperatur daşıyıcısı kimi istifadə olunur.

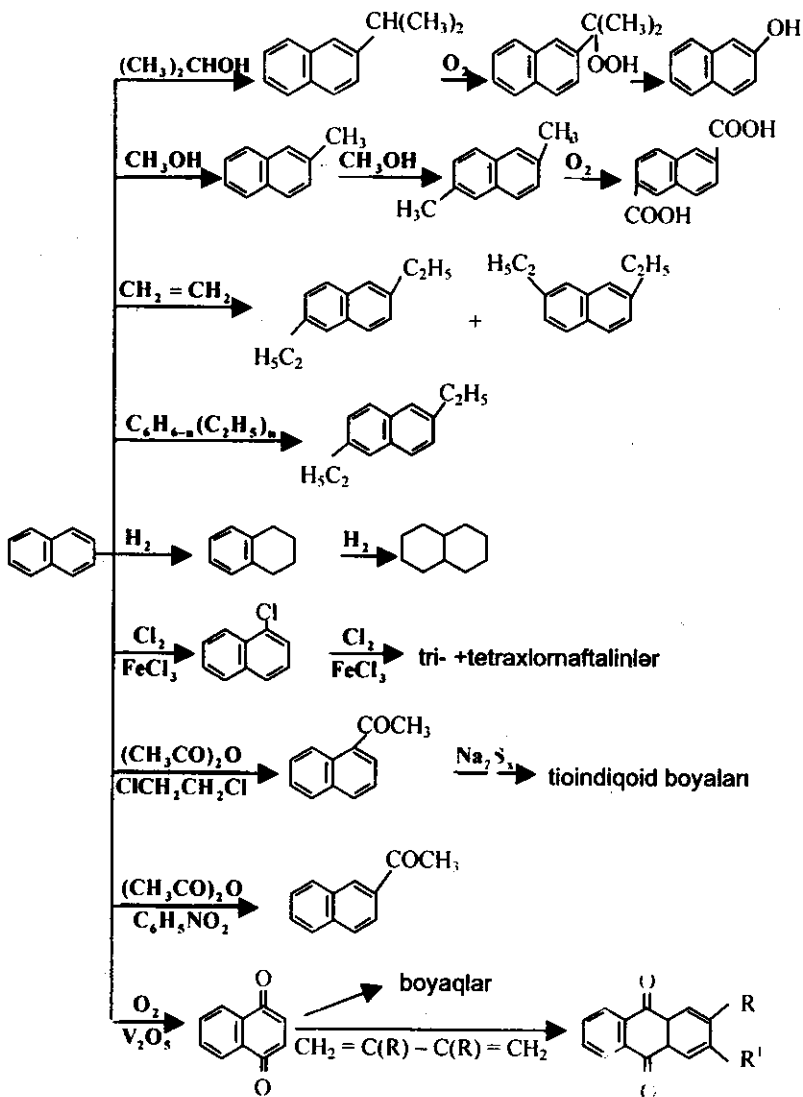
Naftalini spirtlərlə alkiləşdirmək və eyni vaxtda qatı sulfat turşusu ilə sulfolaşdırmaqla alkilnaftalinsulfonatlar alınır ki, onlar da SAM kimi istifadə olunur.

Ərimiş naftalini xlorlaşdırmaqla tri- və tetraqlor naftalinlərin qarışığı - qalovaks alınır. Qalovaks fleqmatizator, parça istehsalında vosk və qətranın əvəzedicisi, naqillərin izoləedici-si, kondensator hazırlanmasında istifadə olunur.





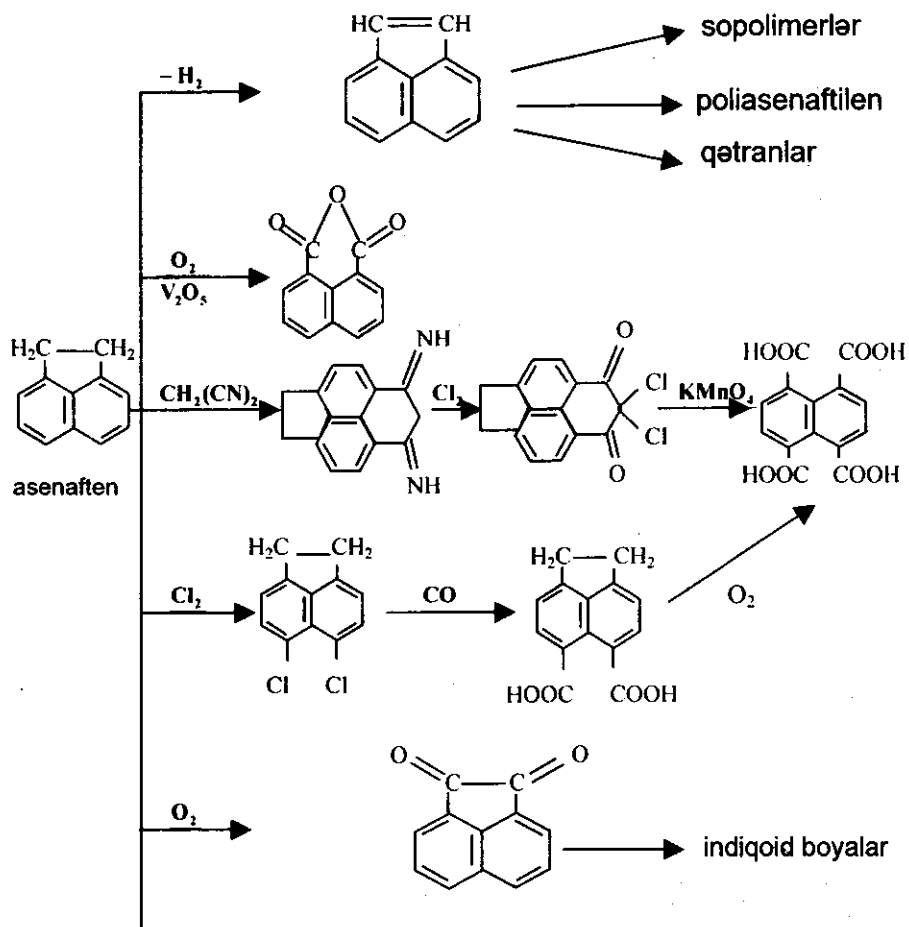
Şekil 2 Naftalinin istifađe istiqametleri.



Şekil 2 davamı.

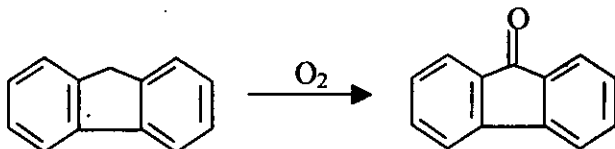
**Asenaftenin** istifadə istiqamətləri sxemdə (şəkil 3) göstərilir.

Asenaftenin hava və ya inert durulaşdırıcı ilə qarışığını 300 — 600°C-də,  $Al_2O_3$  —  $Mn_2O_3$  katalizatoru iştirakı ilə dehidrogenləşdirməklə təmizliyi 95 — 96% və çıxımı 80 — 95% olan asenaftilen alınır.



Şəkil 3. Asenaftenin istifadə istiqamətləri.

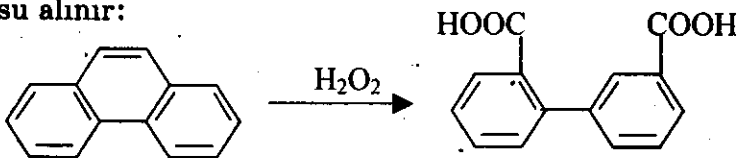
**Fluorenin oksidləşməsi ilə 9-fluorenon alınır:**



**Antrasen və antraxinonun əhəmiyyətli istifadə sahəsi 9,10-antraxinonun istehsalıdır.**

**Fenantren** bəzi partlayıcı maddələri, məsələn, trinitroqliserin və nitroselluloza əsasında olan maddələri stabilləşdirmək üçün istifadə edilir.

**Hydrogen peroksid ilə fenantreni oksidləşdirməklə difen turşusu alınır:**



Fenantreni 350°C-də və hidrogenin 7 MPa təzyiqində ZSM-5 seoliti iştirakı ilə hidrogenləşdirdikdə əsasən di-, tetra- və oktahidrogenantrenlər əmələ gəlir. Bu zaman krekinq az gedir. Çünki fenantren molekulları bu tip seolitlərinin məsələlərinin kanallarına girə bilmir.

### **2.3.2. Aromatik karbohidrogenlərin bazası**

**Benzol.** Dünyada benzol istehsalı böyük sür'ətlə artır. 1986-cı ildə onun illik istehsalı 25,09 milyon ton olduğu halda 1996-cı ilin əvvəlində 33,5 milyon tona çatmışdır.

1990-cı ildə SSRİ-də benzol istifadəsinin strukturu aşağıdakı kimi idi: etilbenzol - 35,9%, kumol və sonra fenol - 22,5%, tsikloheksan və sonra kaprolaktam - 20,3%, digər sahələr - 21,3%.

Son 20 ildə etilbenzol (stirol) istehsalı daha böyük sür'ətlə artmışdır.

Proqnozlara görə dünyada stirol istifadəsi ildə 3,1%, kumol və tsikloheksan isə uyğun olaraq 4,5 və 4% artacaqdır. Hazırda Rusiya federasiyasının 19 müəssisəsi benzol istehsal edir.

Benzində benzolun miqdarına ciddi məhdudiyət qoyulması ilə əlaqədar olaraq (1 kütlə %-ə qədər) Yaponiya bazarında

əlavə olaraq ildə 300 min ton, Qərbi Avropada 1 milyon ton benzol satılacaq. Belə ki, bu miqdar benzol benzinin riforminqindən alınan katalizatdan ayrılacaq.

2005-ci ilə qədər Qərbi Avropada və digər inkişaf etmiş ölkələrdə benzində arenlərin ümumi miqdarının 42-dən 35 kütlə %-ə qədər azaldılması nəzərdə tutulur.

Toluol. Dünyada toluolun illik istehsalı və istifadəsi ərazilər üzrə olmaqla 2-ci cədvəldə verilir.

*Cədvəl 2.*

1997-ci ildə dünyada ərazilər üzrə toluol istehsalı və istifadəsi

Ərazilər	İstehsal gücü	İstifadə həcmi
1	2	3
Bütövlükdə dünyada, milyon ton	19,6	12,97
O cümlədən, % :		
Şimali Amerika	38	32
Uzaq Şərq	29	37
Şərqi Avropa	13	8
Qərbi Avropa	11	13
Cənubi Amerika	5	5
Orta Şərq	4	5

ABŞ-da 1970 - 1985-ci illərdə toluol istehsalının həcmi 51,5% artaraq 1985-ci ildə 5150000 ton olmuşdur. Sonralar toluol istehsalı və istifadəsinin həcmi azalmış və ABŞ-da 1995-ci ildə istehsal həcmi 3053000 ton olmuşdur. 1970 - 1985-ci illərdə Yaponiyada toluol istehsalı 71,5% artmış və 1985-ci ildə 1355000 ton olmuşdur. 1997-ci ildə Yaponiyada neftkimya mənşəli toluol istehsalı 1418700 ton olmuşdur.

"De Vitt and Co." və "CMAI" firmalarının məlumatlarına görə 2000-ci ilin fevralına dünya üzrə toluol istehsalı gücü aşağıdakı kimi olmuşdur (min ton / il): 19084, o cümlədən: Şimali Amerika - 7538; MDB - 1590; Koreya Respublikası - 1333; KXR - 816; Braziliya - 704; Tayvan - 660; Almaniya - 623; Sinqapur - 503; Böyük Britaniya - 488; Ruminiya - 365; Polşa - 130; Macarıstan - 110; Şərqi Avropanın digər ölkələri - 160; Səudiyyə Ərəbistanı - 345; Hindistan - 325; İndoneziya - 250; Hollandiya - 245; Argentina - 230; İtaliya - 210; Portu-

qaliya - 155; İspaniya - 140; Fransa - 95; Belçika - 65; İsrail - 65; CAR - 48.

1998-ci ildə Rusiya Federasiyasının 15 müəssisəsi toluol istehsal edirdi.

1997-ci ildə dünyada toluol istifadəsinin strukturu aşağıdakı kimi olmuşdur: dealkilləşmə ilə benzol istehsalı - 38%; disproporsiyalaşma ilə ksilollar istehsalı - 19%; həlledici kimi - 10%; toluilendiizosianat istehsalı - 8%. Toluol həmçinin fenol və kaprolaktam istehsalında da istifadə olunur.

**Ksilollar qarışığı.** 1998-ci ilin əvvəlinə olan mə'lumata görə dünyada ksilolların istehsalı üzrə ümumi güc 30,6 milyon ton olmuşdur ki, onun da 78%-i katalitik riforminqdən, 13%-i disproporsiyalaşma prosesi ilə, 6%-i pirolizdən, 3%-i daş kömürdən alınır. Rusiya Federasiyasında 1998-ci ildə 5 müəssisə qarışıq ksilollar istehsal edirdi.

Qarışıq ksilolların 77%-i p-ksilolun, 13%-i o-ksilolun ayrılması üçün, 10%-i həlledici kimi istifadə olunur.

Amerika məsləhət kompaniyası olan "De Vitt" in mə'lumatına görə 1995-ci ildə dünyada 18,7 milyon ton stirol istehsal olunmuşdur. Həmin kompaniyanın 1998-ci ilin iyununa olan mə'lumatlarına görə stirol istehsalı gücü aşağıdakı kimi olmuşdur, min ton/il: ABŞ - 5883, Kanada - 312, Meksika - 150, Braziliya - 340, Argentina - 120, Hollandiya - 1420, Almaniya - 1315, Fransa - 720, İtaliya - 500, Belçika - 500, Böyük Britaniya - 200, İspaniya - 150, Yaponiya - 3320, Koreya Respublikası - 2575, Tayvan - 920, Malayziya - 200, İndoneziya - 200, Tailand - 180. Bununla yanaşı stirol istehsalı üzrə qurğular Ruminiyada - 130 min ton/il, Çexiyada - 100 min ton/il, Polşada - 80 min ton/il, Bolqarıstanda - 40 min ton/il mövcuddur.

1997-ci ildə Rusiya Federasiyasında üç müəssisədə 162 ton stirol istehsal olunmuşdur.

1998-ci ildə stirolun istifadə strukturu aşağıdakı kimi olmuşdur (min ton): 1600 - polistirol; 750 - köpüklənən polistirol; 450 - ABS-plastiklər və stirol-akrilonitril qətranları; 450 - butadien-stirol lateksi; 200 - doymamış poliefirlər; 150 - butadien-stirol kauçuku; 300 - digər kimyəvi məhsullar.

**Kumol.** 1997-ci ildə dünyada 8,1 milyon ton kumol istifadə olunmuşdur, o cümlədən, %: ABŞ - 36, Qərbi Avropa - 32,

Asiya-Sakit okean ərazisi, Şərqi Avropa ölkələri - 11, Cənubi Amerika - 2. Dünyada kumolun çox hissəsi fenol və aseton istehsalına istifadə olunur. istehsal olunan fenolun 90%-ə qədər kumol üsulu ilə alınır.

1999-cu ilin noyabrına olan məlumata əsasən dünyada ildə 10778 min ton kumol istifadə olunur, o cümlədən (min ton/il): ABŞ - 3989, Yaponiya - 1130, Almaniya - 950, İtaliya - 580, Rusiya Federasiyası - 558, Səudiyyə Ərəbistanı - 520, İspaniya - 470, Hollandiya - 400, Tayvan - 400, KXR - 318, Koreya Respublikası - 280, Hindistan - 265, Fransa - 230, Finlandiya - 180, Rumıniya - 140, Böyük Britaniya - 135, Polşa - 68, Slovakiya - 55, Bolqarıstan - 50, Avstriya - 30.

**Arenlər qarışığının və aromatik konsentratların istifadə sahələri.** Aromatik karbohidrogenlərin qarışığı benzolun fərdi aşağı homoloqlarının (toluol, ksilollar) əvəzinə uğurla lakların, emalların, boyaqların həlledicisi kimi istifadə edilə bilər.

Xarici ölkələrdə artıq çoxdan aromatik həlledicilər istehsal olunur: tərkibin  $C_9-C_{10}$  arenlər 98 kütlə faizi olan yüngül həlledicilər, tərkibində 97,3 kütlə faizi liqroin fraksiyasının arenləri olan orta həlledicilər və tərkibində 87,6 kütlə faizi kerosin fraksiyasının arenləri olan ağır həlledicilər. Hazırda "Shell" firması 52-dən 99,5 həcm %-ə qədər arenlərə malik olan 6 adda həlledici istehsal edir.

Hidrotəmizləmədən keçmiş uyğun fraksiyanı katalitik riforminq etmək sonra arenləri ekstraksiya etmək və rektifikasiya ilə ayırmaqla, ya da piroliz məhsullarını fraksiyalaşdırmaqla aromatik həlledicilər alınır.

Ufa neft e'malı zavodunda hidrotəmizlənmiş 140-180°C- də qaynayan fraksiya riforminqə uğradılır, di- və ya trietilenqliköl ilə arenlər ekstraksiya olunur, ekstrakt rektifikasiya olunur və 5-10% baş fraksiya qovularaq əmtəlik həlledici alınır. Arenlərin yüksək ekstraksiyasını təmin etmək üçün trietilenqlikölün riforminq katalizatına nisbəti (8-12):1, xammalın və ekstragen-tin temperaturu uyğun olaraq 130 və 160°C götürülür. Nefrasta arenlərin qatılığını artırmaq üçün ekstrakt fazasından xammala nəzərən risaykl (0,8-1):1 olmaqla qovulur.

Anoloji olaraq daha uçucu aromatik fraksiya - neft solventi alınır. Neft fraksiyası piroliz olunur, sonra doymamış karbohidrogenlərdən təmizlənmək üçün pirokondensat sulfat tur-

şusu ilə təmizlənir və neft solventi alınır.

Gildebrand həllolma parametrinə görə aromatik həlledicilər parafin-naften və polyar həlledicilər arasında aralıq yer tutur. Odur ki, aromatik həlledicilər həm qeyri-polyar, həm də polyar birləşmələrə və polimerlərə münasibətdə yüksək həlledicilik qabiliyyətinə malikdir.

Kondensləşmə və polimerləşmə qətranları, sellüloza efirləri əsasında laklar və emallar istehsal edərkən tərkibində 35-dən 80 kütlə % -ə qədər arenlər olan həlledicilər istifadə edilir.

Aromatik həlledicilərin digər çox tonnajlı istifadə istiqaməti neftçixarma sənayesidir. Aromatik xarakterli həlledicilər nefti sıxışdırıb çıxarmaq, asfaltənqətranparafin çöküntülərinin əmələ gəlməsini inhibitorlaşdırmaq və əmələ gəlmiş çöküntüləri kənarlaşdırmaq üçün istifadə olunur. çökmə problemini aradan qaldırmaq üçün həlledicidən, inhibitor-disperqatorndan və inhibitor-hidrofilizatorndan ibarət kimyəvi reagent istifadə olunur. Həlledici çöküntünün əsas hissəsini həll edərək səthi-aktivlik xassəsini dəyişir ki, bu da çöküntü hissəciklərinin səthlə əlaqələnməsini zəiflədir və neft axını ilə həll olmuş vəziyyətdə kənarlaşdırır. İnhibitor-disperqator çöküntülərin neft ilə incə dispers qarışıqlarının quyudan çıxmasına kömək edir. İnhibitor-hidrofilizator avadanlığın səthində örtük əmələ gətirir və bu örtük hidrofob parafin kristallarının adgeziyasına mane olur.

Nasos-kompressor borularından çöküntülərin kənarlaşdırılması üçün həlledici kimi ksilol fraksiyası istifadə etdikdə quyunun məhsuldarlığı 20% artır.

Neftlərin susuzlaşdırılması və duzsuzlaşdırılması zamanı aromatik həlledicilərin istifadə olunması deemulqatorun səmərəliliyini artırır. Müəyyən olunmuşdur ki, həlledici kimi benzol, toluol, ksilollar, etilbenzol, kumol, diizopropilbenzol istifadə edildikdə o-ksilol və ya ksilollar qarışığı daha yaxşı effekt verir.

Təbii qazdan ayrılmış absorbentdə, qaynama temperaturu təxminən 238°C və orta molekul kütləsi 180 olan karbohidrogenin meztülen ilə əvəz olunması propanın çıxarılma dərəcəsini 37,1-dən 60,2%-ə qədər artırır.

Kerosin-qazoyl fraksiyasının arenləri arasında benzolun bir-iki metil və ya etil və az izomerləşmiş bir uzun radikalı törəmələri üstünlük təşkil edir. Dizel yanacağı fraksiyasından



ekstraksiya ilə ayrılmış arenlə alkilarilsulfonat tipli texniki yuyucu vasitələr istehsalı üçün istifadə oluna bilər.

Belə ki, Petrov kontaktı (QOST 3801116-76) kerosin və ya qazoyl fraksiyasının sulfollaşması ilə alınır. Tərkibində sulfoturşular daha çox olan Petrov kontaktı daha səmərəli olur. Bu kontakt texniki məqsədlər üçün səmərəli yuyucu vasitədi, piyləri parçalamaq və su ilə yüksək yuyuculuq qabiliyyətinə malik məhlul əmələ gətirir. Petrov kontaktı həmçinin PO-1 köpükəmələgətirəninin istehsalında istifadə olunur. PO-1-in tərkibi: Petrov kontaktı —  $84 \pm 3$ ; sümük yapışqanı —  $4,5 \pm 1$ ; etanol və ya etilenqlikol —  $11 \pm 1$ ; natrium-hidroksid — kontakt neytrallaşana qədər. Petrov kontaktı həmçinin yapışqan istehsalında katalizator kimi istifadə olunur.

Alkil zənciri  $C_8-C_{18}$  olan monoalkilbenzolları orta molekül kütləsi 200-800 olan olefinlərlə alkilləşdirməklə alınan alkilbenzollar mühərrik yağlarına detergent-dispersləşdirici aşqarlar istehsalında istifadə olunur.

Alkilarilsulfonatların formaldehid ilə polikondensatları sementə plastifikator kimi, xüsusi halda neft quyularının divarının bərkidilməsində istifadə olunur.

Naftalinin formaldehid ilə polikondensləşməsindən alınan plastifikatorlar sementə nəzərən 1-1,5% əlavə olunduqda məhlulun plastikliyi artır, su udma azalır, bununla yanaşı qaz keçməsi 2-3 dəfə, birbaşa məsaməlilik 35-40% azalır, materialın sıxlığı və aqressiv mühitlərin təsirinə davamlılığı artır.

Kerosin fraksiyasının  $C_8-C_{14}$   $\alpha$ -olefinlərlə alkilləşməsindən və alınan alkilatın atmosfer-vakuum qovulmasından özlülüyü  $100^\circ\text{C}$ -də  $15 \text{ mm}^2/\text{s}$  və özüllük indeksi 115 olan alkilaromatik yağ almaq olar.

Dünyanın aparıcı ölkələrində mühərrik, transmissiya, turbin, elektroizolə yağlarının, plastik sürtkülərin və hidravlik mayələrin əsası kimi yüksək molekullu alkilbenzollar istehsal olunur.

Yüksək temperaturda qaynayan aromatik karbohidrogenlərin əsas mənbəyi yağ fraksiyasının selektiv təmizlənmə ekstraktıdır.

Yüksək temperaturda qaynayan arenlərin daha bir mənbəyi ağır qazoylun aren ekstraktıdır. Yüksəkdə qaynayan aromatik konsentratlar rezinə plastifikator-yumşaldıcı kimi daha geniş

istifadə edilir. Bu plastifikatorlar rezinin elastikliyini və şax-tayadavamlılığını artırır, özüllüyünü və şüşələmə temperatu-runu aşağı salır. Elastomerlər istehsalında kauçuka nəzərən 10 - 15% neft yağları istifadə olunur.

Parafin-naften yağlarından fərqli olaraq aromatik yağlar polyar kauçuklarla (butadien-nitril, polisulfid) və aromatik qruplu kauçuklarla yaxşı qarışır.

Digər istifadə istiqamətlərindən biri də neft qalıqlarının qovulması prosesinin idensivləşdirilməsi üçün yüksəkdə qay-nayan arenlərin neft qalığına əlavə olunmasıdır. Belə ki, nef-tin qovulmasının vakuum qalığına bir neçə faiz yüksəkdə qay-nayan arenlər əlavə etməklə qovulma apardıqda distillatın çı-xımı xeyli artır. Bu, müxtəlif səbəblərlə izah olunur: neft sis-temlərinin disperslik dərəcəsinin artması, dispers hissəciklərin solvatlaşma dərəcəsinin dəyişməsi.

## 2.4. Asetilen

Üzvi və neftkimya sintezi üçün qiymətli ilkin maddələrdən biri də asetilendir. Asetilen alkinlərin ilk nümayəndəsidir.

$C_nH_{2n-2}$  tərkibli, alkadienlərə izomer olan və üçqat karbon – karbon əlaqəsinə malik karbohidrogenlər alkinlər və ya asetilen sırası karbohidrogenləri adlanırlar.

Asetilen rəngsiz qaz olub təmiz halda efir iyi verir, mənfi  $83,8^{\circ}C$ -də ( $0,102 MPa$ ) kondensləşir. O, hava ilə qarışıqda geniş diapozonda partlayıcı qarışıq (asetilenin həcm faizi 2,0–81% olduqda) əmələ gətirir.

Asetilen sənayedə karbid üsulu ilə və karbohidrogenlərdən alınır. Kalsium karbidi su ilə parçalayarkən ekzotermik yolla asetilen əmələ gəlir:

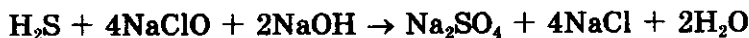


Tərkibində əlavə olaraq koks, kalsium oksid və digər maddələr olan kalsium karbidin 1 kq-dan 230-280 l asetilen alınır. Nəzəri olaraq 1 kq təmiz  $CaC_2$ -dən 380 l  $C_2H_2$  əmələ gəlməlidir.

Karbidi su ilə parçalayarkən əmələ gələn asetilendə 99 həcm %-dən çox asetilen olur və əlavə kimi az miqdarda  $NH_3, H_2S, PH_3$  və s. malik olur. Bu əlavələr kalsium karbiddə əlavə kimi olan maddələrin su ilə reaksiyası zamanı əmələ gə-

lır. Bu maddələr asetilenin kimyəvi çevrilmələri zamanı katalizatorları passivləşdirir və ya zəhərləyir və karbid üsulu ilə alınan asetilen xüsusi təmizləmə mərhələsindən keçməlidir.

Bu məqsədlə çox vaxt natrium hipoxlorit istifadə olunur ki, o da əlavələri oksidləşdirir. Məsələn:



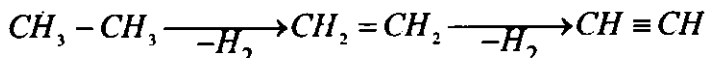
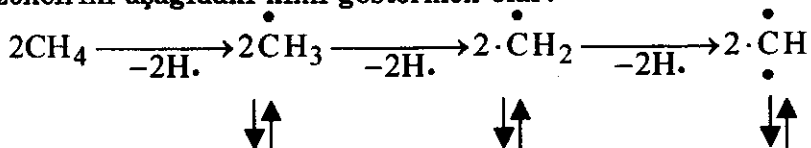
Asetilenin digər sənaye alınma üsulu metandan və başqa parafinlərdən yüksək temperaturda piroliz aparmaqla alınmasıdır. Bu üsulla alınma aşağıdakı dönər, endotermik reaksiyalarla gedir.



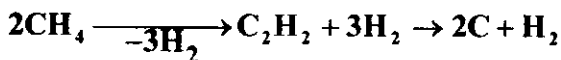
Bu reaksiyaların tarazlığı yalnız 1000-1300°C-də sağa doğru yerini dəyişir.

Lakin praktiki olaraq bu prosesi apararkən daha yüksək temperatur tələb olunur. Xammal kimi metan istifadə olunduqda 1500-1600°C maye karbohidrogenləri götürdükdə 1200°C temperatur rejimi yaradılır.

Asetilenin əmələgəlmə reaksiyaları radikal — zəncirvari mexanizmlə gedir və metan və etanın asetilenə çevrilməsi zəncirini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

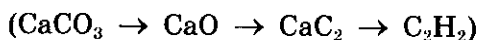


Alınan qazda kiçik molekullu olefinlər və parafinlərlə yanaşı az miqdarda benzol və asetilen karbohidrogenləri olur. Əlavə kimi əmələ gələn asetilen karbohidrogenləri metil asetilen  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ , vinil asetilen  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ , diasetilen  $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$  və s. olur. Bu üsul ilə asetilen alınarkən əlavə reaksiya kimi onu karbon və hidrogenə parçalanması da gedir. Bu əlavə reaksiya 1000°C -də hiss olunmağa başlayır və 1200-1000°C-də kifayət qədər sür'ətlə gedir. Nəticədə aşağıdakı ardıcıl reaksiyalar sistemi müşahidə olunur:



Müəyyən edilmişdir ki, az miqdarda qurum əmələ gəlməklə asetilenin yaxşı çıxımı ilkin karbohidrogenin konversiyası 50% və onun reaksiya zonasında qalma müddəti 0,01 saniyə olduqda əldə edilir. Asetilenin sonrakı parçalanmasının qarşısını almaq üçün reaksiya qazına su çilənir və nəticədə temperatur kəskin azalır, asetilenin parçalanması baş vermir.

Asetilenin alınmasının sənaye metodlarını müqayisə etsək aşağıdakıları qeyd etmək lazımdır. Karbid üsulu ilə asetilenin alınmasının əsas qüsuru kalsium karbid alınmasına çoxlu enerji sərf olunması və xammalın çevrilməsinin çoxmürhəlləlidir.



Üsulun üstünlüyü ondadır ki, asetilen daha yüksək qatılıqda alınır. Bu üsulla alınan asetilenin az miqdarda əlavələrdən təmizlənməsi böyük çətinlik törətmir. Bundan başqa karbid asetilenin alınması daha çox tapılan və ucuz kömürə əsaslanır.

Karbohidrogenlərin pirolizi ilə asetilen aldıqda proses bir mərhələdə gedir, az kapital qoyuluşu və enerji məsrəfi (elektrik enerjisindən başqa) tələb edir. Bu üsulun əsas qüsuru asetilenin quru alınması və onun ayrılması və təmizlənməsinin kifayət qədər mürəkkəb sistemidir.

Hazırda dünyada asetilenin istehsalının yarısından çoxu karbid üsulunun payına düşür.

## 2.5. Karbon monooksid və sintez – qaz

Üzvi sintezdə karbon monooksid və onun hidrogen ilə qarışığı (1:1-dən 2 - 2,3:1 həcm nisbəti ilə) (sintez-qaz) istifadə edilir.

Karbon monooksid rəngsiz çətin sıxılan qaz olub, atmosfer təzyiqində mənfi 192°C-də kondensləşir. O, hava ilə 12,5-74 həcm %-i qatılıqlarında partlayış təhlükəli qarışıq əmələ gətirir. Karbon monooksid olduqca zəhərli maddədir və onun istehsalat binalarında icazə verilən miqdarı 20  $\text{mq}/\text{m}^3$  həddindədir. Adi əlehqazlar onu adsorbsiya etmir, odur ki, tədricədi tipindən və ya içərisində CO-nun CO<sub>2</sub>-yə oksidləşməsini katalizləşdirən manqan oksidi olan qopkalit

patronlu ələqazlardan istifadə olunur.

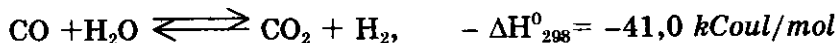
Bə'zi duzlar CO ilə kompleks əmələ gətirirlər.

Sintez-qaz istehsalı üçün əvvəllər kömür istifadə olunurdu. Sonralar karbohidrogenlərin konversiyası üsulu daha geniş istifadə olunmağa başladı. Konversiya üsulları iki variantda aparılır: katalitik və yüksək temperaturda konversiya. Sintez-qazın alınması üçün xammal metan və ya təbii qaz, həmçinin neftin maye məhsulları ola bilər.

Karbohidrogenlərin sintez-qaza konversiyasının əsasında karbohidrogenlərin su buxarı ilə  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzərində Ni katalizatoru səthində konversiyası durur:



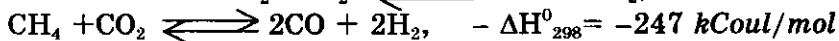
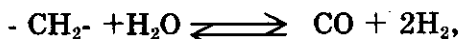
Reaksiya olduqca endotermikdir və onun tarazlığı yalnız temperaturu artırıqda sağa doğru dəyişir. Metanın konversiyasını artırmaq üçün proses  $800-900^\circ\text{C}$ -də və suyun artıq miqdarının iştirakı ilə aparılır. Atmosfer təzyiqində bu artıqlıq böyük deyil (2:1), lakin, təzyiqin artırılması tarazlıq vəziyyətinə mənfi təsir edir. Artırılmış təzyiq altında işlədikdə buxarın metanla həcm nisbəti  $\approx 4:1$  olur. Metanın konversiyası zamanı paralel olaraq karbon monooksidin də konversiyası baş verir:



Bu reaksiya ekzotermikdir və temperaturu artırıqda reaksiyanın tarazlığı sola yerini dəyişir.

Metan-su buxarı ilə konversiya etdikdə alınan qarışıqda  $\text{H}_2:\text{CO}$  nisbəti (həcmcə) ən azı 3:1 olur.

Üzvi sintez üçün tələb olunan nisbət isə  $\text{H}_2:\text{CO}$  1:1-dən (2,0÷2,3):1-ə qədər olmalıdır. Bu nisbəti almaq üçün birincisi, maye karbohidrogenlər konversiyaya uğradılır, ikincisi, konversiya zamanı su buxarına  $\text{CO}_2$  əlavə olunur:



Karbohidrogenlərin yüksək temperaturlarda konversiyası katalizator iştirakı olmadan,  $1350-1450^\circ\text{C}$ -də aparılır. Proses metanın və ya neftin maye fraksiyalarının qeyri-tam termiki oksidləşməsindən ibarətdir. Qeyd etmək lazımdır ki, metanın konversiyası zamanı oksidləşmə məhsulu CO,  $\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{H}_2$

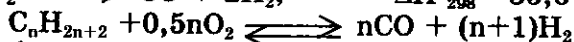
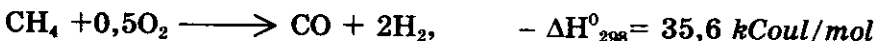
qarışığı olur:



Proses zamanı az miqdarda  $\text{CO}_2$  və  $\text{C}_3$  və  $\text{C}_2$  karbohidrogenlərinin pirolizi hesabına asetilen əmələ gəlir.

Prosesin son mərhələsində su buxarı qalan karbohidrogeni  $\text{CO}$  və  $\text{H}_2$  qarışığına konvertasiya edir.

Metanın və maye karbohidrogenlərin yüksək temperaturda konversiyası zamanı reaksiyaların yekun tənlikləri aşağıdakı kimidir:



Uyğun olaraq  $\text{H}_2$  və  $\text{CO}$  -nin nisbəti ilkin xammaldan asılı olaraq 2:1-dən 1:1-ə qədər dəyişir. Bundan başqa qarışıqda həcm faizi ilə 2–3%  $\text{CO}_2$ , 0,3–0,5%  $\text{CH}_4$ , və 1%-ə qədər  $\text{N}_2$  və Ar olur.

Sintez — qaz kömürün qazlaşdırılmasından da alınır. O, kömürün su buxarı ilə konversiyasından alınır:



Bu reaksiyanın tarazlığı 1000–1100°C-də sağa doğru yerini dəyişir. Kömürün qazlaşdırılması 2–3 MPa təzyiqdə aparılır.

Sintez—qaz generatordan 700–800°C-də çıxır, istiliyin kənarlaşdırılması qətrəndən, kükürlü birləşmələrdən və  $\text{CO}_2$ -dən təmizlənir və istehlakçıya verilir.

Bir çox məhsulların alınması üçün tərkibində hidrogen olmayan  $\text{CO}$  lazımdır.

Əvvəllər  $\text{CO}$  koks və karbon dioksiddən sintez—qaz alınan şəraitdə alınır:



Hazırda ən səmərəli üsul sintez—qazın komponentlərə ayrılması üsuludur.  $\text{CO}$  və  $\text{H}_2$ -in fiziki xassələrində o qədər böyük fərq var ki, onların ayrılması üçün təzyiq altında, aşağı temperaturlu kondensləşmə kifayətdir.

Ayrıma zamanı alınan fraksiyaların soyuqluğu istifadə olunur. Çatışmayan soyuq maye azotun buxarlanması hesabına verilir. Sintez—qazda əlavə kimi olan 3–5 həcm faizi  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  və Ar  $\text{CO}$ -nun tərkibinə keçir.

$\text{CO}$ -nun alınmasının digər üsulu sintez qazdan hidrogen istehsal edərkən qalıq  $\text{CO}$ -nu ayırmağa əsaslanır. Qaz

birvalentli misin duzlarının ammoniak kompleksləri ilə CO-nu absorbsiya etməklə təmizlənir:



Təzyiqli aşağı salıb temperaturu artırıdıda 99,0–99,9% qatılığa malik CO ayrılır.

### 3. NEFT E'MALININ ƏSAS PROSESLƏRİ

Neft insanlara qədim zamanlardan məlumdur. Neft mənbələrinin təsviri eramızdan əvvəl V əsrdə Herodotun, eramızdan əvvəl I əsrdə Plutarxın əsərlərində verilmişdi. Eramızdan əvvəl V - IV əsrlərdə Hippokrat tərkibində neft olan dərman vasitələri təklif etmişdi. Neft yanacaq, işıqlandırıcı vasitə və hərbi işdə ("yunan alovu") istifadə olunurdu.

Orta əsrlərdə nefti xüsusi qazılmış quyulardan çıxarırdılar. Artıq XIII əsrdə Bakı ətrafında neft mənbələri fəaliyyət göstərirdi. İşıqlandırma üçün şəffaf neft adlandırılan məhsullara tələbat artdığından neftin e'mal metodlarını yaratmağa ehtiyac əmələ gəldi.

Əvvəlcə işıqlandırıcı yağ (fotogen) istehsalının yaradılması problemi meydana çıxdı. Rusiyada belə metod XVI - XVII əsrlərdə həyata keçirilirdi.

Müxtəlif qiymətli məhsulların alınmasına imkan verən neft qovulması prosesinə maraq XIX əsrin birinci yarısında yaranmışdı. 1821-1823-cü illərdə Mazdokda Dubinin qardaşları tərəfindən neft qovulması üçün ilk kub qurğusu tikildi. Bu qurğuda 40%-ə qədər fotogen - kerosin ayrılırdı. Bu metodda neftin yüngül hissəsi olan benzin itirdi. Kub qalığı olan mazut isə təkərlərin yağlanması üçün istifadə olunurdu. 1837-ci ildə Bakıda mühəndis Voskoboynikov tərəfindən ilk neft qovulma qurğusu tikildi. Neftdən kerosinin belə istehsalı İngiltərədə 1848-ci ildə, ABŞ-da 1860-cı ildə təşkil olundu.

Neft e'malı sənayesinin intensiv inkişafı XIX əsrin 60-cı illərindən başladı. Artıq 1869-cu ildə Bakıda 23 neft qovma zavodları mövcud idi və 1876-cı ilə qədər onların sayı 123-ə qədər artdı. O dövrün əsas məqsədli məhsulu lampa kerosini idi və onun çıxımı 25% təşkil edirdi.

Cəmi 0,5% çıxımla alınan benzin fraksiyasının və mazutun sənayedə tətbiq sahələri yox idi.

1876-cı ildə V.Q.Şuxov tərəfindən maye yanacağı yandırmaq üçün fərsunka kəşf olunduqdan sonra mazut buxar qazanlarının sobalarında yandırılmağa başlandı. Elə həmin vaxt mazutdan sürtkü yağlarının istehsalı da təşkil olundu.

Neft e'malının kimyası və texnologiyasının işlənilib hazırlanmasında A.A.Letninin, V.Q.Şuxovun, L.Q.Qurviçin və digərlərinin böyük xidmətləri olub. A.A.Letni tərəfindən neft xammalının piroliz prosesi kəşf olundu və neft e'malı məhsullarından aromatik karbohidrogenlər ayrıldı. L.Q.Qurviçin işləri neft məhsullarının təmizlənməsi proseslərinin işlənilib hazırlanmasının əsasını təşkil etdi. 1890-cı ildə V.Q.Şuxov və Qavrilov fasiləsiz işləyən, boruvari neftqovulma qurğusuna patent aldılar ki, bu qurğular da müasir AT və AVT qurğularının yaradılmasının ilk modeli kimi götürülə bilər.

Neft e'malının təkmilləşməsi ilə yanaşı Qroznıda, Fərqanədə, Emba sahillərində yeni neft yataqları istismar olunmağa başladı.

Rusiyada 1913-cü ildə neft hasilatı 9 milyon tona çatdı ki, onun da 82%-i Bakıda çıxarıldı.

Daxili yanma mühərriki kəşf olunduqdan sonra neft e'malı metodlarında əsaslı inqilab baş verdi. Əvvəllər sənayedə tətbiq sahəsinə malik olmayan benzin XX əsrin əvvəllərində əsas neft məhsullarından birinə çevrildi. O vaxtlar Rusiyada neft e'malı müəssisələri Qafqazda yerləşirdi:

1957-ci ildə Bakıda 53 və Qroznıda 6 zavod fəaliyyət göstərirdi. 1928-ci ildə SSRİ-də neft e'malı sənayesində termiki krekinq metodları tətbiq olunmağa başladı və Bakıda, Qroznıda, Yaroslavlda, Batumi və Tuapsədə cəmi 18 güclü AVT qurğuları və 23 krekinq qurğuları tikildi. 1937-ci ilə qədər SSRİ-də AVT qurğularının sayı 46, krekinq qurğularının sayı 73 oldu, neft e'malı sənayesinin coğrafiyası genişləndi. Ufada, Saratovda, Odessada, Xabarovksda, Moskvada neft e'malı müəssisələri yarandı.

1950-ci ildə ilk katalitik krekinq qurğusu işə salındı, 1958-ci ildə katalitik riforminq prosesi tətbiq olundu. Hidrotəmizləmə, neftin karbamidlə parafinsizləşdirilməsi prosesləri geniş tətbiq tapır. Əlvan metallurgiyanın tələbatına uyğun olaraq ağır qalıqların kokslaşması prosesinin inkişafı dövrü başlanır.

1965-ci ildən başlayaraq SSRİ-də neft e'malının ikinci proseslərinin gücü artmağa başlayır, motor yanacaqlarının istehsalı artır.



Yüksək oktanlı mühərrik yanacaqlarına artan tərabat neft e'malını xeyli dərinləşdirilməyi tələb etdi. Bu, neft e'malına yeni termiki və katalitik proseslərin intensiv tətbiqi hesabına əldə edildi ki, bu da şəffaf neft məhsullarının çıxımını 1,5-1,8 dəfə artırmağa imkan verdi. Nəticədə 1989-cu ildə SSRİ-də neft e'malının dərinliyi 80%-ə çatdı ki, bu da ABŞ-da neft e'malının dərinliyindən çox idi. Hazırda neft e'malının dərinliyi ABŞ-da 90%, Rusiya Federasiyasında 64%-dir. Belə ki, hazırda ABŞ-da bir ton neftdən 700kq Rusiya Federasiyasında isə 400kq benzin, kerosin və dizel yanacağı alınır. Bir ton neftdən alınan mazutun miqdarı uyğun olaraq 80 və 400kq təşkil edir. 1980-cı ildə Avropada 178 neft e'malı zavodu fəaliyyət göstərirdi. Hazırda bu zavodların sayı 124-ə qədər azalıb.

Qeyd etmək lazımdır ki, MDB ölkələrində 48 neft e'malı zavodu fəaliyyət göstərir ki, onların da ikisi Bakıdadır. Bakıda olan neft e'malı komplekslərinin illik ümumi gücü 21 - 22 milyon tondur. Lakin 2000 - 2001-ci illərdə onlar ümumilikdə 6,0 - 6,5 milyon ton neft e'mal etmişlər.

Neft e'malı sənayesində istehsalın müasir səviyyəsi mürəkkəb avadanlıqlar və daha səmərəli texnologiyalar tələb edir. Hələ heç vaxt texnoloji göstəricilərin yüksəlməsinə və e'mal olunan müxtəlif xammallara nəzərən proseslərin yığcamlığına tələbat indiki kimi olmamışdır.

Neftin adi qovulması və konversiya proseslərində az qiymətli neft qalıqlarının minimuma endirilməsinə daha böyük maraq göstərilir. Bu zaman daha ağır xammalların və yanaşı qaz kondensatlarının e'malına böyük diqqət verilir.

Neft e'malı və neftkimyası sahəsində yüksək aktivlik və selektivlik göstəriciləri əsas tələblərdəndir ki, bu da katalizatorların keyfiyyəti ilə sıx əlaqədardır. Bundan başqa, katalizatorun stabilliyi məqsədli göstəricilərdən olub istehsalın rentabelliyyətində çox böyük rol oynayır.

### **3.1. Neft e'malının ümumi sxemi**

Ümumi halda neftin neft məhsullarına e'malı özündə neftin hazırlanması, birinci və ikinci e'malını birləşdirir.

Çıxarılan neftin hazırlanması dedikdə ondan mexaniki qarışıqların, həll olunmuş duzların və suyun kənarlaşdırılması

və tərkibinin stabiləşdirilməsi nəzərdə tutulur. Bu əməliyyatlar həm neft çıxarırlarkən, həm də neft e'malı zavodlarında aparılır.

Neftin ilkin e'malı onun ayrı-ayrı fraksiyalara (distillatlarla) ayrılması prosesidir. Hər bir distillat karbohidrogenlər qarışığından ibarətdir. İlkin e'mal fiziki prosesdir və neftdə olan birləşmələrin kimyəvi təbiətinə və quruluşuna toxunmur. İlkin proseslərdən ən əhəmiyyətli neftin düz qovulmasıdır.

Neftin ikinci e'malı prosesləri düzqovulma ilə alınmış neft məhsullarının e'malının müxtəlif proseslərindən ibarətdir. Bu proseslər neft məhsullarında olan karbohidrogenlərin destruksiyası və onların təbiətinin dəyişməsi ilə müşayət olunur. Odur ki, ikinci e'mal prosesləri kimyəvi proseslərdir.

Neft e'malının ikinci prosesləri olduqca müxtəlifdir və təyinatına, getmə şəraitinə və e'mal olunan xammalın keyfiyyətinə görə fərqləndirilirlər.

Təyinatına görə ikinci e'mal prosesləri aşağıdakı kimi təsnif oluna bilər:

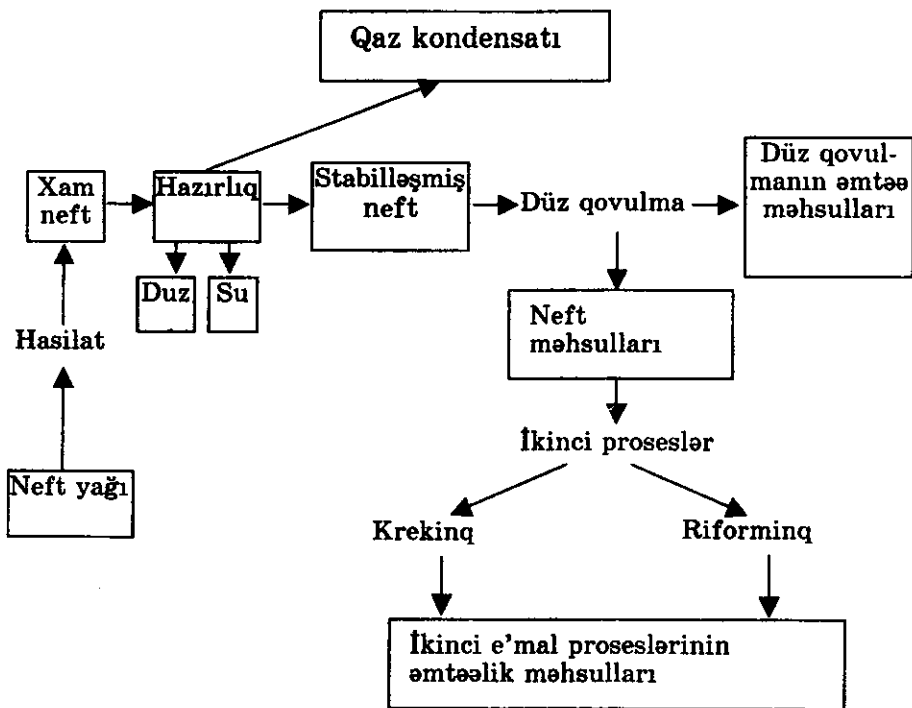
- yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalar hesabına asan qaynayan fraksiyaların çıxımını artırmaq məqsədi ilə aparılan proseslər (kreking);
- xammalın karbohidrogen tərkibini dəyişmək məqsədi ilə aparılan proseslər (riforinq);
- fərdi karbohidrogenlərin sintezi prosesləri (alkilləşmə);
- neft məhsullarının lazımsız qarışıqlardan təmizlənməsi prosesləri (hidrotəmizləmə).

Getmə şəraitinə görə ikinci e'mal prosesləri aşağıdakı kimi təsnif olunur:

- yüksək temperatur və təzyiq şəraitində gedən termiki proseslər;
- katalizator iştirakı ilə yüksək temperatur tə'siri ilə gedən katalitik proseslər.

E'mal olunan xammalın vəziyyətinə görə ikinci e'mal prosesləri maye və buxar fazada gedən proseslər olmaqla fərqləndirilir.

İkinci e'mal proseslərindən ən əhəmiyyətli termiki və katalitik kreking, riforinq, alkilləşmə, koklaşma və neft məhsullarının hidrotəmizlənməsidir. Dördüncü şəkildə neft e'malının ümumi sxemi verilmişdir.



Şəkil 4. Neft e'malının ümumi sxemi

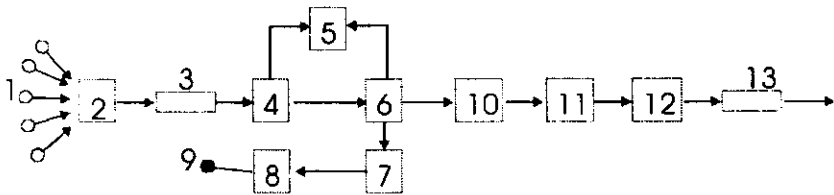
### 3.2. Neftin e'mala hazırlanması

Quyudan çıxarılan xam neftin hər tonunda 50–100  $m^3$  yanaşı qaz, 200–300  $kq$  lay suyu və suda həll olmuş mineral duzlar (10-15  $kq$ ) olur.

Bu qarışıqlar neftin nəqlinə, saxlanmasına və sonrakı e'malına mənfi tə'sir göstərir. Odur ki, neftin e'mala hazırlanması prosesinə aşağıdakı məcburi əməliyyatlar daxildir:

- yanaşı qazların (neftdə həll olmuş) kənarlaşdırılması və ya neftin stabilləşdirilməsi;
- neftin duzsuzlaşdırılması;
- neftin susuzlaşdırılması.

İri neft yataqlarında bu əməliyyatlar vahid sistemdə birləşdirilir. Belə ki, bu sistemə neftin, qazın və suyun yığılması, nəqli və işlənməsi daxildir. Beşinci şəkildə belə sistemin sxemi verilir.



Şəkil 5 Neft mə'dənlərində neftin, qazın və suyun yığılma sxemi

1-quyular; 2-qruplaşmış ölçü qurğusu; 3-kollektor; 4-sıxıcı nasos stansiyası; 5-qaz e'malı zavodu; 6-neftin hazırlanması qurğusu; 7-suyun təmizlənməsi qurğusu; 8-nasoslar; 9-laya su vurma quyuları; 10-hermetiklənmiş çənlər; 11-"Rubin" qurğusu; 12-əmtə çənləri; 13-magistral neft kəməri.

Xam neft quyudan (1) öz təzyiqi ilə qrup ölçü qurğusuna (QÖQ) (2) göndərilir və orada qaz mayedən ayrılır və bu məhsulların miqdarı müəyyən olunur. Sonra qaz yenidən neft və su ilə qarışdırılır və alınan qarışıq kollektordan (3) sıxma nasos stansiyasına (4) verilir. Burada qaz neftdən ayrılır. Ayrılan qaz qaz e'malı zavoduna (5) daxil olur. Qismən qazsızlaşdırılmış neft neftin hazırlanması qurğusuna (NHQ) (6) göndərilir. NHQ-də neftin qazdan tamamilə ayrılması, duzsuzlaşdırılması və susuzlaşdırılması prosesləri aparılır. Bu qurğuda alınan qaz qaz e'malı zavoduna, su isə təmizləmə qurğusuna (7) göndərilir. Təmizlənmiş su nasoslarla (8) laya su vurma quyularına (9) vurulmaqla laya qaytarılır. Duzsuzlaşdırılmış və susuzlaşdırılmış neft NHQ-dən hermetiklənmiş çənlərə (10) daxil olur. Neft çəndən "Rubin" qurğusuna (11) vurulur və onun keyfiyyəti və miqdarı təyin olunur. Keyfiyyət yaxşı olduqda neft əmtə tutumlarına (12) vurulur və oradanda neft e'malı zavodlarına nəql edən neft kəmərlərinə göndərilir.

Xam neftdə həll olmuş halda kifayət gəder yüngül  $C_1-C_4$  karbohidrogenlər olur. Nefti nəql edərkən və saxlayarkən onlar ayrıla bilər və neftin tərkibi dəyişə bilər. Qaz və onunla bərabər  $C_1-C_4$  yüngül karbohidrogenlərin itirilməsini azaltmaq üçün bu məhsullar nefti e'mala göndərməzdən əvvəl ondan ayrılmalıdır. Yüngül karbohidrogenləri neftdən ayrılma prosesi neftin stabilləşməsi prosesidir.

Neftdən duzların və suyun kənarlaşdırılması neft mə'dənlərində NHQ-də və neft e'malı zavodlarında aparılır.

Həm mə'dəndə, həm də neft e'malı zavodlarında neftin duzsuzlaşdırılması prosesləri neftin su ilə əmələ gətirdiyi

emulsiyanın dağılması ilə əlaqədardır.

Mə'dəndə təbii neft - su emulsiyasının, neft e'malı zavodlarında nefti su ilə çoxsaylı yuma zamanı əmələ gələn süni emulsiyanın dağılması prosesi gedir. Mə'dəndə aparılan prosedən sonra suyun miqdarı 0,5-1%-ə, xloridlərin miqdarı 100-180 mq/l-ə qədər azalır.

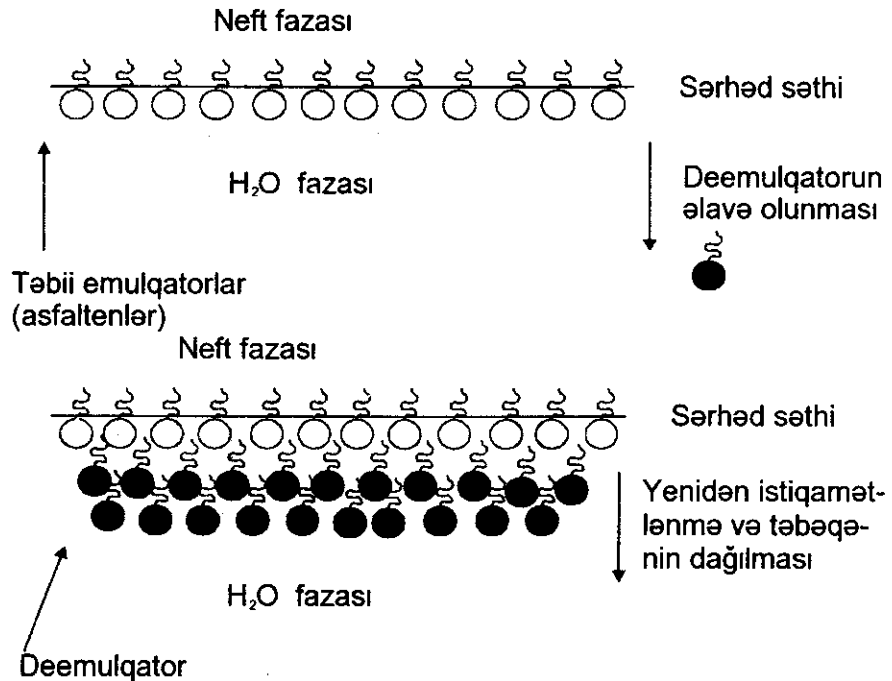
Neft e'malı zavodlarında aparılan duzsuzlaşdırma və susuzlaşdırma prosesindən sonra suyun miqdarı 0,05-0,1%-ə, xloridlərin miqdarı 3-5 mq/l-ə qədər azalır.

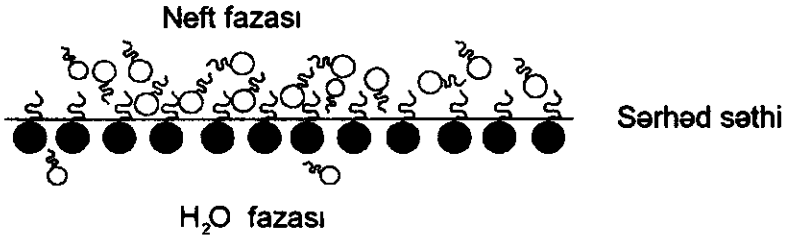
Neft emulsiyasını dağıtmaq üçün mexaniki (çökdürmə), termiki (qızdırma), kimyəvi və elektrik metodlarından istifadə olunur.

Kimyəvi metodla susuzlaşdırma zamanı deemulqatorlardan istifadə olunur.

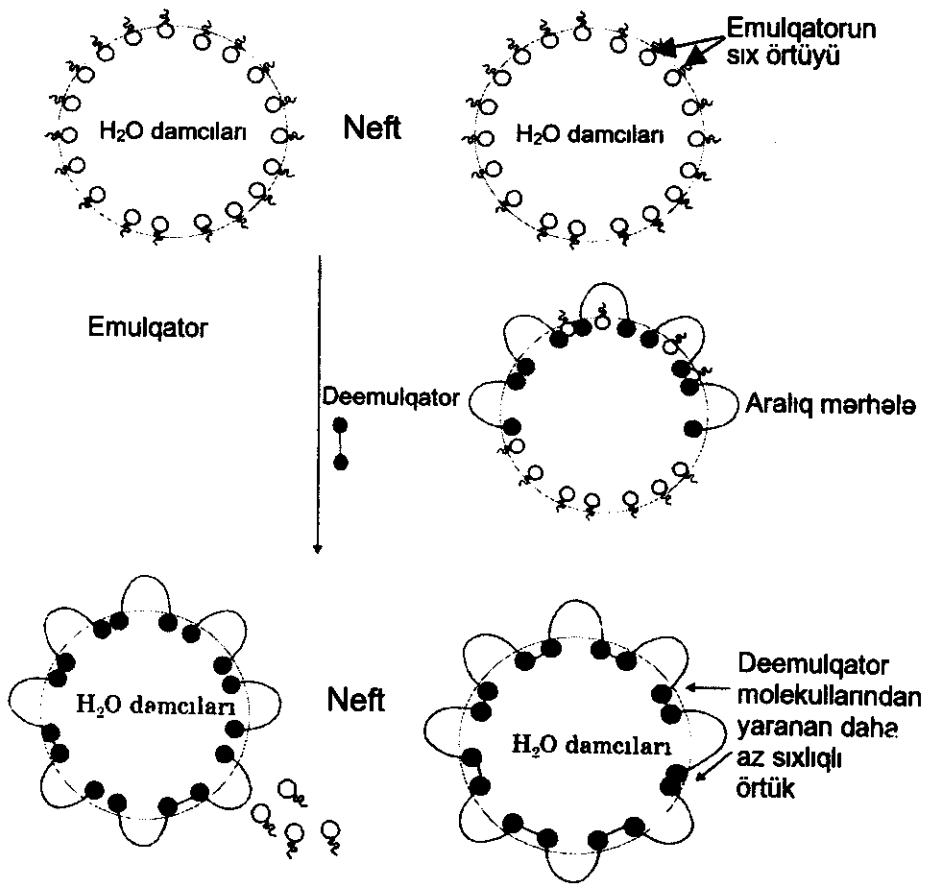
Deemulqatorlar neftdə və suda həll olan olmaqla iki qrupa bölünürlər.

Suda həll olan deemulqatorların tə'sir mexanizmi modelini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar.





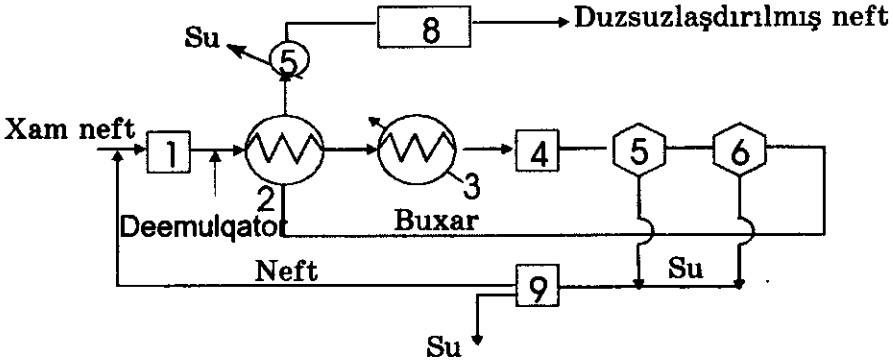
Neftdə həll olan deemulqatorların təsir mexanizmi modelini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar.



Elektrotermokimyəvi susuzlaşdırma və duzsuzlaşdırma metodu daha səmərəlidir.

Elektroduzsuzlaşdırma qurğuları (ELOU) həm mə'dənlərdə, həm də neft e'malı zavodlarında istifadə olunur. Bu üsulla neft emulsiyalarının dağıdılması gərginliyi 30-45 kVt olan dəyişən cərəyan tə'siri ilə elektrodhidratorlarda baş verir.

Altıncı şəkildə ELOU —nun prinsiplial sxemi verilir.



Şəkil 6. ELOU-nun prinsiplial sxemi: 1-neft çəni; 2-istilik dəyişdirici; 3-qızdırıcı; 4-qarışdırıcı; 5- I pillənin elektrodhidratoru; 6- II pillənin elektrodhidratoru; 7- soyuducu; 8- duzsuzlaşdırılmış neft üçün tutum; 9- neftayırıcı

Neft xammal tutumundan (1) deemulqator əlavə olunmaqla istilikdəyişdiricidən (2) keçir, qızdırıcıda (3) qızdırılır və qarışdırıcıya (4) daxil olur və burada neftə su əlavə olunur. Əmələ gələn emulsiya ardıcıl olaraq 5 və 6-cı elektrodhidratorlardan keçir və neftdən suyun əsas hissəsi və onda həll olan duzlar ayrılır. Nəticədə onların neftdə olan miqdarı 8-10 dəfə azalır. Duzsuzlaşmış neft ikinci istilikdəyişdiricidən keçir və soyuducuda (7) soyudulduqdan sonra tutuma (8) verilir. Neftdən elektrodhidratorlarda ayrılmış su neftayırıcıda (9) çökdürülür və təmizlənməyə göndərilir. Sudan ayrılmış neft ELOU-ya verilən neftə qatılır.

### 3.3. Neftin ilkin e'malı

Neftin ilkin qovulması və ya düz qovulması neftdə olan neft karbohidrogenləri qarışığının fraksiyalı qovulma üsulu ilə ayrı-ayrı distillatlara ayrılması prosesidir.

Məqsəddən asılı olaraq düz qovulmanın üç variantı fərqləndirilir:

- müxtəlif növ yanacaqların alınması;
- yanacaqların və yağların alınması;
- kimya istehsalatı üçün xammal alınması

Düz qovulma prosesi boruvari qurğularda aparılır. Bu qurğulara müxtəlif tip boruvari sobalar, rektifikasiya və buxarlandırıcı kalonları, istilikdəyidircilər və soyuducular daxildir.

Neftin e'mal dərinliyindən asılı olaraq düzqovulma qurğuları iki qrupa bölünür:

- atmosfer təzyiqində işləyən birpilləli qurğu (AT);
- iki pilləli qurğu (AVT).

AVT qurğularından bir pillə atmosfer təzyiqində, digəri 5-8 kPa qalıq təzyiqində işləyir.

AT qurğularında düz qovulma məhsulları mator yanacaqları (benzin, aviasiya kerosini), dizel yanacağı olur. Qalıq kimi keyli miqdar da mazut alınır.

AVT qurğularında ikinci pillədə mazut vakuum altında qovulmaya məruz qalır. Qovulma məhsulu kimi sürtkü yağları alınır. Qalıq - qudron bitum, pek, neft koksu almaq üçün istifadə edilir.

Düz qovulma məhsullarının tərkibi və çıxımı prosesinin tipindən və qovulan neftin tərkibindən asılı olur. Üçüncü cədvəldə prosesin yanacaq - yağ variantı olduğu halda düz qovulma məhsullarının çıxımı verilir.

*Cədvəl 3*

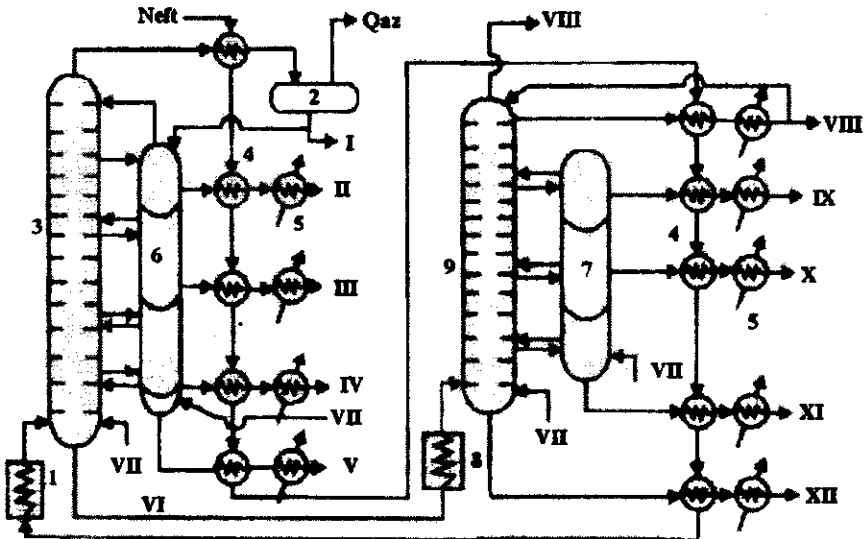
Düzqovulma məhsullarının tərkibi

Məhsullar	Qaynama temperaturu intervalı, °C	Çıxım, kütlə faizi ilə
1	2	3
ATV —nin I pilləsi		
Benzin	170-ə qədər	14,5
Liqroin	160-200	7,5
Kerosin	200-300	18,0
Dizel yanacağı	300-350	5,0
Mazut (qalıq)	350-dən yuxarı	55,0



1	2	3
<b>AVT —nin ikinci pilləsi (mazutun qovulması)</b>		
Vereten yağı	230-250	10-12
Maşın yağı	260-305	5
Yüngül silindr yağı	315-325	3
Ağır silindr yağı	350-370	7
Qudron (qalıq)	370-dən yuxarı	27-30

Müasir neft e'malı zavodlarında kombine olunmuş ELOU-AVT qurğuları istifadə edilir. Bu qurğularda neftin duzsuzlaşdırılması və düz qovulması aparılır. Onların illik gücü 6 milyon tona çatır. AVT qurğusunun texnoloji sxemi 7-ci şəkildə verilir.



Şəkil 7 AVT qurğusunun texnoloji sxemi

1- neftin qızdırılması üçün boruvarı soba; 2- qaz separatu-ru; 3-atmosfer təzyiqində rektifikasiya kalonu; 4- istilikdəyiş-dirici- kondensatorlar; 5- soyuducular; 6,7- buxarlandırıcı kalonlar; 8- mazutu qızdırmaq üçün boruvarı soba; 9- vakuum rektifikasiya kalonu. I - benzin; II - liqroin; III - kerosin; IV - dizel yanacağı; V - qazoil; VI - mazut; VII - buxar; VIII - vereten yağı; IX - maşın yağı; X - yüngül silindr yağı; XI - ağır silindr yağı; XII - qudron; XIII - qazlar.

### 3.4. Neft məhsullarının krekinqi

Benzinin çıxımını artırmaq məqsədi ilə neft məhsullarının ikinci e'mal prosesi krekinq adlanır. Neftin e'mal proseslərində ikinci proseslərin tətbiqi şəffaf məhsulların çıxımını 30-35% artırmağa, onların detonasiyaya davamlılığını və termiki stabilliyini yüksəltməyə, eyni zamanda neft e'malı ilə istehsal olunan kimya xammallarının çeşidini artırmağa imkan verir.

Neft məhsullarının krekinqi termiki və katalitik ola bilər. Termiki krekinq 420-550°C temperatur intervalında və 5 MPa-ya qədər təzyiqdə aparılır. Hazırda termiki krekinq qudrondan soba yanacağının (visbrekinq) yüksək aromatikləşmiş xammalın, texniki karbonun (qurumun), yuyucu maddələr istehsalı üçün  $\alpha$ -olefinlərin alınmasında istifadə olunur.

Şəffaf neft məhsullarının alınması üçün əsasən katalitik krekinq istifadə olunur.

Neft e'malının katalitik prosesləri termiki proseslərlə müqaisədə bir sıra üstünlüklərə malikdirlər:

- karbohidrogenlərin çevrilməsi daha sür'ətlə getdiyindən proses daha yumşaq şəraitdə aparılır və enerji məsrəfləri az olur;
- əmtəlik məhsulların keyfiyyəti (oktan ədədi, stabilliyi) və çıxımı yüksək olur;
- prosesi müəyyən olunmuş istiqamətdə aparmaq və müəyyən tərkibli məhsul almaq imkanı;
- hidrogenləşmə prosesləri ilə kükürlü birləşmələri qaz fazaya keçirməklə çox kükürlü xammalların istifadə imkanlarının yaranması.

Karbohidrogenlərin termokimyəvi çevrilmələrinin mahiyyətini bilərək termiki krekinqin hansı məhsullar verəcəyini əvvəlcədən müəyyən etmək olar.

Yüksək temperaturda neft xammalının karbohidrogenləri müxtəlif çevrilmələrə məruz qalır. Buna ilkin destruksiya reaksiyalarının, sonrakı izomerləşmə və kondensləşmə reaksiyaları aiddir.

Krekinq şəraitində bu reaksiyaların tipi, çevrilmələrin sür'əti dərinliyi və ardıcılığı müxtəlif sinif karbohidrogenlərin stabilliyindən asılıdır. Stabillik ölçüsü kimi karbohidrogenlər əmələ gəlməsini izobar-izotermiki potensialı  $\Delta G_{sm}^0$  ola bilər.

Cədvəl 4-də müxtəlif siniflərə aid olan və molekullarında eyni sayda karbon atomları saxlayan və eyni sinfə aid olan və molekullarındakı karbon atomları ilə fərqlənən karbohidrogenlərin bə'ziləri üçün  $\Delta G_{sm}^0$ -nin qiymətləri verilir.

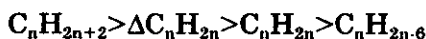
Cədvəl 4

$\Delta G_{sm}^0$ -nin qiyməti, *kCoul/mol* karbohidrogen

Karbohidrogen	Formulu	Temperatur, °K		
		298	800	1200
1	2	3	4	5
Heksan	$C_6H_{14}$	-0,29		
Tsikloheksan	$C_6H_{12}$	31,8	317,9	554,9
Heksen-1	$C_6H_{12}$	87,6		
Benzol	$C_6H_6$	129,9	221,2	300,5
Metan	$CH_4$	-50,8	-2,3	41,0
Etan	$C_2H_6$	-32,9	66,6	151,6
Propan	$C_3H_8$	-23,5	127,4	255,4
Butan	$C_4H_{10}$	-17,1	185,0	355,1

Cədvəldən görünür ki, aşağı temperaturda (298°K) müxtəlif siniflərə aid olan və molekullarında eyni sayda

karbon atomları saxlayan karbohidrogenlərin stabilliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır:



Temperatur artdıqca bütün siniflərdən olan karbohidrogenlərin termodinamiki davamlılığı azalır. Lakin, bu azalma ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlər üçün müxtəlifdir. Odur ki, krekinq temperaturunda termiki davamlılıq sırasında karbohidrogen yerini dəyişir:

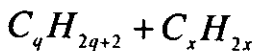


Eyni sinifdən olan karbohidrogenlərin molekulyar kütləsi artdıqca termiki davamlılığı azalır. Beləliklə, krekinq temperaturunda ilk növbədə destruksiya alkanlar və naftenlər məruz qalır, aromatik karbohidrogenlər və alkenlər isə daha davamlı olur.

Odur ki, krekinq məhsullarında aromatik karbohidrogen və kiçik molekullu alkenlər artır ki, onlar da sonradan polimerləşmə reaksiyalarına daxil olurlar.

Krekinq zamanı neft xammalının karbohidrogenlərinin çevrilmə reaksiyalarını 4 əsas qrupa bölmək olar.

#### 1. Alkanların termiki destruksiyası:



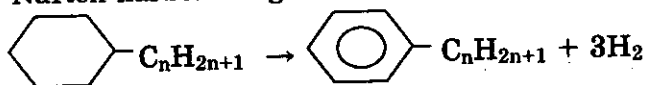
$$n = m + p; \quad m = q + x$$

Bu zaman termiki davamlılıq sırasına uyğun olaraq reaksiya məhsullarından ilk növbədə alkanlar destruksiya uğrayır.

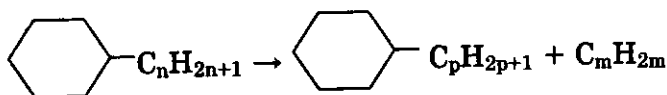
Kiçik molekullu alkanlar üçün C-C əlaqəsi üzrə destruksiya ilə yanaşı C-H əlaqəsi qurmaqla hidrogensizləşmə reaksiyası da gedir. Qeyd etmək lazımdır ki, C-C əlaqəsinin enerjisi 315-370 kCoul/mol, C-H əlaqəsinin enerjisi isə 380-410 kCoul/mol

təşkil edir. Məhz hidrogensizləşmə reaksiyasının hesabına həmişə krekinq qazlarında hidrogen olur.

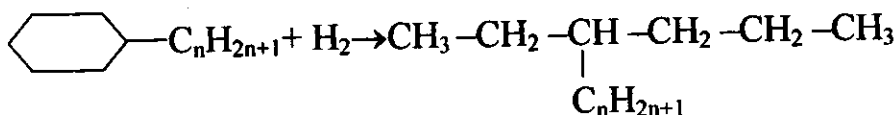
2. Naftən karbohidrogenlərinin hidrogensizləşməsi:



dealkinləşməsi

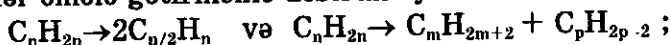


və həlqənin qırılması ilə gedən hidrogenləşmə reaksiyası

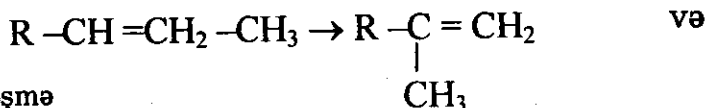


üzrə çevrilmələri.

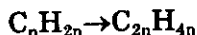
3. Alkenlərin kiçik molekullu alkenlər, alkanlar və alkadienlər əmələ gətirməklə destruksiyası



izomerləşmə

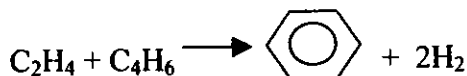


polimerləşmə

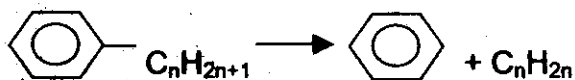


reaksiyaları

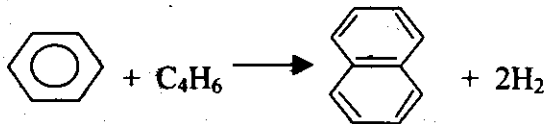
4. Alkenlərin və alkadienlərin kondensləşməsi



aromatik karbohidrogenlərin dealkinləşməsi



aromatik karbohidrogenlərin alkadienlərlə kondensləşməsi



reaksiyaları ilə aromatik karbohidrogenlərin sintezi və çevrilmələri.

Qeyd olunan reaksiyalardan alkanların və alkenlərin destruksiyası, aromatik karbohidrogenlərin dealkilləşməsi və çevrilmə reaksiyaları radikal- zəncirvari mexanizmlə, naften karbohidrogenlərinin texniki parçalanması reaksiyaları isə molekulyar mexanizmlə gedir.

### 3.4.1. Neft məhsullarının katalitik krekinq

Neft e'malı sənayesində katalitik krekinq mator yanacaqları alınması üçün istifadə edilir və bir sıra xüsusiyyətlərə malikdir.

Katalitik krekinq prosesinin sür'əti texniki krekinqin sür'ətindən 500-4000 dəfə çox olur. Katalitik krekinq zamanı alınan benzinin çıxımı termiki krekinqə nəzərən çox olur və katalitik krekinq benzinində izoalkanlar çox, alkenlər az olduğundan onun oktən ədədi yüksək olur və saxlanma zamanı daha stabildir.

Katalitik krekinq zamanı tərkibində  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  karbohidrogenləri olan qaz halında məhsullar çox alınır ki, bunlar da üzvi sintez üçün xammaldır.

Katalitik krekinq katalizatorları selektiv, krekinq temperaturunda yüksək aktiv, eyni zamanda stabil aktiv olmalı, sürülməyə, yüksək temperatur və suyun tə'sirinə davamlı olmalıdır.

Krekinq zamanı katalizatorun aktivlik ölçüsü "aktivlik indeksi"dir və laboratoriyada təcrübi olaraq müəyyən olunur. Aktivlik indeksi etalon xammalın standart şəraitlərdə krekinq

zamanı 200°C-ə qədər temperaturda qaynayan benzinin çıxımına bərabərdir.

Katalizatorun stabilliliyi dedikdə onun istismar müddətində öz aktivliyini saxlaması nəzərdə tutulur.

Katalitik krekinq katalizatoru istismar zamanı səthinə koks dənəciklərinin çökməsi hesabına kifayət qədər tez passivləşir və regenerasiya tələb edir.

Əvvəllər katalitik krekinq katalizatoru kimi tərkibində 25%-ə qədər aliminium oksid və aktivlik indeksi 35%-ə qədər olan təbii gil istifadə edilirdi. Hazırda katalitik krekinq qurğularında aktivlik indeksi 50%-ə yaxın olan və tərkibində seolitlər olan  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2 \cdot q\text{H}_2\text{O}$  tərkibli sintetik alümosilikat katalizatorlar istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalitik krekinq sahəsində Azərbaycan alimlərinin dünya şöhrəti qazanmış tədqiqat işləri var. Bu sahədə akademik Musa Rüstəmov nüfuzlu elmi məktəb yaratmışdır.

M.İ.Rüstəmovun xırda dispers katalizatorla katalitik proseslərin nəzəriyyəsi və praktiki həyata keçirilməsi sahəsindəki tədqiqatları bu sahədə pioner işlər idi. Onun təklifi və rəhbərliyi ilə yaradılmış, katalizatorun yüksələn birbaşa və yarımbirbaşa axını ilə işləyən müxtəlif modifikasiyaları reaktor sistemlərinin tətbiqi reaksiya aparatlarının məhsuldarlığını 8-10 dəfə artırmağa, katalizatorun "qaynar" layında krekinqə nəzərən katalitik krekinqin selektivliyini artırmağa imkan verdi.

Bu işləri texnologiya elminə həyata keçirərkən M.İ.Rüstəmov ilk dəfə olaraq "axıcılıq indeksi", "xırda dispers hissəciklərin kritik axma qatılığı", "yarımbirbaşa axın" anlayışlarını daxil etmişdir.

Xırda dispers materiallarının "axıcılıq indeksi" hissəciklərin ölçüsündən, fiziki xassələrindən və substratın sistemə verilmə sür'ətindən asılı olaraq psevdosıxılmış təbəqənin vəziyyətini xarakterizə edir. Bu parametrin qiyməti M.İ.Rüstəmov tənliyi üzrə axıcılıq indeksinin qiymətindən asılı olaraq prosesin konversiyası və selektivliyini təyin etməyə imkan verir.

Xırda dispers kontaktın və ya katalizatorun yüksələn axın reaktorlarında "kritik axıcılıq qatılığı" reaktor və regenerator əlaqəli işlədiyi zaman katalizatorun və ya kontaktın reaktor və regenerator arasında istilik balansını təmin edən, dövr edən miqdarını müəyyən edən parametr kimi M.İ.Rüstəmov tərəfin-

dən təklif olunub. "Axan qatılıq" nəql olunan substratın vahid həcmində xırda dispers hissəciklərin miqdarı kimi müəyyən olunur.

Hazırda bu göstəricilər xarici ölkələrdə yüksələn birbaşa axın və yarımbirbaşa axın sistemilə yeni texnoloji proseslər işlənib hazırlanıqda və layihələşdirildikdə elmi-tədqiqat və layihə institutları tərəfindən istifadə olunur.

M.İ.Rüstəmovun elmi tədqiqatlarının nəticələri bir sıra səmərəli texnologiyaların işlənib hazırlanmasının əsasını təşkil etmişdir. Bunlardan katalizatorun yüksələn birbaşa axınında vakuum qovulması məhsulunun katalitik krekinq prosesini göstərmək olar. Proses Novo-Ufinsk neft e'malı zavodunda tətbiq edilmişdir. Yarımbirbaşa axınla işləyən reaktor aparatları Yeni Bakı Neftayırma zavodunda (indiki "Azərneftyanacaq" istehsalat birliyində), Ryazan, Yaroslavl neft e'malı zavodlarında katalitik krekinq qurğuları rekonstruksiya olunarkən istifadə olunmuşdur.

M.İ.Rüstəmovun Qroznı Elmi Tədqiqat İnstitutu və Ümumittifaq Elmi Tədqiqat Neft E'malı İnstitutunun əməkdaşları ilə birgə işi nəticəsində Q-43-107 katalitik krekinq kompleksi işlənib hazırlanmışdır. Bu kompleks yüksək məhsuldarlığı və az metal tutumluluğu ilə fərqlənir. Bu kombinə olunmuş qurğular və onun tərkibinə vakuum qazoylunun hidrotəmizlənməsi, vertikal lift-reaktorla katalitik krekinq, qaz fraksiyalasdırma sistemləri daxildir.

Hazırda Q-43-107 qurğuları Moskvanın Qroznının, Morejyanın, Burqasın, Ufanın, Pavlodarın, Anqarskın, Lisiçanskin, Bakının neft e'malı zavodlarında uğurla istismar olunur. Prosesin texniki işləmələrindən biri lisenziya ilə xaricə satılmışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalitik krekinq katalizatorlarının aktivliyinin daşıyıcısı hidratlaşmış alümosilikatdır  $\text{HAlO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Bu halda aktivlik  $7000^\circ\text{C}$ -ə qədər temperaturda belə saxlanılır. Alümosilikat katalizatorların səthində gedən bütün reaksiyalar zəncirvari xarakterə malikdir. Krekinq temperaturunda proses diffuziya sahəsində gedir və xammal molekulların katalizator səthinə adsorbsiyası sür'əti ilə limitlənir. Odur ki, müxtəlif siniflərə aid olan karbohidrogenlərin krekinq reaksiyalarının ardıcılığı bu adsorbsiya sür'ətindən asılı olur. Krekinq prosesi zamanı aromatik karbohidrogenləri deal-



killəşərək sadə aromatik karbohidrogenləri və alkenləri əmələ gətirir. Naftenlər hidrogensizləşir, dealkilləşir və həlqənin qırılması ilə parçalanırlar. Krekinq zamanı əmələ gələn alkenlər destruksiya olunur, izomerləşir və hidrogenləşir.

Katalitik krekinq zamanı əsas çevrilmə istiqamətləri alkanların destruksiyası və izomerləşməsidir. Alkanların alümosilikat katalizatorlar üzərində reaksiyalarının ardıcılığını aşağıdakı kimi təsvir etmək olar.

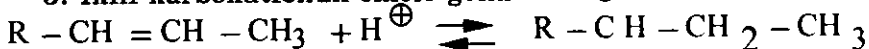
1. Katalizatorun protonlaşması



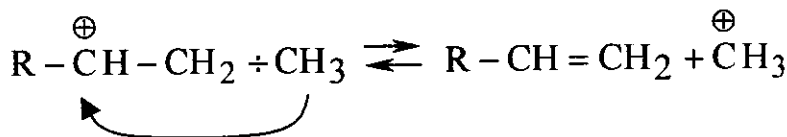
2. Termiki faktorların təsiri ilə alkanların hidrogensizləşərək alkenlərə çevrilməsi:



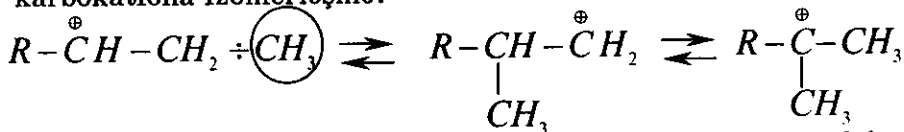
3. İkili karbokationun əmələ gəlməsi:  $\oplus$



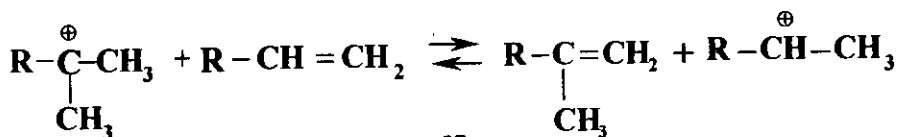
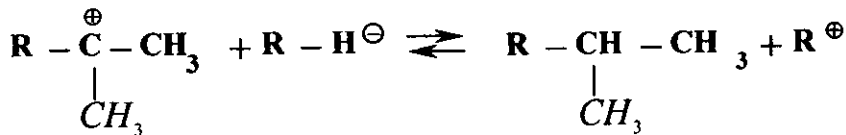
4. İkili karbokationun iki sxem üzrə çevrilmələri, alkenlərə qədər krekinq:



Qeyristabil birli karbokationdan keçməklə stabil üçlü karbokationa izomerləşmə:



5. Üçlü karbokationun alkanlarla və alkenlərlə aşağıdakı reaksiya üzrə çevrilmələri:

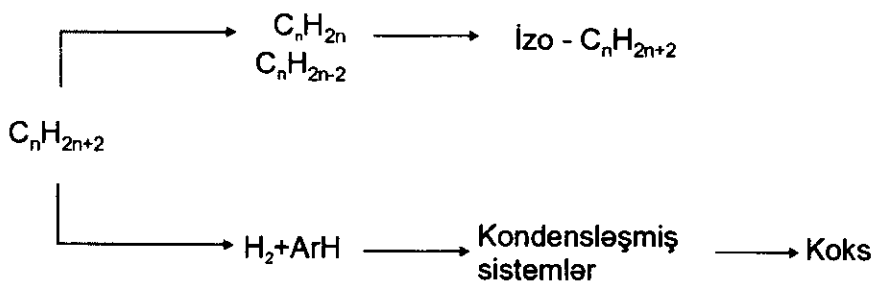


Alkanların molekullarının parçalanması karbon zəncirinin müxtəlif hissələrində gedə bilər, lakin, metan, etan və etilen əmələ gəlməklə parçalanma hiss olunmaz dərəcədədir. Odur ki, katalitik krekinq qazları əsasən  $C_3$ - $C_4$  karbohidrogenlərdən ibarətdirlər. Beləliklə, katalitik krekinq zamanı əsasən izoquruluşlu alkanlar və alkenlər və aromatik karbohidrogenlər əmələ gəlir və krekinq benzinin oktan ədədi yüksək olur.

Alümosilikat katalizatorlar üzərində reaksiyaların aktivləşmə enerjisi az olduğundan onların sür'əti temperaturdan az asılı olur. O, başlıca olaraq katalizatorun aktivliyindən asılıdır. Təzyiq polikondensləşmə və koksmələgəlmə reaksiyalarının sür'ətinə tə'sir edir. Onun karbohidrogenlərin parçalanması reaksiyalarının sür'ətinə praktiki olaraq tə'siri yoxdur.

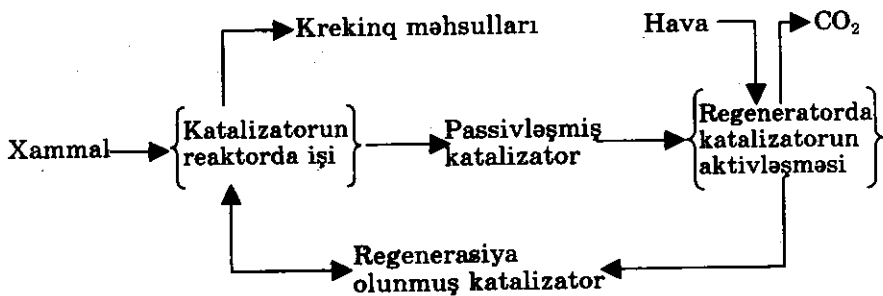
Katalitik krekinqin xarakterik xüsusiyyəti hidrogenin yenidən paylanmasıdır. Hidrogenin yenidən paylanması ona görə baş verir ki, sistemdə eyni vaxtda alkenlər əmələ gəlməklə hidrogensizləşmə və doymuş karbohidrogenlər əmələ gəlməklə hidrogenləşmə reaksiyaları gedir. Qeyd etmək lazımdır ki, hidrogensizləşmə nəticəsində alınan alkenlər katalizator səthində koks qədər polimerləşirlər.

Krekinq prosesində bir molekulda hidrogen azalır, digərində artır:



Katalitik krekinq prosesində hidrogenin yenidən paylanması katalizator səthində koks çökməsinə və katalizatorun aktivliyinin azalmasına səbəb olur. Odur ki, katalizatorun fasiləsiz olaraq regenerasiyasına ehtiyac yaranır. Katalizatorun regenerasiyası üçün onun səthindəki koks hava axınında yandırılır. Odur ki, krekinq zamanı katalizatorun işi iki ardıcıl mərhələdən ibarətdir. Belə ki, reaktorda katalizator krekinq prosesini

aparır və regeneratorda katalizatorun aktivliyi bərpa olur:



Üç müxtəlif növ katalitik krekinq qurğuları mövcuddur:

- stasionar katalizator təbəqəli, fasiləli işləyən qurğu;
- hərəkətdə olan katalizator təbəqəsinə malik, fasiləsiz işləyən qurğu;
- mikrosferik və ya tozvari katalizatorun qaynar təbəqəsinə malik, fasiləsiz işləyən qurğu.

Sonuncu tip qurğular daha geniş yayılmışdır.

Katalitik krekinq üçün xammal olaraq mazutun düz qovulmasının geniş fraksiyası, termiki krekinqin solyar fraksiyası, neft qalıqlarının koklaşma qazoylu istifadə edilir.

Krekinq xammalına qətranın, kükürlü və azotlu birləşmələrin miqdarına görə ciddi tələblər qoyulur. Odur ki, qeyd olunan birləşmələri çox olan xammalar krekinqdən əvvəl hidrotəmizləməyə məruz qalır.

Katalitik krekinqin əsas parametrləri temperatur, xammal buxarlarının katalizator ilə kontakt müddəti və katalizatorun dövr etmə tərtibidir. Müasir katalitik krekinq qurğularında katalizatorun fasiləsiz dövr edən axını istifadə olunur. Katalizatorun kütləsinin reaktora verilən xammalın kütləsinə olan nisbəti katalizatorun dövr etmə tərtibi adlanır ( $kq/kq$ );

$$N = m_k / m_{xam}$$

- $m_k$  reaktora verilən katalizatorun kütləsi  $kq/saat$ ;
- $m_{xam}$  reaktora verilən xammalın kütləsidir,  $kq/saat$ .

Katalitik krekinqin məhsulları krekinq-benzin, yüngül qazoyl (dizel yanacağı), ağır qazoyl (geniş fraksiya) və krekinq qazlarıdır.

Beşinci cədvəldə katalitik krekinq məhsullarının çıxımı və tərkibi verilir.

*Cədvəl 5*

**Katalitik krekinq məhsullarının çıxımı və tərkibi**

Məhsul	Xammala nəzərən çıxım, kütlə % ilə	Ayrılan fraksiyanın tərkibi	Temperatur, °C
Krekinq-qaz	10-20	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> Karbohidrogenlər 80%, onlardan izoquruluşlu 40%	
Krekinq-benzin	30-55	İzoalkenlər 25%, izoalkanlar 55%-ə qədər, aromatik karbohidrogenlər 20-30%	195-ə qədər
Dizel yanacağı	25-30	Aromatikkarbohidrogenlər 40-80%	195-350
Geniş fraksiya	5-20	Kondensləşmiş karbohidrogenlər 40-60%	350

Katalitik krekinq zamanı əmələ gələn koksun miqdarı 4-8% olur.

### 3.4.2. Neft məhsullarının hidrokrekinqi

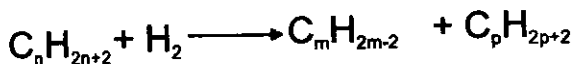
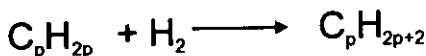
Hidrokrekinq krekinq proseslərinin xüsusi bir növüdür. Bu proses hidrogen iştirakı ilə yüksək temperatur və təzyiqli şəraitində bifunksional katalizatorlar iştirakı ilə aparılır. Belə katalizatorlar eyni vaxtda parçalanma, izomerləşmə və hidrogenləşmə proseslərini aparır.

Bu katalizatorların tərkibinə hidrogenləşdirici komponent kimi kobalt, nikel, molibden, platin, volfram kimi metallar destruksiya və izomerləşdirici komponent kimi alümosilikatlar və ya seolitlər daxil olur. Həmçinin katalizator kimi alümosilikatlar üzərində metalların oksidləri və sulfidləri də istifadə olunur.

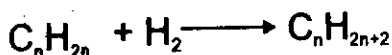
Hidrokrekinq zamanı krekinqin parçalanma məhsulları hidrogenləşməyə mə'ruz qalırlar.

Hidrokrekinq prosesində aşağıdıkı əsas reaksiyalar gedir:

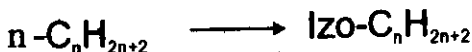
1. Yüksək molekullu alkanların və alkenlərin destruksiya-sı və destruksiya məhsullarının hidrogenləşməsi:



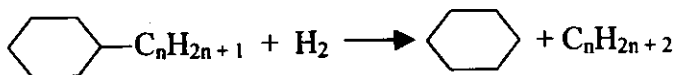
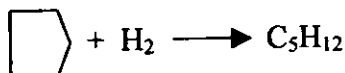
2. Xammalda olan alkenlərin hidrogenləşməsi :



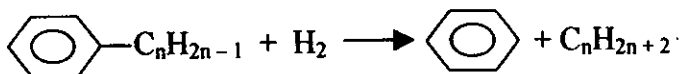
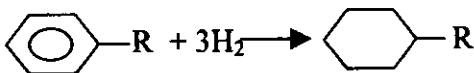
3. Alkanların izomerləşməsi:



4. Parçalanma, hidrogenoliz nəticəsində həlqənin açılması və naftenlərin dealkilləşməsi:



5. Aromatik karbohidrogenlərin dealkilləşməsi və hidrogenləşməsi:



Hidrokrekinq şəraitində karbohidrogenlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətləri aşağıdakı qaydada azalır:

Molekulunda 3-dən çox həlqə olan, kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlər	>	Çox həlqəli naftenlər, 1-3 həlqəli aromatik karbohidrogenlər	>	Alkanlar, alkilbenzollar, 1-3 həlqəli naftenlər
---	---	--	---	---

Beləliklə, katalitik krekinqdən fərqli olaraq hidrokrekinq zamanı digər karbohidrogenlərlə müqayisədə çevrilmə reaksiyalarına çox nüvəli aromatik karbohidrogenlər daha asan girir. Nəticədə yüksək çıxımla yüngül doymuş karbohidrogenlər, o cümlədən izoquruluşlular alınır. Lakin, əsas reaksiyalarla yanaşı qeyri karbohidrogen komponentlərin hidrogenləşməsi və kənarlaşdırılması baş verir.

Hidrokrekinqin tətbiqi neftin e'mal dərinliyini artırmağa və tərkibində kükürtlü birləşmələr olmayan yüksək keyfiyyətli benzin almağa imkan verir.

Hidrokrekinq üçün xammal kimi ağır neft distillatları olan düzqovulma qazoylu və katalitik krekinq qazoylu, mazut, qudron istifadə olunur.

Xammalın növündən asılı olaraq hidrokrekinq bir və ya iki pilləli aparılır. Məhsulların çıxımının asılı olduğu əsas parametrlər, temperatur, hidrogenin təzyiqi, xammalın həcm sür'əti, dövr edən hidrogenli qaz ilə xammalın həcmliəri arasındakı nisbət və bu qazda hidrogenin miqdarıdır.

Alümo-kobalt-molibden katalizatoru ilə işləyən, bir pilləli L-16-1 hidrokrekinq qurğusu üçün aşağıdakı rejim qəbul olunur: temperatur — 400–410°C, təzyiq 5 MPa, həcm sür'əti 1,0 saat<sup>-1</sup>, hidrogenin dövr etmə sayı 600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, dövr edən qazda hidrogenin həcm faizi : 75%.

Hidrokrekinq prosesi avtomobil benzinləri, reaktiv və dizel yanacaqları, neft kimya sintezi üçün xammal almaq məqsədi ilə aparılır.

### 3.5. Şəffaf neft məhsullarının hidrotəmizlənməsi

Sənaye miqyasında neft fraksiyalarını hidrotəmizləmək üçün adətən alümokobaltmolibden, alümonikelmolibden və baş-

qa katalizatorlar istifadə olunur. Proses 350–400°C temperatürdə, 30–50 at təzyiqdə və hidrogenin xammala molyar nisbəti 5:1 -dən 10:1- ə qədər olduğu şəraitdə aparılır.

Hazırda neft fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi üçün istifadə olunan səmərəli katalizatorlar 6-cı cədvəldə verilir.

Cədvəl 6

Neft fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi üçün səmərəli katalizatorlar

Katalizatorun markası	Fərqli xarakteristikası	İstifadə olunan xammal	Katalizatorun forması	Daşıyıcının tipi	Aktiv komponentləri
1	2	3	4	5	6
Elektroqorsk neft e'malı institutu					
QO — 70	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Silindr, üç yarpaq	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
QO — 86	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Orta distillə fraksiyası	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
QO — 30-7	Yüksək kükürdsüzləşdirici və azotsuzlaşdırıcı aktivlik	Benzinlər	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo
QO — 38a	Kükürdsüzləşmə və aromatik karbohidrogenlərin doyması	Yağ poqonu	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo
KPS — 16H	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Dizel fraksiyası	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo

Cədvəl 6-in davamı

1	2	3	4	5	6
QO-92	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Orta və ağır	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo CoMo
Akzo Nobel					
KF — 845	Yüksək kükürdsüzləşdirici və azotsuzlaşdırıcı aktivlik	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Dördyarpaqlı	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo
KF — 752	Olduqca yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Dizeldən vakuum qazoyluna qədər	Dördyarpaqlı	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
KF — 742	Dərin kükürdsüzləşdirmə	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Dördyarpaqlı	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
KF — 645	Dərin hidrokükürdsüzləşdirmə metallsızlaşdırma, yüngül hidrokreking	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCoMo
KF — 847	Yüksək kükürdsüzləşdirici və azotsuzlaşdırıcı aktivlik	Vakuum qazoylu, yüngül vakuum qazoylu	Dördyarpaqlı	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo
Criterion catalyst					
C — 448	Az kükürlü dizel yanacağı almaq üçün	Orta distilatlar, vakuum qazoylu	Formalaşmış ekstrudatlar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
C — 447	Dərin hidrokükürdsüzləşdirmə	Yüngül və ağır vakuum qazoylu	Formalaşmış ekstrudatlar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
HDS — 3	Aromatik karbohidrogenlərin doyması	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Formalaşmış ekstrudatlar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo
HDS — 22	Dərin hidrokükürdsüzləşdirmə	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Formalaşmış ekstrudatlar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo



## Cədvəl 6-ın davamı

1	2	3	4	5	6
“Ümumrusiya neft e'malı institutu” açıq tipli səhmdar cəmiyyəti					
QKD — 202	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Orta distillə fraksiyası	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + seolit	NiMo
QKD — 205	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Orta distillə fraksiyaları, vakuum qazoylu	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + seolit	NiMo
QKD — 202P	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Orta distillə fraksiyaları	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + seolit	CoMo
QP — 534	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Orta distillə fraksiyaları, vakuum qazoylu	Silindr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + seolit	NiMo/ ZrO
Pro — catalyse					
HPC - 60	Yüksək kükürdsüzləşdirici aktivlik	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Klever yarpaq	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
HR — 306C	Hidro-kükürd-süzləşdirmə, hidroazotsuzlaşdırma	Benzindən vakuum qazoyluna qədər	Eksfrudatlar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
Haldor Topsoe					
TK — 524	Dizel fraksiyasının dərin kükürdsüzləşməsi	Yüngül və vakuum qazoylu	Üç yarpaq	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo
TK — 907, TK — 908	Aromatik karbohidrogenlərin azalması	Yüngül və vakuum qazoylu	Üç yarpaq	Patent	Patent

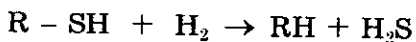
Hazırda dünyanın aparıcı firmaları 500-dən çox çeşiddə hidrotəmizləmə katalizatorları istehsal edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, neftdə və neft məhsullarında kükürd, elementar kükürd, hidrogen sulfid, merkaptanlar,

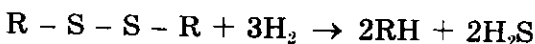
aromatik və alifatik sulfidlər, tsiklik sulfidlər, tiofenlər və benztiofenlər halında olur. Disulfidlər adətən merkaptanların oksidləşməsi nəticəsində əmələ gəlir. Elementar kükürd əsasən hidrogen sulfidin oksidləşmə məhsulu olsa da bəzi neftlərdə müşahidə olunmuşdur.

Neftin mənşəyindən və onun e'mal metodlarından asılı olaraq kükürlü birləşmələrin neft məhsullarının nisbi miqdarı geniş diapazonda dəyişə bilər.

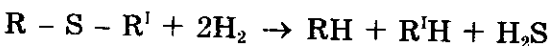
Katalitik hidrotəmizləmə zamanı kükürlü birləşmələrin hidrogenolizi reaksiyaları aşağıda verilir:



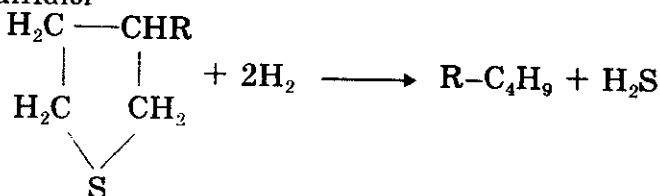
Merkaptan



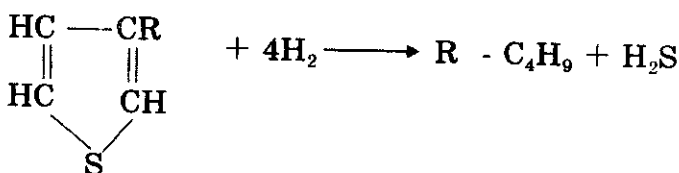
Disulfidlər



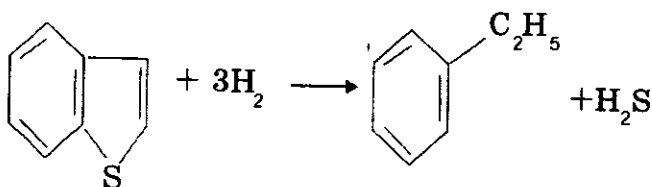
Sulfidlər



Tiofanlar



Tiofenlər



Katalitik hidrokükürdsüzləşdirmə prosesi zamanı eyni vaxtda parafinlərin və naftenlərin də izomerləşməsi baş verir. Bu reaksiyalar hidrotəmizləmə prosesinin istənilən şəraitində katalizatorların xassələrindən asılı olaraq bu və ya digər dərəcədə müşahidə olunur.

Hidrotəmizləmə zamanı aromatik həlqə toxunulmaz qalır və ya hidrogenlə az dərəcədə doyur. Qismən hidrogenləşməyə əsasən üç və daha çox həlqəli kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlər daxil olur.

Hidrotəmizləmə şəraitində kükürdsüzləşmə ilə yanaşı doymamış karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi prosesi də gedir.

Yüksək temperaturda qaynayan neft fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi zamanı metal üzvi birləşmələr hiss olunacaq dərəcədə parçalanırlar. Hidrotəmizləmə zamanı metallar katalizator səthinə çökdüyündən müəyyən müddətdən sonra onun aktivliyi azalır.

Katalitik riforminq üçün xammal kimi istifadə olunacaq düzqovulma benzinində olan kükürlü, azotlu birləşmələr, qətranlar, doymamış karbohidrogenlər və metal üzvi birləşmələr riforminq katalizatorunu zəhərləyə bildiyindən xammal əvvəlcədən hidrotəmizlənmədən keçməlidir. Riforminq xammalında olan arsen və qurğuşun tədricən platin katalizator üzərində yığılaraq onu dönməz olaraq zəhərləyir.

Düzqovulma benzinlərinin hidrotəmizlənməsi əsasən alümonikobaltmolibden və ya alümonikmolibden katalizatorlar üzərində aparılır. Temperatur rejimi əsasən 380-420°C arasında olur.

Katalitik riforminq üçün xammalı hidrotəmizlədikdə ümumi təzyiq 25-50 *at* arasında saxlanılır. Xammalın xüsusi həcm sürəti 1,0-5,0 *saat*<sup>-1</sup> həddində qazın xüsusi dövriliyi 100 — 600 *m*<sup>3</sup>/*m*<sup>3</sup> xammal həddində saxlanılır. Düzqovulma benzinin hidrotəmizlənməsi zamanı hidrogenin xammala nəzərən məsrəfi 0,1 kütlə %-i olur.

Tərkibində 0,5 kütlə %-ə qədər kükürd olan benzin hidrotəmizləmədən keçdikdən sonra onda kükürdün miqdarı 0,002 kütlə %-dən azotun miqdarı 0,0001 kütlə %-dən çox olmur, qətranlı və metalüzvi birləşmələr isə demək olar ki, tamamilə yox olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, düzqovulma benzininə nəzərən ikinci e'mal proseslərinin benzinləri daha çətin

hidrotəmizlənilir. Odur ki, belə benzinlərin hidrotəmizlənməsi iki pillədə aparılır.

Krekinq—benzini nikelvolfram katalizator üzərində hidrotəmizləndikdə temperatur ( $316^{\circ}\text{C}$ , artıq təzyiç 5,2 *at*, xammalın xüsusi verilmə sür'əti 10 *saat*<sup>1</sup> olduqda) kükürlü birləşmələrin və ən davamsız doymamış karbohidrogenlərin yüksək seçici hidrogenləşməsi gedir.

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, katalitik krekinq benzinin alümonikobaltmolibden katalizator üzərində hidrotəmizlənməsi üçün aşağıdakı optimal şərait təklif olunmuş olur: ümumi təzyiç 10–20 *at*, temperatur  $340\text{--}360^{\circ}\text{C}$ , xammalın verilməsinin xüsusi həcm sür'əti 5–10 *saat*<sup>1</sup>, hidrogenli qazın xüsusi dövriliyi  $300\text{ m}^3/\text{m}^3$  xammal.

Kerosin distillatlarının hidrotəmizlənmə ilə zənginləşdirilməsi üsulu hələ XX əsrin 30-cu illərindən tətbiç olunurdu.

İlk hidrotəmizlənmə üçün sənaye qurğusu 1945-ci ildə ABŞ-da istismara verilmişdi.

Katalizator kimi kükürləşdirilmiş volfram-nikel katalizatoru və hidrokrekinq üçün istifadə edilən bəzi katalizatorlar işlədilirdi. 80-90% kükürdsüzləşdirmə və tam qətransızlaşdırma əldə etmək üçün kerosin distillatı 50-70 *at* ümumi təzyiçdə və  $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ -də hidrotəmizlənmə aparılırdı.

Sonralar kerosini hidrozənginləşdirmə yolu ilə reaktiv yanacaqları və lampa kerosini alınmağa başlandı.

Reaktiv yanacağı almaq üçün əksər hallarda kerosin distillatı alümonikobaltmolibden və alümonikelmolibden katalizatorları üzərində hidrotəmizlənilir. Proses nisbətən yumşaq rejimdə –  $350^{\circ}\text{C}$ -ə yaxın temperaturda, 70 *at* ümumi təzyiçdə və xammalın yüksək xüsusi həcm sür'əti şəraitində aparılır. Lampa kerosini almaq üçün  $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan düzqovulma distillatı alümonikobaltmolibden katalizatoru üzərində 20 *at* təzyiçdə,  $360^{\circ}\text{C}$  temperaturda və xammalın xüsusi həcm sür'əti 37 *saat*<sup>1</sup> olmaqla hidrotəmizlənmə aparılır. Hidrogenli qazın xüsusi dövriliyi xammala nəzərən  $120\text{ m}^3/\text{m}^3$  olur.

Hazırda dünyada mövcud olan hidrotəmizlənmə qurğularının 30%-dən çoxu dizel yanacaqlarını zənginləşdirmək üçün istifadə olunur.

Hidrozənginləşmə prosesi 40 *at* ümumi təzyiçdə,  $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$  temperaturda, xammalın verilməsinin xüsusi həcm

sür'əti 2–5 saat<sup>-1</sup>, hidrogenli qazın xüsusi dövriliyi xammala nəzərən 300–600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> olduqda 80–90% hidrokükürdsüzləşdirmə dərinliyi əldə edilir.

Yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları almaq üçün hidrogenləşdirmə üsulları geniş tətbiq olunur. Bu məqsədlə dərin hidrogenləşdirmə və ya hidrokrekinq aparılır. Yağ istehsalının son mərhələsi tamamlayıcı hidrotəmizləmədir. Hidrotəmizləmə nisbətən yumşaq şəraitlərdə – 250–375°C temperaturda, hidrogenin təzyiqi 20–50 at təzyiqdə, xammalın verilməsinin həcmi sür'əti 0,5–2,0 saat<sup>-1</sup>, hidrogenli qazın xammala nəzərən xüsusi dövriliyi 300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> olmaqla aparılır. Hidrotəmizləmə nəticəsində yağların rəngi yaxşılaşır, rəngin davamlılığı artır, oksidləşməyə davamlılıq yüksəlir, turşu ədədi azalır, kükürdün, azotun və oksigenin miqdarı azalır və özüllük indeksi bir qədər artır.

Neftkimya sintezi üçün əsas xammallardan olan parafin karbohidrogenləri alümonokobaltmolibden katalizatorlar üzərində aşağıdakı rejimdə hidrotəmizlənir: ümumi təzyiq 40–50 at, temperatur 200–350°C, xammalın verilməsinin xüsusi həcmi sür'əti 0,5–1,0 saat<sup>-1</sup> və hidrogenli qazın xammala nəzərən dövriliyi 600–800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Hidrotəmizləmə zamanı parafinlər hidroizomerləşməyə və hidrokrekinqə uğramırlar.

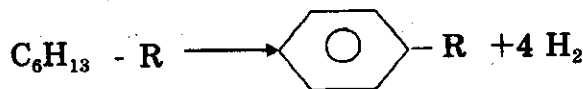
### 3.6. Katalitik riforminq

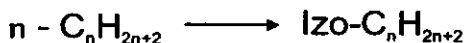
Riforminq neft məhsullarının ikinci e'mal proseslərindən olub fərdi aromatik karbohidrogenlər, hidrogen və ya tərkibində aromatik karbohidrogenlər çox olan benzin almaq məqsədi ilə aparılır. Proses katalizator iştirakı ilə aparılır.

Riforminq prosesi şəraitində bütün siniflərdən olan karbohidrogenlər dəyişikliyə məruz qalır.

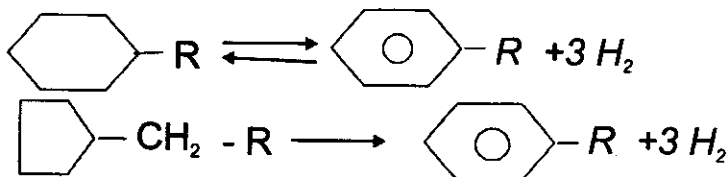
Bu halda aşağıdakı əsas çevrilmələr baş verir.

1. Alkanların dehidrotsikilləşməsi və izomerləşməsi:

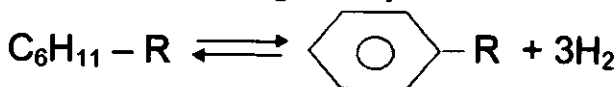




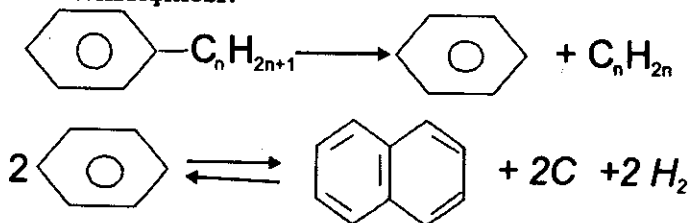
2. Altı üzvlü naftenlərin hidrogensizləşməsi və beşüzvlü naftenlərin tsiklinin genişlənməsi və hidrogensizləşməsi:



3. Alkenlərin tsiklohidrogensizləşməsi:



4. Aromatik karbohidrogenlərin dealkilləşməsi və dehidrokondensləşməsi:



Qeyd etmək lazımdır ki, kondensləşmə reaksiyası katalizator səthində koks çöküntüsü əmələ gətirdiyinə görə katalizatorun aktivliyi azalır. Odur ki, koks əmələgəlməni azaltmaq məqsədi ilə riforminq prosesi hidrogen atmosferində aparılır.

Katalizatorun yüksək koklaşması onun regenerasiyasını tələb edir. Qeyd etmək lazımdır ki, hidrogenin təzyiqi yüksək olduqda koks az, təzyiq aşağı olduqda çox əmələ gəlir. Odur ki, təzyiqdən asılı olaraq riforminq prosesini iki texnoloji variantda aparmaq olar:

- katalizatoru regenerasiya etmədən;
- katalizatoru regenerasiya etməklə (ultrariforminq).

Riforminq prosesləri üçün katalizatorların seçilməsi onda gedən reaksiyaların mexanizminə əsasən aparılır.

Hidrogenləşmə və hidrogensizləşmə reaksiyaları oksidləşmə-reduksiya reaksiya mexanizmi ilə getdiyindən metallarla katalizləşdirilir. İzomerləşmə və hidrokrekinq ion mezanizmi ilə getdiyindən turşularla katalizləşdirilir. Odur ki, katalitik riforminqdə bifunksional katalizator istifadə olunur {Me + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}. Me = molibden, platin, renium. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izomerləşmə katalizatoru olub metalların flüorid və ya xloridləri ilə promotorlaşdırılır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eyni zamanda daşıyıcı rolunu oynayır.

İstifadə olunan katalizatorun təbiətinə uyğun olaraq riforminq proseslərinin aşağıdakı növləri fərqləndirilir:

- platforminq (katalizator platindir);
- reniforminq (katalizator reniumdur);
- molibden katalizator üzərində riforminq.

Sonuncu riforminq prosesi geniş istifadə olunmur. Çünki, molibden katalizatorları zəif katalitik aktivliyə malikdirlər.

Polimetallik katalizatorlar daha yüksək aktivliyə və selektivliyə malikdir. Belə katalizatorlarda platin, kadmium və renium olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, tərkibində platin olan katalizatorların hamısı zəhərləyici komponentlərə - kükürlü, azotlu birləşmələrə və bəzi metalların birləşmələrinə çox həssasdırlar.

Platforminq 470 — 520°C temperaturda, hidrogenli qazın 2 — 8 MPa təzyiqində, xammalın həcm sür'əti 1 — 2 saat<sup>-1</sup>, hidrogenli qazın dövretmə tərtibi 1300 — 1800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> olduğu şəraitdə aparılır.

Temperaturun aşağı salınması benzinin çıxımının artmasına və benzində aromatik karbohidrogenlərin azalmasına səbəb olur. Təzyiqi artırıqda qaz və koksun əmələ gəlməsi azalır, eyni zamanda aromatik karbohidrogenlərin çıxımı azalır.

Katalitik riforminqin məqsədindən asılı olaraq onun iki növü fərqləndirilir:

- aromatikləşdirmə — fərdi aromatik karbohidrogenlərin alınması;

- aromatik karbohidrogenləri çox və oktan ədədi yüksək olan benzinin alınması.

Bu proseslər xammalın təbiətinə texnoloji rejimə və alınan məhsulların tərkibinə görə fərqlənirlər (cədvəl 7).

Cədvəl 7

Platforminq proseslərinin xarakteristikaları

Xarakteristikalar	Platforminqin variantları	
	Yüksək oktanlı benzin almaq	Aromatikleşmə
Prosesin məqsədi	Benzinin oktan ədədini artırmaq	Fərdi karbohidrogenlərin sintezi
Xammal	Düzqovulma benzininin geniş fraksiyası	Düzqovulma benzininin dar fraksiyaları
Temperatur, °C	480-520	480-520
Təzyiq, MPa	3-4	2
Prosesin məhsulları	Katalizat 85%, qaz 15%	Benzol, toluol, ksilollar
Məhsulların tətbiqi	Avtobenzin, hidrokreking üçün qaz	Üzvi sintez üçün xammal

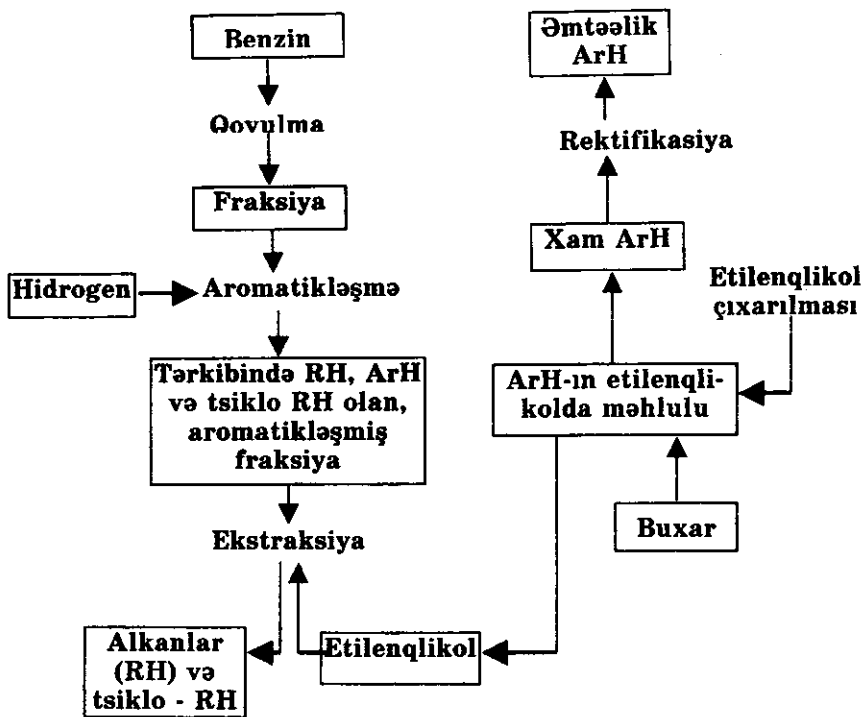
Fərdi aromatik karbohidrogenlər almaq məqsədi ilə aparılan platforminq texnoloji prosesi benzinin zənginləşməsi üçün aparılan platforminqdən aparatlar və şəraitə görə prinsipcə fərqlənmir, lakin, bir sıra xüsusiyyətlə malikdir:

1. Əvvəlcə düzqovulma benzinini dar fraksiyalara ayrılır və onlar ayrı-ayrılıqda aromatikləşdirilir. Qaynama başlanğıcında 60°C-ə qədər fraksiya, 62-85°C-də qaynayan benzol, 85-115°C-də qaynayan toluol və 115-150°C-də qaynayan ksilol fraksiyaları ayrılır.

2. Alınan aromatik karbohidrogenlər aromatikləşmiş, fraksiyadan etilenqlikol və ya dietilenqlikol ilə ekstraksiya olunur. Bu ekstraktlarda alkanlar və naftenlər həll olmur.



3. Ksilolların qarışığı 320 boşqablı kalonda olduqca dəqiq rektifikasiya olunur. Para- və meta izomerlər isə kristallaşdırılmaqla ayrılır. Platforminqin aromatikləşdirmə üçün sxem 8-ci şəkildə verilir. Aromatikləşmə zamanı benzinin kütləsinə nəzərən benzol 25%, toluol 30%, ksilollar 20-30%, hidrogen, metan, etan və propana malik qazlar 20%-ə qədər alınır.



Şəkil 8. Aromatikləşmə üçün platforminqin sxemi

### 3.7. Neft qalıqlarının kokslaşması

Neft e'malının ağır qalıqları olan qudrun, asfaltın, krekinq qalıqlarının neft koksuna, benzin və qazoyla çevrilməsinin termokimyəvi prosesi kokslaşma adlanır. Kokslaşma həm külsüz koks almağa, həm də şəffaf neft məhsullarının çıxımının çoxalmasına imkan verir ki, bu da bütövlükdə neftin e'mal dərinliyini artırır.

Neft qalıqlarının kokslaşması müxtəlif tip qurğularda aparıla bilər:

- fasiləli işləyən horizontal kublarda;
- yarımfasiləli işləyən və qızdırılmayan koks kameralarında;
- fasiləsiz işləyən, qaynar laylı reaktorlarda.

Qaynar layda kokslaşma zamanı qızdırılmış xammal reaktorda hərəkətdə olan və xammala nəzərən daha yüksək temperatura qədər qızdırılmış, inert istilikdaşıyıcı ilə təmasda olur və bu istilik daşıyıcının səthində koklaşır. Bu tip müasir kokslaşma qurğularında (şəkil 6) istilik daşıyıcı kimi ölçüləri 0,3 mm-ə qədər olan, dənəvərləşmiş koks istifadə edilir.

Məhz bu dənəvərləşmiş koks reaktorda qaynar lay yaradır. Bu qaynar layda eyni vaxtda üç proses gedir:

- parçalanma və sıxlaşma məhsulları əmələ gəlməklə kokslaşma;
- koksün közərməsi və ondan uçucu maddələrin kənarlaşması;
- kokslaşma məhsullarının buxar fazasında ikinci reaksiyaları.

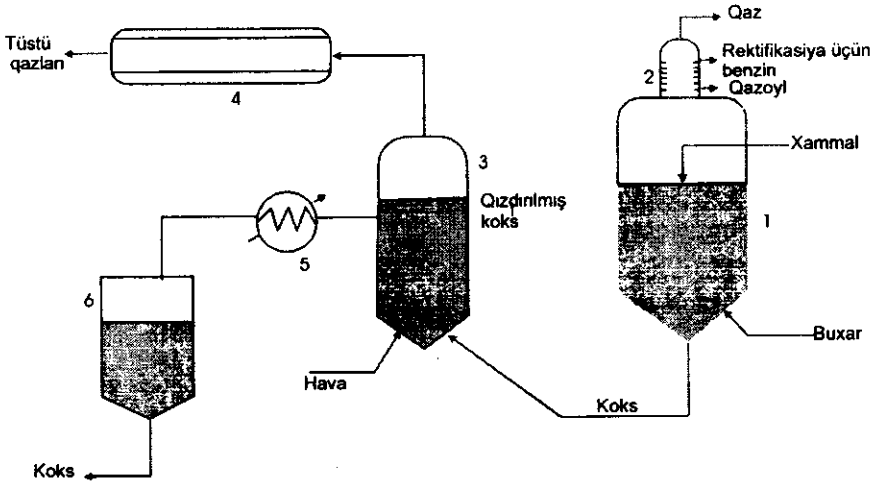
Qudron koklaşdıqda koks 14%, qazoyl 63%, benzin 12%, qaz 10% alınır.

Kokslaşma prosesində maye xammal reaktora verilir (1). Qeyd etmək lazımdır ki, əvvəlcədən reaktorun aşağısından buxar verməklə dənəvər koksün qaynar layı yaradılır. Kokslaşma məhsullarının buxar — qaz qarışığı reaktorun porsial kondensatoruna (2) daxil olur və qaza, rektifikasiyaya göndərilən benzinə və qazoyla ayrılır. Koks istilik daşıyıcısı reaktordan koklaşdırıcıya (3) verilir və orada hava axınında qismən yandırılır. Qızmış koks koks soyuducusunda (5) soyudulur və koks bunkerinə (6) verilir. Koksün bir hissəsi qaynar lay yaratmaq üçün reaktora (1) qaytarılır. Tüstü qazları koks qızdırıcısından (3) soba — utilləşdiriciyə (4) keçir və atmosfərə atılır.

Tərkibindəki kükürdün miqdarına görə koks aşağıdakı növlərə ayrılır:

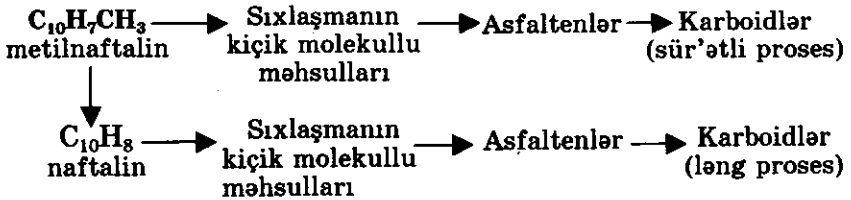
- tərkibində 1,0 %-ə qədər S olan, az kükürlü koks. Bu koks elektrodlar və konstruksiya materialları hazırlamaq üçün istifadə edilir;

- tərkibində 1,5%-ə qədər S olan, ortakükürlü koks; belə koks aliminium istehsalı üçün anod və karbidlərin alınmasında istifadə edilir;
- tərkibində 4,0%-ə qədər S olan, kükürlü koks. Belə koks reduksiya edici və sulfidləşdirici agent kimi istifadə edilir.



**Şəkil 9. Neft qalıqlarının kokslaşmasının sxemi**  
 1-qaynar lay reaktoru; 2-porsial kondensator; 3-koks qızdırıcısı;  
 4- sobautilləşdirici; 5-koks soyuducusu; 6-koks bunkerı.

Fərdi aromatik karbohidrogenlərin kokslaşma prosesinin tədqiqi göstərir ki, son məhsul olan koks aromatik nüvələrin kondensləşməsi hesabına iki yolla əmələ gəlir:

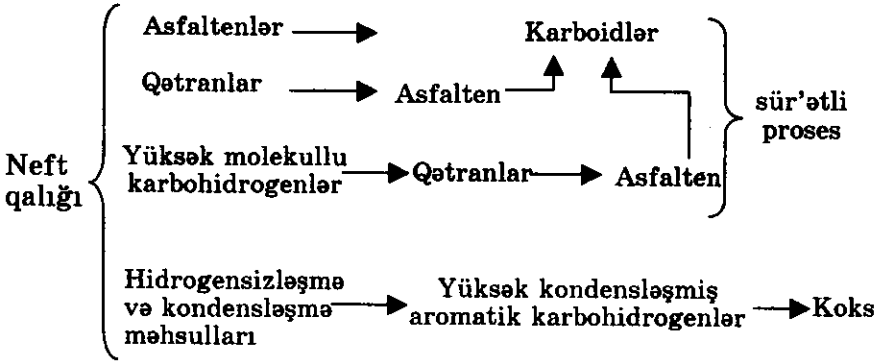


Sonralar ikikanallı çevrilmə mexanizmi neft qalıqlarının kokslaşmasınada aid edildi.

1928-ci ildə M.D. Tiliçeev və A.N. Saxanov kokslaşmanın daha inandırıcı sxemini verdilər:

Yağ → Qətranlar → Asfaltenlər → Karboidlər  
(yüksek molekullu karbohidrogenlər)

Neft qalıqlarının yüksəkmolekullu karbohidrogenlərinin kokslaşma zamanı karboidlərə çevrilməsini aşağıdakı sxemlə təsvir etmək olar:



## 4. Olefinlərin alınması və tətbiqi

$C_nH_{2n}$  ümumi formuluna uyğun gələn, molekulunda ikiqat karbon - karbon əlaqəsinə malik olan karbohidrogenlər alkenlər, olefinlər və ya etilen sırası karbohidrogenlər adlanırlar. Olefinlər doymamış birləşmələrə aiddirlər.

Əsas üzvi və neft kimya sintezində istifadə edilən olefinləri iki əsas qrupa bölmək olar: 1) etiləndən pentenlərə qədər ( $C_2-C_5$ ) olan, qaz halında olan və ya aşağı temperaturda qaynayan olefinlər; 2)  $C_6$ -dan  $C_{12}-C_{18}$ -ə (əsasən  $C_7-C_{15}$ ) olan yüksək molekullu olefinlər.

Etiləndən butilenlərə qədər olan olefinlər qaz,  $C_5H_{10}$  olefinlər isə aşağı temperaturda qaynayan mayedir.

Bu karbohidrogenlərin bəzi xassələri 8-ci cədvəldə verilir. Cədvəldən görünür ki, etilenin yalnız aşağı temperaturlarda və yüksək təzyiqdə mayeyə çevirmək olar (məsələn, maye ammoniakla soyutmaqla).

Cədvəl 8

Kiçik molekullu olefinlərin xassələri

Olefinlər	Kondensləşmə temperaturu, °C	Kritik temperatur, °C	Kritik təzyiq, MPa	Hava ilə qarışıqlarının partlayıcı təhlükəli qatışıq hədləri, % (həcm)
Etilen	-103,7	9,9	4,95	3,0-32
Propilen	-47,7	91,8	4,47	2,2-10,0
Buten-1	-6,3	146,2	3,89	1,6-9,4
Sis-Buten-2	+3,7	157,0	4,02	1,6-9,4
Trans-Buten-2	+0,9	—	—	1,6-9,4
İzobuten	-7,0	144,7	3,85	1,8-9,6
n-Pentenlər	30-37	—	—	1,3-8,8
izopentenlər	20,1-38,6	—	—	1,3-8,8

Zəhərliyyəsinə görə kiçik molekullu olefinlər alkanlara yaxındır.

Molekullarında eyni sayda karbon atomları olan olefinlərin və parafinlərin əsas fərdi xüsusiyyəti odur ki, olefinlər molekulda olan doymamış əlaqənin hesabına daha yaxşı həll və

sorbsiya olurlar. Olefinlər parafinlərə nəzərən bərk maddələr tərəfindən adsorbsiya olunur, misammoniak kompleksləri məhlulları tərəfindən udulur, aseton və furfurool kimi polyar həlledicilərdə həll olur.

Yüksək molekullu olefinlər ( $C_6-C_{18}$ ) maye olub, qaynama temperaturları molekuldakı karbon atomlarının sayından və zəncirin quruluşundan asılı olur. Aşağıda normal quruluşlu  $C_6-C_{12}$  olefinlərin qaynama temperaturları verilir:

n- $C_6H_{12}$ -----	63,5 — 68
n- $C_7H_{14}$ -----	93,8 — 98,2
n- $C_8H_{16}$ -----	121 — 126
n- $C_{10}H_{20}$ -----	170 — 175
n- $C_{12}H_{24}$ -----	--213 — 218

Kiçik molekullu olefinlərin ilk nümayəndəsi olan etilenin ilk istehsal qurğusu XX əsrin əvvəllərində azot sənayesi əsasında qurulmuşdu.

Koks qazlarından ammoniak alınması üçün hidrogen çıxarıldıqdan sonra 30% etilen əlavə məhsul kimi alınır. Keçmiş SSRİ-də qatılaşdırılmış etilen almaq üçün ilk qurğu indiki Azərbaycan Elmi Tədqiqat Olefinlər İnstitutunun təcrübə sənaye zavodunda 1935-ci ildə yaradılmışdı və onun illik gücü 500 ton idi.

Bu qurğuda kerosinin pirolizindən alınan qazlar aşağı temperaturlu rektifikasiya olunmaqla onlardan etilen və propilen fraksiyası ayrılırdı.

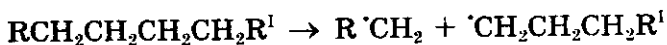
Kiçik molekullu olefinlərin alınması üçün piroliz prosesinin geniş sənaye istifadəsi 50-ci illərdən başlandı. Hazırda piroliz üçün xammal kimi etandan xam neftə qədər olan müxtəlif xammallar istifadə edilir. Müasir etilen qurğularının illik fərdi gücü 500-700 min tona çatır. Hazırda Qərbi Avropada etilenin 95 %-i benzinin pirolizindən alınır. ABŞ-da istehsal olunan etilenin üçdə biri maye neft məhsullarından alınır.

Karbohidrogenlərin pirolizi olduqca mürəkkəb radikal-zəncirvari mexanizmlə gedir. Piroliz reaksiyalarının mexanizmini bilmək üçün karbohidrogen molekullarında karbon-karbon və karbon-hidrogen əlaqələrinin qırılma enerjisini bilmək lazımdır. Mə'lumdur ki, C-H əlaqəsinin enerjisi C-C enerjisindən 50-80  $kCoul/mol$  çoxdur.

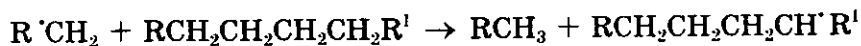
İkiqat və üçqat karbon - karbon əlaqələrinin qırılma enerji-

si təqat əlaqənin qırılma enerjisindən çox böyükdür. Əgər C-C əlaqəsinin enerjisi orta hesabla  $350 \text{ kCoul/mol}$  təşkil edirsə, C=C əlaqəsi üçün  $680 \text{ kCoul/mol}$ , C  $\equiv$  C əlaqəsi üçün  $960 \text{ kCoul/mol}$  həddindədir.

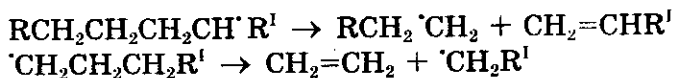
Sərbəst radikal mexanizmi ilə gedən istənilən reaksiya kimi piroliz də üç əsas mərhələdən ibarətdir: zəncirin yaranması, zəncirin davamı və zəncirin qırılması. Piroliz zamanı karbohidrogen molekullarının daha zəif C-C əlaqəsindən mono-molekulyar, homolitik parçalanma ilə zəncirin yaranması, inisiatorlaşdırılır:



Zəncirin inisiatorlaşması zamanı əmələ gələn və böyük olmayan radikallar ilkin karbohidrogen molekulundan hidrogen atomu qoparırlar:

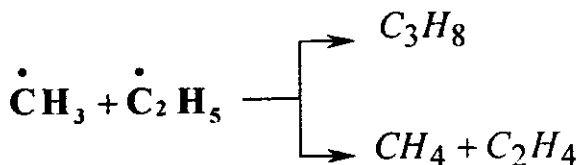


Bu zaman əmələ gələn iri radikallar olduqca davamsız olurlar və təklənmiş elektronu olan karbon atomuna nəzərən  $\beta$  - vəziyyətdə olan C-C əlaqəsindən parçalanırlar:



Belə « $\beta$  - parçalanma» etilenin əmələ gəlməsinin əsas mənbəyidir. Bu tip parçalanma nisbətən davamlı olan, kiçik  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  radikalları əmələ gələnə qədər davam edir. Bu kiçik radikallar zəncirin davamı reaksiyasına daxil ola bilirlər və ilkin karbohidrogendən hidrogen atomu qopararaq iri radikallar əmələ gətirirlər. Beləliklə də zəncir davam edir.

Zəncirin qırılması rekombinasiya və ya disproporsiyalaşma reaksiyalarının getməsi hesabına baş verir:



Müxtəlif xammalların pirolizi zamanı alınan əsas məhsulların çıxımı da müxtəlif olur (cədvəl 9).

Müxtəlif xammalların pirolizi zamanı etan və propanın retsikli nəzərə alınmadan əsas məhsulların tipik çıxımları (%-lə)

Məhsullar	Xammallar				
	Etan	Butan	Düzqovulma benzini	Atmosfer qazoylu	Vakuüm qazoylu
Etilen	48,2	35,8	28,0	23	18
Propilen	1,7	15,5	14,0	14,2	12,4
Butadien	1,2	3,1	4,1	4,8	4,8
Butinlər + butanlar	0,5	6,0	3,8	4,3	5,5
Benzol-toluol-ksilol fraksiyası	0,6	3,8	10,8	9,9	7,5
Pirobenzinin aromatik olmayan hissəsi	0,4	2,6	6,1	6,5	9,5
Ağır qalıq	–	1,5	4,2	15,9	22,0

Etan və propanın retsikli nəzərə alınmaqla etanın pirolizi zamanı etilenin çıxımı 82%-ə, butanın pirolizi zamanı 44-45%-ə, benzin piroliz olduqda isə 31-32 %-ə çatır.

İzobutilen sintezi üçün praktikada bir neçə metod istifadə edilir. İzobutilen izobutandan alınır, həmçinin neft e'malının və pirolizin qazlarının C<sub>4</sub> fraksiyasından alınır.

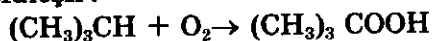
İzobutanın hidrogensizləşməsi reaktor və regeneratorda aparılır. Katalizator ilə qazın kontaktını artırmaq və əks axın yaratmaq üçün reaktor və regeneratorda 10-12 horizontal qəfəslərlə seksiyalaşdırılır. Reaksiya 550-600°C-də və həcm sürəti 300 saat<sup>-1</sup>-ə yaxın olmaqla aparılır. Buraxılan izobutana görə izobutilenin çıxımı 42%, çevrilmiş izobutana nəzərən 82% olur.

Kontakt qazlarını kompesləşdirdikdən sonra ondan tərkibində 45-50% izobutilen olan izobutilen fraksiyası ayrılır. Bu fraksiya birbaşa izopren almaq üçün istifadə oluna və ya qatılaşmış izobutilen almağa göndərilə bilər.

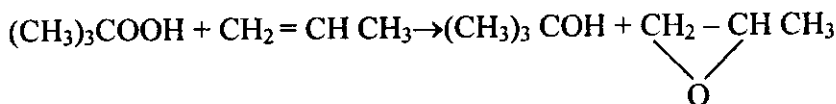
İzobutandan izobutilen həmçinin Halkon firmasının proseslərinin bir modifikasiyası ilə də alınə bilər. Bu, çox mərhələli



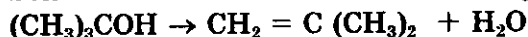
prosesdir. Birinci mərhələdə izobutan maye fazada hidroperoksiddə qədər oksidləşir:



İkinci mərhələdə tərkibində Mo olan katalizator iştirakı ilə hidroperoksid propilen ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq propilen oksidi və trimetil karbinol əmələ gətirir:



Sonra trimetilkarbinolun dehidratasiyası aparılır:



$\text{C}_4$  olefinlərin və butadienin alınması üçün əhəmiyyətli mənbə piroliz qazlarının  $\text{C}_4$  fraksiyasıdır. Adi rektifikasiya yolu ilə  $\text{C}_4$  karbohidrogenlərini ayırmaq olmur, belə ki, onların qaynama temperaturları çox yaxındır.

Belə ki, izobutilenin və  $\alpha$ -butilenin qaynama temperaturları fərqi cəmi  $0,3^\circ\text{C}$ -dir.

XX əsrin 40-cı illərində  $\text{C}_4$  fraksiyasından izobutilenin sulfat turşusu ilə ayrılması texnologiyası istifadə olunmağa başladı.

İzobutilen sulfat turşusu ilə reaksiyaya girdikdə izobutil-sulfat turşusu əmələ gəlir:



Bununla yanaşı izobutilenin hidratasiyası da baş verir və trimetilkarbinol əmələ gəlir.

$\text{C}_4$  karbohidrogenləri fraksiyasından izobutileni çıxarmaq üçün ilk qurğularda 60 — 65%-li sulfat turşusu istifadə olunduğundan bütün avadanlıqlar adi poladdan hazırlanırdı.

Keçmiş SSRİ-də izobutilenin 65%-li sulfat turşusu ilə çıxarılması prosesi 1963-cü ildə həyata keçirilmişdi.

Fransız firması olan KFR izobutilenin sulfat turşusu ilə çıxarılmasının yeni variantını təklif etmişdir ki, bu variantda 50% -li sulfat turşusu  $\approx 50^\circ\text{C}$ -də istifadə olunur.

Birmərhələli rektifikasiyadan sonra 99,9%-li izobutilen alınır. Onun əmtəəlik məhsul kimi çıxarılma miqdarı 90% olur. İlk izobutilenin 5%-i polimerlərə çevrilir ki, o da yük-

sək oktanlı benzin kimi istifadə edilir.

Almaniyada BASF firması izobutilenin 45%-li sulfat turşusu ilə ayrılması texnologiyasını həyata keçirmişdir. Bu prosedə izobutilenin absorbsiyası qaz fazada aparılır.

Doymuş turşudan vakuum altında rektifikasiya ilə trimetilkarbinol ayrılır. Trimetilkarbinol aliminium oksid üzərində dehidratasiya olunur və təmizliyi 99,9 % olan izobutilen alınır. Proses onunla fərqlənir ki, əlavə məhsul kimi alınan polimerin çıxımı cəmi 1%-ə qədər olur.

XX əsrin 60 - 70-ci illərində SSRİ-də iondəyişdirici qətranların köməyi ilə izobutilenin ayrılmasının orijinal texnologiyası yaradıldı. Prosesin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, standart sulfokationitlər iştirakı ilə izobutilen hidratasiya olunur. Alınan trimetilkarbinol aliminium oksid üzərində dehidratasiya olunur. Prosesin əhəmiyyətli fərqli cəhəti odur ki, hidratasiya mərhələsində su və olefinlə istənilən nisbətdə qarışan polyar həlledici istifadə edilir. Belə həlledici etilsellozoldur. Onun iştirakı ilə reaksiyanın sür'əti əsaslı surətdə artır bir keçiddə izobutilenin çevrilmə dərəcəsi artır.

Tərkibində 40-45% izobutilen olan  $C_4$  fraksiyası resirkulyasiya edən 30-50%-li etilsellozolv məhlulu ilə həcmcə 1,5 nisbətində qarışdırılır və 1,5-2 saat'ı həcm sür'əti ilə hidratasiya reaktoruna verilir.

Hidratasiya prosesi 80-90°C-də 2 MPa təzyiqa qədər təzyiqdə aparılır. Bu halda izobutilenin çevrilmə dərəcəsi 90%-dən az olmur.

XX əsrin 80-cı illərin əvvəllərində sənaye praktikasında tətbiq olunan yeni ayrılma prosesi yaradılmışdır. Bu prosedə izobutilen normal butilenlərdən seolitlər üzərində adsorbsiya ilə ayrılır. Bu zaman az miqdarda  $C_8$  oliqomeri əmələ gəlir. Adsorbsiya olunmamış izobutilen təmizlənmədən sonra 99% təmizliyə malik olur. İzobutilenə malik olmayan normal butilenlər desorbsiyadan sonra rektifikasiya olunaraq qatılmış,  $\alpha$ - və  $\beta$ - butilenlərə ayrılır.

Butilenlərin ayrılmasının digər metodu aşağı temperaturda  $C_4$  fraksiyasının hidroizomerləşməsini həyata keçirməkdir. Hidroizomerləşmə reaksiyasının gedişində,  $\alpha$ - butilen praktiki olaraq tamamilə  $\beta$ - butilenə çevrilir. Alınan qarışıqda yalnız izo- və  $\beta$ - butilenlər olur ki, onlar da rektifikasiya ilə ayrılır.

#### **4.1. Neft e'malı qazları $\alpha$ -olefinlərin alınma mənbəyi kimi**

Termiki və katalitik krekinq, hidrokrekinq, riforminq, koklaşma proseslərində bir qayda olaraq qaz halında karbohidrogenlər də əmələ gəlir. Benzinin riforminqi zamanı 10-20% vakuum qazoylunun katalitik krekinqi zamanı 12-15% qaz (xammala nəzərən) əmələ gəlir.

Bütövlükdə neftin dərin e'mal olunduğu müasir neft e'malı zavodlarında e'mal olunan neftə nəzərən 8% çıxımla qaz halında karbohidrogenlər əmələ gəlir.

Riforminq və hidrokrekinq proseslərində əmələ gələn qazlar əsasən doymuş karbohidrogenlərə malikdirlər. Əksər termiki proseslərdə və katalitik krekinqdə əmələgələn qazlarda isə 25-dən 60%-ə qədər olefin olur (cədvəl 10).

Müasir neft e'malı zavodlarının tərkibində adətən qaz fraksiyalaşdırıcı qurğu olur. Bu qurğuda hidrogendən etana qədər komponentlərə malik "quru" qaz, propan-propilen və butan-butilen fraksiyaları ayrılır.

Propan-propilen fraksiyasında 40-dan 70%-ə qədər propilen, butan-butilen fraksiyasında 30-60% butilenlər olur.

#### **4.2. Yüksək molekullu olefinlərin normal parafinlərdən alınması**

Xətti quruluşlu, yüksək molekullu olefinləri normal parafinlərdən almaq üçün sənayedə hazırda iki metod istifadə olunur: 1) termiki krekinq; 2) birbaşa katalitik hidrogensizləşmə.

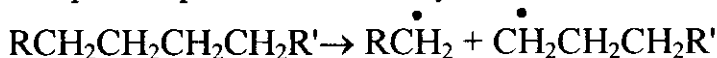
Normal parafinlərin termiki krekinqi ilə  $C_6-C_{20}$  olefinləri almaq üçün xammal kimi yağ distillatlarından soyuq parafinsizləşdirmə ilə alınan  $C_{20}-C_{30}$  və ya  $C_{20}-C_{40}$  parafinləri, həmçinin, qaç istifadə edilir. Termiki krekinq zamanı alınan olefinlər əsasən  $\alpha$ -olefinlər olur. Lakin, bir sıra əlavə reaksiyalar da getdiyindən termokrekinqdən alınan olefin fraksiyasında qarışıq kimi dien və aromatik karbohidrogenlər də olur. Bu qarışıqların olması belə olefin fraksiyalarını kimya sənayesinin bir sıra sahələrində istifadə edilə bilmir. 60-cı illərdə istifadəyə verilmiş termiki krekinq qurğuları hələ də işləsə də 70-ci illərdən başlayaraq normal parafinlərin termiki krekinqi qurğuları yaradılmışdır.

Cədvəl 10

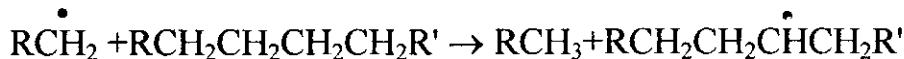
Neft e'malının destruktiv prosesləri zamanı əmələ gələn qazların tərkibi, kütlə %-i ilə

Proseslər	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	olefinlər
Termiki krekinq	0,2	16,0	17,0	2,5	21,5	9,0	14,5	5,0	9,8	4,5	25,8
Qudronun ləngidilmiş kokslaşması	0,4	35,9	18,2	1,7	17,0	5,9	9,3	5,6	3,7	2,3	13,6
Krekinq qahğının ləngidilmiş kokslaşması	0,6	42,5	20,1	1,5	17,9	0,9	11,0	3,4	1,3	0,8	4,5
Qaynar layda fəsiləsiz kokslaşma	0,6	23,2	15,3	18,3	9,2	17,4	2,5	0,6	7,7	5,2	48,6
Amorf alümoslikatlar üzərində katalitik krekinq	3,2	8,3	2,9	7,1	5,9	26,6	3,1	15,8	16,6	10,5	60,8
Seolite malik katalizatorlar üzərində katalitik krekinq	0,1	3,4	2,8	4,5	10,7	23,8	5,8	25,2	15,9	7,8	52,0

Yüksək molekullu olefinləri almaq üçün normal parafinlərin termokrekinqi 400-600°C-də aparılır. Bu temperatur şəraitində termokrekinq zamanı zəncirin yaranmasının inisiatorlaşması C-C əlaqəsinin qırılması hesabına yaranır.



Zəncirin davam etməsi əmələ gələn radikalların ilkin karbohidrogen molekullarının qarşılıqlı təsiri hesabına olur:



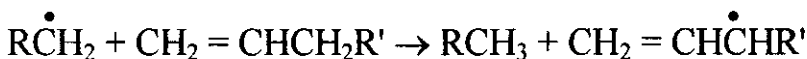
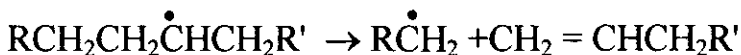
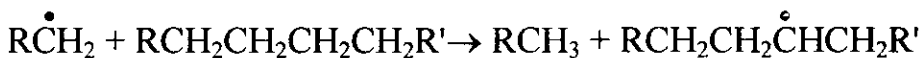
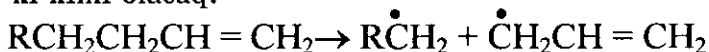
və əmələ gələn radikal  $\beta$  - parçalanmaya məruz qalır:



400–600°C temperaturda termokrekinq apardıqda etilenin çıxımı adətən az olur. Bu onunla izah oluna bilər ki,  $R\dot{C}H_2$  radikalları  $\beta$  - parçalanmaya daha az meyillidir.

Normal parafinlərin termiki krekinqinin mexanizminin xüsusiliyi ondan ibarətdir ki, reaksiya qarışığında yüksək molekullu olefinlərin miqdarı artdıqca onlar zəncirin inisiatorlaşdırılması sür'ətinə əsaslı təsir göstərir. Bu, onunla əlaqədardır ki, C=C əlaqəsinə  $\beta$  - vəziyyətdə olan C-C əlaqəsinin möhkəmliyi zəifləyir. Yüksək molekullu olefinlərin parçalanması nəticəsində zəncirin inisiatorlaşdırılması normal parafinlərin parçalanması hesabına olan inisiatorlaşdırmadan daha böyük sür'ətlə gedir.

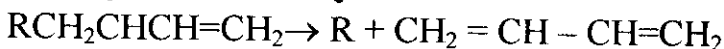
Bu halda prosesin mexanizminin sadələşmiş sxemi aşağıdakı kimi olacaq:



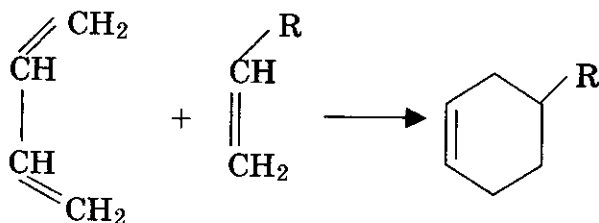
Normal parafinlərin termiki krekinqi ona görə mürəkkəb-

dir ki, əmələ gələn yüksək molekullu olefinlər çevrilmə reaksiyalarına daxil olurlar.

Hidrogensizləşmə və hidrogenin yenidən paylanması hesabına olefinlərdən dienlər əmələ gəlir. Digər tərəfdən  $\beta$ -parçalanma nəticəsində butadien əmələ gəlir:



Butadien  $\alpha$ -olefinlərlə dien sintezinə girəcək tsikloolefinlər əmələ gətirir:



Əmələ gələn tsiklik doymamış karbohidrogenlər alkil aromatik birləşmələrin yaranmasına səbəb olur.

Termokrekinq nəticəsində alınan məhsullar aşağıdakı fraksiyalara ayrılır: baş.qay.  $-40^{\circ}C$ ,  $40-140^{\circ}C$ ,  $140-180^{\circ}C$ ,  $180-240^{\circ}C$ ,  $240-320^{\circ}C$  və krekinq qalıqı.  $40-140^{\circ}C$ -də qaynayan fraksiya oksospritlərin istehsalı üçün,  $140-180^{\circ}C$ -də qaynayan fraksiya yağlara aşqarlar sintez etmək məqsədi ilə alkillaşdırma üçün,  $180-240^{\circ}C$ -də qaynayan fraksiya NP-3 sulfanol almaq üçün,  $240-320^{\circ}C$ -də qaynayan fraksiya motor yağları üçün aşqar istehsal etmək məqsədi ilə istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, maksimum çıxımla olefinlər almaq üçün daha yaxşı xammal maye parafindir.

Normal parafinlərin termiki krekinqı zamanı təzyiğin artırılması məhsulların keyfiyyətinə mənfi təsir göstərir və  $\alpha$ -olefinlərlərin çıxımı azalır. Lakin, təzyiğin belə mənfi təsirini su buxarı verməklə aradan qaldırmaq olar.

Əmtəlik  $\alpha$ -olefinlərlərdə olefinlərin ümumi miqdarı  $75-90\%$  olur. Qalan hissə parafinlərin, dienlərin və aromatik karbohidrogenlərin payına düşür.

Termiki krekinq dördaxınlı bir kameralı sobalarda aparılır.

Dəqiq ikiqat rektifikasiya metodu ilə  $\alpha$ -olefin fraksiyasından yüksək təmizlikli fərdi  $\alpha$ -olefinləri ayırmaq olar.

50-ci illərin sonlarında sənaye praktikasında normal butanın hidrogensizləşməsi prosesinin tətbiqindən sonra yüksək molekullu parafinlərin selektiv hidrogensizləşməsi sahəsində tədqiqatlar intensiv aparılmağa başladı.

Yüksək molekullu parafinlərin hidrogensizləşdirilməsinin  $C_4-C_5$  parafinlərinin hidrogensizləşdirilməsi üçün istifadə olunan ənənəvi katalizatorlar (müxtəlif əlavələr qatılmış alüminium oksid üzərində xromoksidi) üzərində aparmaq cəhdi heç bir nəticə vermədi. Belə ki,  $500^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturalarda bu katalizatorlar üzərində yüksək molekullu normal parafinlər olduqca mürəkkəb kompleks çevrilmələrə məruz qalırlar.

60-cı illərin ortalarında UOP firmasının normal parafinləri hidrogen mühitində hidrogensizləşməsi üsulunu müdafiə edən patenti meydana gəldi. Artıq 60-cı illərin sonunda bu üsulla xətti quruluşlu yüksək molekullu olefinlərin sənaye miqyasında istehsalına başlandı.

UOP firmasının yüksək molekullu parafinləri hidrogensizləşdirmək üçün təklif etdiyi katalizatorun yüksək aktivliyini və selektivliyini təmin edən komponenti platindir.

Bu firmanın patentlərinin analizi göstərir ki, platini iridium və reniumla da əvəz etmək olar.

Normal parafinlərin alüminoplastin katalizatorlar üzərində praktikada  $450 - 500^{\circ}C$ -də aparılır.

Sənaye miqyasında normal parafinlərin hidrogensizləşmə prosesi ilk dəfə 60-cı illərin sonunda UOP firması tərəfindən Yaponiyada həyata keçirilmişdir. Hazırda proses geniş yayılmışdır. Bu prosesin iki modifikasiyası məlumdur: Pakol-oleks və Pakol-detergent. Bu proseslərdə xammal kimi düzqovulma kerosin-qazoyl fraksiyasından ayrılmış xətti quruluşlu parafinlər istifadə edilir. Ayrılan parafinlər ardıcıl olaraq hidrogenləşdirmə və sulfat turşusu ilə təmizləmə mərhələlərindən keçəcək aromatik karbohidrogenlərdən, kükürtlü və azotlu birləşmələrdən təmizlənir, sonra  $C_{11}-C_{14}$  və  $C_{15}-C_{18}$  fraksiyalarına ayrılır.

Hidrogensizləşmə prosesindən alınan parafin-olefin qarışığı 5A markalı molekulyar ələklər üzərindən keçirilməklə olefinlər ayrılır. Molekulyar ələklərin sorbsiya qabiliyyətini artırmaq üçün onlara mis, nikel, gümüş və ya digər metalların duzları daxil edilir. Belə duzlar olefinlərlə kompleks əmələ gə-

tirməyə meyillidirlər.

Pakol-oleks prosesində alınan olefinlər konsentrasiyası aşağıdakı tərkibə malik olur (kütlə %-i ilə):

C <sub>11</sub> –C <sub>14</sub> xətti quruluşlu olefinlər	– 90,4
Qarışıqlar:	
Normal parafinlər	– 1,8
İzo- və tsikloparafinlər	– 1,5
Aromatik karbohidrogenlər	– 3,0
Dienlər	– 3,3

#### 4.3. Yüksək molekullu olefinlərin etiləndən alınması

Termiki krekinq prosesindən alınan olefinlərin əvvəlki mövzularda qeyd edilmiş qüsurları yüksək molekullu, xətti quruluşlu olefinlərin alınmasının yeni alınma üsullarının axtarışını tələb edirdi. Bu halda əsas diqqət metalüzvi katalizatorlar iştirakı ilə etilənin oliqomerləşməsinə yönəldildi.

Etiləndən α-olefinlərin alınması texnologiyası sahəsində ilk tədqiqatlar aparan firma "Continental Oil Company" oldu.

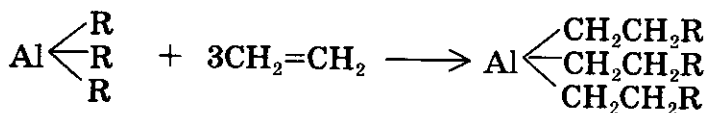
50-ci illərin sonlarında bu sahədə tədqiqatlar daha da genişlənməyə başladı.

Bu sahədə digər ölkələrin alimləri ilə yanaşı Azərbaycan alimləri də geniş tədqiqat işləri aparmışlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, bu tədqiqatların başlanğıcında Tsiqlerin işləri əsas götürülmüşdü. Belə ki, Tsiqler göstərmişdi ki, trietil aliminium iştirakı ilə etiləndən poliolefin alınması reaksiyasında poliolefin zəncirinin artması çox rahat gedir.

Etiləndən xətti quruluşlu poliolefinlərin trietilaliminium iştirakı ilə alınması Tsiqler tərəfindən kəşf olunmuş bir neçə reaksiyaya əsaslanır:

1. Olefinin trialkil aliminiumda aliminium — karbon əlacsinə birləşməsi

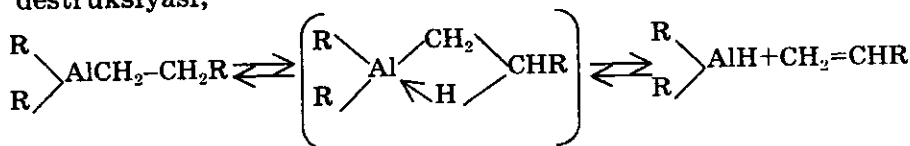


Çoxlu sayda belə birləşmələrin təkrar olunması hesabına alkil radikalların uzunluğu artır;

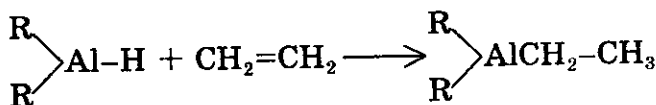
2. Trietilaliminiumun "böyümüş" molekullarının termo-



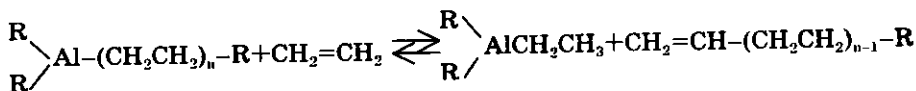
destruksiyası;



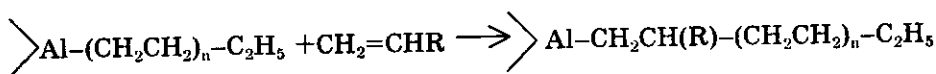
Nəticədə sərbəst  $\alpha$  - olefin və özünə enerjili olaraq etilen birləşdirə bilən dialkilaliminium hidrid əmələ gəlir:



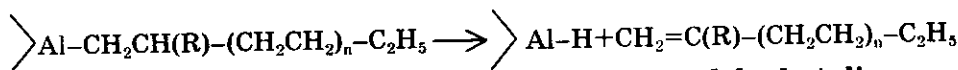
İri karbohidrogen radikalı alkilaliminium birləşməsindən  $\alpha$  - olefinlərin əmələ gəlməsinin digər yolu aşağıdakı kimidir:



$\alpha$ -olefinlərin trietilaliminium iştirakı ilə, yüksək temperaturda, birmərhələli sintezi prosesi həmişə viniliden strukturlu, qeyrisimmetrik dialkil əvəzli olefinlərin əmələ gəlməsinə səbəb olan əlavə reaksiyalarla müşayiət olunur. Bu əlavə məhsullar ona görə əmələ gəlir ki, zəncirin böyüməsi reaksiyasına etilen ilə yanaşı əvvəlcədən əmələ gəlmiş olefinlər də daxil ola bilər:



Alınan belə alkilaliminium birləşmələri olduqca davamsızdırlar və böyük sürətlə parçalanırlar:



#### 4.4. Dəyişkən valentli metallar əsasında kompleks katalizatorlar iştirakı ilə etilenin oliqomerləşməsi

$\alpha$  - olefinlərin trietilaliminium iştirakı ilə sintezi kifayət qədər sərt şəraitlərdə həyata keçirildiyi və yüksək təzyiqdə (20–25 MPa) işləyə bilən avadanlıq tələb etdiyi halda Tsiqler – Natta kompleks katalizatorları istifadə olunması etilenin

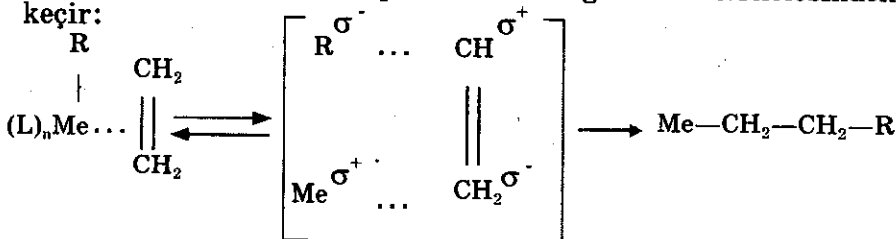
oliqomerlərinin alınmasını 3–5 MPa təzyiqdə aparmağa imkan verir. Bu katalizatorlar iştirakı ilə oliqomerləşmə reaksiyası 20–100°C-də aparılır.

Hazırda etileni belə aşağı temperaturda oliqomerləşdirmək üçün titan, sirkonium və nikel birləşmələri əsasında hazırlanan üç tip katalizatorlar məlumdur.

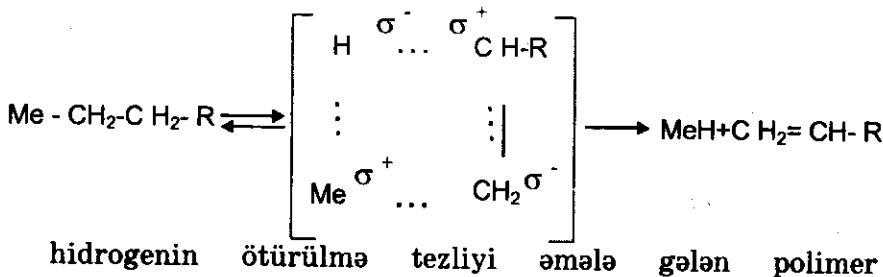
Dəyişkən valentli metalların komplekslərinin iştirakı ilə olefinlərin oliqomerləşməsi metalın koordinasiya sferasında aşağıdakı şərti elementar reaksiyalarla bağlıdır:

a) radikalın böyüməsi reaksiyası, bu reaksiya zamanı olefin metalın koordinasiyasına daxil olur və metal-liqand artan əlaqəyə qoşulur; b) artan zəncirin  $\beta$ -hidrogeninin metala keçməklə hidrid əlaqəsi əmələ gəlməsi və reaksiya məhsulunun metalın koordinasiya sferasından çıxması; v) olefin molekulunun hidrid əlaqəsinə birləşməsi yolu ilə aktiv mərkəzin regenerasiyası.

Metal (Me) – liqand (L) əlaqəsinə olefinin daxil olması aralıq polyar tsiklik kompleksin əmələ gəlməsi mərhələsindən keçir:



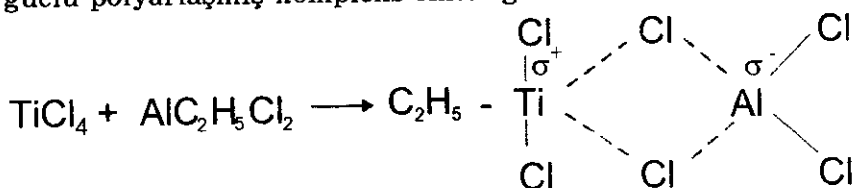
$\beta$ -Karbon atomunda hidrogeni olan üzvi liqandla  $\delta$ -əlaqələnməmiş keçid metalları kompleksləri  $\beta$ -karbondakı hidrogen atomunu metala verərək hidrid əlaqəsi əmələ gətirə bilir. Üzvi liqand kənar vinil qrupuna malik olmaqla ayrılır:



molekulunun molekul kütləsini müəyyən edir.

Etilenin oliqomerləşməsi üçün ən çox öyrənilmiş katalitik sistem titan kompleksləridir. Bu katalizatorların əsasını titan (IV) xloridin etilalüminiumun dioxlorid ilə kompleksi təşkil edir. Belə katalizator iştirakı ilə etilenin oliqomerləşməsi polyar həlledici olan aromatik karbohidrogenlərin və xlorparafinlərin mühitində 0°C-də aparılır. Əgər həlledici kimi qeyri-polyar maddələr götürülürsə, onda yüksək molekululu polimerlər alınır.

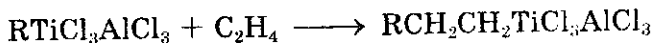
Qeyd etmək lazımdır ki, katalitik sistemi hazırlayarkən güclü polyarlaşmış kompleks əmələ gəlir:



Titan komplekslərinin iştirakı ilə etilenin oliqomerləşməsi reaksiyasının əsas xüsusiyyətlərindən biri də odur ki, temperatur artdıqca polimerləşmə dərəcəsi də artır. Bu, onunla əlaqədardır ki, zəncirin böyüməsi reaksiyasının aktivləşmə enerjisi  $\beta$ -hidrogenin ötürülməsinin aktivləşmə enerjisindən çoxdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, oliqomerləşmə prosesini aşağıdakı mərhələli sxemlə göstərmək olar:

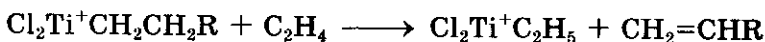
1) Ti - C əlaqəsinə bir neçə dəfə etilen birləşməsi ilə zəncirin artması:



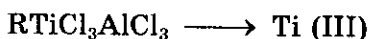
2) aktiv mərkəzlərin ionlara elektrolitik dissosiasiyası:



3) zəncirin monomərə verilməsi:



4) aktiv mərkəzlərin passivləşməsi:



Titan komplekslərinin katalitik iştirakı ilə etilenin oliqomerləşməsi zamanı  $\alpha$  - olefinlərlə yanaşı viniliden və daxili olefinlər də əmələ gəlir.

Etilenin çevrilmə dərəcəsini elə götürmək təklif olunur ki, maye fazada etilen yüksək molekullu olefin mol nisbəti 0,8/1-dən çox olsun. Bu, yüksək molekullu olefinlərin zəncirin böyüməsi reaksiyasında aktiv iştirakının qarşısını alır və beləliklə də viniliden quruluşlu olefinlərin əmələ gəlməsinin qarşısı alınır.

Titan birləşmələri əsasında iki komponentli sistemlərin aktivliyi çox da yüksək deyil. 1 q  $\text{TiCl}_4$ /saata reaksiya sür'əti 4–20 mol etilene bərabərdir.  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{20}$  olefinlərin əmələ gəlmə selektivliyi 50–60%-dən çox olmur.

Keçən əsrin 80-cı illərinin əvvəllərində tərkibində sirkonium olan katalizatorlar iştirakı ilə etilenin oliqomerləşməsini "Montedison" firması həyata keçirdi. Titanlı komplekslərdən fərqli olaraq sirkoniumlu katalizatorlar iştirakı ilə oliqomerləşməni solvatlaşdırmayan həlledicilərdə və geniş temperatur diapozonunda (40–100°C) aparmaq olur. Reaksiyanın sür'əti 1 q  $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ -ə hesablanmaqla 200–1000 q/saat olefin olur. Aromatik həlledici istifadə etdikdə reaksiyanın sür'əti artır, lakin alınan oliqomerlərin keyfiyyəti bir qədər pisləşir. Belə ki, əlavə qarışıq kimi alkil aromatik birləşmələr əmələ gəlir.

Oliqomerləşmə katalizatoru kimi tərkibində nikel olan katalitik sistemlər də təklif olunmuşdur. Bu katalizatorlar nikel (II) duzlarının aril və ya tsikloalkil fosfin turşuları və ya onların qələvi metallarla duzlarının reduksiyaedici kimi qələvi metalların borhidridlərinin iştirakı ilə qarşılıqlı tə'sirindən alınan kompozisiyadır. Shell firmasının hazırladığı bu katalizatorların fərqli cəhətlərindən biri də odur ki, onlar heteroatomla malik olan polyar həlledicilərdə hazırlanırlar. Katalizator polyar həlledicilərdə komponentləri qələvi metalın borhidridinin iştirakı ilə 10–30°C-də qarışdırmaqla hazırlanır. Nikel

duzunun liqanda olan mol nisbəti  $1,5 \div 3/1$  və Ni/B nisbəti  $2/1$  olmaqla götürülür.

Kompleksin hazırlanması reaksiyası etilenin  $12 \text{ MPa}$  təzyiqi altında,  $5-60$  dəqiqə müddətində aparılır. Həllədicidə katalizatorların qatılığı nikelə görə hesablanmaqla  $0,01$ -dən  $0,05 \text{ mol/l}$  -ə qədər olmalıdır.

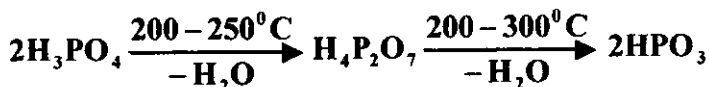
Shell firmasının katalizatorları iştirakı ilə oliqomerləşmə prosesləri  $25$ -dən  $150^\circ\text{C}$ -ə qədər temperaturda  $40 \text{ MPa}$ -a qədər təzyiqdə (adətən  $12 \text{ MPa}$ -a qədər) aparılır.

#### **4.5. Olefinlərin öz aralarında qarşılıqlı çevrilmələri əsasında alınması**

##### **4.5.1. Olefinlərin turşu iştirakı ilə oliqomerləşməsi**

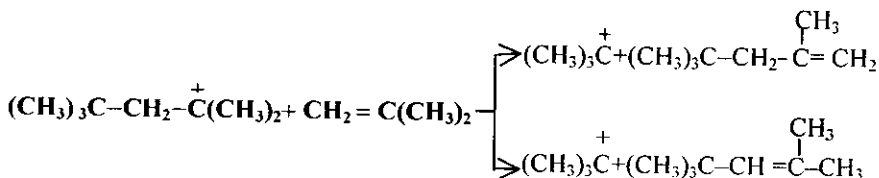
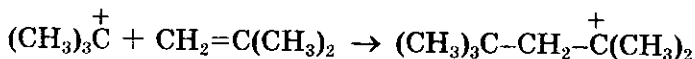
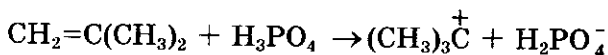
Olefinlərin polimerləşməsi reaksiyası tarazlıq reaksiyası olub, termodinamiki olaraq yalnız  $500^\circ\text{C}$ -dən aşağı temperaturalarda mümkündür. Reaksiya həcmi azalması ilə getdiyindən təzyiqin artırılması polimerləşməyə kömək edir.

Kiçik molekullu polimerlər olan oliqomeri almaq üçün proses yüksək temperaturda və turş katalizatorlar iştirakı ilə aparılır. Onlardan praktikada geniş əhəmiyyət kəsb edən İpatetv heterogen kontaktdır. Kontakta hazırlamaq üçün fosfat turşusu kizelqura, azbestə və ya başqa materiala hopturulur və  $200-300^\circ\text{C}$ -ə qədər qızdırılır. Nəticədə katalitik aktivliyə malik olan piro- və metafosfat turşuları əmələ gəlir:

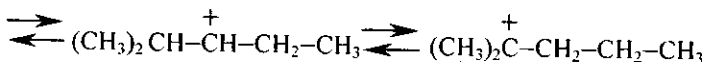
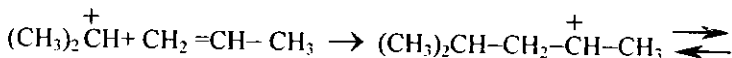


Alınan turşuların daha dərin dehidratasiyasının qarşısını almaq üçün reaksiya kütləsinə daimi olaraq su buxarı verilir.

Turş katalizatorlar iştirakı ilə polimerləşmə ion mexanizmi ilə gedir. Əvvəlcə aralıq karbokation əmələ gəlir. Sonra proses pilləli gedir. Ardıcıl olaraq karbokation olefinə proton verməklə olefinin ikiqat əlaqəsi vasitəsilə birləşir. Karbokation digər akseptorlara da ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  və s.) proton verə bilər. İzobutenin dimerlərinin tərkibi və quruluşları onların aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəlməsini ehtimal etməyə imkan verir:



n- Olefinlərin polimerlərinin quruluşları daha mürəkkəbdir. Belə ki, əmələ gələn aralıq karbokationlar izomerləşməyə meyillidirlər:



Olefinlərlə sonrakı qarşılıqlı təsir və proton qoparılması nəticəsində çoxlu sayda izomerlər əmələ gəlir. Bu izomerlər arasında  $\approx 45\%$   $\text{CR}_2=\text{CHR}$ ,  $\approx 25\%$   $\text{CR}_2=\text{CR}_2$  və  $\approx 30\%$   $\text{CHR}=\text{CHR}$  karbohidrogenlər var.

Bərk turş katalizatorlar iştirakı ilə sənayedə propilen, izobuten, butenlərin propilenlə və butenlərin pentenlərlə qarışıqları polimerləşdirilir. Belə polimerləşmə propilenin dimer və tetramerini, diizobuteni, izohepteni və s. almaq üçün aparılır. Adətən turş polimerləşmə krekinq qazlarından ayrılmış  $\text{C}_3$  və  $\text{C}_4$  qazlarını polimerləşdirmək üçün istifadə edilir.

Xammaldan asılı olaraq sənayedə bərk turş katalizator iştirakı ilə polimerləşmə üçün müxtəlif optimal temperatur rejimi mövcuddur. Belə ki, etilen üçün  $320-350^\circ\text{C}$ , propilen üçün  $180-240^\circ\text{C}$ , izobuten üçün  $130-170^\circ\text{C}$  optimal temperatur rejimidir.

Sənayedə qeyd olunan polimerləşmə reaksiyaları üçün optimal təzyiq  $3-6 \text{ MPa}$  həddindədir.

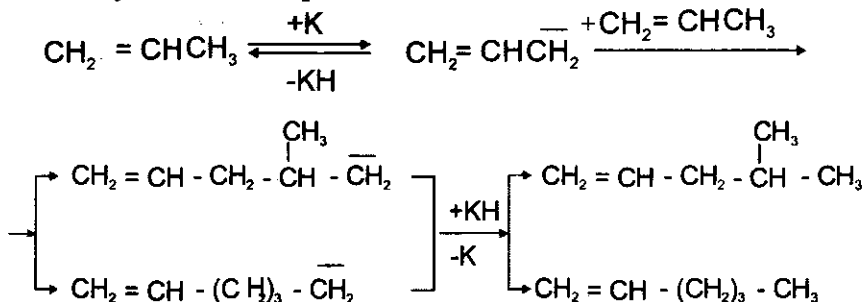
Qeyd etmək lazımdır ki, turş katalizator üzərində polimerləşmə ilə alınmış olefinlər çox şaxəli quruluşa malik

olduqlarından onların əsasında alınan məhsulların bioloji parçalanması pisdır. Odur ki, belə olefinlər əsasında elə məhsullar alınır ki, onlar üçün bioloji parçalanma praktiki əhəmiyyət kəsb etmir.

#### 4.5.2. Olefinlərin dimerləşməsi və sodimerləşməsi

Kiçik molekullu olefinlərin dimerləşməsi və sodimerləşməsi ilə C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> olefinlərin alınması böyük əhəmiyyət kəsb edir. C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> olefinləri digər sintezlər üçün və digər kiçik molekullu olefinlərlə (penten-1, heksen-1, 4-metilpenten-1, 4-metilpenten-2 və s.) sopolimerləşmə üçün qiymətli maddələrdirlər.

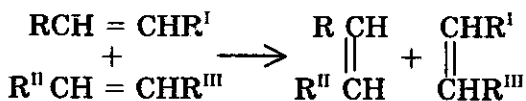
Dimerləşmə və sodimerləşmə reaksiyaları üçün katalizator kimi alüminium üzvi birləşmələr, keçid metalların kompleksləri və qələvi metallar istifadə oluna bilər. Qələvi metal olan kalium karbohidrogen tərkibli yağda, suspenziya halında, natrium isə qələvi metalın karbonatı üzərində immobiləşmiş halda istifadə edilir. Bu tip katalizatorlar iştirakı ilə proton ayrılması hesabına olefinin anionu əmələ gəlir ki, o da sonrakı çevrilmələri aparır:



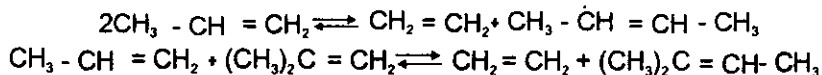
Bu proseslər 150–170<sup>o</sup>C temperaturda və 10 MPa-ya yaxın təzyiqdə aparılır. İlkin olefinlərin konversiya dərəcəsi 10%-ə yaxındır ki, bu da alınması nəzərdə tutulan olefinlərə görə yüksək selektivliyi təmin edir.

#### 4.5.3. Olefinlərin disproporsiyalaşması

Bu reaksiya eyni zamanda olefinlərin metatezisi reaksiyası da adlanır və aşağıdakı ümumi tənliyə uyğun olaraq gedir:



Bu proses başlıca olaraq propilenin etilənə və n-butənə və propilen və izobuten qarışığının etilen və 2-metilbuten-2-yə disproporsiyalaşması üçün praktiki əhəmiyyət kəsb edir.



Alınan n-buten və 2-metilbuten-2 sonra uyğun olaraq butadien-1,3-ə və izoprenə çevrilir.

Disproporsiyalaşma reaksiyası çoxlu sayda homoqen və heterogen katalizatorlar iştirakı ilə aparılır. Bu reaksiyalar üçün ən yaxşı katalizator  $\text{Al}_2\text{O}_3$  və ya  $\text{SiO}_2$  üzərində molibden və volfram oksidləridir. 150–400°C temperatur intervalında katalizatorun yüksək aktivliyi əldə olunur və məhsuldarlığı yüksəltmək üçün reaksiya 1–4 MPa təzyiqdə aparılır.

Proses adiabatik reaktorda aparılır və dövrü olaraq katalizator üzərinə çökmüş koks 500°C-də yandırılmaqla katalizatorun aktivliyi bərpa edilir. Propilenin konversiyası 40–45% olduqda 95–97% selektivlik əldə edilir.

#### 4.5.4. Olefinlərin istifadə sahələri

Olefin karbohidrogenləri əsas üzvi və neft kimya sintezində geniş istifadə edilir.

Olefinlərin ilk nümayəndəsi olan etilenin əsas istifadə sahələri polietilen, polivinilxlorid, stiro, etilenqlikol, etanol, asetaldehid, vinilasetat, propion turşusu, propion aldehidi istehsalıdır. Xarici ölkələrdə etilenin 65-70%-i plastik kütlələr, 10%-i etilen qlikol, 5%-i sintetik liflər, 5%-i həlledicilər və 10-15% digər məhsullar istehsalında istifadə edilir.

Propilen, polipropilen, akrilonitril, propilenqlikol, aseton, izopropilbenzol, oliqomerlər, izopropanol, oksospirotlar, allilasetat, qliserin istehsalında istifadə edilir. Xarici ölkələrdə propilen istifadəsi strukturunda polipropilen istehsalı 31,3%, akrilonitril 15,4%, izopropilbenzol 8,4%, propilenoksid və propilenqlikol 11,8%, digər məhsulların istehsalı 33,1% yer tutur.

Yüksək molekullu olefinlərin ən geniş tətbiq olunduğu sa-



hə müxtəlif sinif səthi aktiv maddələrin (SAM) istehsalıdır. Belə SAM-lar sintetik yuyucu vasitələrin əsas tə'siredici komponenti, yağlara aşqarlar, neft hasilatını intensivləşdirən reagentlər, flotoreagentlər, korroziya inhibitorları və s. kimi istifadə edilirlər.

Kəçən əsrin 60-cı illərində xətti quruluşlu, yüksək molekullu olefinlərin istehsalının təşkili sintetik yuyucu maddələr sintezi üçün xammal kimi istifadə edilən birli spirtlərin, sintetik yağ turşularının, olefin - sulfonatların və s. daha əlverişli alınma üsulunu yaratmağa imkan verdi.

Yüksək molekullu olefinləri polimerləşmə plastik kütlələri istehsalında istifadə etdikdə unikal xassəli məhsullar almağa imkan verir. Etilenin  $\alpha$ -olefinlərlə aşağı təzyiqdə sopolimerləşməsi nəticəsində aşağı sıxlıqlı xətti polietilen adlanan polimer alınır ki, o da müsbət xassələrinə görə etilenin yüksək təzyiq altında radikal polimerləşməsindən alınan polietilənə yaxındır.

Aşağı sıxlıqlı xətti polietilen alınması prosesinin işlənilib hazırlanması plastik kütlələr sənayesinin inkişafında çox böyük rol oynadı. Belə ki, bu proses polietilen istehsalına kapital qoyuluşunu əsaslı sürətdə azaltdı və enerji məsrəfləri xeyli aşağı düşdü.

Bəzi saxəli quruluşlu  $\alpha$ -olefinlərin polimerləri olduqca yüksək termiki davamlılığa malikdirlər. Yaxşı şəffaflyq və yüksək dielektrik xassələri ilə birlikdə bu xassə həmin polimerlər əsasında hazırlanan məmulatları əvvəllər termoplastik kütlələrin istifadə oluna bilmədikləri sahələrdə istifadə etməyə imkan verdi.

Yüksək molekullu olefinlərin perspektivli istifadə istiqamətlərindən biri sintetik sürtkü yağları istehsalıdır. Yüksək molekullu olefinlər əsasında yüksək aşağı temperatur xarakterikalı sintetik sürtkü yağları alınır. Onlar iki əsaslı turşuların və ya poliolların əsasında alınan ənənəvi yağlara nisbətən daha ucuzdur. Odur ki,  $\alpha$ -olefinlər əsasında alınan olefinlər həm aviasiyada, həm də ekstremal şəraitdə işləyən yerüstü vasitələrdə də istifadə oluna bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, izoquruluşlu, yüksək molekullu olefinlər də geniş tətbiq sahələrinə malikdirlər. Belə ki, onların əsasında yağlara aşqarlar, neft hasilatını artırmaq üçün reagentlər digər növ səthi aktiv maddələr hazırlanır.

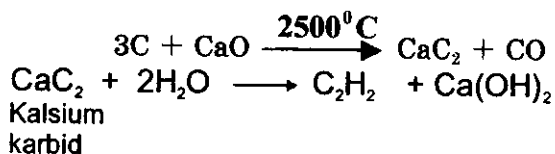
## 5. Asetilen

Asetilen alkinlərin ilk nümayəndəsidir ( $C_2H_2$ ). O, rəngsiz qazdır, təmiz halda zəif efir iyinə malikdir,  $-83,8^{\circ}C$ -də qaynayır,  $0,17 MPa$  təzyiqdə —  $80,8^{\circ}C$ -də əriyir. Sıxlığı  $1,09 kq/m^3$ -dur.

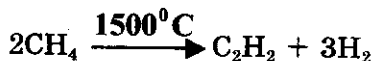
$500^{\circ}C$ -ə qədər qızdırdıqda və  $2 \cdot 10^5 Pa$  təzyiqə qədər sıxdıqda asetilen hətta oksigen iştirakı olmadan partlayışla parçalanır. Parçalanma qılgıncım və sürtünmə ilə inisiatorlaşır. Asetilen ilə asetilenid birləşmələri əmələ gətirə bilən metallarla kontakt partlayış təhlükəsini daha da artırır. Məsələn, mis ilə kontakt (təmasda olmaq) belə təhlükəni yaradır. Bu xüsusiyyət asetilen istifadə olunan aparatlar üçün materiallar seçərkən nəzərə alınmalıdır.

Asetileni aşağıdakı üsullarla almaq olar.

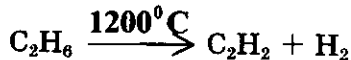
1) elektrik sobalarında sönməmiş əhənglə kömürün qarışığının közərdilməsi ilə alınmış kalsium karbidin su ilə parçalanması zamanı:



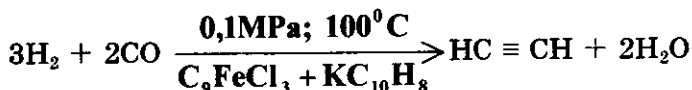
2) təbii qazdan və ya neft karbohidrogenlərdən, termiki parçalanma (krekinq) yolu ilə:



və ya metanın homoloqları ilə qarışığının pirolizi zamanı:

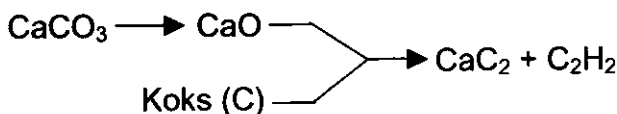


3) asetilen sənaye miqyasında karbon (II) oksid və hidrogenə alınır. Bu sintez qrafitin laylı birləşmələrinin ( $C_9FeCl_3$  və  $KC_{10}H_8$ ) iştirakı ilə nisbətən yumşaq şəraitdə aparıla bilər:



Asetilen 1836-cı ildə E.Devi tərəfindən kəşv olunmuş, 1862-ci ildə M.Bertlo tərəfindən hidrogen və kömürdən sintez edilmiş və 1862-ci ildə F.Vyoler tərəfindən kalsium karbidi su ilə parçalamaqla alınmışdır.

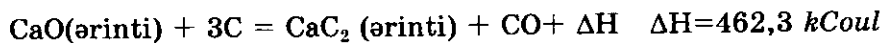
A.Myasson tərəfindən əhəngdən və kömürdən kalsium karbid alınması kəşf edildikdən sonra asetilenin karbid üsulu ilə alınması əsas sənaye üsullarından birinə çevrildi və bu gün də öz əhəmiyyətini itirməmişdir:



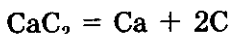
Bu üsulun əsas qüsuru odur ki, kalsium karbid alınması mərhələsi çox enerji tutumludur (belə ki, 1ton karbid almaq üçün 3000 kVtsaat-dan çox enerji sərf olunur), proses çox mərhələlidir və yüksək kapital məsrəfləri tələb edir.

Karbid üsulu ilə asetilenin alınması iki ardıcıl mərhələdən ibarətdir: kalsium karbidin alınması və onun su ilə parçalanması.

Kalsium karbidin alınması reaksiyası dönməz endotermik reaksiyadır və bu reaksiya zamanı karbonlu material kalsium oksid və əmələ gələn kalsium karbid qarışığının ərintisində "həll olur":



Reaksiya böyük miqdarda istilik udulmaqla, 1700–1800°C temperaturda başlayır. 2200°C-dən yuxarı temperaturda kalsium karbid buxarlanır və parçalanır:



Odur ki, prosesin temperaturu 1900–1950°C saxlanılır.

Sintez üçün karbonlu material kimi koks və ya antrasit istifadə edilir.

Asetilendə zərərli qarışıqların miqdarını azaltmaq üçün xammallara ciddi tələblər qoyulur. Belə ki, əhəng daşında kal-

sium karbonat 97%-dən az olmamalıdır, karbonlu materiallarda uçucu maddələr 6-8%-dən çox olmamalı, kükürd və fosfor minimum miqdarda olmalıdır.

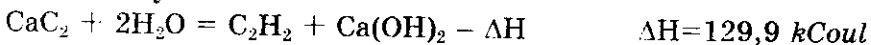
Qeyd etmək lazımdır ki, kalsium oksidin və karbonlu materialın sintezi üçün götürülən nisbəti nəzərdə tutulmuş "litraja" uyğun olaraq seçilir. Kalsium karbidin litrajı dedikdə bir kiloqram kalsium karbidi su ilə tam parçaladıqda əmələ gələn asetilenin 20°C-də və 0,1 MPa təzyiqdə həcmi nəzərdə tutulur.

Kalsium karbidin nəzəri litrajı 377,73 *l*-dir. Şixtada (yəni qarışıqda) karbonun miqdarı artdıqda kalsium karbidin litrajı artır, lakin onun çıxımı azalır. Adətən tərkibində 40–50% karbon olan şixta istifadə edilir. Bu halda litraj 230–300 *l* arasında dəyişir.

Bir ton kalsium karbid alınarkən 400 *m*<sup>3</sup> aşağıdakı tərkibdə qazlar alınır:

80–90% CO, 6–15% H<sub>2</sub>, 0,5–3% CO<sub>2</sub>, 2–7% N<sub>2</sub>, 1% CH<sub>4</sub>.

Kalsium karbidin hidratasiya reaksiyası dönməz, ekzotermik reaksiyadır:



Hidrotasiya reaksiyasının sür'əti kalsium karbidin dispersliyindən, qarışdırılma intensivliyindən və prosesin temperatur rejimindən əsaslı surətdə asılıdır. Lazım olan sür'əti əldə etmək üçün kalsium karbidin ölçüləri 50–80 *mm* olan kəsiklərindən istifadə edilir. Səthdən əmələ gələn kalsium-hidroksidi kənarlaşdırmaq üçün intensiv qarışdırılır və istiliyin qismən kənarlaşdırılması yolu ilə temperatur 100–400°C arasında saxlanılır ki, alınan asetilen polimerləşməsin.

Kalsium karbidin hidratasiyası iki şəraitdə aparılır: yaş və quru üsul.

Birinci üsulda karbid içərisində böyük həcmdə su olan (1 ton karbidə nəzərən 10 *m*<sup>3</sup> su) reaktora tökülür və reaksiyanın istiliyi bu suyun 50–60°C-ə qədər qızması hesabına kənarlaşdırılır. Bu halda əmələ gələn kalsium-hidroksid içərisində 70%-ə qədər su olan suspenziya halında alınır və onun nəqli və sonrakı istifadəsi çətinləşir.

Quru üsulda su içərisinə kalsium karbid doldurulmuş reaktora tam hidratasiyanı tə'min edən miqdarda verilir. Reaksiya istiliyi bu suyun buxarlanması hesabına kənarlaşdırılır. Bu

halda kalsium-hidroksid tərkibində 5%-ə qədər su olan, bərk toz halında alınır və resirkulyasiya üçün göndərilir ki, kalsium oksid alınması üçün istifadə edilsin və ya tikinti materialları istehsalı üçün istifadə edilir. Qaytarılan əhəng əhəng xammalının 2/3-ni təşkil etdiyindən quru üsul daha əlverişlidir və daha geniş istifadə edilir.

Karbid üsulu ilə alınan asetilenin qatılığı 99,5%-ə qədər olur. Lakin onun tərkibində toz hissəcikləri, ammoniak hidrogen sulfid və fosfin də olur. Asetiləndə olan əlavə qarışıqları təmizləmək üçün asetilen su ilə və içərisində aktiv xlor əlavə olunmuş natrium-hipoxlorit məhlulu ilə yuyulur.

Yaş üsulla asetilen istehsal edən qurğular saatda 500 m<sup>3</sup>, quru üsulla işləyən qurğular isə 2000 m<sup>3</sup>-ə qədər asetilen istehsal edə bilər.

Karbid metodu ilə müasir asetilen istehsalatı kombinə olunmuş istehsalatdır. Burada kalsium oksid istehsalı, kalsium karbid alınması və onun hidratasiyası, qaytarılan əhəngin regenerasiyası və karbon (II) oksidin yandırma sobalarını və kalsium hidroksidin kalsinasiyası maşınlarını qızdırmaq üçün istifadəsi kompleks olaraq həyata keçirilir.

Quru üsulla asetilenin istehsalı texnologiyasının sxemi 7-ci şəkildə verilir. Quru asetilen generatoru konusvari aşağı hissəyə malik silindr şəklində hazırlanır (şəkil 8).

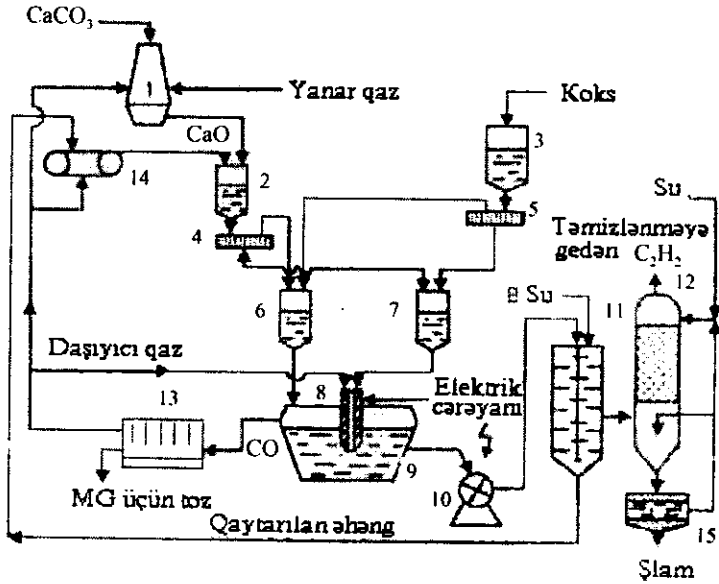
Rəflər və pərlər ümumi val üzərinə yerləşdirilmişdir.

Aparatın hermetikliyini təmin edən şluz sürgüsünə malik bunkerdən kalsium karbid generatorun yuxarı rəflərinə daxil olur. Generatorun yuxarisına çiləyici sistemin köməyi ilə müəyyən olunmuş sürətlə su çilənir. İslanmış kalsium karbid pərlərin köməyi ilə spiralvari olaraq yuxarıdan aşağıya doğru hərəkət edir (rəflərdə olan aralıqlardan keçməklə).

Quru generatorlar saatda 3500 m<sup>3</sup> və ya ildə 30 min ton asetilen istehsal edə bilər.

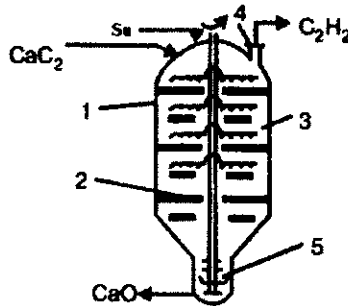
Quru üsulla asetilen istehsal edərkən litraj 300 l götürülməklə 1 ton kalsium karbid istehsalının məsrəflər əmsalları aşağıdakı kimidir:

Əhəng	— 950 kq
Koks	— 550 kq
Elektrod kütləsi	— 10 – 15 kq
Elektrik enerjisi	— 3150 kVt saat



Şekil 10. Asetilen istehsalının texnoloji sxemi:

1 - yandırma sobası; 2 - kalsiyum oksid bunkerı; 3 - koks bunkerı  
 4,5 - qroxotlar; 6 - adi şıxtanı yüklöyən bunker; 7 - xırda şıxtanı  
 yüklöyən bunker; 8 - sobanın elektrodu; 9 - karbid sobası; 10 - xır-  
 dalayıcı; 11 - quru generator; 12 - təmizləyici skrubber; 13 - qazın  
 quru təmizlənməsi qurğusu; 14 - qaytarılan əhəngin kalsinasiya ma-  
 şını; 15 - əhəng şlamının çökdürücüsü.



Şekil 11. Quru asetilen generatoru:

1 - gövdə; 2 - rəflər; 3 - pərlər; 4 - qaz kənarlaşdırıcı; 5 - qarış-  
 dırıcı.

## 5.1. Karbohidrogen xammalından asetilenin alınması

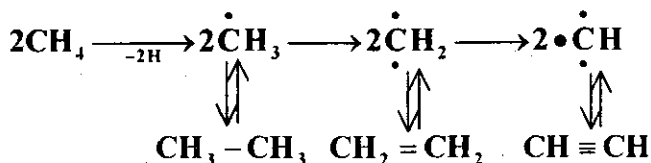
XX əsrin 40-50-ci illərindən başlayaraq kiçik molekullu karbohidrogen xammallarının pirolizi ilə asetilen alınması sənaye əhəmiyyəti kəsb etməyə başladı. Bu proses aşağıdakı sxem üzrə destruksiyaya əsaslanır:



Karbohidrogen xammalından asetilenin alınması bir mərhələdə gedir və karbid prosesindən 20% səmərəlidir. Lakin, bu üsulda asetilen hidrogen ilə qarışıq halında olduğundan onun sintez qazdan ayrılması üçün daha mürəkkəb sistem tələb olunur.

Keçmiş SSRİ-də 60-cı illərə qədər asetilen karbid üsulu ilə alınır. 1958-1959-cu illərdə Lisiçansk və Saratov kimya kombinatlarında asetilenin piroliz üsulu ilə alınması həyata keçirildi. 1970-ci ildən başlayaraq keçmiş SSRİ-də asetilenin 50%-dən çoxu karbohidrogen xammalından alınır.

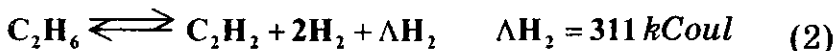
Alkanların yüksək temperaturda pirolizi endotermik, dönrə destruksiya reaksiyası radikal - zəncirvari mexanizmlə gedir:



Piroliz üçün metan götürüldükdə proses



tənliyi ilə, etilen götürüldükdə isə



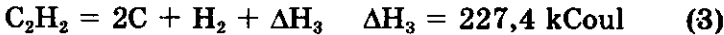
tənliyi ilə ifadə olunur.

Temperaturu artırıdıda və təzyiği aşağı saldıqda tarazlıq çevrilmə dərəcəsi və asetilenin çıxımı artır (cədvəl 11).

Müxtəlif təzyiqlər və temperaturalarda asetilenin çıxımı (%)

Təzyiq, Pa	Temperatur, °C	
	727	2127
$10^5$	1,5	99,87
$10^4$	4,8	99,99

Həm metan, həm də etanın pirolizinin tarazlığı artıq  $1000-1300^{\circ}\text{C}$ -də hiss olunacaq dərəcədə sağa doğru yerini dəyişir və  $1500^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı temperaturda metan praktiki olaraq tamamilə asetilenə çevrilir. Lakin bu temperaturda əmələ gələn asetilenin əlavə olan termiki parçalanma reaksiyası sür'ətlənir:



Karbohidrogenlərin pirolizi yüksək temperaturda gedir. Reaksiya sistemində istilik vermə üsuluna görə piroliz dörd tiyə ayrılır:

1. Regenerativ piroliz. Belə pirolizdə xammal regenerato-run (sobanın) əvvəlcədən qızdırılmış nasadkası ilə təmasda olmaqla qızdırılır.

2. Homogen piroliz. Belə pirolizdə xammal digər yanacağı-n və ya xammalın bir hissəsinin yanması hesabına alınan qaynar yanma qazlarının axınına verilir.

3. Elektrokrekinq. Belə piroliz zamanı xammal elektrik qövsü alovunda qızdırılır.

4. Oksidləşdirici piroliz. Belə piroliz zamanı istilik mənbə-yi xammalın bir hissəsinin yanmasının istilik effekti olur. Bu üsulda bir aparatda karbohidrogenlərin ekzotermik yanma reaksiyası və onların pirolizinin endotermik reaksiyası aparılır.

Qeyd olunan piroliz metodlarından ikisi iqtisadi cəhətdən daha əlverişlidir: oksidləşdirici piroliz və elektrokrekinq üsulu.

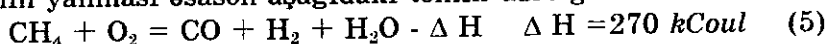
**Oksidləşdirici piroliz zamanı metanın destruksiyası**



onun bir hissəsinin oksigenə yanmasından alınan istilik hesabına baş verir.

İstiliyin ötürülməsi və metanın pirolizi bir başa alovun özündə gedir ki, bu da istilik mənbəyi ilə qaz arasında istilik mübadiləsinə kömək edir.

Oksigen çatışmazlığı olduqda və yüksək temperaturda metanın yanması əsasən aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Metanın yanma sürəti olduqca böyükdür. Odur ki, asetilenin 1-ci tənlik üzrə alınması yalnız praktiki olaraq oksigen olmayan zonada gedir. Elə bu zonanın özündə eyni vaxtda karbon (II) oksigen konversiyası baş verir:



Oksidləşdirici pirolizin avtotermiki rejimdə getməsi üçün 5-ci reaksiya üzrə yanan metanın və 1-ci reaksiya üzrə pirolizə məruz qalan metanın optimal həcm nisbətərini götürmək lazımdır. Bu, məqsədlə metan və oksigenin başlanğıc qarışığı 1:0,65 həcm nisbətində götürülür ki, bu da metan - oksigen qarışığının partlayış təhlükəli həddindən kənardadır. Belə şəraitdə yanmaya 55%, asetilen əmələ gəlməsinə 23-25% və qurum əmələ gəlməsinə 4% metan sərf olunur.

Oksidləşdirici pirolizin optimal parametrləri aşağıdakı kimidir: 98%-li oksigenin temperaturu 400–600°C pirolizin temperaturu 1450–1500°C, təmas müddəti 0,004–0,006 saniyə. Belə şəraitdə metanın asetilenə konversiya dərəcəsi 0,3, metanın ümumi çevrilmə dərəcəsi 0,9, oksigenin isə 0,99 olur.

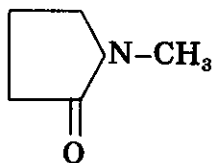
Metanın oksidləşdirici pirolizindən alınan qazların tərkibi (həcm %-i ilə):

$\text{C}_2\text{H}_2 - 8,0$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 - 0,5$ ,  $\text{CO}_2 - 4,0$ ,  $\text{CO} - 26,5$ ,  $\text{H}_2 - 54,0$ ,  $\text{N}_2 - 3,0$ ,  $\text{CH}_4 - 4,0$

Bundan başqa qazın tərkibində 0,2–0,3 % asetilenin homologları aromatik karbohidrogenlər (olduqca az miqdarda) və 1–3 q/m<sup>3</sup> qurum və qətranlar olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, asetilen bəzi həlledicilərdə piroliz qazında olan digər komponentlərə nisbətən daha yaxşı həll olur. Belə həlledicilərdən metanol, aseton, dimetilformamid, N-metil pirrolidonu göstərmək olar.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$   
dimetil formamid

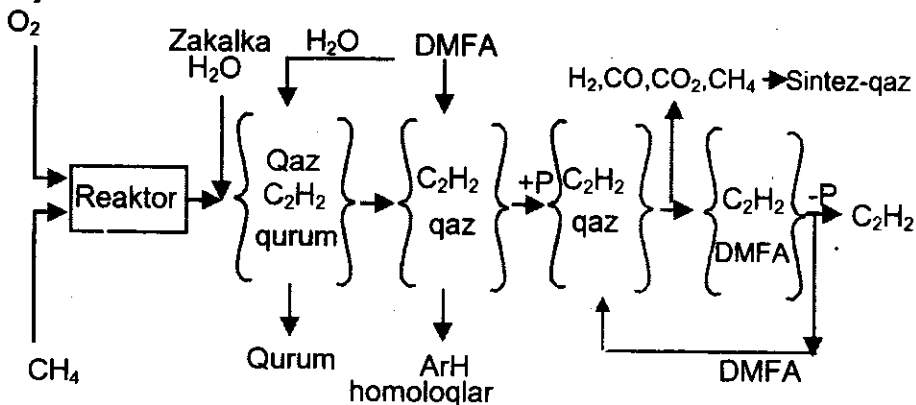


n — metil pirrolidon

Odur ki, asetileni piroliz qazlarından ayırmaq üçün sorbent kimi mənfi  $70^\circ\text{C}$ -də metanol və aseton, və ya otaq temperaturunda dimetil formamid və n-metil pirrolidon istifadə edilir.

Piroqazı təmizləyərkən əvvəlcə qarışıq qurum və qatrandan təmizlənir, sonra aromatik karbohidrogenlərdən və asetilenin analoqlarından (forabsorbsiya). Nəhayət asetilen absorbentin köməyi ilə ayrılır və pilləli desorbsiya üsulu ilə təmizlənir.

Metanın oksidləşdirici pirolizinin prinsiplial sxemi 12-ci şəkildə verilir.



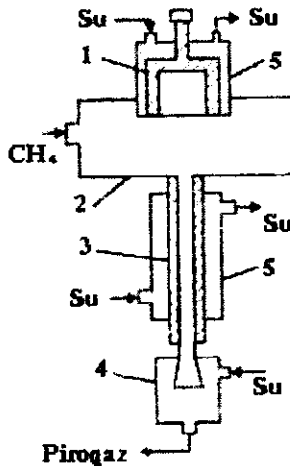
Şəkil 12. Metanın oksidləşdirici pirolizinin prinsiplial sxemi.

Oksidləşdirici piroliz ilə asetilen istehsalı zamanı 1 ton asetilenə hesablanmaqla məsrəf əmsalları aşağıdakı kimidir:

- Təbii qaz —  $1000 \text{ m}^3$
- 98%-li oksigen —  $3600 \text{ m}^3$
- elektrik enerjisi —  $1570 \text{ kVt saat}$

**Metanın elektrokrekinqi** prosesi elektrik qövsü vasitəsi ilə yaradılmış yüksək temperatur zonasından metanın böyük

sür'ətlə buraxılmasına əsaslanır. Bu üsulda reaktor kimi elektrik qövsü sobası istifadə edilir. Bu sobada gərginliyi 7000–8000 V olan sabit cərəyan buraxmaqla temperaturu 2000°C olan qövs yaradılır. Bu elektrik qövsü sobası vertikal tipdə olub (şəkil 13) diametri 1 m və hündürlüyü 0,4 m olan yuxarı silindrik kameradan və diametri 0,1 m, uzunluğu 1,0 m olan borudan ibarətdir. Kamera üzərində patronabənzər mis katod, borunun yuxarı hissəsində isə anod yerləşdirilmişdir.



Şəkil 13. Elektrik sobası:

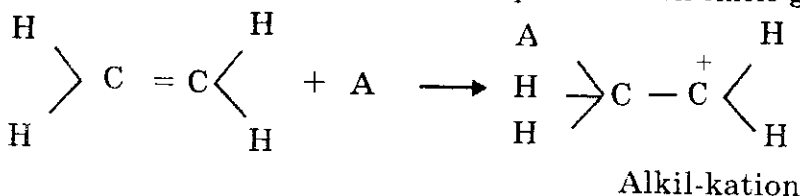
1 – katod; 2 – reaksiya kamerası; 3 – anod; 4 – zakalka qurğusu; 5 – su köynəyi.

Katod patron və anod boru su ilə soyutma köynəyinə malkidir. Metan təzyiqli altında, tangensial olaraq kameraya verilir. Bunun da nəticəsində qaz axını 100 m/s sür'əti əldə edir və kənarlardan boruya doğru istiqamət alır. Bu halda o, sanki elektrik qövsünü anodun dairəvi fəzasına çəkir və orada 1600°C-də metanın pirolizi baş verir. Piroliz məhsulları 600–1000 m/s sür'ətlə, soyudulan anod borusundan keçir. Boruda 600°C-ə qədər soyuyaraq zakalka qurğusuna daxil olur. Burada su çilənməsi hesabına piroqaz 150°C-ə qədər soyuyur. Elektrik sobasının metana nəzərən gücü 2800 m<sup>3</sup>/saat təşkil edir. Bu da sutkada 15 ton asetilen deməkdir.

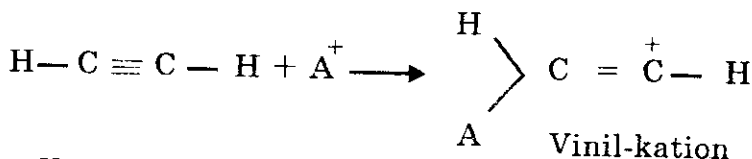
Metanın reaksiya zonasından bir keçidi ərzində konversiya-

sı 0,55 olur. 1 kq asetilen almaq üçün 10 kVtsaat elektrik enerjisi sərf olunur.

**Asetilenin xassələri.** Asetilen etilen karbohidrogenlərinə nəzərən daha çox doymamışlığa malikdir. Asetilənə birləşmə reaksiyası pilləli gedir: reaksiyaya girən maddənin bir molekulunu özünə birləşdirərkən asetilenin üçqat əlaqəsi ikiqat əlaqəyə çevrilir, reaksiya məhsulu özünə daha bir molekul birləşdirdikdə ikiqat əlaqə birqat əlaqəyə çevrilir. Lakin, asetilen iki  $\pi$ - əlaqəsinə malik olsa da alkenlərə nəzərən elektrofil birləşmə reaksiyasına daha ləng girir. Bu onunla izah olunur ki, alken və alkinlərə elektrofil reaqentlərin birləşməsi davamlılıq cəhətdən eyni olmayan aralıq hissəciklər əmələ gəlməsinə səbəb olur. Belə ki, elektrofil  $A^+$  hissəciklə alkenin qarşılıqlı tə'siri zamanı nisbətən davamlı aralıq alkil-kation əmələ gəlir:

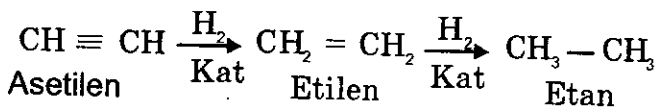


Əksinə olaraq belə hissəciyin alkinə birləşməsi az davamlı (enerjisi çox olan) vinil - kationunun əmələ gəlməsindən keçir:

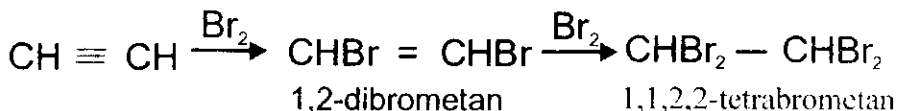


Vinil-kationun əmələ gəlməsi üçün aktivləşmə enerjisi alkil-kationun əmələ gəlmə enerjisindən çoxdur. Odur ki, alkinlərə elektrofil birləşmə reaksiyası alkenlər sırasında olduğundan ləng gedir. Eyni zamanda, alkinlər nukleofil birləşmə reaksiyalarında (spirt ammoniak və s. ilə) daha aktivdirlər.

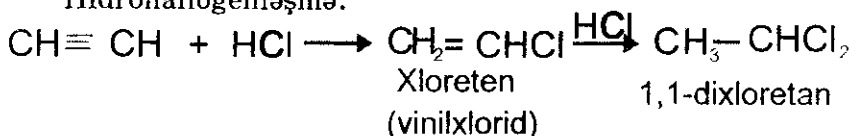
Katalizatorlar (Pt, Pd, Ni) iştirakı ilə asetilenin etilənə və etana reduksiyası baş verir:



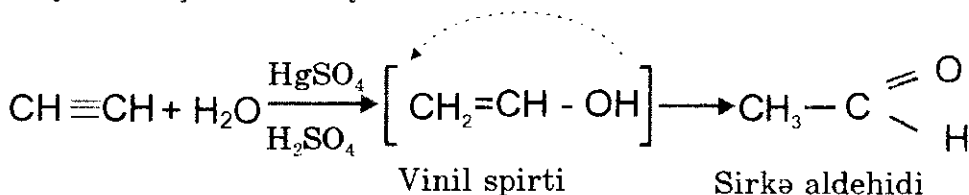
Asetilenin hallogenləşməsi etilenin hallogenləşməsi reaksiyasına nəzərən zəif sür'ətlə gedir:



Hidrohallogenləşmə:



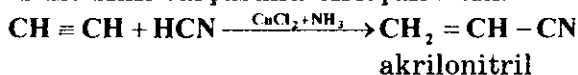
Kuçerov reaksiyası (1881-ci il). Bu reaksiya asetilenə suyun birləşməsi reaksiyasıdır:



Bu reaksiya üçün cıvə(II) duzları katalizatorudur.

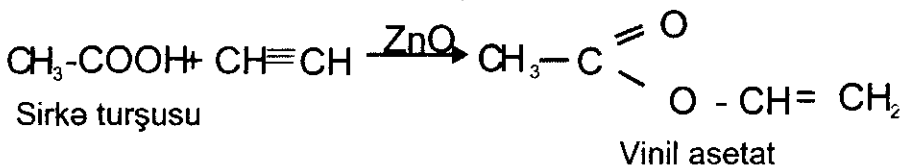
Davamsız aralıq maddə olan vinil spirti sirkə aldehydinə yenidən qruplaşır.

Asetilen özünə sinil turşusunu birləşdirə bilir:



Əmələ gələn akrilonitril çox əhəmiyyətli maddədir və nitron sintetik lifi istehsalında istifadə edilir.

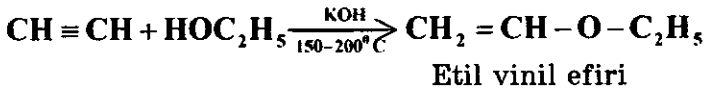
Asetilenə üzvi turşular birləşə bilir:



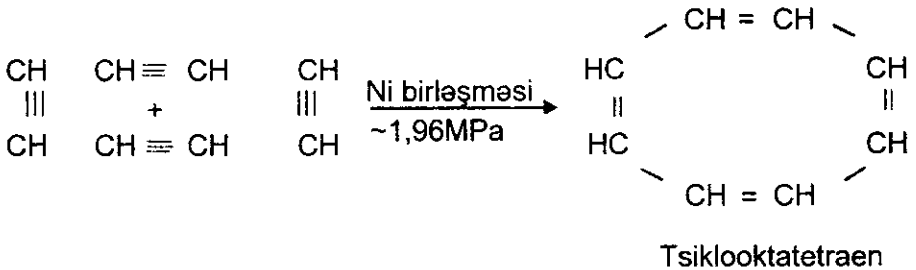
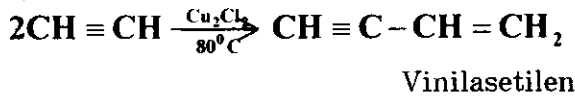
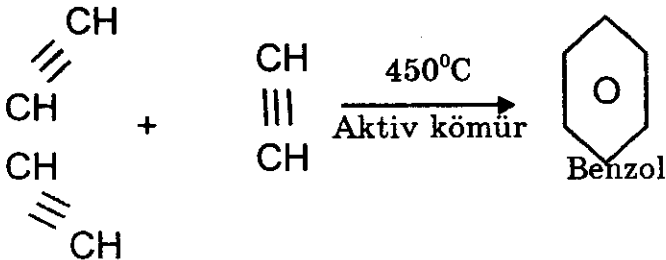
Alınan vinil asetat polivinil asetat almaq üçün istifadə

edilir.

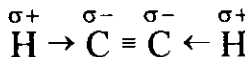
A.E.Favorski reaksiyası ilə asetilen spirti özünə birləşdirir:



Asetilen reaksiya şəraitindən asılı olaraq xətti quruluşlu və ya həlqəli polimerləşmə məhsulları əmələ gətirir:

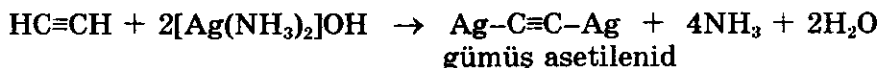


Asetilenin hidrogen atomları metal atomları ilə əvəz oluna bilər (metallaşma reaksiyası). Nəticədə asetilenidlər alınır. Bu, ona görə baş verir ki, asetilen molekulunda olan hidrogenlər bəzi mütəhərrikiyə malikdirlər. C-H əlaqəsində elektron sıxlığı bir qədər karbona doğru yerini dəyişir:



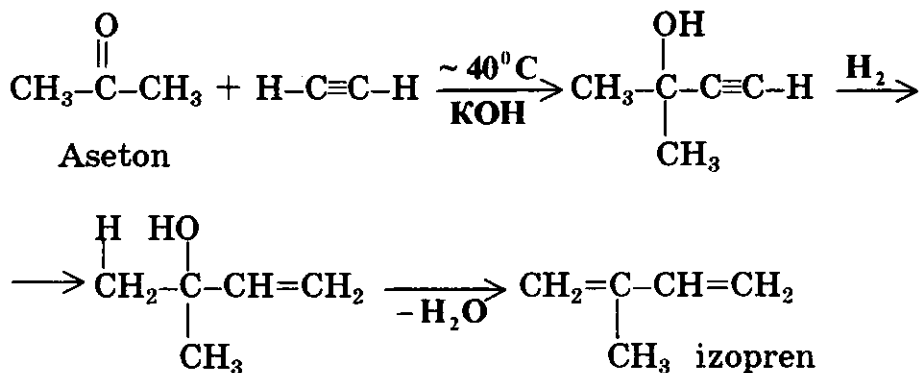
Bu polyarlaşma qələvi mühitində hidrogenin metal

atomları ilə əvəz olunması üçün kifayət edir. Məsələn, gümüş oksidin ammoniakda məhlulu ilə asetilenə təsir etdikdə gümüş asetilenid əmələ gəlir:



Gümüş asetilenid və mis asetilenid quru halda partlayıcı maddələrdirlər, nəm halda isə tamamilə təhlükəsizdirlər.

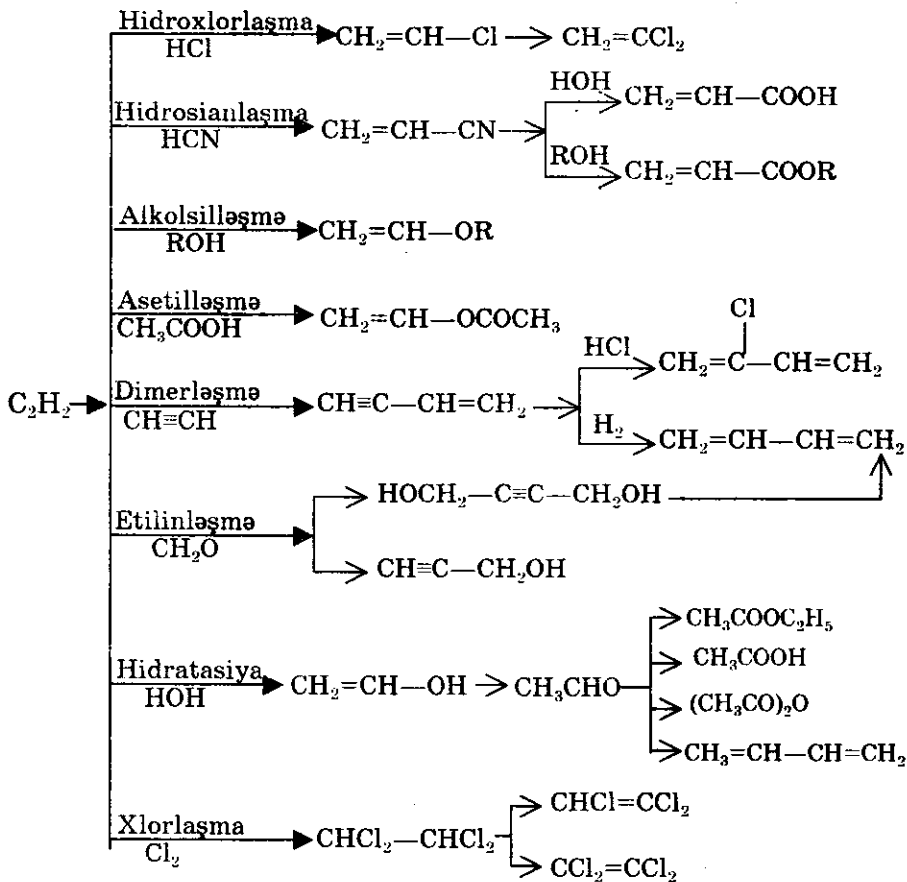
Asetilen A.E.Favorski reaksiyası üzrə karbonil birləşmələri ilə kondensləşmə reaksiyasına girə bilər:



bir çox qiymətli məhsulların alınmasında istifadə edilir. Şəkil 14-də asetilenin istifadəsinin əsas istiqamətləri verilir.

Asetilenin kimyəvi e'malının ən çox tonnajlı məhsulları vinilxlorid, akrilatlar, vinil asetatlardır. Asetilen əsasında xlor üzvi həlledicilər və digər məhsullar da alınır.

Hazırda dünyada istehsal olunan asetaldehidin 95%-i sirkə turşusu və onun anhidridi, etilasetat və 2-etilheksanol alınmasına istifadə edilir. Sənayedə asetaldehidin əsas alınma mərhələlərindən biri də asetilendir.



Şəkil 14. Asetilenin əsas istifadə istiqamətləri.



## 6. Sintez qaz

Sintez qaz karbon (II) oksid ilə hidrogenin 1:1 -dən 2-2,3:1-ə qədər həcm nisbətlərində qarışığından ibarətdir.

Əvvəllər sintez-qaz kömürdən alınır. Sonradan karbohidrogenlərin konversiyası üsulu üstünlük təşkil etməyə başladı.

Karbohidrogenlərin konversiyası həm katalitik, həm də yüksək temperatur şəraitində aparıla bilər.

Sintez-qaz üçün xammal kimi metan, təbii qaz və neftin maye fraksiyaları götürülə bilər.

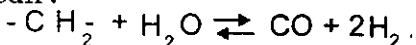
Karbohidrogenlərin katalitik konversiyası  $Al_2O_3$  üzərində olan Ni katalizatoru iştirakı ilə karbohidrogenlərin su buxarı ilə konversiyasından ibarətdir:



Metanın konversiya dərəcəsini artırmaq üçün proses 800–900°C-də və su buxarının artıq miqdarı iştirakı ilə aparılır. Su buxarının və metanın həcm nisbətləri təxminən 4:1 götürülür.

Metanın konversiyası zamanı alınan qaz qarışığında  $H_2:CO$  həcm nisbəti çox böyük olub minimum 3:1 həddindədir. Lakin üzvi sintez üçün istifadə edilən sintez-qazda  $H_2:CO$  nisbəti 1:1-dən (2,0 ÷ 2,3):1 həddində olmalıdır.

Bu nisbəti almaq üçün konversiya xammalı kimi ya maye karbohidrogenlər götürülür, ya da konversiya zamanı su buxarına  $CO_2$  əlavə olunur ki, o da karbohidrogeni konversiya edir:



Karbohidrogenlərin konversiyası yüksək endotermik olduğundan proses boruvarı sobalarda aparılır içərisi heterogen katalizator ilə doldurulmuş və yanma qazları ilə qızdırılmış boruya verilir. Həm də temperatur şüalanma hesabına yaranır (radiant sobalar). Bu sistemin əsas qüsuru yüksək temperatura davamlı borulara böyük tələbatın olması və sobanın faydalı həcmnin az olmasıdır. Belə ki, katalizator sobanın böyük həcmi tutur.

Odur ki, konversiya üçün yeni sistem yaradılmışdır ki, bu sistemdə endotermik konversiya reaksiyası konvertora oksigen verərkən karbohidrogenin bir hissəsinin ekzotermiki olan yan-

ma prosesinin əlaqəli aparılmasıdır. Müəyyən edilmişdir ki, konversiyaya  $\text{CH}_4$  və  $\text{O}_2$  1,0:0,55 həcm nisbətində verilməlidir. Bu nisbət partlayış təhlükəli qatılıqlar həddindən kənarıdır.

Bu proses oksidləşdirici və ya avtotermiki konversiya adlanır və geniş yayılmışdır.

Konvertorun gövdəsi odadavamlı kərpiclə futerləşdirilmişdir və soyuducu su köynəyinə malikdir. Konvertorun yuxarı hissəsində olan qarışdırıcıya  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  və  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  qarışıqları verilir.

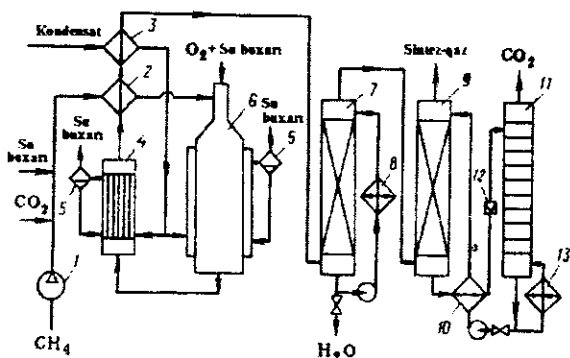
Qarışdırıcı verilən qarışıqları eyni nisbətlərdə qarışdıraraq homogenləşdirir ki, partlayış təhlükəli qarışıq alınmasın.

Metanın yanması konversiyaya nəzərən təxminən 10 dəfə sür'ətlə getdiyindən katalizatorun yuxarı qatlarında temperatur sür'ətlə maksimuma ( $1100-1200^\circ\text{C}$ ) çatır.

Sobanın çıxışında temperatur  $800-900^\circ\text{C}$ -ə qədər düşür. Boruvarı sobalarda konversiyaya nəzərən bu metoddə yüksək temperatura davamlı borulara ehtiyac yoxdur. Reaktorun konstruksiyası sadədir.

Metanın yüksək təzyiqlə altında oksidləşdirici konversiyasının prinsiplial sxemi 15-ci şəkildə verilir.

Konversiya üçün istifadə olunacaq metanın tərkibinə ciddi tələblər qoyulur. Belə ki, onun tərkibində kükürlü birləşmələr olmamalıdır. Odur ki, kükürlü birləşmələrə malik metan götürüldükdə əvvəlcə təmizlənməlidir.



Şəkil 15. Yüksək təzyiqlə altında metanın oksidləşdirici konversiyası:

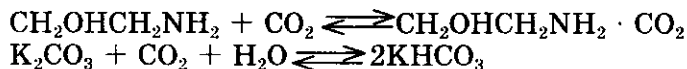
1-turbokompressor; 2,3,10- istilikdəyişdiricilər; 4-utiləşdirici qa-

zan; 5-buxar toplayıcı; 6-konvertor; 7-skrubber; 8-soyuducu; 9-absorber; 11-desorber; 12-drossel ventili; 13-qaynadıcı.

Təmizlənmiş metan turbokompressor 1 vasitəsi ilə 2–3 *MPa*-ya qədər sıxılır, lazımı miqdarda su buxarı və  $\text{CO}_2$  ilə qarışdırılır, istilik dəyişdiricidə 2 qismən soyudulmuş konvertor qazı ilə  $400^\circ\text{C}$ -ə qədər qızdırılır və konvertorun qarışdırıcısına 6 verilir. Qarışdırıcıya əvvəlcədən hazırlanmış eyni həcmdə oksigen və su buxarından hazırlanmış qarışıq verilir. Konvertor köynəkdə qaynayan kondensat vasitəsi ilə soyudulur. Bu halda 2–3 *MPa* təzyiqli buxar əmələ gəlir ki, o da buxar toplayıcıda 5 ayrılır. Konvertləşdirilmiş qaynar qazın istiliyi utilləşdirici qazanda 4 yüksək təzyiqli buxar almaq üçün istifadə olunur. Qismən soyudulmuş qazın istiliyi qarışığı əvvəlcədən istilikdəyişdiricidə 2 və su kondensatını qızdırmaq üçün istilikdəyişdiricidə 3 istifadə olunur. Qazın sona qədər soyuması soyuducuda 8 dövr edən su vasitəsi ilə skrubberdə 7 aparılır.

Bu mərhələdə alınan sintez qaz  $\text{CO}$  və  $\text{H}_2$  nisbətində olan tələbatdan asılı olaraq 15–45% (həcm ilə)  $\text{CO}$ , 40–75% (həcm ilə)  $\text{H}_2$ , 8–15% (həcm ilə)  $\text{CO}_2$ , 0,5% (həcm ilə)  $\text{CH}_4$  və hər biri 0,5–1% (həcm ilə)  $\text{N}_2$  və  $\text{Ar}$  malik olur.

Bu qazı  $\text{CO}_2$  -dən təmizləmək üçün təzyiq altında su ilə absorbsiya, monoetanolaminin və ya kalium karbonatın sulu məhlulları ilə xemosorbsiya aparılır. Qızdırılma və təzyiqin azaldılması hesabına əks çevrilmələr gedir və  $\text{CO}_2$  ayrılır, məhlul isə regenerasiya olur:



Konvertasiya olunmuş qaz absorberə 9 daxil olur və orada  $\text{CO}_2$  udulur, təmizlənmiş qaz isə alıcıya göndərilir.

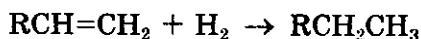
Doymuş absorbent istilikdəyişdiricidə 10 regenerasiya olunmuş məhlul ilə qızdırılır və desorberə 11 daxil olur. Desorberin aşağısından absorbent istilikdəyişdiricidən 10 keçməklə yenidən  $\text{CO}_2$  udmaq üçün absorberə 9 göndərilir.  $\text{CO}_2$  desorberin yuxarisından uyğun təzyiqə qədər sıxılır və istilikdəyişdiricinin 2 qarşısında təbii qaz və su buxarı ilə qarışdırılaraq konversiyaya qaytarılır.

1  $m^3$  təmizlənmiş sintez-qaz almaq üçün 0,35–0,40  $m^3$  təbii qaz, 0,2  $m^3$  texniki oksigen və istifadə olunan təzyiqdən və əlavə olunan  $CO_2$ -dən asılı olaraq 0,2-dən 0,8  $kq$ -a qədər su buxarı sərf olunur.

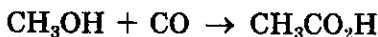
### 6.1. Sintez-qazın reaksiyalarının təsnifatı

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, sintez-qaz kimyəvi məhsullar istehsalı, həm də təmiz hidrogen və CO almaq üçün xammal kimi istifadə oluna bilər. Sintez-qazın reaksiyaları dörd tipə ayrıla bilər.

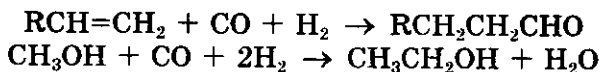
1. Hidrogenin üzvi birləşmələrlə reaksiyası (hidrogenləşmə):



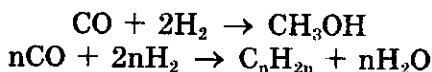
2. Karbon monooksidin üzvi birləşmələrlə reaksiyası (karbonilləşmə):



3. Sintez-qazın hər iki komponentinin üzvi birləşmələrlə reaksiyası (hidroformilləşmə və hidrokarbonilləşmə):



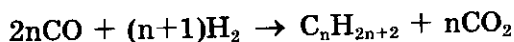
4. Sintez-qazın komponentlərinin öz aralarında reaksiyası (karbon monooksidin hidrogenləşməsi):



### 6.2. Fişer-Tropş sintezi

1925-ci ildə Fişer və Tropş tərkibində dəmir olan katalizator üzərində, atmosfer təzyiqində karbon monooksidin katalitik hidrogenləşməsi sahəsində işlərinin nəticələrini çap etdirdilər. Sintez məhsulu müxtəlif karbohidrogenlərdən ibarət

olur və onun tərkibində metandan başlayaraq bərk parafinlərə qədər alkanlar olur. Fişer-Trops sintezinin ümumi tənliyi aşağıdakı kimi olur:



Sonrakı tədqiqatlar bu proses üçün dəmir katalizatorundan daha aktiv olan kobalt katalizatoru yaratmağa imkan verdi.

Fişer-Trops sintezi üçün ilk sənaye qurğuları 1936 və 1943-cü illərdə Almaniyada istifadəyə verildi və bu qurğularda 600 min tona yaxın sintetik karbohidrogenlər istehsal edildi. Bu karbohidrogenlərin tərkibində benzin fraksiyası 46%, dizel yanacağı fraksiyası 23% idi.

İkinci dünya müharibəsindən sonra neft çıxarılmasının kəskin artması və ucuz neft karbohidrogenlərinin istifadəsinin daha səmərəli olmasına görə qeyd olunan üsul ilə sintetik yanacaq istehsal edən zavodlar bağlandı.

Hazırda dünyada Fişer-Trops üsulu ilə karbohidrogenlər istehsal edən yeganə ölkə Cənubi Afrika Respublikasıdır (CAR). Bu, iki səbəblə izah olunur: CAR-da ucuz kömür ehtiyatının çox olması və neft ixracından asılı olmamağa cəhdlə. Bu ölkədə ilk zavod "Sasol" 1955-ci ildə işə salınmışdır. Sasol prosesi dəmir katalizatorlar üzərində, 220-240°C-də və 2,5 MPa təzyiqdə aparılır. İlk "Sasol-1" zavodunun illik gücü 230 min ton olduğu halda 1980-ci ildə 350 min tona çatdırılmışdır. 1981-ci ildə illik gücü 1,9-2,1 milyon ton olan "Sasol-2" və 1983-1984-cü illərdə həmin gücə malik "Sasol-3" kompleksləri istifadəyə verilmişdir. Hazırda üç zavodun sintetik karbohidrogenlər istehsalı üzrə illik gücü 4,1-4,5 milyon tondur.

Fişer-Trops sintezində daha çox aktivliyə malik olan metallardan (Fe, Co, Ni və Ru) hazırda praktiki olaraq yalnız Fe istifadə edilir. Dəmir katalizatorları məhsuldarlığa, selektivliyə və texnoloji yığcamlığa görə Co katalizatorlarından üstündür. Nikel katalizatorları üzərində sintez zamanı CO və H<sub>2</sub>-dən başlıca olaraq metan, rutenium katalizatorlar üzərində isə yüksək molekullu alkanlar alınır.

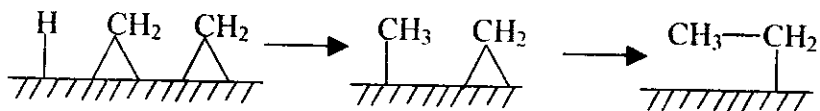
Rutenium digər metallardan onunla fərqləni ki,  $\approx 100^\circ\text{C}$  temperaturda aktivlik göstərir. Rutenium katalizatorları iştirakı ilə 30 MPa təzyiqdə əsasən metan əmələ gəlir. Təzyiq artdıqca yüksək molekullu məhsulların çıxımı artır. Sintezin

tipik işçi təzyiqi 100–200 MPa-dır.

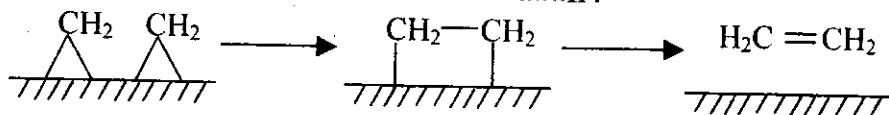
Müasir Fişer-Trops sintezi üçün sənaye katalizatoru alüminium oksid, silisium (IV) oksid və ya kizelqur üzərinə daxil edilmiş dəmirdən ibarətdir və promotor kimi tərkibində qələvi metalların duzları da var.

Fişer-Trops sintezi kəşv olunduğundan indiyə qədər bu sintezin üç mexanizmi təklif olunmuşdur.

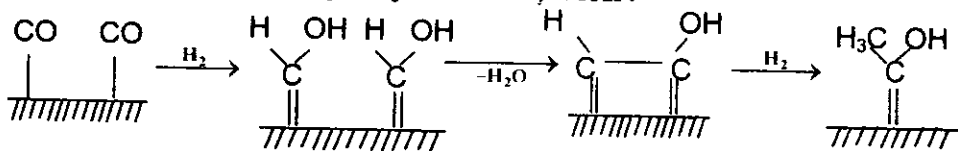
Birinci mexanizm 1926-cı ildə Fişer və Trops tərəfindən irəli sürülmüşdür. Bu mexanizm metal səthində metilen fraqmentlərinin oliqomerləşməsi hesabına C-C əlaqələrinin yaranmasını ehtimal edirdi. Bu mexanizmə görə səthdə əmələ gələn  $\text{CH}_2$ - fraqmentlər alkil-metal əlaqəsi üzrə daha iri molekullu alkil liqandın yaranmasına səbəb olur və polimerləşmə metal-hidrid əlaqəsi ilə inisiatorlaşdırılır:



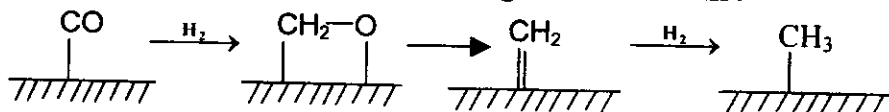
Təcrübələrə əsasən belə nəticə çıxarılmışdır ki, metal səthində  $\text{CH}_2$  fraqmentlərinin əsas reaksiyaları onların dimerləşməsi və əmələ gələn etilen desorbsiyasıdır:

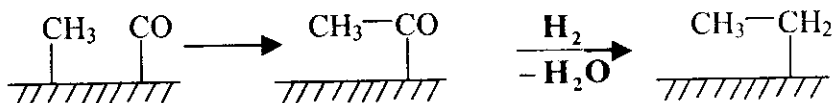


1979-cu ildə təklif olunmuş ikinci mexanizmə görə C-C əlaqəsinin yaranması səthdə yaranan hidroksimetiliden fraqmentlərin kondensasiyası yolu ilə baş verir:



Elə həmin dövrdə tamamilə fərqli üçüncü mexanizm təklif olunmuşdur. Bu mexanizm C-C əlaqəsinin CO-un alkil-metal əlaqəsinə daxil edilməsi ilə yarandığını ehtimal edir:





Bu üç mexanizm sxemi əsasən əmələ gələn aralıq  $\text{CH}_2$ -fraqmentinin rolu ilə fərqlənir. Birinci mexanizmdə  $\text{CH}_2$ -fraqmentləri insiatorlaşdırma və zəncirin uzanması mərhələsində, ikinci mexanizmdə yalnız zəncirin uzanmasının inisiatoru kimi iştirak edir, üçüncü mexanizmdə isə heç bir rol oynamır.

Çoxlu sayda aparılan eksperimentlər göstərmişdir ki, qeyd olunan üç mexanizmdən yalnız Fişer və Trops tərəfindən təklif olunmuş mexanizm alınan təcrübi nəticələri izah edə bilər.

Fişer-Trops mexanizmində hələlik ehtimal olunan səth aralıq metilen birləşmələrinin təbiəti və əmələ gəlmə üsulu müəyənləşməmişdir.

### 6.3. Olefinlərin hidroformilləşməsi

Doymamış karbohidrogenlər, xüsusən də  $\text{C}_2\text{--C}_4$  olefinlər neft kimya sənayesinin əhəmiyyətli məhsullarıdır və onların əsasında iri miqyasda oksigenli birləşmələr - spirtlər, aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları istehsal olunur.

"Hidroformilləşmə" termini adətən olefinləri  $\text{CO} + \text{H}_2$  ilə qarışığının aldehidlər alınması reaksiyalarını adlandırmaq üçün istifadə olunur.

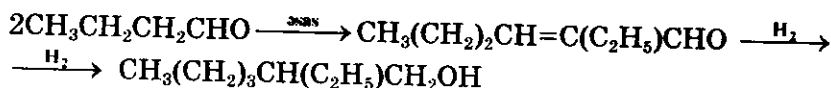
Reaksiya yalnız katalizatorlar iştirakı ilə gedir. Katalizator kimi keçid elementlərinin karbonilləri, adətən Co və ya Rh karbonilləri istifadə olunur.

$\text{RCH}=\text{CH}_2$  tipli  $\alpha$ -olefinlər istifadə etdikdə həm normal, həm də izoquruluşlu aldehidlər əmələ gəlir. Məsələn, propilen reaksiyaya girdikdə n- və izo-yağ aldehidlərinin qarışığı alınır.

Əsas məhsul kimi n-aldehidlər alınır. Hidroformilləşmə reaksiyası 1938-ci ildə heterogen kobalt katalizatoru iştirakı ilə olefinlərin Fişer-Trops prosesinə təsirini öyrənərkən Ryölen tərəfindən kəşv olunmuşdu. Sonralar sübut olundu ki, hidroformilləşmənin aktiv katalizatoru həqiqətdə kobaltın həll olan karbonil birləşmələridir. Bu reaksiya maye fazada gedən ho-

mogen-katalitik reaksiyadır. Bəzən bu proses oksosintez adlandırılır. Əslində ilk dəfə olaraq Edkinson tərəfindən daxil edilmiş "hidroformilləşmə" termini daha dəqiq hesab olunmalıdır.

Hidroformilləşmə reaksiyasının ən əhəmiyyətli sənaye istifadəsi propilen və sintez-qaz əsasında n-yağ aldehidinin alınmasıdır. Bu üsul ilə n-yağ aldehidinin dünyada illik istehsalı 3 milyon tondan çoxdur. n-Butil aldehidi qismən n-butil spirti alınmasına istifadə edilir (hidrogenləşmə yolu ilə). Əsas hissəsi isə aldol kondensləşməsi və sonrakı hidrogenləşmə yolu ilə 2-etil heksanola çevrilir ki, bu da polivinilxlorid üçün plastifikator olan flat turşusunun efirlərinin alınmasında istifadə edilir:



Hidroformilləşmə reaksiyasının digər sənaye tətbiqi  $\alpha$ -olefinlərdən (okten və ondan yuxarı olan olefinlər) ali spirtlərin sintezidir.

Bəzən hidroformilləşmə prosesi hidrogenləşmə prosesi ilə kombinə olunur, belə ki, fosfinlərlə modifikasiya olunmuş kobalt karbonil birləşmələri bu reaksiyalarda aktiv olur:



Belə kombinə olunmuş prosesdə alınan normal yağ spirtləri  $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{15}$  tullantı sularında sürətlə biokimyəvi parçalanan səthi aktiv maddələrin (alkilsulfatlar və etoksilatlar) alınmasında istifadə edilir.

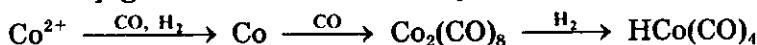
Hidroformilləşmə reaksiyasının üçüncü sənaye istifadəsi etilendən propion aldehidinin istehsalıdır. Propion aldehidinin hidrogenləşməsi ilə n-propil spirti, oksidləşməsi ilə propion turşusu alınır ki, bunlar da üzvi sintezdə geniş istifadə olunur.

Sənayedə hidroformilləşmə 120–140°C-də və  $\approx 20$  MPa təzyiqdə, kobaltın karbonil birləşmələrinin iştirakı ilə aparılır. Yüksək temperatur generasiya, yüksək təzyiq isə kobaltın karbonil birləşmələrinin katalitik aktiv aralıq birləşmələrini sta-



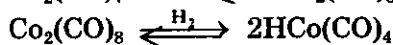
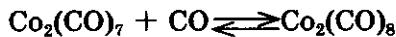
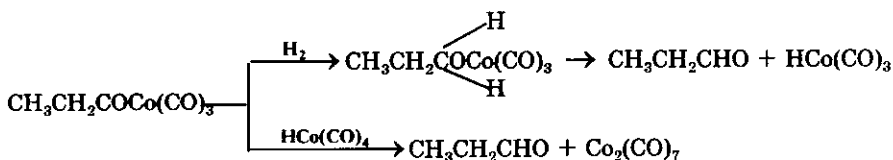
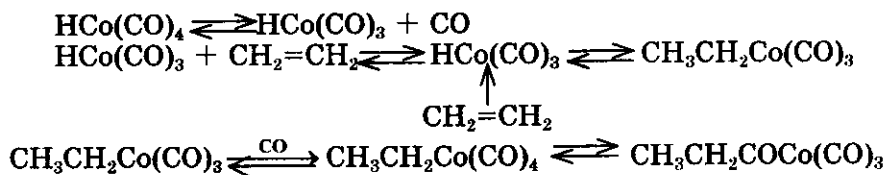
billəşdirmək üçündür.

Müəyyən edilmişdir ki, hidroformilləşmə həll olan hidrokarbonil kobaltın  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  katalitik iştirakı ilə gedir. Tipik halda katalizator incə xırdalanmış metallik kobaltdan və ya kobaltın (II) duzlarından və sintez-qazdan yüksək temperatur və təzyiqdə generasiya olunur. Qeyd olunan birləşmənin əmələ gəlməsi aşağıdakı mərhələlərdən keçir:



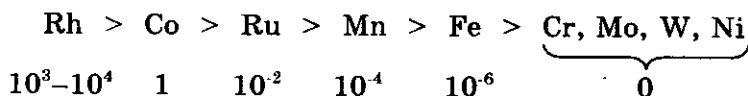
Bu katalizatorun olefinlərlə sonrakı reaksiyası Xek və Breslou tərəfindən təklif olunmuş mexanizm ilə daha yaxşı izah olunur.

Etilenin hidroformilləşməsi zamanı mexanizm aşağıdakı sxem ilə təsvir oluna bilər:



Reaksiya üçün  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  tipli  $\alpha$ -olefin götürüldükdə olefinin Co-H əlaqəsinə daxil edilməsi iki izomer alkilkobalt intermediatların —  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_3$  və  $\text{RCH}(\text{CH}_3)\text{Co}(\text{CO})_3$  əmələ gəlməsinə səbəb olur. CO qrupunun sonrakı daxil olması və hidrogenoliz nəticəsində normal və izoquruluşlu aldehidlərin qarışığı əmələ gəlir.

Hidroformilləşmə reaksiyalarında müxtəlif keçid elementlərinin aktivliyinin müqayisəsi göstərir ki, Co və Rh daha yüksək aktivliyə malikdir. Hidroformilləşmədə keçid elementlərinin aktivliyi aşağıdakı sıraya uyğun olaraq azalır:

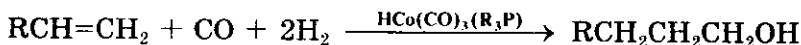


Sənaye miqyasında hidroformilləşmə proseslərində keçid metalları əsasında üç tip homogen katalizatorlar istifadə olunur: modifikatorsüz karbonil kobalt; fosfinlərlə modifikasiya olunmuş karbonil kobalt; fosfinlərlə modifikasiya olunmuş karbonil rodium.

Modifikasiya olunmamış katalizator iştirakı ilə proseslər ilk tətbiq olunan işlərdir. Hazırda sənayedə hidroformilləşmə proseslərinin ~80%-i modifikasiya olunmamış katalizator iştirakı ilə aparılır. Bu katalizatorlar üçün tipik işçi şərait aşağıdakı kimidir: temperatur 110–180°C və təzyiq 20–35 MPa. Lakin, yüksək uçuculuq və stabillik  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  və  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -i reaksiya məhsullarından (aldehidlərdən) ayırmağı çətinləşdirir; katalizator yalnız dar təzyiq və temperatur intervalında aktivliyə malik olur.

Qeyd olunan qüsurlar modifikasiya olunmuş kobalt və rodium katalizatorları yaratmaq üçün stimül oldu.

Fosfinlərlə modifikasiya olunmuş karbonil kobalt hidrogenləşmənin aktiv katalizatoru olaraq hidroformilləşməni və hidrogenləşməni bir mərhələdə aparmağa imkan verir:



Həm də bu katalizator imkan verir ki, n/izo nisbəti daha çox (8:1) olan məhsul alınsın (modifikasiya olunmamış katalizator iştirakı ilə bu nisbət 4:1 olur). Normal quruluşlu məhsulların çıxımının artması həmi böyük olan fosfin liqandının sterik effekti ilə əlaqədardır.

Modifikasiya olunmuş katalizatorların stabilliyi onları reaksiya məhsullarından ayırmağı sadələşdirmir, həm də onun reaksiya zonasına qaytarılmasını asanlaşdırır. Belə ki, alınan məhsulu - spirti katalizatorundan distillə yolu ilə ayırmaq olur.

Keçən əsrin 50-ci illərində sənaye firmalarının laboratoriyaları

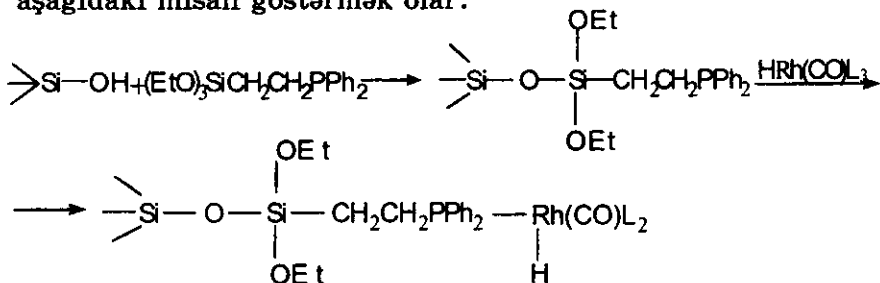
yalarında rodium karbonillərinin qeyri adi yüksək katalitik aktivliyi aşkar olunmuşdur. Onların aktivliyi  $10^3-10^4$  dəfə kobalt katalizatorlarından yüksəkdir. Lakin, onların sənayedə tətbiqlərinə normal quruluşlu məhsullara selektivliyinin az olması mane olurdu. Fosfinlərlə modifikasiya olunmuş rodium katalizatorları kəşv edildikdən sonra bu qüsurlar aradan qaldırıldı.

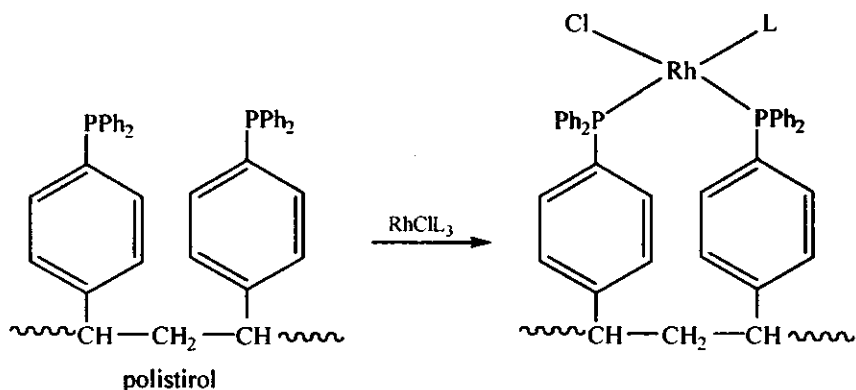
Sənayedə rodium katalizatoru metallik rodiumun trifenilfosfin və ya trifenilfosfitin iştirakı ilə sintez-qaz ilə qarşılıqlı təsirdən alınır.

Rodium katalizatorlarının böyük qüsuru onların baha olmasıdır. Belə ki, rodium qızıldan bahadır. Odur ki, proses zamanı rodium itkisini minimuma endirmək lazımdır ki, bu itki hidroformilləşmə prosesinin iqtisadi göstəricilərinə mənfi təsir etməsin.

"Union Carbide" firması propilenin hidroformilləşməsi prosesində bu problem yeni quruluşlu reaktor tətbiq edilməklə həll edilmişdir. Belə ki, bu reaktorda propilenin sintez-qaz ilə qarışığı aşağıdan yuxarıya katalizator məhlulundan barbataj olunur.

Problemin digər həlli variantı katalizatorun immobilizasiyası - keçid metalının kompleksinin həll olmayan daşıyıcıya kimyəvi əlaqələndirmədir. Bu halda hidroformilləşmə stasionar katalizator təbəqəli katalitik proseslər kimi aparılır, həm də katalizatorun aktivliyi və selektivliyi homogen sistemlər üçün xarakterik səviyyədə olur. Belə katalizatorlar üçün daha çox tətqiq olunmuş alüminium oksid və silikogel, həmçinin, fosfin qrupuna malik, köndələn tikilmiş polistirol qətranıdır. Komplekslərin daşıyıcı səthinə immobilizasiyası reaksiyalarına aşağıdakı misalı göstərmək olar:

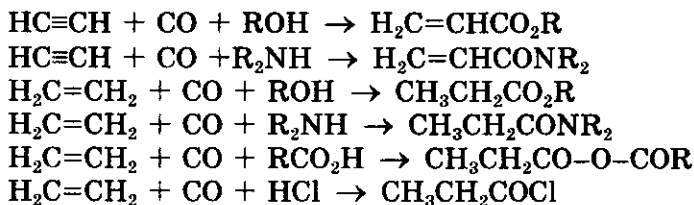




Kobalt və rodium katalizatorlar iştirakı ilə hidroformilləşmə reaksiyasının nisbi sürəti istifadə olunan olefinin strukturundan asılı olub, aşağıdakı sıra üzrə azalır:  
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CHR}' > \text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2 > \text{RR}'\text{C}=\text{CHR}'' > \text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$

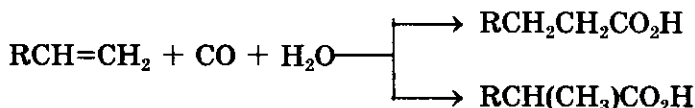
#### 6.4. Doymamış karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin karbonilləşməsi.

Karbon monooksid olefin və asetilen sırası doymamış karbohidrogenlərlə nukleofil reagentlər iştirakı ilə reaksiyaya girir. Bu qrup reaksiyalar onu ilk kəşf edən Reppenin adı ilə Reppe metodu ilə karbonilləşmə adlanır:



Proton soraqenti (nukleofil reagent) kimi su, spirtlər, aminlər və karbon turşuları istifadə edilir. Su iştirakı ilə reaksiya hidroksikarbonilləşmə və ya hidrokarboksilləşmə adlanır.

Olefinlərin hidroksikarbonilləşməsi nəticəsində normal və şaxəli quruluşlu karbon turşuları əmələ gəlir:

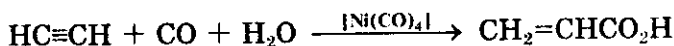


Asetilenin karbonilləşməsi üçün nikel əsasında katalizatorlar üstünlük təşkil etsə də, olefinlərin hidrosikarbonilləşmə reaksiyaları çox vaxt Co, Pd, Rh, Fe və Ru əsasında katalizatorlar istifadə olunur. Bu reaksiyalar üçün ən yaxşı katalizatorlar  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  və ya  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ -dir. Onlar az zəhərli olmaqla yanaşı normal turşular alınmasına daha aktiv və selektivdirlər.

Olefinlərin karbonilləşməsi asetilenin karbonilləşməsinə nəzərən daha yüksək temperatur və təzyiqlik tələb edir.

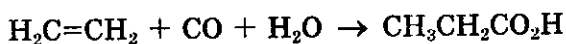
Reppe üsulu ilə karbonilləşmə prosesləri olefinlərin hidrosikarbonilləşmə reaksiyalarına nəzərən az sənaye əhəmiyyətlidir. Müqayisə üçün qeyd edək ki, hidrosikarbonilləşmə qurğularının ümumi illik gücü təxminən 5,2 milyon ton olduğu halda, Reppe üsulu ilə karbonilləşmə qurğularının ümumi illik gücü təxminən 600 min tondur.

Reppe üsulu ilə karbonilləşmənin ilk sənaye qurğusu asetilendən akril turşusunun alınması üçün yaradılıb:

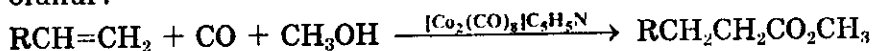


Hələ də "BASF" firması bu prosesi istifadə edir və proses tetrahidrofuran mühitində, nikel katalizatorunun iştirakı ilə, 4,0-5,5 MPa təzyiqdə və 180-200°C-də aparılır. Akril turşusuna görə selektivlik 90%-ə qədər çatır.

Hazırda "BASF" firması etilenin hidrosikarbonilləşməsi yolu ilə propion turşusu istehsalının orta miqyaslı sənaye prosesini təşkil etmişdir. Reaksiya 20-24 MPa təzyiqdə, 270-320°C temperaturda, katalitik miqdarda propionat nikel iştirakı ilə və həlledici kimi propion turşusu mühitində aparılır. Propion turşusunun çıxımı 95%-ə çatır. Reaksiya tənliyi aşağıdakı kimidir:



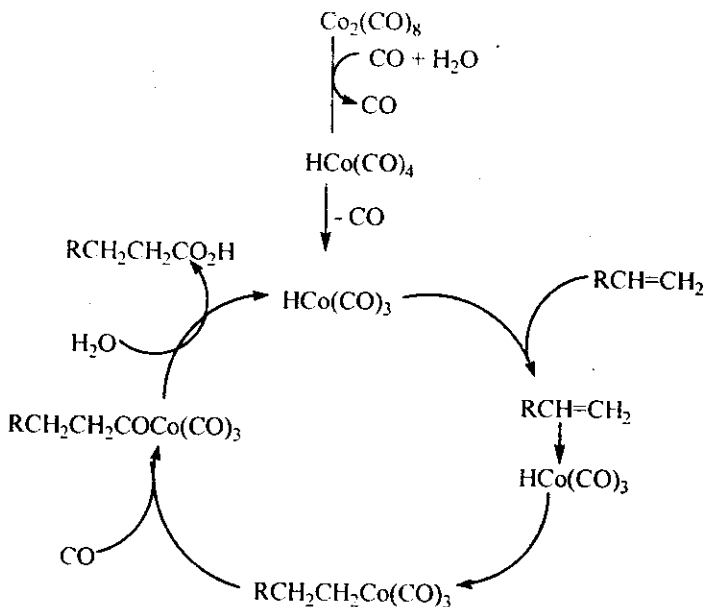
İkiquat rabitəsi daxili vəziyyətdə olan dodesenlər və okten-1 kimi ali olefinlərin kobalt katalizatorları iştirakı ilə metoksikarbonilləşməsi ilə sənayedə yağ turşularının efirləri istehsal olunur:



Bu turşuların metil efirləri sintetik sürtkü yağları almaq

üçün xammal kimi istifadə olunur. Bu efirləri hidrogenləşdirdikdə alınan spirtlər isə sintetik yuyucu maddələr istehsalında istifadə olunur.

Hidroksikarbonilləşmə reaksiyalarının mexanizmini Breslou və Xek təklif etmişdir və bu mexanizm aşağıdakı sxemdə verilir.

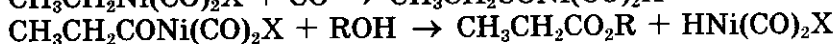
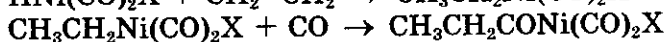
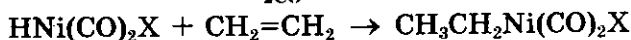
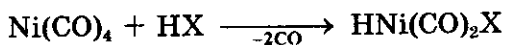


Kobalt katalizatorunun aktiv forması  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  bu halda su molekulunun  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  molekulunda koordinasiya olunmuş  $\text{CO}$ -ya hücumu ilə əmələ gəlir. Sonra olefin molekulu  $\text{Co-H}$  əlaqəsinə daxil olur və aralıq alkil kobalt birləşməsi əmələ gəlir. Bu birləşməyə  $\text{CO}$  daxil olmaqla aralıq asilkobalt birləşməsi əmələ gəlir. Bu mərhələyə qədər mexanizm hidroformilləşmə reaksiyasının mexanizmi ilə eynidir. Fərq asilkobalt birləşmələrinin sonrakı çevrilmələrindədir. Reppe reaksiyasında hidrogen iştirak etmir, asilkobalt birləşməsi asil qruplarına su molekullarının təsirinə məruz qalır (alkoksikarbonilləşmə olduqda spirtlərin təsirinə məruz qalır). Bu katalizatorun ilkin formasına  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  regenerasiya olunmaqla turşu əmələ gəlməsinə səbəb olur.

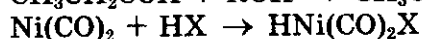
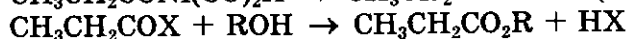
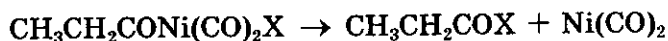
Bu prosesdə hidrogen hallogenid turşularının promotorlaşdı-

rıcı tə'siri onunla əlaqədardır ki, koordinasiya baxımından doymamış olan metalkarbonilinə hidrogen hallogenid oksidləşdirici birləşməsi hesabına aktiv karbonilhidrid hissəcikləri asanlıqla əmələ gəlir. Sonra reaksiyaların adi ardıcılığı davam edir: olefin daxil olması, karbon monooksidin daxil olması və s.

Nümunə olaraq nikel katalizatorunun iştirakı ilə etilenin alkoksikarbonilləşməsi reaksiyasını göstərmək olar:

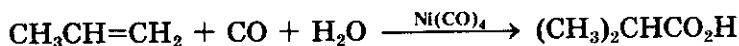


Son məhsulun əmələ gəlməsi ya qeyd olunan sonuncu tənlilik üzrə, ya da turşunun hallogen hidridinin iki mərhələli reduksiyaedici elminləşməsi və sonrakı alkoholizi ilə baş verir:

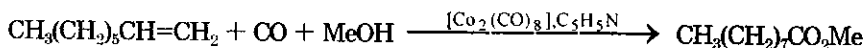


Reppe reaksiyası üzrə karbonilləşmə Ni, Co, Rh, Pd, Pt, Ru və Fe-in karbonil kompleksləri ilə katalizləşdirilir. Metalların karbonilləri reaksiya qarışığına ya hazır birləşmə kimi əlavə oluna bilər, ya da reaksiya mühitində incə dispersləşmiş metalın və ya onun duzunun karbon monooksid ilə qarşılıqlı təsirindən alınır. 100°C-dən yuxarı temperaturda metalların karbonilləri metala və CO-ya parçalanır. Bu parçalanmaya CO-un yüksək təzyiqlə mane olur.

Nikel katalizatoru iştirakı ilə normal  $\alpha$ -olefinlərin karbonilləşməsi zamanı tərkibində 60-70% şaxəli turşu olur, məsələn:



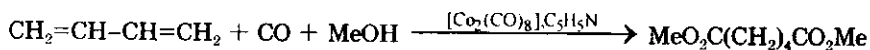
Bunun əksinə olaraq  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  iştirakı ilə karbonilləşmə 55-60% xətti turşular verir və karbon turşularının çıxımı 80-90%-ə çatır. Sokatalizator kimi piridin əlavə etdikdə xətti quruluşlu turşuların çıxımı çoxalır və 80%-dən artıq olur. Müəyyən edilmişdir ki, okten-1-in 160°C-də və 16 MPa təzyiqdə,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  və piridin iştirakı ilə metoksikarbonilləşməsi zamanı 98% selektivliklə pələrqan turşusunun metil efiri alınır, həm də xətti efirin çıxımı ~85% olur:



Yəqin ki, bu sistemdə katalitik aktiv birləşmə piridin duzudur  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{Co}(\text{CO})_4^-$ .

Normal  $\alpha$ -olefinlər daha asan karbonilləşir, ikiqat rabitə ilə əlaqələnmiş karbon atomundan əvəzləyicilərin sayı artdıqca bu reaksiyanın sürəti azalır.

Son illərdə əlaqələnmiş dienlərin, xüsusi halda butadienin karbonilləşməsi reaksiyalarına maraq artmışdır. Bu reaksiyalarda alınan məhsulların tərkibi istifadə edilən katalizatorlardan asılı olur. Məsələn, kobalt katalizatoru iştirakı ilə,  $135^\circ\text{C}$ -də və 90 MPa təzyiqdə butadienin metoksikarbonilləşməsi zamanı dimetil adipinat alınır:



Bu reaksiya sənayedə adipin turşusunun alınması üçün istifadə oluna bilər.

## 7. Aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi

Aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşmə prosesləri bir neçə baxımdan əhəmiyyətlidir. Belə ki, məlumdur ki, əksər aromatik karbohidrogenlər kanserogen xassəsinə malikdirlər və onların yanacaqların, sürtkü yağlarının və s. tərkibində olması ciddi ekoloji problemlər yaradır. Katalitik riforminq, krekinq, koklaşma proseslərində alınan maye məhsullarda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çoxdur və yaxın gələcəkdə yanacaqlarda arenlərin miqdarına ciddi məhdudiyətlər qoyulması haqqında qərarlar qəbul olunmuşdur. Belə olan halda hidrogenləşmə prosesinin bu məqsədlə istifadəsi daha aktual olacaqdır. Digər tərəfdən fərdi, tsiklik doymuş karbohidrogen aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi yolu ilə alınması üsulları da böyük əhəmiyyətə malikdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, benzola birləşmə energetik olaraq  $\approx 146 \text{ kCoul/mol}$  sərfəli deyil. Antrasenə 9 və 10 vəziyyətlərində birləşmə isə energetik olaraq yalnız  $45 \text{ Coul/mol}$  əlverişli deyil.

Naftalində bu,  $102 \text{ kCoul/mol}$ , fenantrendə  $75,5 \text{ kCoul/mol}$



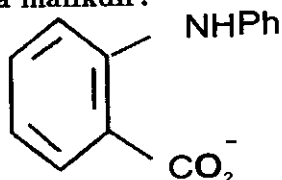
həddindədir.

Benzol ilə istənilən tip hidrogenləşmə yalnız sərt şəraitlərdə getdiyi halda naftalina, fenantrenə və antrasenə birləşmə hiss olunacaq dərəcədə yumşaq şəraitdə uğurla gedir. Həm də hidrogenləşmənin asanlıığı məhz həmin ardıcılıqla artır.

Arenləri tsiklanlara qədər hidrogenləşdirmək müxtəlif heterogen katalizator iştirakı ilə həyata keçirilir. Adi olefinlərin hidrogenləşdirilməsindən fərqli olaraq arenlərin hidrogenləşməsi daha yüksək temperaturda və yüksək təzyiqdə gedir.

Aktivləşmiş kömür üzərində rodium ilə alkilbenzolların hidrogenləşməsi otaq temperaturunda və  $4 \cdot 10^5$  Pa-a yaxın təzyiqdə aparıla bilər. Reney nikeli iştirakı ilə hidrogenləşmə  $100-150^\circ\text{C}$  temperaturda və  $(1,3 \div 1,7) \cdot 10^7$  Pa təzyiqdə aparıla bilər.

Benzolun və digər arenlərin hidrogenləşməsi həcmnin çoxlu sayda "homogen" katalizatorlar iştirakı ilə də gedir. Belə ki, benzol N,N-dimetilformamid mühitində,  $20^\circ\text{C}$ -də və  $10^6$  Pa təzyiqdə,  $\text{H}[\text{Rh}_2\text{A}_2\text{Cl}]$  tərkibli rodium katalizatorunun  $10^3$  molunun iştirakı ilə tsikloheksana hidrogenləşir. Katalizator da A aşağıdakı formula malikdir:



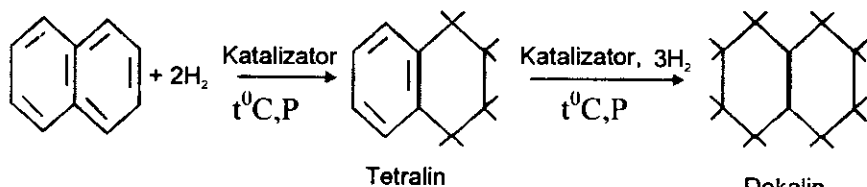
Tsikler tipli [nikel (II) -2-etilheksanoattriethylaliminium katalitik sistemlər istifadə etdikdə  $150-210^\circ\text{C}$  temperaturda, hidrogen iştirakı ilə  $7 \cdot 10^7$  Pa təzyiq altında o-ksilol sis- və trans-dimetil tsikloheksana hidrogenləşir. Aşağıdakı katalitik sistemi istifadə etdikdə o- və m- ksilolları sis- dimetiltsikloheksanlara hidrogenləşdirərkən yüksək stereoselektivlik aşkar olunmuşdur:



Qeyd edək ki, homogen kataliz zamanı heterogen kataliz şəraitində müşahidə olunan hidrogen mübadiləsi müşahidə olunmamışdır.

Çoxpilləli arenlərdə həlqələrin sayı artdıqca ilkin hidrogenləşmə sür'əti artır. Əvvəlcə yalnız bir həlqə hidrogenləşir. Belə ki, platin oksidini sirkə turşusunda istifadə etdikdə təxmi-

nən  $50^{\circ}\text{C}$ -də və hidrogenin təzyiqi  $4 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  olduqda naftalin 1,2,3,4-tetrahidronaftalinə hidrogenləşir. Eyni çevrilmə Re-ney nikelinin iştirakı ilə, spirt məhlulunda,  $100^{\circ}\text{C}$ -də və hidrogenin təzyiqi  $1 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  olduqda da gedir. Naftalin tam hidrogenləşdikdə dekalinə çevrilir:



Artıq çoxdan məlumdur ki, kanserogen xassəli, kondensləşmiş aromatik karbohidrogenləri hidrogenləşdirdikdə kanserogenlik azalır və tam hidrogenləşmə getdikdə tamamilə yox olur. Məsələn, ağır slans yağlarının 1 moluna 1 mol hidrogen birləşdikdə yağın kanserogenliyi 20–25% azalır. Artıq 40 ildən çoxdur ki, katalitik krekinqin ağır qazoylunun kanserogenliyini azaltmaq üçün katalitik hidrogenləşmə üsulları istifadə olunur.

Müəyyən edilmişdir ki, aromatik karbohidrogenlərin əksəriyyəti kanserogenlik baxımından təhlükəlidir. Lakin, katalitik krekinq qazoylunun  $370^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarıda qaynayan fraksiyası bu baxımdan daha təhlükəlidir. Belə ağır fraksiyanın katalitik hidrogenləşməsi kanserogenliyin azalmasına və tam yox olmasına səbəb olur.  $370^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarıda qaynayan fraksiyanın 1 moluna 2–3 mol hidrogen (1 l xammala 130–190 l hidrogen) udulduqda fraksiyanın kanserogenliyi tamamilə yox olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, yanacaqlarda aromatik karbohidrogenlərin miqdarına qoyulan tələblər daha da ağırlaşdırıldığından hidrogenləşmə proseslərinin tətbiqi daha da genişlənir. Lakin, bir faktı qeyd etmək lazımdır ki, hidrogenləşmə katalizatorları kükürlü birləşmələrin zəhərleyici təsirinə həssas olduqlarından əvvəlcə xammalın hidrotəmizlənməsi, sonra hidrogenləşməsi aparılır.

## 8. Nitrolaşma prosesləri

İlkin karbohidrogenlərin siniflərindən asılı olaraq həmin karbohidrogenlərə nitro qrup müxtəlif üsullarla daxil edilə bi-

lər. Sənayedə aromatik nüvənin nitrolaşması, olefinlərin və doymuş karbohidrogenlərin nitrolaşması böyük əhəmiyyət kəsb edir.

### 8.1 Olefinlərin nitrolaşması

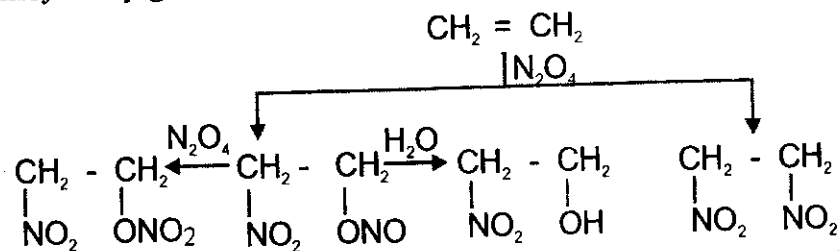
Alkenlərin azot oksidləri ilə, xüsusi halda  $N_2O_4$  ilə nitrolaşması nitrobirləşmələr kimyasının praktiki inkişaf edən sahələrindəndir.

Azot oksidlərinin doymamış birləşmələrə tə'siri hələ 1864-cü ildə A.Semyonov tərəfindən tədqiq olunmuşdu.

Sonralar N.Y.Demyanov göstərdi ki, etilen ilə  $N_2O_4$  qarşılıqlı tə'sirdə olduqda az çıxımla 1,2-dinitroetan alınır.

Bu sahədə Vilandin işləri daha uğurlu oldu. O, müəyyən etdi ki,  $N_2O_4$  etilen əlaqəsinə hallogenlərə analogi olaraq birləşir və digər məhsullarla yanaşı  $\alpha, \beta$  - dinitrobirləşmələr də əmələ gətirir.

Doymamış birləşmələrlə azot (IV) oksid ( $N_2O_4$ ) reaksiyasının dəqiq tədqiqi göstərdi ki, birləşmə reaksiyasının ilk məhsulları 1,2-dinitroalkanlar və 1,2-dinitronitritlərdir. Sonuncu sonradan qismən nitronitrata oksidləşir və ya 1,2-nitrospirtə hidroliz olunur. Belə ki, etilenin azot(IV)oksid ( $N_2O_4$ ) ilə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir.

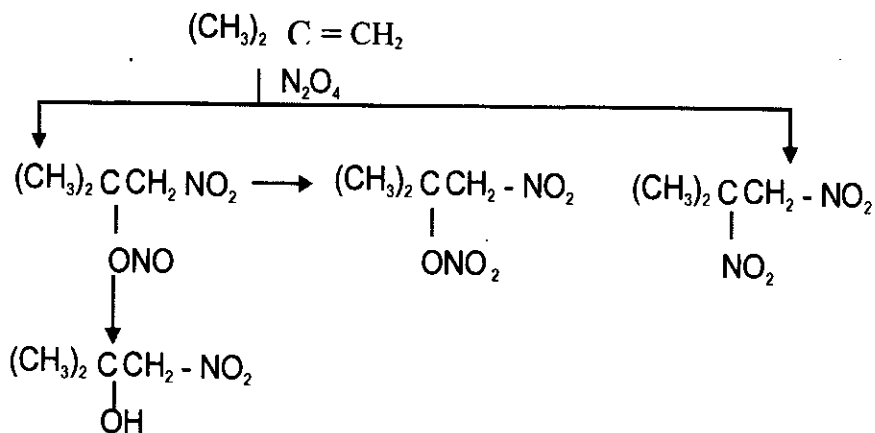


Dinitroalkanlar və nitrospirtlər alkenlərə, dienlərə və tsikloalkanlərə azot (IV) oksidin ( $N_2O_4$ ) təzyiq altında və inert həlledici mühitində birləşməsi ilə alınır.

Propenin, 2-metilpropenin, buten-1-in, buten-2-in və tsikloheksenin azot(IV) oksid ilə ( $N_2O_4$ ) qarşılıqlı tə'sir reaksiyası N.Levi və X.Skeyf tərəfindən öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, həlledici olmadıqda birləşmə məhsulları əmələ gəlmir. Lakin, oksigen iştirakı ilə reaksiya etilenin nitrolaşmasına analogi sxem üzrə gedir. Qeyri-simmetrik doymamış karbohid-

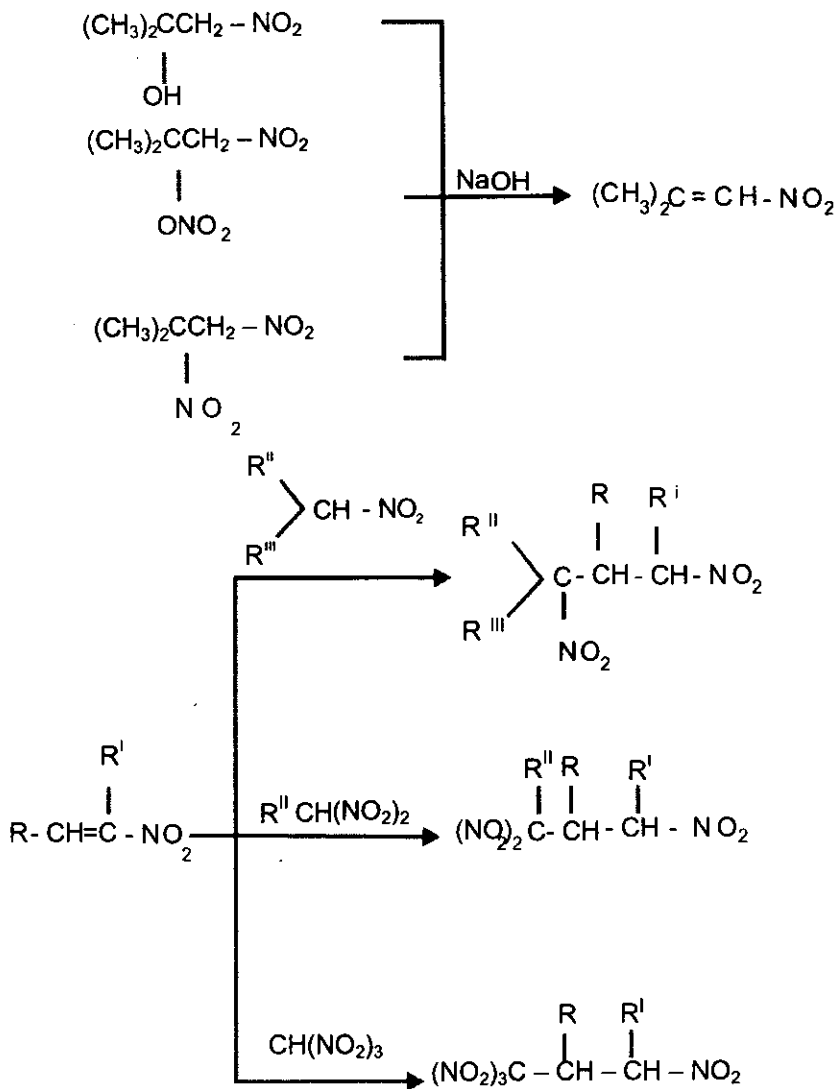
rogenlərlə  $N_2O_4$  ilə reaksiya gedir ki, nitroqrup həmişə hidrogeni çox olan, nitrat qrupu isə hidrogeni az olan karbon atomuna birləşir. Propenin nitrolaşması 1,2-dinitropropanın, 1-nitro-2-propilnitritin və 1-nitropropanol-2- nin əmələ gəlməsi nə səbəb olur.

2-metilpropen  $N_2O_4$  ilə efirdə və dioksanda  $10^{\circ}C$ -də nitrolaşması zamanı əsas məhsul kimi 1,2-dinitro-2-metilpropan və az miqdarda 1-nitro-2-nitrito-2-metilpropan əmələ gəlir. Sonuncu qismən nitrata oksidləşir. Həmçinin, reaksiya məhsulundan 1-nitro-2-metilpropanol da ayrılmışdır. 2-Metilpropenin nitrolaşma reaksiyasının sxemi aşağıdakı kimidir:



Buten-1-in efirdə  $0^{\circ}C$ -də nitrolaşma məhsulu 1,2- nitrobutan və qismən 1-nitrobutanol-2-dir.

2,2,4-trimetilpenten-4  $N_2O_4$  ilə efir mühitində mənfə  $5^{\circ}C$ -də nitrolaşdırıldıqda 4,5-dinitro-2,2,4-trimetilpentan (çıxım 53%) və 5-nitro-2,2,4-trimetilpentanol-4 (çıxım 31%) əmələ gəlir. Oktadesen-1-i susuz oksigenlə doymuş efir mühitində  $N_2O_4$  ilə nitrolaşdırıldıqda əsasən dinitroalkanlar və nitrospirt əmələ gətirir. Olefinlərdən polinitroalkanları almaq üçün onların ilk nitrolaşma məhsulları olan 1,2-dinitroalkanlar, 1,2-dinitrospirtlər, 2-nitro-1-nitratoalkanlar qələvi ilə işlənərək doymamış nitrobirləşməyə çevrilir. Sonra ilk nitrolaşma məhsulları ilə doymamış nitrobirləşmələrin natrium metilat üzvi əsaslar iştirakı ilə nitroalkanların kalium və natrium duzları ilə qarşılıqlı təsirindən polinitro birləşmələr alınır:



Qeyd etmək lazımdır ki, olefinlərin nitrolaşması reaksiyası XX əsrin 60-cı illərindən başlayaraq Azərbaycan alimləri tərəfindən də geniş tədqiq olunmuşdur. Olefinlərin nümayəndəsi

kimi fərdi olefinlərdən heksen-1, okten-1, penten-1, desen-1, qarışıq  $\alpha$ -olefinlərdən parafinin termiki parçalanmasından alınan müxtəlif fraksiyalar və etilenin oliqomerləşmə məhsulları olan oliqomer olefinlər ( $C_6-C_{24}$ ) istifadə edilmişdir.

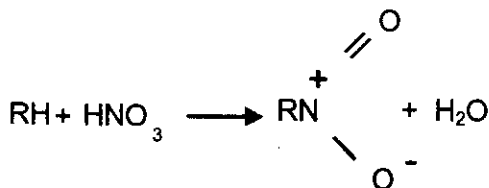
Nitrolaşdırıcı agent kimi azot(IV)oksid və müxtəlif qatılıqlı nitrat turşusu istifadə edilmişdir. Nitrat turşusu ilə nitrolaşma zamanı inisiator istifadə etmədikdə reaksiyanın induksiya müddəti yüksək olur və avtokatalitik oksidləşmə reaksiyaları əlavə reaksiya kimi sür'ətlənir.

Müəyyən edilmişdir ki, nitrat turşusunun qatılı  $\geq 40\%$  olduqda və  $70-110^\circ\text{C}$  temperatur intervalında reaksiya yüksək çıxımla gedir və əsasən 1,2-dinitro-, 2-nitro-1-nitrato-, 1-nitro-2 -hidrokso birləşmələr əmələ gəlir.

İnisiator istifadə etdikdə induksiya müddəti yox olur. Bunun səbəbi odur ki, natrium nitrit nitrat turşusu ilə qarşılıqlı tə'sirdə olduqda  $\text{NO}_2$  əmələ gəlir ki, o da nitrolaşmanın başlanmasına şərait yaradır.

## 8.2. Parafin karbohidrogenlərinin nitrolaşması

Nitrat turşusu adi şəraitdə praktiki olaraq alkanlara tə'sir etmir. Yüksək temperaturda və qatı nitrat turşusu istifadə etdikdə karbohidrogenlərin dərin destruksiyası baş verir. Məşhur rus alimi M.İ.Konavolov müəyyən etmişdir ki, alkanları durulaşmış (11 - 14%-lə) nitrat turşusu ilə birlikdə qapalı qabda qızdırdıqda nitrobirləşmələr əmələ gəlir. Alkan molekuluunda hidrogen atomunun biri nitroqrup ilə əvəz olunur:

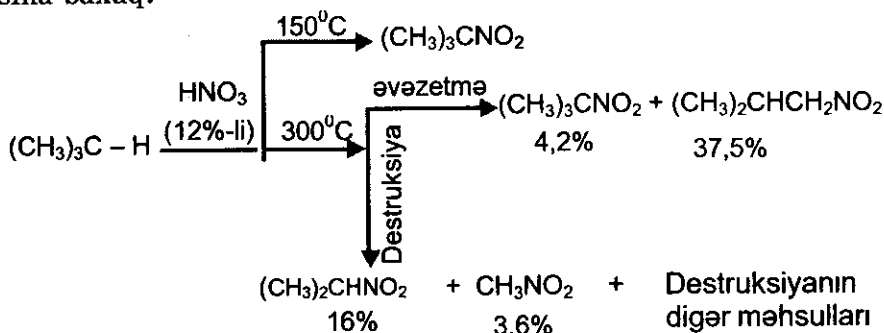


Bu reaksiyanın aparılma şəraiti və tətbiq sahələri dərinəndən öyrənilmişdir. Lakin, onun mexanizmini hələ də kifayət qədər öyrənilmiş hesab etmək olmaz. Lakin, əsas var ki, bu reaksiyanın sərbəst radikal mexanizmi ilə getməsi qəbul olunsun.

Sənayedə alkanların (adətən sadə alkanların) nitrolaşması qaz fazada,  $15-450^\circ\text{C}$ -də, azot oksidləri və ya nitrat turşusu-

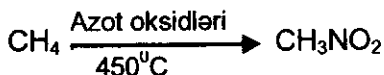
nun buxarları ilə aparılır.

Nisbətən yüksək olmayan temperaturda alkanın karbon skeletinin parçalanması baş vermir və üçlü və ya ikili karbon atomundakı hidrogen atomu nitroqrup ilə əvəz olunur. Birli karbon atomunda əvəzləmə getmir. Daha sərt şəraitlərdə nitrolaşdırılan alkanın oksidləşməsi və destruksiyası baş verir və bu zaman heç bir seçicilik gözlənilmir. Misal olaraq 2 - metilpropanın durulaşmış, 12% -li nitrat turşusu ilə nitrolaşmasına baxaq:



2-Metilpropanın 300°C-də nitrolaşmasının nəticələri göstərir ki, əvəzləmə məhsullarının faiz nisbəti dəqiq olaraq ilkin karbohidrogendə birli və üçlü karbon atomlarındakı hidrogen atomlarının saylarının nisbətində (9:1) bərabərdir. Başqa sözlə, reaksiya selektiv deyil.

Metanın azot oksidləri ilə 400°C-də nitrolaşması preparativ əhəmiyyətə malikdir. Proses qaz fazada gedir:

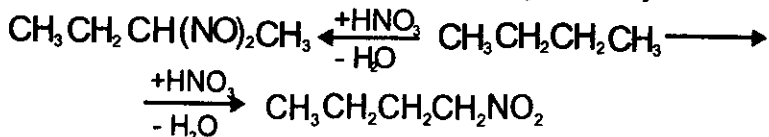


Bu yolla alınmış nitrometan bir çox sintezlər üçün həlledici və ilkin maddə kimi istifadə olunur.

Parafinləri nitrolaşdırdıqda nitroqrup ilkin karbohidrogendə istənilən vəziyyətə birləşə bilər. Lakin, müxtəlif vəziyyətdə olan karbon atomlarının reaksiya qabliyyətliliyi müxtəlif olur və aşağıdakı ardıcılıqla dəyişir:

Üçlü - > ikili - - > birli —. Temperatur artırıldıqda müxtəlif vəziyyətlərdə olan karbon atomlarının reaksiya qabliyyətləri bərabərləşir. Lakin, istənilən halda izomer nitroalkanlar

əmələ gəlir və karbon skeletinin izomerləşməsi baş vermir:

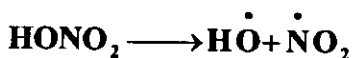


Parafinlərin nitrolaşması həmişə karbohidrogenlərin artıqlığı şəraitində (3:1-dən 10:1-ə qədər) aparılır və ona görə də yalnız mononitrotөрəmələr alınır.

Nitrolaşma proseslərində lazımsız əlavə reaksiyalardan ən başlıcası karbohidrogenlərin nitrat turşusu və ya  $\text{NO}_2$  ilə oksidləşməsidir. Odur ki, nitrat turşusuna nəzərən çıxım 50 - 80% olur. Oksidləşmə məhsullarında aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  və s. aşkar olunmuşdur.

Tsikloparafinlərin nitrolaşması zamanı oksidləşmə məhsulları arasında dikarbon turşuları (adipin, qlutar, yantar) da alınır.

Parafin karbohidrogenlərinin nitrolaşması sərbəst radikal mexanizmi ilə gedir. Əvvəlcə nitrat turşusu homolitik parçalanır, sonra alınan hissəciklər karbohidrogen ilə qarşılıqlı tə'sirdə olur:



Qeyd etmək lazımdır ki, nitrat turşusunun parçalanması zamanı əmələ gələn və ya əvvəldən nitrolaşdırıcı agent kimi götürülmüş  $\text{NO}_2$  də karbohidrogenlərlə qarşılıqlı tə'sirdə ola bilir. Belə ki,  $\text{NO}_2$  də cütləşməmiş elektron olması buna şərait yaradır. Nitrolaşmanın əsas reaksiyası sərbəst radikalların  $\text{NO}_2$  ilə qarşılıqlı tə'siri ilə getdiyindən zəncirvari reaksiya inkişaf etmir:

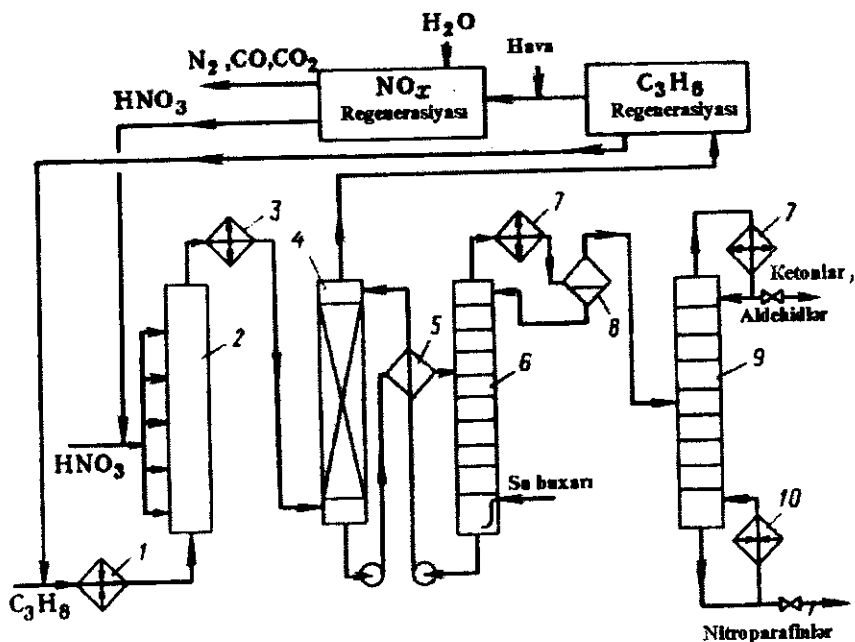


Qaz fazada nitrolaşma proseslərindən sənaye əhəmiyyətli olan propanın 40-70%-li nitrat turşusu ilə nitrolaşma prosesi-dir. Reaksiyanın optimal temperaturu 400-450°C, kontakt müddəti 0,5-2 *san* və təzyiq 0,5-1 *MPa*-dır.



Propan nitrat turşusuna 5:1 mol nisbətində götürülür. Alınan reaksiya məhsullarında 25% nitrometan, 10% nitroetan, 25% 1-nitropropan və 40% 2-nitropropan olur. Bu nitrobirləşmələr müxtəlif qaynama temperaturuna malik olduqlarından rektifikasiya ilə ayrılı bilər.

Propanın nitrolaşmasının texnoloji sxemi aşağıda verilir (şəkil 16)



Şəkil 16. Propanın nitrolaşmasının texnoloji sxemi:

1 - qızdırıcı; 2 - reaktor; 3 - soyuducu; 4 - absorber; 5 - istilikdəyişdirici; 6- buxarlandırıcı kolon; 7 - kondensator; 8 - separator; 9 - rektifikasiya kolonu; 10 - qaynadıcı.

Qızdırılmış propan reaktorun aşağı hissəsindən daxil olur. Reaksiya məhsulları (nitrolaşma və oksidləşmə məhsulları) reaksiyaya girməmiş propan ilə birlikdə soyuducuda (3) su ilə soyudulur və oksidləşmə məhsulu olan aldehidlər və ketonlardan ayrılmaq üçün absorberə (4) daxil olur. Absorber hidrok-silamin xloridin sulu məhlulu ilə suvarılır ki, o da karbonil

birləşmələri oksim şəklində əlaqələndirir. Maye absorberin kubundan buxarlandırma kolonuna (6) göndərilir. Orada nitroparafınlar və oksimlərin hidrolizindən əmələ gələn aldehidlər və ketonlar absorbentdən qovulur. Buxarlandırıcı kolondan buxarlar kondensatorda (7) kondensləşir və separatorada iki təbəqəyə ayrılır. Aşağıda yerləşən su təbəqəsi buxarlandırıcı kolonun yuxarı boşqablarına verilir. Üzvi təbəqə isə rektifikasiya kolonuna (9) göndərilir. Rektifikasiya kolonunda asan uçucu aldehidlər və ketonlar qovulur, nitrobirləşmələr qarışığı isə kolonun kubuna yığılır. Alınmış nitrobirləşmələr qarışığı sonra yenidən e'mal olunur. Ardıcıl olaraq su, nitrometan, nitroetan, 2- nitropropan və 1 - nitropropan qovulur.

Bu üsulla nitroparafınların istehsalı partlayış təhlükəlidir. Yüksək temperaturda prosesin aparıldığı aparatlar nitrat turşusunun qüvvətli aqressiv təsirinə məruz qaldığından aparatların hazırlanması üçün legirlənmiş polad, ferrosilid, titan və tantal istifadə edilir.

$C_{10}$ -dan yuxarı parafınların maye fazada nitrolaşmasının ən əhəmiyyətli metodu nitrat turşusunun buxarları ilə nitrolaşdırmaqdır. Bunun üçün barbataj tipli reaktorda maye karbohidrogen 130 — 220°C-də nitrolaşdırılır. Reaksiya kütləsinə salınmış ilanvari boruya fasiləsiz olaraq maye turşu verilir. Qızdırılma və buxarlanma zamanı turşu reaksiya zamanı ayrılan istiliyi udur. Turşu buxarları paylayıcı qurğuya verilir və reaksiya kütləsinə barbataj olaraq nitrolaşmanı aparır. Bu üsulun üstünlüyü odur ki, reaksiya həcmində nitrat turşusu buxarlarının az olmasıdır ki, bunun da nəticəsində proses təhlükəsiz olur və asanlıqla nəzarət edilir.

Aşağı temperaturlarda qaynayan doymuş karbohidrogenlər ( $C_6-C_9$ ) nitrolaşdırmaq üçün maye fazada iki nitrolaşma üsulu mövcuddur və hər iki üsul artırılmış təzyiqlə (0,2–1 MPa) əlaqədardır. Təzyiq reaksiya kütləsinə maye halında saxlamaq üçün tətbiq edilir. Bu üsullardan birində nitrolaşdırıcı agent kimi maye  $N_2O_4$  istifadə edilir. Mə'lumdur ki, nitrat turşusundan fərqli olaraq  $N_2O_4$  karbohidrogenlərdə həll olmaq qabiliyyətinə malikdir. Qarışıq soyudulan boruvari aparatdan buraxılır (170–180°C-də) və kontakt müddəti bir neçə dəqiqə olur.

Digər üsulda 50-70%-li nitrat turşusu ilə nitrolaşma 120–180°C-də aparılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, proses yüksək ekzotermiki olduğundan və reaksiya kütləsi heterofazalı olduğundan maye intensiv qarışdırılmalı və ya dövr etməlidir və reaksiya kütləsi intensiv soyudulmalıdır. Nitrat turşusu ilə nitrolaşma zamanı  $\text{NO}_2$  əlavə etdikdə proses sürətlənir. Belə ki,  $\text{NO}_2$  inisiator rolunu oynayır və sərbəst radikalların əmələ gəlməsinə səbəb olur.

### 8.3. Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşması

1771-ci ildə alman kimyaçısı S.Vulf təbii indigo boyasını nitrat turşusu ilə işləyərək ipəyi sarı rəngə boyaya bilən maddə ayırdı. Aromatik sıra nitrobirləşmələrə aid olan ilk nitrobirləşmə trinitrofenol (pikrin turşusu) belə alındı. Nitrobenzol sintetik olaraq sənaye miqyasında yalnız 30 ildən sonra 1856-cı ildə alındı. E. Mitçerlix 1834-cü ildə benzolun nitrat turşusu ilə nitrolaşma üsulunu yaratdı.

Aromatik nitrobirləşmələr çox böyük tətbiq sahələrinə malikdirlər. Belə ki, onlardan boyaq sənayesində, dərman preparatları, partlayıcı maddələr və s. istehsal olunur.

ABŞ-da 1917-ci ildə, 1929-cu ildə və 1959-cu ildə uyğun olaraq 19,5min ton, 21,8min ton və 78 min ton nitrobenzol istehsal olunurdu.

Keçmiş SSRİ nitrobenzol istehsalına görə dünyada ilk yerlərdən birini tuturdu. SSRİ-də bu birləşmənin istifadəsi aşağıdakı kimi paylanırdı: 90%-ə qədəri anilin istehsalına, təxminən 2% boyalar sintezinə, 7%-ə qədəri aralıq məhsullar və boyalar istehsalına və 1%-i başqa məqsədlərə.

Aromatik karbohidrogenlərin nitrat turşusu ilə nitrolaşması aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



Nitrolaşma zamanı su və istilik ayrılır. Ayrılan su reaksiyanı ləngidir və turşu müəyyən həddə qədər durulaşdıqda proses dayanır.

Nitrolaşma reaksiyası dönməzdir. Heç bir aromatik nitrobirləşmə üçün "hidroliz" prosesi mövcud deyil. Nitrolaşma zamanı külli miqdarda istilik ayrılması soyutma sistemində hər hansı nasazlıq olduqda reaksiya kütləsinin partlama təhlükəsini yaradır. Nitrolaşmanın istiliyi 96,4–142,5  $\text{kCoul/mol-a}$  (23–34  $\text{kcal/mol-a}$ ) çatır. Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşması sürətlə başa çatır.

Keçmiş SSRİ-də benzolun, xlorbenzolun və toluolun nitrolaşma prosesləri fasiləsiz (axın) üsulu ilə aparılırdı.

Nitrobenzolun, nitroxlorbenzolun və nitrotoluolların istehsalı zamanı karbohidrogenlərin nitrolaşması prosesində su qopardıcı maddə kimi sulfat turşusu istifadə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, qatı nitrat və sulfat turşuları qarışığında su sulfat turşusu ilə əlaqələnir və nitrat turşusu susuz HNO<sub>3</sub> şəklində nitrolaşmada iştirak edir. Hələ 1899-cu ildə rus kimyaçısı Markovnikovun işləri ilə müəyyən edilmişdir ki, sulfat turşusu aromatik karbohidrogenlərin nirtolaşma reaksiyasına katalitik təsirə malikdir.

1877-ci ildən başlayaraq indiyə qədər bir sıra nəhəng kimyaçılar aromatik karbohidrogenlərin nitrat və sulfat turşuları qarışığı ilə nitrolaşmasının mexanizmini aydınlaşdırmaq üzərində çalışırlar. Hazırda aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşmasının əksəriyyət tərəfindən qəbul olunan ion mexanizmi istifadə edilir. Bu mexanizm 50-ci illərdə rus (A.İ.Titov), ingilis (S.İnqold) kimya məktəbləri tərəfindən sübut olundu. N.Deno, Q.Peterson və E.Zaxer durulaşmış sulu məhullardan 99%-li qatılığa qədər sulfat turşusunda nitrat turşusunun udulma spektrlərini öyrənərək müəyyən etdilər ki, durulaşmış sulfat turşusu (35%-dən çox suya malik) iştirakı ilə HNO<sub>3</sub> ionlara disosiasiya edir:



Sulfat turşusu nə qədər qatı olursa, HNO<sub>3</sub> bir o qədər az disosiasiya edir. Sulfat turşusunda 56% su olduqda cəmi 50% nitrat turşusu disosiasiya edir. Suyun miqdarını 35%-ə qədər azaltdıqda dissosiasiya tamamilə dayanır. Belə nitroqarışıq nitrolaşdırıcı xassəyə malik olmur. Qatı sulfat turşusunda nitrat turşusu nitronium NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ionu əmələ gətirməklə dissosiasiya edir:



Su 15% olduqda bu tənlik üzrə 10%, su 10% olduqda 60%, su 7,5% olduqda 70%, su 5% olduqda isə nitrat turşusunun hamısı nitronium ionu əmələ gətirməklə disosiasiya edir.

Sulfat turşusunu su ilə durulaşdırdıqda HNO<sub>3</sub>-ün NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ion-

larına dissosiasiya dərəcəsinin azalmasını onunla izah etmək olar ki, sulfat turşusu su iştirakı ilə aşağıdakı sxem üzrə dissosiasiya edir:



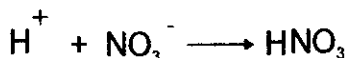
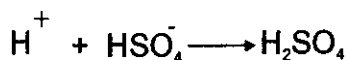
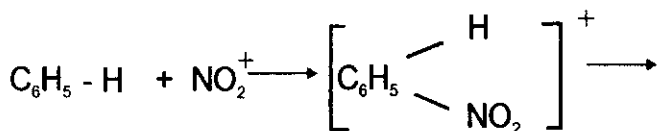
Nitrat, sulfat turşuları və su qarışığında  $\text{HSO}_4^-$  ionlarının qatılığı artdıqca  $\text{HNO}_3$ -ün dissosiasiyasının tarazlığı sola doğru yerini dəyişir.

Nitronium ionları sulfat turşusuna malik olmayan qatı nitrat turşularında da əmələ gəlir:



Qeyd olunan sxemlər aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşmasının sür'ətinə katalitik təsirinin səbəbini izah edir. Susuz nitrat turşusunda nitronium ionları 95%-lə sulfat turşusu ilə qarışıqda olduğundan 100 dəfə azdır. Nitrolaşma prosesinin sür'əti isə bu ionların qatılığı ilə düz mütənasibdir.

Benzolun nitronium ionu ilə nitrolaşması aşağıdakı kimi gedir:



Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşması prosesi heterogen mühitdə gedir. Bu mühitdə iki maye - nitrolaşma üçün götürülən karbohidrogen və turşular qarışığı. Hər iki mühit qismən biri-birində həll olur. Nitrolaşma prosesi eyni vaxtda qismən nitrat turşusu həll olmuş (sulfat turşusu üzvi təbəqədə

pis həll olur) karbohidrogendə, karbohidrogenin həll olduğu turşu qarışığından və iki fazanın sərhəddində gedir. Sulfat və nitrat turşuları qarışığında yalnız nitrat turşusunda olduğuna nəzərən nitrolaşma daha sür'ətlə getdiyindən turşu təbəqəsində həll olmuş karbohidrogenin nitrolaşması üzvi təbəqədə nitrolaşmadan daha sür'ətlə gedir. Odur ki, nitrolaşmanın sür'əti yalnız karbohidrogenin turşu təbəqəsinə diffuziya sür'əti ilə məhdudlaşa bilər. Diffuziya sür'əti isə qarışdırılma və iki fazanın reaksiya qarışığında nisbi miqdarlarından asılıdır. Beləliklə, sulfat turşusu təkcə suçəkici vasitə və katalizator yox, həm də reaksiya mühiti rolunu oynayır.

Aromatik karbohidrogenlərin sənaye nitrolaşmasının sür'əti son nəticədə nitrolaşdırıcı qarışığın qatılığından asılı olub və aşağıdakı nisbətlə mütənasibdir:

$$\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4] - [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

Aromatik karbohidrogenləri nitrolaşdırarkən sulfat, nitrat turşularının su ilə qarışığının nitrolaşdırıcı qabiliyyəti nitrolaşdırıcı aktivlik faktoru (n.a.f.) ilə xarakterizə olunur:

$$n.a.f. = S_c \frac{140}{140 - N_c}$$

$S_c$  və  $N_c$  turşu qarışığında uyğun olaraq sulfat və nitrat turşularının qatılıqlarıdır (kütlə %-i ilə).  $N_c \rightarrow 0$  n.a.f.  $\rightarrow S_c$  olur. Başqa sözlə nitrolaşdırıcı aktivlik faktoru işlənmiş sulfat turşusunun qatılığına uyğun gəlir. Hər bir nitrolaşma prosesi üçün n.a.f. həddi mövcuddur. Bu həddən aşağı kəmiyyətlərdə praktiki olaraq nitrolaşma getmir.

Bu həddən olduqca yüksək aktivlikdə benzol, xlorbenzol və toluolun nitrolaşması prosesi o qədər sür'ətlə gedir ki, tutum tipli reaktorda reaksiya qarışığının qalma müddətini limitləşdirə bilmir. Reaktorda reaksiya kütləsinin qalma müddəti komponentlərin verilmə sür'əti, iki maye fazanın qarışdırılma intensivliyi və istiliyin kənarlaşdırılması sür'əti ilə müəyyən olunur.

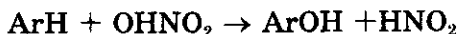
Nitrolaşma reaksiyası zamanı əlavə məhsullarda alınır. Belə ki, bu əlavə məhsullara nitrofenollar, di-trinitrofenollar və aşağıdakı kompleks birləşmələr aiddir.

$X C_6H_6 \cdot y ONOSO_3H \cdot zH_2SO_4$  (benzol üçün)

$C_6H_5CH_3 \cdot 2ONOSO_3H \cdot 3H_2SO_4$  (toluol üçün)

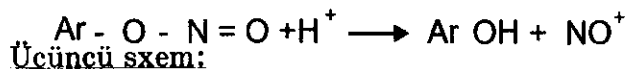
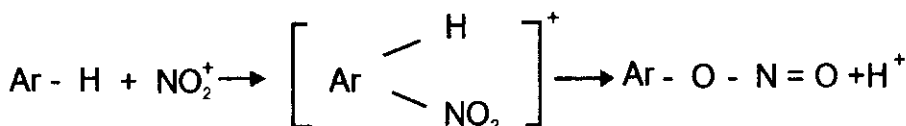
Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşması zamanı fenolların əmələ gəlməsini müxtəlif müəlliflər müxtəlif izah edir. Bunlardan bir neçə mümkün olan sxem aşağıdakı kimidir:

Birinci sxem:

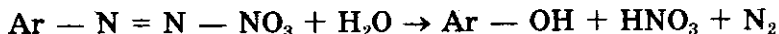
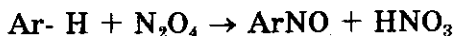


Fenollar aromatik karbohidrogenlərə nəzərən daha sür'ətlə nitrolaşırlar.

İkinci sxem:



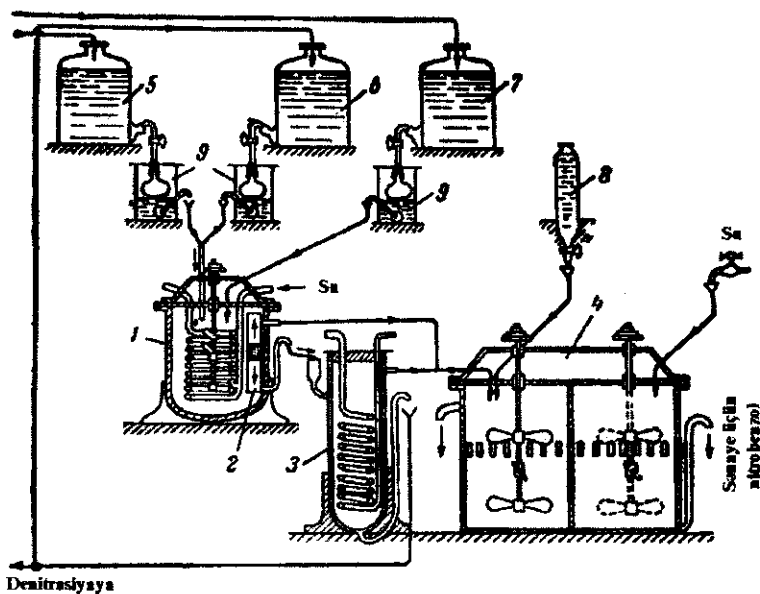
Üçüncü sxem:



Turşu qarışığının qatılığını və temperaturu artırıdıda reaksiya qarışığında yuxarıda qeyd olunan kompleks birləşmələrin əmələ gəlmə imkanı artır. Bu komplekslərin əmələ gəlməsi reaksiya qarışığını tündləşdirir, qüvvətli köpüklənmə verir, həlməşik şəkilli qara çöküntü əmələ gətirir.

Benzol, toluol və klorbenzol nitrolaşarkən böyük miqdarda istilik ayrılır. P.Qroqinsin məlumatlarına görə benzolun nitrolaşması zaman 1 mol maye benzola 123 kCoul (29,35 kkal), toluolun nitrolaşması zamanı isə 1 mol maye toluola 113 kCoul (27 kkal) istilik ayrılır. Benzol nüvəsinə birləşən hər nitroqrup sonrakı nitrolaşma zamanı ayrılan istiliyin azalmasına səbəb olur.

Benzolun fasiləsiz nitrolaşması prosesi ilk dəfə olaraq SSRİ-də yaradılmış və Rubejansk kimya kombinatında 1937-ci ilin aprel - may ayında təcrübə qurğusunda həyata keçirilmişdir. Bu qurğunun sxemi 17-ci şəkildə verilir.



Şəkil 17. Benzolun fasiləsiz nitrolaşması üçün təcrübə qurğusunun sxemi:

1-nitrator; 2-separator (nitratora bərkidilmiş çökdürücü stəkan); 3-soyuducu-çökdürücü; 4-nitrobenzolun yuyulması üçün aparat (neytrallaşdırıcı); 5-benzolun basqılı tutumu; 6-işlənmiş turşunun basqılı tutumu; 7-nitroqarışığın basqılı tutumu; 8-soda məhlulu ilə doldurulmuş silindr; 9-ürgəc və əks klapanlı dozalaşdırıcı.

Dəqiq aparılmış eksperimentlər nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, benzolun nitrolaşması prosesinin optimal parametrləri aşağıdakı kimidir: a) nitrolaşdırıcı qarışığın tərkibi - 34%  $\text{HNO}_3$ , 54,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 11,5%  $\text{H}_2\text{O}$ ; b) nitrolaşmadan sonra işlənmiş turşunun tərkibi - 72,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,6%  $\text{HNO}_3$ , 0,2%  $\text{NO}_2$ , 0,5%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ; v) əmtəlik nitrobenzoldan dinitrobenzolun miqdarı 0,1%-dən, benzolun 0,6%-dən çox olmur. Nitrobenzolun nəzəri hesablanmış miqdara görə çıxımı 98,5% (benzola hesablanmaqla) olur; q) nitrolaşma temperaturu 65 – 70°C olur.



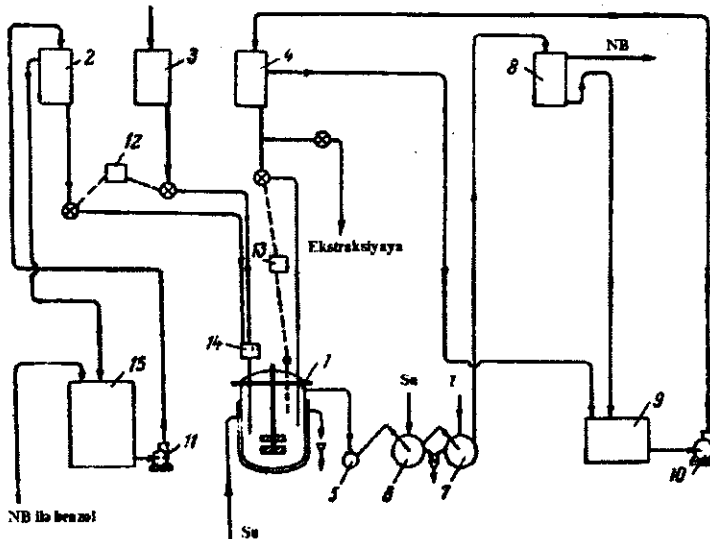
Reaksiyanın istiliyini tam kənarlaşdırmaq üçün (soyudulmuş, işlənmiş turşu ilə) 1 çəki hissəsi benzola 14 çəki hissəsi işlənmiş turşu verilir. Reaksiya kütləsinin reaktorda qalma müddəti 6,5 dəqiqə olur.

1956 və 1958-ci illərdə ABŞ-da iki pilləli, fasiləsiz nitrolaşma üsulu təklif olunmuşdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, nitrolaşdırıcı qarışıq istifadə etməklə nitrobenzolun alınma üsullarının hamısında reaksiya kütləsinə 1 ton benzola hesablanmaqla 1 tona yaxın sulfat turşusu əlavə olunur. Bu turşu reaksiyada iştirak etmir, su ilə durulaşır (70 — 72%  $H_2SO_4$  qatılığına qədər), azot oksidləri ilə çirklənir və regenerasiya olunmalıdır.

Nitrolaşmaya istifadə olunan benzol kükürtlü birləşmələrdən təmizlənməlidir. Bunun üçün molibden-kobalt katalizatoru üzərində, 350°C-də hidrotəmizləmə aparılır.

Nitrolaşdırıcı qarışıq metandan (89%  $HNO_3$ , 7,5%  $H_2SO_4$  və 3,5%  $H_2O$  və kuporos yağından (92,5%  $H_2SO_4$  və 7,5% su) hazırlanır. Benzolun fasiləsiz nitrolaşması sxemi 18-ci şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 18. Benzolun nitrolaşma sxemi:

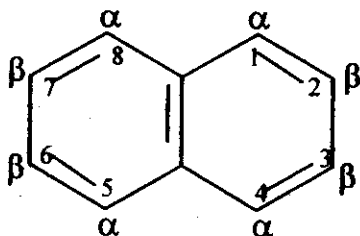
1- nitrator; 2- benzol üçün basqılı çəllək; 3,4- nitrolaşdırıcı qarışıq

şıq üçün basqılı çəllək; 5,10,11- nasoslar; 6,7- spiral soyuducular; 8- separator; 9- işlənmiş turşu üçün tutum; 12- nisbət tənzimləyicisi; 13- temperatur tənzimləyicisi; 14- qarışdırıcı; 15- benzol üçün tutum; NB - nitrobenzol.

Bir ton əmtəlik nitrobenzol alınarkən 900-1000 kq 70-73%-li işlənmiş sulfat turşusu alınır. Bu turşuda 1,5-2,2 % nitrobenzol və 0,25- 0,5%  $\text{HNO}_3$  olur. Bu turşu utilləşdirmədən öncə ondan qalıq nitrobenzol ekstraksiya olunur. Hələ 1941-1942-ci illərdə N.Troitski, A.F.Smagina və A.D.Petuxovanın iştirakı ilə orijinal ekstraksiya üsulu hazırlanmış və ekstragent kimi benzol təklif etmişdir. Bu halda işlənmiş turşuda olan nitrat turşusu benzolu nitrolaşdırır və işlənmiş turşuda nitrat turşusunun miqdarı 0,25-0,5%-dən 0,01-0,03 %-ə qədər azalır.

Müəlliflər müəyyən etmişlər ki, işlənmiş turşudan nitrobenzolun və nitrat turşusunun qalığını tam çıxarmaq üçün iki pilləli ekstraksiya kifayətdir. Bunun üçün benzol: işlənmiş turşu nisbəti minimum olub 1:15 kütlə nisbəti kimi götürülür.

Naftalinin nitrolaşması prosesinin birinci xüsusiyyəti  $\alpha$ - və  $\beta$ -vəziyyətində (1,4,5,8) olan hidrogenin nitroqruplarla daha asan əvəz olunmasıdır.



Əvəzləyicisiz naftalin nitrolaşdıqda  $\beta$ - nitrobirləşmələrin miqdarı 5%-dən çox olmur. İkinci nitroqrup da  $\alpha$ - vəziyyətə birləşir və 1,5- və 1,8-dinitrobirləşmə əmələ gəlir.

Naftalinin nitrolaşması prosesinin ikinci xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, əsas və əlavə reaksiyalar xeyli sür'ətlə gedir.

Naftalinin törəmələrinin nitrolaşması prosesinin üçüncü xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, naftalin həlqəsinə sulfoqrup daxil olduqda nitrolaşma reaksiyasının sür'əti kəskin azalır.

Naftalin bərk maddə olduğundan nitrolaşmadan əvvəl (və ya reaksiya prosesində sulfat və ya nitrat turşusunda suspenziyalaşdırılır).

1-Nitronaftalinə tələbat azdır və o, yalnız 1-naftilamin sintezində istifadə olunur. Odur ki, naftalinin nitrolaşması zamanı axın sxemi tətbiq olunmasına ehtiyac olmur. Naftalinin nitrolaşması xrom-nikel poladından hazırlanmış, qarışdırıcı və soyuducu elementlə (köynək və ilanvari boru) təhciz olunmuş reaksiya tutumunda aparılır. Naftalin 1,7-3 dəfə artıq miqdarda götürülmüş işlənmiş sulfat turşusunda (61–65%  $H_2SO_4$ ) 30–40°C-də suspenziyalaşdırılır. Sonra tədricən reaktora 28–42%  $HNO_3$ , 42–57%  $H_2SO_4$  və 15–16%  $H_2O$ -ya malik nitrolaşdırıcı qarışıq əlavə edilir.  $HNO_3$ -ün artığı nəzəri hesablanmış miqdardan 1-3% çox olur. Nitrolaşmanın sonunda temperatur 52-62°C intervalında saxlanılır. Bəzən nitrolaşmadan əvvəl sulfat turşusunun hamısı yox, yarısı suspenziyalaşdırılır, qalan hissə isə kiçik paylarla, nitrolaşdırıcı qarışıqla növbələşdirilməklə verilir.

Yaxşı keyfiyyətli 1-naftilamin almaq üçün 1-nitronaftalin qarışıqlarından ciddi təmizlənməlidir. Əridilmiş nitronaftalin qaynar su ilə və soda məhlulu ilə bir neçə dəfə yuyulur və bu halda nitronaftollar kənarlaşdırılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, nitrolaşma prosesində əlavə məhsul kimi 2-nitronaftalin də alınır ki, onun da hidrogenləşmə ilə reduksiya məhsulu olan 2-naftil amin kanserogen xassəlidir.

2-Nitronaftalinin 1-nitronaftalində miqdarı 4%-ə qədər olur. Odur ki, 2-nitronaftalinin miqdarını azaltmaq üçün bir neçə dəfə isti su və soda məhlulu ilə yuyulmuş texniki məhsul əridilərək yavaş-yavaş kristallaşdırılır. Təmizlənmiş 1-nitronaftalin kristalları ona məhluldan setrifuqa ilə ayrılır.

## 9. SULFOTURŞULAR

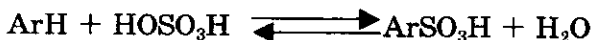
Sulfoturşular və onların törəmələri boyaqlar, səthi-aktiv maddələr, betona plastifikatorlar, katalizatorlar, dərman preparatları sintezində aralıq maddə kimi istifadə olunurlar. Ayır-ayrı sulfoturşuların praktiki əhəmiyyətini aşağıdakı məlumatlara əsasən müəyyən qədər təsvir etmək olar. 1980-ci ildə ABŞ-da cəmi 266322 ton müxtəlif növ sulfoturşular istehsal olunmuşdur ki, onların da 38,58%-ə qədəri n-dodesilbenzol-sulfoturşular, 27,87%-ə qədəri naftalin əsasında müxtəlif sulfoturşular (o cümlədən alkilnaftalin sulfoturşular) və 17,02%-ə qədəri benzol sulfoturşular və onun müxtəlif əvəzli törəmələri. Digər sulfoturşuların bütövlükdə həcmi 16,5%-ə yaxın olmuşdur.

Sulfoturşular və onların duzları suda yaxşı həll olur. Aromatik sulfoturşular kimyəvi davamlıdırlar. Benzol- və toluol sulfoturşuları vakuum altında qovduqda belə parçalanırlar.

Sulfoturşular da mineral turşular kimi qüvvətli turşulardır.

### 9.1. Aromatik birləşmələrin sulfolaşması

Aromatik nüvədə elektrofil əvəzləmə reaksiyalarının əhəmiyyətlilərindən biri sulfolaşmadır.



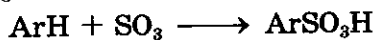
Sulfolaşma reaksiyası ekzotermikdir və reaksiyanın istiliyi 126–168 *kCoul/mol* həddində olur. Sulfolaşdırıcı agent kimi hər şeydən əvvəl 92-94%-li və ya 98-100%-li sulfat turşusu, adi temperaturda maye olan, tərkibində 20-25% və ya 60-65% sərbəst  $\text{SO}_3$ -ə malik oleum istifadə edilir.

Sulfat turşusu ilə sulfolaşmanın xüsusiyyəti odur ki, reaksiya dönər xarakterlidir. Reaksiya kütləsində su olduğundan düzünə reaksiya ilə yanaşı əks reaksiya - desulfolaşma da gedir. Tarazlıq vəziyyəti düzünə və əks reaksiyaların sür'ətindən asılı olur. Hər iki reaksiyanın sür'ət konstantları təxminən eyni dərəcədə sulfolaşan birləşmənin quruluşudur. Sulfolaşma nə qədər sür'ətlə gedirsə, əmələ gələn sulfoturşunun desulfolaşması da bir o qədər asan gedir.

Sulfolaşma reaksiyasının sür'əti sulfat turşusunun qatılığından olduqca asılıdır. Qatılığın 100%-dən 99,5%-ə qədər azalması sür'ətin bir neçə tərtib azalmasına səbəb olur. Sulfat

turşusunun su ilə sonrakı durulaşması nəticəsində sulfolaşma prosesi tamamilə dayana bilər. Sulfat turşusunun qatılığının sulfolaşmanın dayanmasına uyğun gələn həddi  $\text{SO}_3^-$  ün faizlə miqdarı ilə ölçülür və  $\pi$  sulfolaşma adlanır. Bu kəmiyyətin qiyməti ilkin maddənin təbiətindən, sulfolaşma temperaturundan asılıdır. Qüvvətli akseptor əvəzləyiciləri olan birləşmələr üçün adətən sulfolaşdırıcı agent kimi oleum istifadə edilir ki, bu da əmələ gələn, işlənmiş sulfat turşusunun miqdarını azaltmağa imkan verir. Bununla yanaşı, çox vaxt praktikada daha az qatılıqlı sulfat turşusu istifadə edilir ki, oksidləşdirici xarakterli əlavə reaksiyalar getməsin, polisulfoturşular və sulfonlar əmələ gəlməsin.

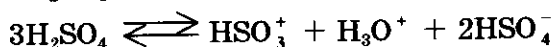
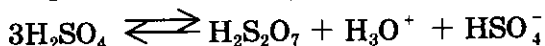
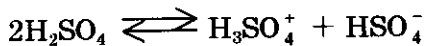
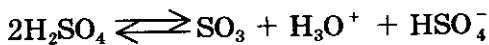
Tullantılar əmələ gəlməsinin qarşısını almaq baxımından  $\text{SO}_3$  ideal sulfolaşdırıcı agentdir.



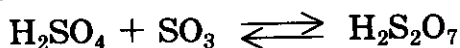
Lakin, reagent olduqca aktiv olduğundan sulfotörəmələrin çətin ayrılma bilən qarışığını əmələ gətirir və proses ilkin maddənin parçalanması ilə də müşahidə olunur. Odur ki,  $\text{SO}_3$  ilə sulfolaşmanın bir neçə variantı təklif olunub. Belə ki,  $\text{SO}_3$  inert qazla qarışıq halında istifadə olunur. Digər üsulda həlledici ilə, o cümlədən, maye  $\text{SO}_2$  ilə birlikdə istifadə edilir. Proses örtük tipli aparatlarda aparılır.

## 9.2. Sulfolaşmanın mexanizmi

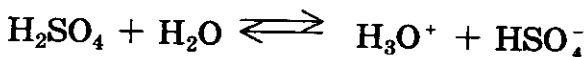
100%-li susuz sulfat turşusu çox az elektrik keçiriciliyinə malikdir və avtoprotoliz tənliyi üzrə cəmi 0,2 - 0,3% dissosiasiya edir.



100%-li sulfat turşusunda  $\text{SO}_3$  həll etdikdə alınan oleumda pirosulfat turşusu da olur:



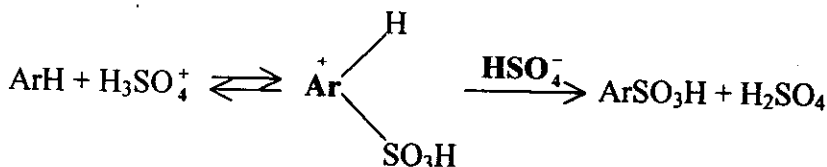
100%-li sulfat turşusuna su əlavə etdikdə o, aşağıdakı tənlik üzrə ionlaşır:



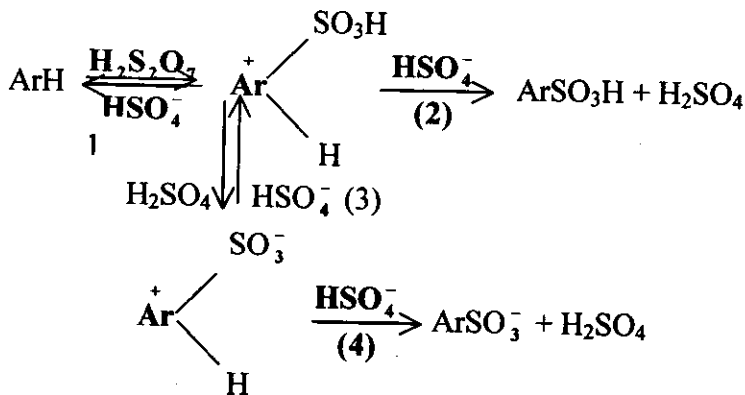
Sulfat turşusu və oleum ilə müxtəlif aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması reaksiyalarının kinetikasının geniş tədqiqatı göstərmişdir ki, sulfat turşusunun dissosiasiyası zamanı əmələ gələn hissəciklərin yalnız ikisi sulfolaşma prosesində iştirak edir: qatılığı 70-82% olan duru sulfat turşusunda  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  ionu daha qatı turşuda pirosulfat turşusu  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

$\text{H}_3\text{SO}_4^+$  ionu az hərəkətlidir, fəza çətinliklərinə daha çox məruz qalır, odur ki, onun iştirakı ilə reaksiya daha selektiv gedir.

Sulfolaşmanın mexanizmləri aşağıdakı sxemlərlə göstərilə bilər. Qatılığı 70 - 82% olan, duru sulfat turşusunda:



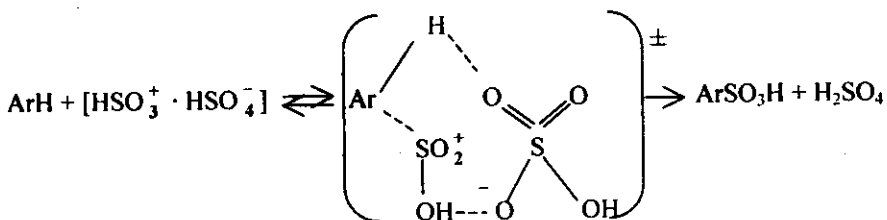
Qatı sulfat turşusunda:



Aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşdırıcı hissəciklə qarşılıqlı təsiri nəticəsində  $\sigma$ -kompleks əmələ gəlir, sonra əsasın təsiri ilə protonun qopması və sulfoturşusunun əmələ gəlməsi

baş verir. Sulfat turşusunun qatılığı 96%-dən az olduqda sulfolaşma prosesini  $\alpha$ -kompleksinin əmələ gəlməsi mərhələsi limitləndirir və sonra reaksiya (3) - (4) marşrutu üzrə gedir. Daha qatı turşu götürüldükdə hidrosulfat ionun qatılığı azalır və reaksiya (1) - (2) marşrutu ilə gedir. Bu halda limitləşdirici mərhələ (2) olur.

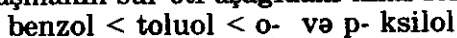
Sulfolaşmanın alternativ, bir mərhələli mexanizmi də təklif olunur ki, o da aralıq tsiklik vəziyyətdən keçir:



Göstərilir ki, bu mexanizm digər mexanizmlərə nəzərən daha universaldır.

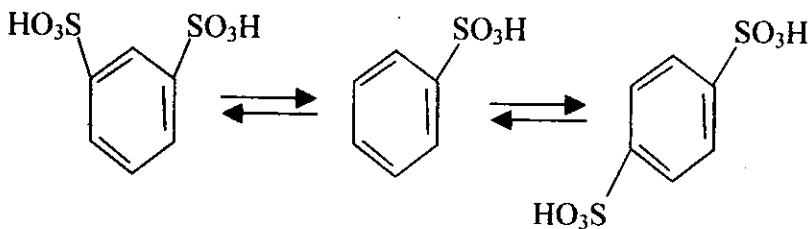
### 9.3. Benzol və onun törəmələrinin sulfolaşması

Aromatik karbohidrogenlər sulfat turşusunda pis həll olur. Onların 70%-li sulfat turşusunda həll olması 2%-dən çox deyil. Suyun və benzosulfoturşuların da karbohidrogenlərdə həll olması azdır və uyğun olaraq 0,09-0,2% və 0,11-5,6% həddində olur. Su turşu təbəqəsində sulfoturşuların qatılığı artdıqca karbohidrogenlərin həll olması eksponensial olaraq artır və temperaturdan asılı olmur. Odur ki, sulfolaşmanın əvvəlində reaksiya kütləsi heterogen olur və reaksiyanın sür'əti həm turşunun qatılığından, həm də aromatik karbohidrogenin turşu fazasına keçməsinə tə'sir edən bütün faktorlardan, o cümlədən ilk növbədə qarışdırmanın səmərəliyindən asılı olur. Benzolun homoloqlarında sulfolaşmanın sür'əti aşağıdakı kimi fərqlənir:



Çox vaxt benzolun sulfolaşması üçün "buxarlarda sulfolaşma üsulu" adlanan üsul istifadə olunur. 150-160°C-ə qədər qızdırılmış benzol buxarları qızdırılmış sulfat turşusundan buraxılır və eyni zamanda əmələ gələn su reaksiya mühitindən kənarlaşdırılır. Benzosulfoturşunun benzola nəzərən çıxımı 96-98% olur və alınmış məhsulda m-benzoldisulfoturşunun

miqdarı 0,5%-dən çox olmur. Benzolu və ya benzosulfoturşunu 65%-li oleum ilə 30-80°C-də sulfolaşdırdıqda m-benzoldisulfoturşu əmələ gəlir ki, onda praktiki olaraq başqa izomerlər olmur. Lakin, benzoldisulfoturşunu uzun müddət 90%-li sulfat turşusunda, 200°C-dən yuxarı temperaturda qızdırdıqda qismən desulfolaşma əmələ gəlməsi hesabına tarazlıq qarışığı əmələ gəlir ki, onun da tərkibində 66% m- və 34% p-benzoldisulfoturşu olur:



Benzoldan 1,3,5-trisulfoturşunu almaq üçün reaksiya 65%-li oleum ilə 250–300°C temperaturda, civə iştirakı ilə aparılmalıdır.

Toluol benzola nəzərən daha asan sulfolaşır.

Etilbenzol, izopropilbenzol sulfolaşarkən o- vəziyyətdə əvəzləmənin fəza çətinliyi ilə əlaqədar olaraq qarışıqda p-izomerlərin miqdarı artır.

Son illər benzolun və toluolun SO<sub>3</sub> ilə sulfolaşması üsulları da işlənib hazırlanmış və sənayedə tətbiq olunur.

#### 9.4. Yüksək molekullu alkil benzolların sulfolaşması

Alkilbenzolsulfoturşular (ABS) sintetik yuyucu maddələr kompozisiyasında istifadə olunan əsas səthi-aktiv maddələrdir.

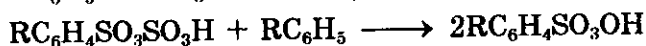
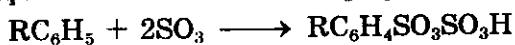
1987-ci ildə dünyada 1,86 milyon ton ABS istehsal olunmuşdur. Bu istehsalatın çox böyük miqyası ABS-in alınması prosesinin ən əsas mərhələsi olan alkil benzolun sulfolaşması mərhələsinə bir sıra tələblər qoyur. İlk növbədə sulfolaşma mərhələsi tullantısız və ekoloji təmiz olmalıdır. Odur ki, hazırda sulfolaşdırıcı agent kimi sulfat turşusu və oleum istifadəsi praktiki olaraq dayandırılıb. Bunun da əsas səbəbi 1 ton ABS alınması zamanı 1,5 tona qədər 60-70%-li, çirklənmiş sulfat turşusunun əmələ gəlməsidir. Digər tərəfdən bu üsulla alınmış sulfoturşuda 15%-ə qədər sulfat turşusu olur ki, bu da sulfoturşunu neytrallaşdırmaq üçün istifadə edilən natri-



um hidroksidin artıq miqdarda məsrəfinə səbəb olur.

Sulfolaşma ağ rəngli, tərkibində reaksiyaya girməmiş alkilbenzol və sulfat turşusu az olan məhsulun alınmasını təmin etməlidir. Sulfolaşdırıcı agent kimi bu tələbi  $\text{SO}_3$  ödəyir. Alkilbenzolları  $\text{SO}_3$  ilə sulfolaşdırarkən  $176 \text{ kCoul/mol}$  istilik ayrılır. Buna görə də sulfolaşma üsulunu hazırlayarkən reaksiya istiliyinin kənarlaşdırılması əsas faktor kimi nəzərə alınmalıdır.

Reaksiyanın mexanizmi birinci mərhələdə piro-sulfoturşunun əmələ gəlməsi ilə əlaqələndirilir. Əmələ gələn piro-sulfoturşu sonra alkilbenzol ilə qarşılıqlı təsirdə olur.



Bu prosesdə gedən əlavə reaksiyalar arasında əsası sulfoturşunun anhidridinin əmələ gəlməsidir.



Alkil radikalında 10-14 karbon atomu olan alkilbenzolları sulfolaşdırarkən sulfon  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$  1%-dən az əmələ gəlir. Benzolun daha kiçik homoloqlarını sulfolaşdırarkən sulfonun miqdarı daha çox olur. Məsələn, toluolun sulfolaşma məhsulunda ditolilsulfonun miqdarı 7-8%-ə çatır.

Reaksiya istiliyinin kənarlaşdırılması köynəyə soyuducu su verməklə və inert qaz ilə  $\text{SO}_3$ -ü durulaşdırmaqla həyata keçirilir. İnert qaz kimi çox yaxşı qurudulmuş hava götürülür.

Müasir qurğularda sulfolaşma  $\text{SO}_3$ +hava qarışığı ilə, plyonka (örtük) tipli reaktorlarda aparılır. Sulfolaşdırıcı agent kimi istifadə olunan  $\text{SO}_3$  kükürdü yandırmaq və alınan  $\text{SO}_2$ -ni vanadium katalizatoru üzərində oksidləşdirməklə alınır.

"Sulfureks" üsulu daha geniş yayılmışdır. Bu üsul ilə dünyada 100-dən çox qurğu işləyir. Proses üç mərhələdən ibarətdir.

1. Havanın qurudulması. Hava qurudulmaq üçün  $+3^\circ\text{C}$ -ə qədər soyudulur, sonra silikogel üzərində adsorbsiya edilir.

2.  $\text{SO}_2$  və  $\text{SO}_3$ -ün alınması. Qurudulmuş hava yandırılma sobasına göndərilir və maye kükürddən əks axınla keçməklə onu  $\text{SO}_2$ -yə oksidləşdirir. Durulaşmış  $\text{SO}_2$  kükürdün yandırılması sobasından  $650^\circ\text{C}$ -ə yaxın temperaturda çıxır, sonra  $430^\circ\text{C}$ -ə qədər soyudulur və kontakt aparatına göndərilir.

Kontakt aparatında SO<sub>2</sub> vanadium(V)oksid üzərində SO<sub>3</sub>-ə çevrilir. Alınan SO<sub>3</sub> sulfolaşmaya göndərilir.

3. Sulfolaşma çox borulu, plyonka (örtük) tipli Ballestra reaktorunda aparılır. Reaktor böyük olmayan diametrli uzun borular toplusundan ibarətdir. Borunun daxilində emələ gələn nazik maye təbəqəsi qaz halında reagent ilə reaksiyaya girir. Verilən maye sadə, konsentrik keçidlərin köməyi ilə hər bir borunun daxili divarının səthi boyu bərabər paylanır. Reaksiyanın sür'əti olduqca böyükdür.

70-80% konversiya artıq reaktorun birinci üçdə birində əldə olunur. Sulfokütlə və işlənmiş qaz aşağıdan çıxır, ayırıcıya düşür. Ayırıcıda ayrılan sulfokütlə neytrallaşmaya, işlənmiş qaz isə təmizlənməyə göndərilir.

SO<sub>3</sub>+hava ilə sulfolaşma zamanı prosesin ekoloji təmizliyini təmin etmək üçün işlənmiş qazın konvertasiya olunmamış SO<sub>2</sub>-dən SO<sub>3</sub>-ün izindən təmizlənməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. SO<sub>2</sub> qələvi məhlulu ilə udulur, sonra incə dispers üzvi hissəciklər və sulfat turşusu elektrofiltrin köməyi ilə tutulur.

Maye SO<sub>2</sub>-də SO<sub>3</sub>-ün məhlulu ilə sulfolaşma zamanı reaksiya istiliyinin kənarlaşdırılması çox asan həll olur. 1 kq SO<sub>2</sub> buxarlandıqda 418 kCoul/mola qədər istilik udulur. Bu da reaksiyanı -2 ÷ +2°C-də aparmağa imkan verir. Bu zaman daha keyfiyyətli məhsul alınır və işlənmiş qazı təmizləməyə ehtiyac olmur. Belə ki, buxarlanan SO<sub>2</sub> prosesə qaytarılır. Bu proses ilk dəfə olaraq 1948-ci ildə elmi ədəbiyyatda verilmişdir. 1964-cü ildə bu proses SSRİ-də iritonnajlı miqyasda həyata keçirilmişdir. Lakin, sulfolaşdırıcı məhlulun hazırlanması çətin olduğundan bu proses geniş yayılmamışdır.

### 9.5. Çox həlqəli aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması

Naftalin benzola nəzərən xeyli tez sulfolaşır.

Naftalinin α- vəziyyətə monosulfolaşmasının sür'əti sulfat turşusunun qatılığından və temperaturdan asılı olaraq 3–6 dəfə β- vəziyyətə monosulfolaşmanın sür'ətindən çoxdur. 1-Sulfoturşu almaq üçün sulfolaşma hidrolizə mane olan şəraitdə (adətən monohidrat ilə, 50–60°C-də) aparılır. Buna baxmayaraq 20%-ə qədər 2-sulfoturşu alınır. Digər çoxhəlqəli sulfoturşulardan yalnız 9,10-antraxinonun sulfoturşuları praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, onların əsasında çoxlu sayda boyaqlar istehsal olunur. Antraxinonda iki elektronoakseptor

qrupun olması hesabına onun sulfolaşması çətinləşir və sulfolaşma oleum ilə, qızdırılmaqla gedir.

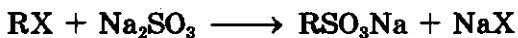
$\alpha$ -Sulfoturşuları almaq üçün proses civə birləşmələrinin iştirakı ilə aparılır. Civə birləşmələri antraxinon ilə  $\alpha$ -merkurtörəmələr əmələ gətirir ki, o da sulfolaşdırıcı agent ilə reaksiyaya girir. Əmələ gələn civə sulfat isə yenidən antraxinon ilə reaksiyaya girir. Talliumun, palladiumun, daha az dərəcədə ruteniumun və radiumun duzları da belə katalitik təsirə malikdirlər. Monosulfoturşu alarkən proses o vaxt dayandırılır ki, götürülmüş antraxinonun yarısı sulfolaşmış olur və disulfoturşuların miqdarı az olur. Həmçinin, antraxinonu  $\text{SO}_3$ -ün  $\text{SO}_2$ -də məhlulu ilə də sulfolaşdırmaqla monosulfoturşu alınması üsulu da işlənib hazırlanmışdır.

Çox zəhərli olan civə duzlarının istifadəsini aradan qaldırmaq üçün antraseni sulfolaşdırmaq və alınan sulfoturşunu oksidləşdirməklə antraxinonun sulfoturşusunu almaq məqsəduyğun sayıla bilər. Antrasen antraxinona nəzərən xeyli asan sulfolaşır. Lakin, antraseni müxtəlif həlledicilərdə və müxtəlif sulfolaşdırıcı agentlərlə sulfolaşdırdıqda  $\alpha$ -,  $\beta$ -sulfo və disulfoturşuların qarışığı alınır ki, onları da ayırmaq və e'mal etmək çətindir.

## 9.6. Alifatik sulfoturşular

Aromatik karbohidrogenləri sulfolaşdırmaq üçün adi olan sulfolaşdırıcı agentlər - sulfat turşusu, oleum,  $\text{SO}_3$ , xlorulfon turşusu - alifatik karbohidrogenlərin sulfolaşması üçün yaxşı nəticələr vermir. Lakin, doymamış karbohidrogenlər müstəsna olaraq təşkil edir. Bu karbohidrogenlər  $\text{SO}_3$ -ün təsiri ilə alkenilsulfoturşuların və sulfonların qarışığını, həmçinin, funksional alifatik birləşmələr, məsələn, karbon turşuları əmələ gətirir.

Yəqin ki, alkansulfoturşuların çox qədimdən və bu günə qədər də preparativ sintez üsulu kimi istifadə olunan alınma üsulu birli hallogenalkanların natrium sulfit ilə qarşılıqlı təsiridir. Bu üsul ilk dəfə 1868-ci ildə Ştrekker tərəfindən təklif olunmuşdur

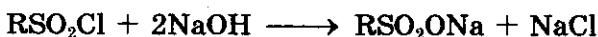


X = Cl, Br.

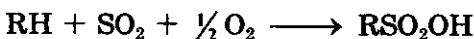
Reaksiya yaxşı çıxımla,  $200^\circ\text{C}$ -də, avtoklavda gedir. İkili

hallogen alkanlar həmin şəraitdə doymamış karbohidrogenlər əmələ gətirir.

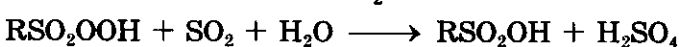
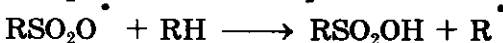
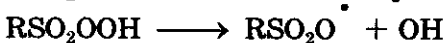
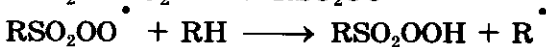
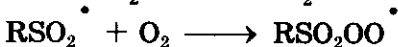
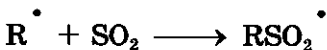
Alkansulfoxloridlər qələvi məhlulu ilə (NaOH) sabunlaşdırıldıqda alkansulfonatlar alınır ki, onlar da səthi aktiv maddələrdir.



SSRİ-də "Volqonat" markalı alkilsulfonat istehsalı təşkil olunmuşdu. Lakin, bu üsulda NaCl-i tam ayırmaq olmur və onun tərkibində 4 - 6% NaCl qalır. Lakin, karbohidrogenin sulfooksidləşməsi ilə alkilsulfonat alındıqda bu çatışmazlıq aradan qalxır.



Prosesi ultrabənövşəyi şüalar, radiasiya, ozonun təsiri və ya ozonlaşma oksigeni ilə inisiatorlaşdırmaq olar.



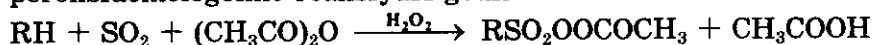
Reaksiya yalnız əmələ gələn sulfoturşunu su ilə fasiləsiz ekstraksiya etdikdə gedir. Əks halda qətranvari maddə əmələ gəlir ki, bu da reaksiyanın zəiflənməsinə və sonra dayanmasına səbəb olur. Odur ki, kvant çıxımı 8-dən çox olmur. Buna görə də reaksiyanı aparmaq üçün güclü UB-şüa mənbəyi tələb olunur.

Dalğa uzunluğu  $\lambda=200 \text{ nm}$  olan işıq ilə inisiatorlaşdırılan sulfooksidləşmə prosesi sənaye miqyasında "Hoechst" (Almaniya) firması tərəfindən 1974-cü ildə həyata keçirilmişdir. Qurğunun illik gücü 24000 ton olmuşdur.

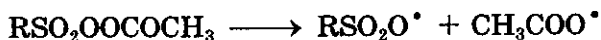
Fasiləsiz sulfooksidləşmə içərisində işıqlandırıcı mənbə kimi orta təzyiqli və hər birinin gücü 40 kVt olan civə lampalar

yerləşdirilmiş reaktorlarda aparılır. Qaz halında qarışıq 2 : 1 mol nisbətində, reaktorun aşağısından, C<sub>13</sub>—C<sub>18</sub> parafinlər isə su ilə birlikdə yuxarıdan verilir. Reaksiya qarışığı fasiləsiz olaraq çökdürücüyə verilir. Burada reaksiyaya girməmiş parafin ayrılaraq reaktora qaytarılır. Qalan sulfoturşu isə buxarlandırılaraq ondan 60%-li sulfat turşusu ayrılır. Sulfoturşunun sulu məhlulu neytrallaşmaya və buxarlandırmağa göndərilir. Hazır məhsul 60%-li pasta şəklində ("Xostapur-60") və 30%-li sulu məhlul halında ("Xostapur-30") buraxılır.

Digər üsul peroksid birləşmələrlə inisiatorlaşdırılan və sirkə anhidridi ilə promotorlaşdırılan sulfooksidləşmədir. Birinci mərhələdə işıq və ya hidrogen peroksid ilə inisiatorlaşdırılan, peroksidəmələgəlmə reaksiyası gədir:

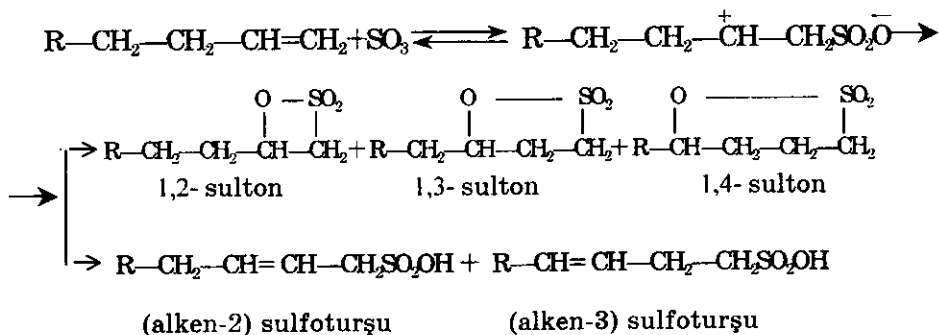


İkinci mərhələdə peroksid birləşmə parçalanır və karbohidrogenin sulfooksidləşməsini inisiatorlaşdırır:



Alifatik sulfoturşuların əmələ gəlməsi SO<sub>2</sub>-nin molekulunda 14-18 karbon atomu olan α-olefin ilə qarşılıqlı tə'sirindən alınır. Sulfolaşma örtük tipli reaktorda, hava ilə durulaşdırılmış (≈ havada 5% SO<sub>3</sub> olmaqla) SO<sub>3</sub> ilə aparılır.

Sulfolaşma zamanı iki reaksiya gədir. Nəticədə alkensulfoturşu və sul-tonlar əmələ gəlir:



Əmələ gələn sulfoturşuları neytrallaşdırdıqda və sulfonları sa-

buñlaşdırdıqda olefinsulfonatların və hidroksisulfonatların 3 : 2 nisbətində qarışığı əmələ gəlir. Məhsul biokimyəvi olaraq tamamilə oksidləşir və toz halında yuyucu maddələr istehsalında istifadə edilir.

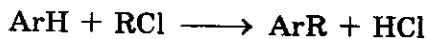
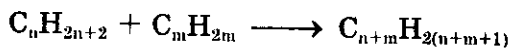
## 10. ALKİLLƏŞMƏ PROSESLƏRİ

Üzvi maddələrin və bəzi qeyri-üzvi maddələrin molekullarına alkil qruplarının daxil edilməsi prosesi alkilləşmə adlanır. Bu reaksiya çox böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, onun əsasında alkilaromatik birləşmələr, izoparafinlər, çoxlu sayda merkaptanlar və sulfidlər, aminlər, element- və metal üzvi birləşmələr və s. alınır. Çox vaxt alkilləşmə prosesi monomerlərin, yuyucu maddələrin istehsalında aralıq mərhələ kimi istifadə olunur.

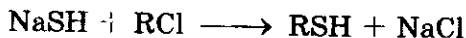
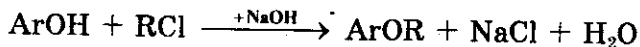
Alkilləşmə proseslərini yeni yaranan əlaqələrin növünə görə təsnif etmək daha əlverişlidir:

- karbon atomuna görə alkilləşmə;
- oksigen və kükürd atomlarına görə alkilləşmə;
- azot atomuna görə alkilləşmə;
- digər elementlərin (Si-, Pb-, Al- alkilləşməsi) atomlarına görə alkilləşmə.

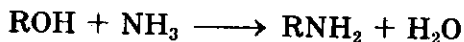
Karbon atomuna görə alkilləşmədə karbon atomu ilə əlaqəli olan hidrogen atomu alkil radikalı ilə əvəz olunur:



O- və S- atomlarına alkilləşmə zamanı alkil radikalı oksigen və ya kükürd atomu ilə əlaqələnir:

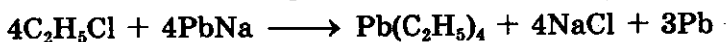
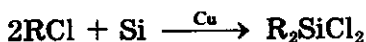


N- atomuna alkilləşmə zamanı ammoniakda və ya aminlərdə azot atomu ilə əlaqələnmiş hidrogen atomları alkil qrupları ilə əvəz olunur. Bu, aminlərin sintezinin ən əhəmiyyətli metodlarından biridir:



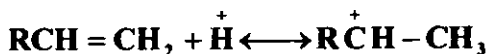
Si-, Pb-, Al- və digər elementlərə nəzərən alkilləşmə ele-

ment- və metalüzvi birləşmələrin alınmasının əlverişli yollarından biridir:

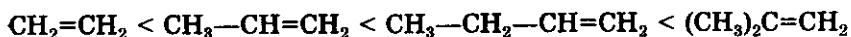


Alkillaşdırıcı agent kimi olefinlər və asetilen, xlorlu törəmələr, spirtlər, sadə və mürəkkəb efirlər istifadə edilir.

Olefinlərlə alkillaşma həmişə ion mexanizmi ilə gedir. Reaksiya zamanı aralıq karbokation əmələ gəlir. Katalizator olaraq proton və aproton turşular istifadə olunur:



Olefində karbon atomlarının zəncirinin uzanması və ya şaxələnməsi onun alkillaşma qabiliyyətini xeyli artırır:



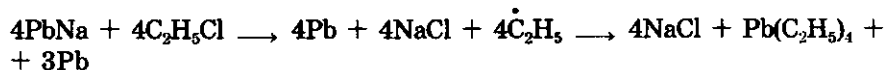
Bə'zi hallarda olefinlərlə alkillaşma radikal-zəncirvari reaksiyaların inisiatorları, işıq və ya yüksək temperaturun təsiri ilə də gedir. Bu halda aralıq aktiv hissəcik kimi sərbəst radikal əmələ gəlir.

Xlorlu törəmələrin alkillaşdırıcı təsiri üç müxtəlif qarşılıqlı təsir zamanı (elektrofil reaksiyalarda, nukleofil əvəzləmə zamanı və sərbəst radikal proseslərində) özünü göstərir.

Alkilxloridlərin reaksiya qabiliyyəti alkil qrupları uzun və şaxəli olduqda artır:



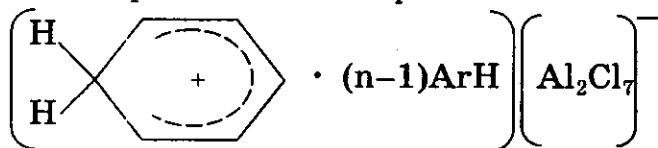
Xlorlu törəmələrlə bir sıra alkillaşma reaksiyaları sərbəst radikal mexanizmi ilə gedir:



Aromatik karbohidrogenləri xlorlu törəmələrlə alkillaşdırarkən katalizator kimi aproton turşulardan yalnız alüminium xlorid istifadə olunur. Belə ki, o asan əldə olunan aproton turşular içərisində ən aktivdir. Karbohidrogenləri olefinlərlə alkillaşdırarkən alüminium xlorid ilə yanaşı turşu tipli digər

katalizatorlar da ( $H_2SO_4$ , susuz HF, fosfat turşusu, alümosilikatlar, seolitlər) istifadə oluna bilər.

Bərk halda  $AlCl_3$  karbohidrogendə həll olmur və alkiləşmə reaksiyasını zəif katalizləyir. Lakin, HCl ayrıldıqca alüminium xlorid tünd maye maddəyə çevrilir ki, o da karbohidrogenin artıq miqdarında həll olmur. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, alüminium xlorid Qustavson kompleksinə çevrildikdə yüksək katalitik aktivliyə malik olur. Alüminium xloridin aromatik karbohidrogendə suspenziyasından HCl buraxmaqla Qustavson kompleksini hazırlamaq olar.

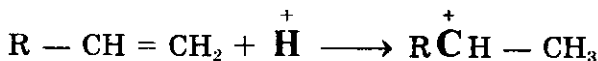


Məqsəduyğun hesab edilir ki, əvvəlcə bu kompleks hazırlansın sonra reaksiyaya verilsin. Kompleksin hazırlanmasında HCl və RCl istifadə etmək olar. Lakin, reaksiyaya girən komponentlərdə su, kükürlü birləşmələr və  $NH_3$  olduqda kompleksin katalitik aktivliyi azalır.

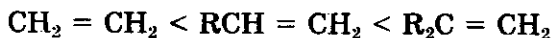
### 10.1. Alkenlərlə alkiləşmə

Alkenlərlə alkiləşmə zamanı katalizator kimi müxtəlif metalların (Al, Fe, Be, Ti, Zn və s.) hallogenidləri, mineral turşular ( $HF$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) istifadə olunur. Bu üsulun qüsuru ondan ibarətdir ki, reaksiya skelet izomerləşməsi və alkenin polimerləşməsi ilə müşayiət olunur, sulfat turşusu istifadə etdikdə isə aromatik birləşmələrin sulfolaşması reaksiyası da gedir.

Hesab edilir ki, mineral turşuların iştirakı ilə əvvəlcə ilkin alken protonlaşaraq karbokation əmələ gətirir:



Alkenlərin reaksiyaya girmə qabiliyyəti əmələ gələn karbokationun davamlılığından asılı olur və aşağıdakı sıra üzrə artır:

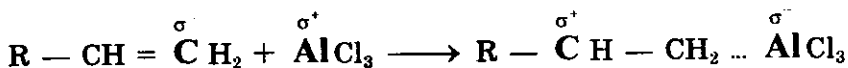


Hazırda hesab edilir ki, qatı və duru sulfat turşularında karbokationların yaşama müddəti o qədər böyükdür ki, aromatik birləşmə ilə  $\sigma$ - kompleksinə əmələ gələndə onlar karbo-



kationlara xas olan bütün çevrilmələrə (hidrid yerdəyişməsi, kationun miqrasiyası, protonun ayrılması) mə'ruz qalırlar.

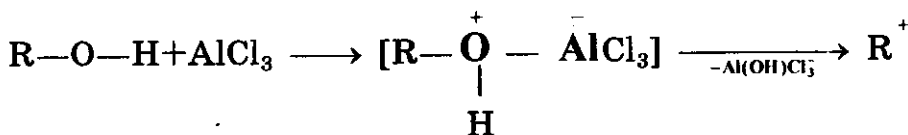
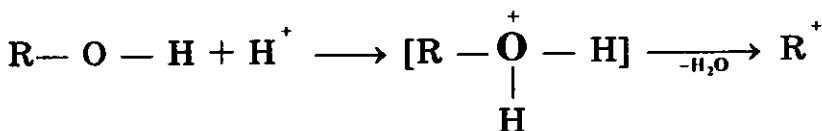
Katalizator kimi Lyuis turşuları istifadə etdikdə intermediat ion cütü olur:



Bu ion cütünün kationu aromatik substrat ilə qarşılıqlı tə'sirdə olur alkilləşmə məhsulu əmələ gətirir.

Spirtlərlə alkilləşmə zamanı katalizator kimi çox vaxt fosfat turşusu, alüminium xlorid (yüksək temperaturda), bortriflüorid, çox az hallarda sulfat turşusu istifadə olunur. Buxar fazada alkilləşmə zamanı alüminium oksid istifadə olunur.

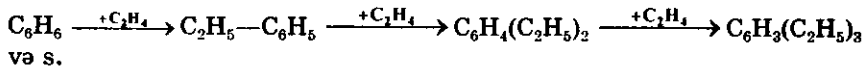
Üçlü butil, allil və benzil spirtləri, difenil- və trifenilmetanol ilə alkilləşmə zamanı çıxım daha çox olur. metil və etil spirtləri bu reaksiyaya daha çətin girir. Bunun əsasında da təsdiq etmək olar ki, bu halda da alkilləşdirici agent karbokationdur. Bu karbokation əmələ gəlməsindən əvvəl hidrosil qrupunun oksigeni protonlaşır, sonra su ayrılır və ya hidrosil qrupu oksigeninə Lyuis turşusu koordinasiya olunur:



Birli spirtlərlə alkilləşmə ikili alkilbenzolun əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır ki, bu da onu göstərir ki, bə'zi hallarda aralıq məhsul kimi alken də əmələ gəlir.

İstənilən katalizator iştirakı ilə alkilləşmə aromatik karbohidrogenləri alkilləşdirərək hidrogen atomları ardıcıl olaraq əvəz olunur və nəticədə müxtəlif dərəcədə alkilləşmiş məhsulların qarışığı əmələ gəlir.

Benzol metilləşərkən və ya etilləşərkən hətta heksaalkilbenzollar da əmələ gəlir:



Benzolu propilləşdirdikdə tetraizopropil benzol alınır.

Aromatik karbohidrogenlərin alkilləşməsi reaksiyasının özü alüminium xloridin aktiv kompleksi ilə çox sür'ətlə gedir. İntensiv mexaniki qarışdırılıqda və ya qaz halında olefin reaksiya kütləsindən barbataj olduqda reaksiyanın sür'əti daha da artır və o, diffuziya və ya ona yaxın olan oblastda gedir. Təzyiq artdıqda sür'ət artır. Lakin, sür'ət temperaturdan az asılı olur.

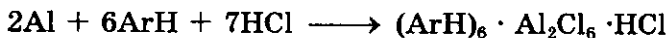
Alkilleşmədən fərqli olaraq perealkilləşmə hiss olunacaq dərəcədə ləng gedir və temperatur artdıqca onun sür'əti də artır.

Katalizator prosesin gedişində tədricən passivləşdikcə həm alkilləşmə, həm də peralkilləşmə reaksiyaları ləngiyir, lakin sonuncuda ləngimə daha çoxdur. Odur ki, prosesdə əks reaksiya olan peralkilləşmə reaksiyasına girməyə imkan tapmamış poli-alkilbenzolların miqdarı reaksiya qarışığında çoxalır.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalizatorun passivləşməsinə reagentlərdə olan qarışıqlarla yanaşı alkilləşmənin əlavə məhsulları da tə'sir edir. Belə ki, əlavə məhsul kimi aşağı temperaturlarda əmələ gələn polialkil benzollar, yuxarı temperaturlarda isə çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlər və qətranlar katalizatoru passivləşdirir. Buna səbəb odur ki, həmin maddələr alüminium xloridi möhkəm əlaqələndirir və ya stabil  $\sigma$ -kompleksləri əmələ gətirir ki, onlar da öz protonunu çətinliklə olefinə verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, alkilləşdirmə üçün götürülən texniki benzol və ya digər aromatik karbohidrogen əvvəlcə qurudulmalıdır. Bunun üçün su azeotrop qarışıq şəklində benzol və ya toluol ilə birlikdə qovulur. Belə qurudulma zamanı suyun miqdarı 0,002-0,005% -ə qədər azalır.

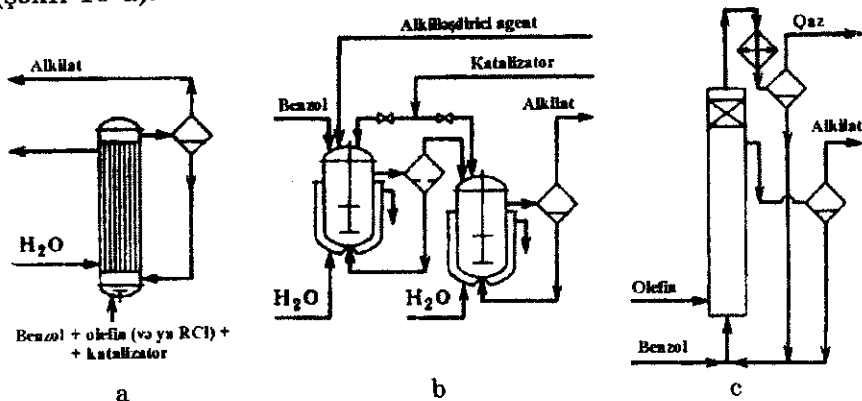
Alüminium xloridin maye katalitik kompleksi reaksiyaya hazır şəkildə daxil olur. Son illər həmin kompleks metallik alüminiumun tullantılarından, aromatik karbohidrogenlərdən, susuz hidrogen xloriddən istifadə etməklə alınır:



Aromatik karbohidrogenlərin fasiləli alkilləşməsi prosesini

aparmaq üçün qarışdırıcıya və soyuducu köynəyə malik reaktora reaksiya kütləsinin 10-20%-i miqdarında katalitik kompleks əlavə olunur. Sonra qarışdırmaqla olefin və ya alkanların xlorlu törəməsi əlavə olunur və lazım olan temperatur rejimi yaradılır.

Fasiləsiz prosesdə işə boruvari reaktor istifadə olunur (şəkil 19 a).



Şəkil 19. Alüminium xlorid kompleksi iştirakı ilə aromatik karbohidrogenlərin alkiləşdirilməsi üçün reaksiya qovşaqları: a - boruvari reaktor; b - qarışdırıcı reaktorlar kaskadı; c - kalon tipli reaktor.

Boruvari reaktorun aşağısında qüvvətli qarışdırıcı olur ki, o da reaksiya kütləsini emulsiyalaşdırır. İlk reagentlər və separatorada çökmüş katalizator kompleksi reaktorun aşağısına daxil olur, əmələ gələn emulsiya borularla yuxarı qalxır və su ilə soyudulur. Su boruların arasından axıdılmaqla soyuducu funksiyasını icra edir. Separatorada karbohidrogen təbəqəsi katalitik kompleksdən ayrılır və e'mala göndərilir. Qarışıq aparatda e'l müddətdə olmalıdır ki, həmin müddətdə reaksiya başa çatsın.

Digər fasiləsiz üsulda qarışdırıcıya malik, 2-4 reaktorlar kaskadı istifadə olunur (şəkil 19 b). Birinci reaktora reagentlər verilir, reaksiya məhsulu birinci reaktorun yan axarından ikinci reaktora separatoradan keçməklə tökülür. Separatorada katalitik kompleks ayrılır və birinci reaktora qaytarılır. Kaskad sistemi onunla əlaqədardır ki, bir qarışdırma reaktorunda alkiləşmə agentinin bir qismi hazır məhsul ilə itə bilər.

Reaksiya 40-60°C-də aparıldığı halda reaksiya kütləsinin kaskadda qalma müddəti  $\approx 50$  dəq. olur. Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiya müddəti istiliyin kənarlaşdırılması şəraitinə uyğun aparılır və tarazlıq şəraitinə yaxınlaşdırılır ki, monoalkil törəmələri alınsın.

Aromatik karbohidrogenlərin qaz halında olefinlərlə alkilləşməsi barbataj kalonunda (şəkil 19 c) aparılır. Bu kalonların daxili divarı turşuya davamlı pilitələrlə örtülür ki, kalon korroziyaya uğramasın. Kalonu yan axara qədər dolduran maye reaksiya kütləsi katalitik  $AlCl_3$  kompleksindən (həcmcə 20-40%) və onda həll olmayan aromatik karbohidrogenlər qarışığından ibarət olur. Kalonun aşağı hissəsinə qurudulmuş benzol və olefin fraksiyası verilir ki, o da mayedən barbataj olaraq onu qarışdırır. Maye reaksiya kütləsi kalonun yan axarından separatora tökülür və orada daha ağır olan katalitik kompleks çökür və alkiləşdiricinin aşağısına qaytarılır. Alkilat isə sonrakı e'mala göndərilir.

Reaksiyanın istiliyi praktiki olaraq reagentlərin qızması və benzolun buxarlanması hesabına kənarlaşdırılır. Benzol buxarları çıxan qazlarla birlikdə əks soyuducuya düşür və burada benzol kondensləşərək alkilatora qaytarılır, digər qazlar isə sonrakı e'mala göndərilir.

## 11. OKSİDLƏŞMƏ PROSESLƏRİ

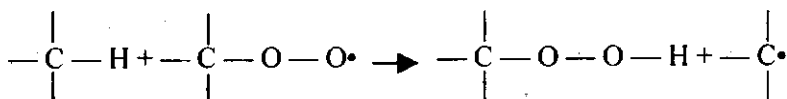
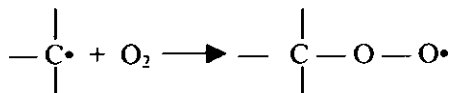
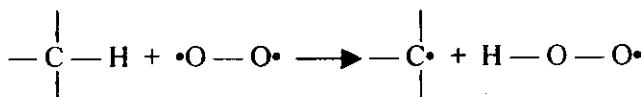
Alkanlar yandırıldıqda yalnız istilik enerjisi mənbəyi kimi istifadə olunur. Lakin, sənayedə alkanların qismən oksidləşməsi ilə alınan maddələr də geniş istifadə olunur.

Molekulyar oksigen adi şəraitdə alkanlarla reaksiyaya girmir. Katalizatorlar iştirakı ilə alkanların molekulyar oksigen ilə qarşılıqlı təsiri bütün mümkün olan istiqamətlərdə gedir. Lakin, bu reaksiyada əsasən üçlü karbon atomu iştirak edir. Oksigenli birləşmələrin alınması metodu kimi alkanların oksidləşməsi adətən sənayenin elə sahələrində istifadə edilir ki, həmin sahələrdə oksidləşmə məhsullarının qarışığı istifadə olunur və ya onlardan fərdi maddələr ayrılır.

Oksidləşmənin inisiatoru kimi müxtəlif metal katalizatorlardan istifadə olunur; xüsusi əlavələrə malik manqan duzları, karbon turşularının duzları və s.

Çox ehtimal ki, inisiatorlaşma şəraitində oksigen molekulları qismən biradikal formasına keçir. Bu radikal alkan mole-

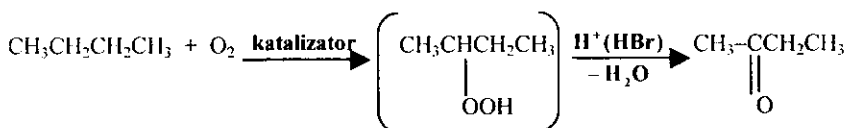
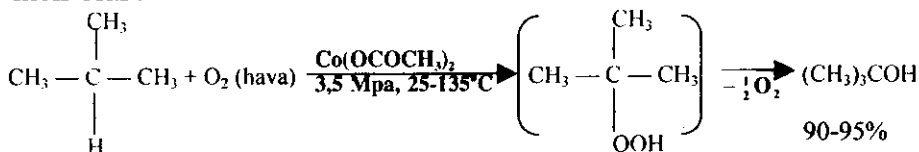
kulunun ikili və üçlü karbon atomunda olan C-H əlaqəsini qırmağa kifayət edən aktivliyə malik olur:



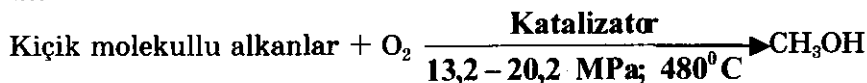
və s.

Reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq hidroperoksidlərdən ya müxtəlif oksigenli törəmələr ya da ilkin alkanın parçalanma məhsulları alınır.

Birinci tip çevrilməyə misal olaraq izobutandan üçlü-butanolun, n-butandan metiletil ketonun alınmasını misal göstərmək olar:



İkinci tip çevrilmələrə misal olaraq təbii qazların və ya yüngül benzinin oksidləşməsi ilə metanolun alınmasını göstərmək olar. Proses təzyiq altında, katalizatorun iştirakı ilə gedir:



İkinci tip çevrilmələrə alkanların daha ağır fraksiyalarını oksidləşməsi ilə karbon turşularının qarışığının alınmasını da

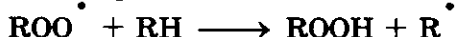
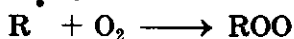
göstərmək olar. Proses əridilmiş parafin karbohidrogenlərindən Mn katalizatorları iştirakı ilə hava buraxmaqla aparılır. Bu zaman karbohidrogen molekulu parçalanır və iki molekul turşu əmələ gəlir:



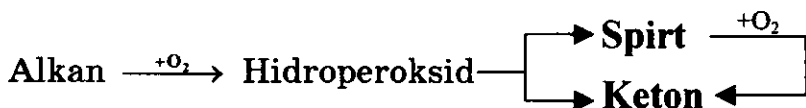
Bu yolla alınan karbon turşuları qarışığı sabun alınmasında istifadə olunur.

Karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı bir sıra molekulyar məhsullar - hidroperoksidlər, spirtlər, ketonlar, aldehydlər, karbon turşuları, mürəkkəb efirlər və bəzi mürəkkəb çoxfunksiyalı birləşmələr əmələ gəlir. Aralıq aktiv hissəcik karbon atomunda (R) və ya oksigen atomlarında (ROO, RCOOO) sərbəst valentliyə malik radikallardır.

Hidroperoksidlər karbohidrogenlərin oksidləşməsinin ilkin molekulyar məhsuludur:

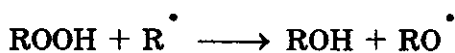


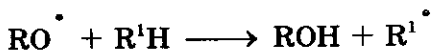
Karbohidrogenlərin oksidləşməsinin ikinci məhsulları spirtlər və karbonil birləşməlidir. Parafinlərin və naftenlərin oksidləşməsi zamanı hiss olunacaq dərəcədə spirtlər əmələ gəlir. Alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı spirtlər hiss olunacaq dərəcədə əmələ gəlmir. Spirtlər və ketonlar aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəlir:



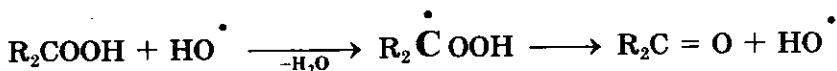
Hidroperoksidlər yüksək temperatur və katalizatorun təsiri ilə parçalandıqda spirtlər və karbonil birləşmələri verir. Bu parçalanma molekulyar mexanizmə malik ola bilər, lakin, inkişaf edən oksidləşmə prosesində məhsullar başlıca olaraq zəncirvari yolla əmələ gəlir.

Spirtlər alınarkən zəncirin manqası aşağıdakı kimidir:

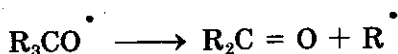
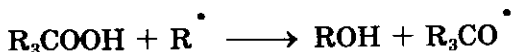




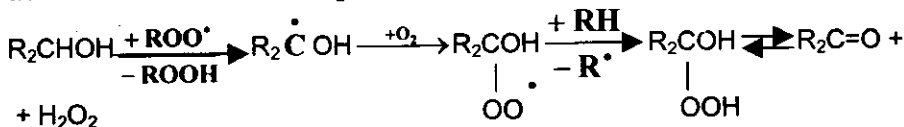
Ketonlar ikili hidroperoksidlərdən radikal- hidroperoksid mərhələsindən keçməklə alınır:



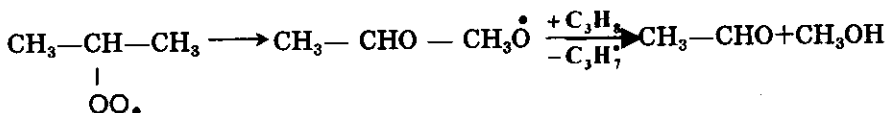
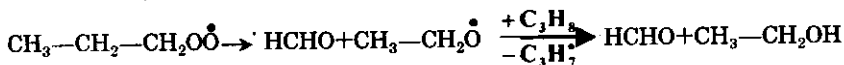
Üçlü hidroperoksid zəncirvari çevrilmə zamanı eyni sayda karbon atomuna malik spirt ilə yanaşı az sayda karbon atomuna malik spirt və keton da əmələ gətirə bilər:



Spirtlər ketonlara çevrilməsi də zəncirvari yol ilə gedir. Spirt molekulunda artıq oksidləşməyə məruz qalmış karbon atomu hücumə məruz qalır:

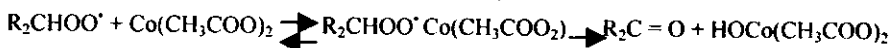


Oksidləşmənin bu yol ilə getməsi əsasən qeyri-katalitik və kifayət qədər yumşaq temperatur rejimində, maye fazada oksidləşmə prosesləri üçün xasdır. Qaz fazada, yüksək temperaturda oksidləşmə zamanı bütün məhsullar peroksid radikallarından keçməklə alınır:

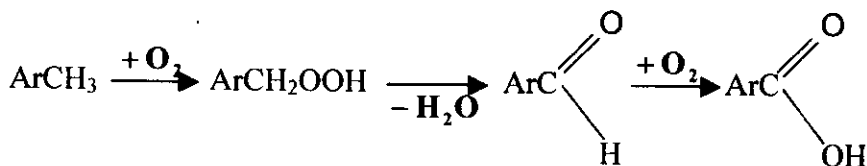


Dəyişkən valentli metalların duzları ilə kataliz zamanı həmin duzlar peroksid radikalları ilə kompleks verə bilər. Kompleksdə peroksid radikalı mərkəzi ionun koordinasiya sfe-

rasında çevrilməyə mə'ruz qalır və mərkəzi ionu ən yüksək oksidləşmə dərəcəsinə qədər oksidləşdirir:

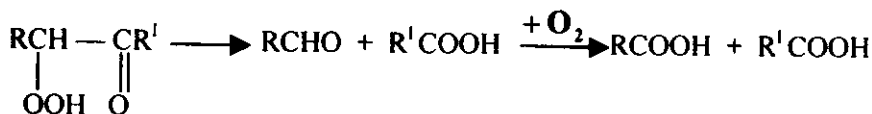
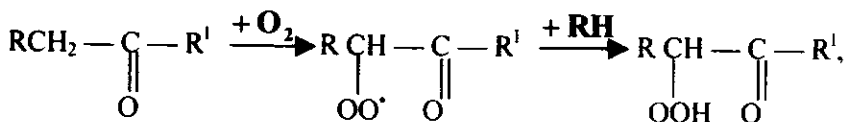


Karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı karbon turşuları ya karbon atomlarının sayının sabit qalması, ya da C-C əlaqəsinin qırılması ilə əmələ gəlir. Karbon atomlarının sayının saxlanması ilə karbon turşularının əmələ gəlməsi yalnız birli hidroperoksidlərin çevrilməsi zamanı mümkündür və yalnız alkilaromatik karbohidrogenlərin metil qruplarının oksidləşməsi üçün tipikdir:



Parafin və naften karbohidrogenlərinin oksidləşməsi zamanı karbon turşuları karbon zəncirinin qırılması hesabına əmələ gəlir.

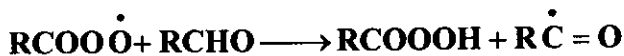
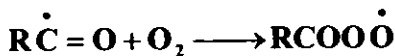
Çox ehtimal olunur ki, turşudan əvvəl keton əmələ gəlir. Onlar uyğun karbohidrogenə nisbətən daha asan oksidləşir və oksidləşmə karbonil qrupuna qonşu olan karbon atomunda gedi və  $\alpha$ -ketoperoksid radikalı və  $\alpha$ -ketoperoksid əmələ gəlir. Yəqin ki, elə həmin mərhələdə C-C əlaqəsi qırılır. Məsələn:



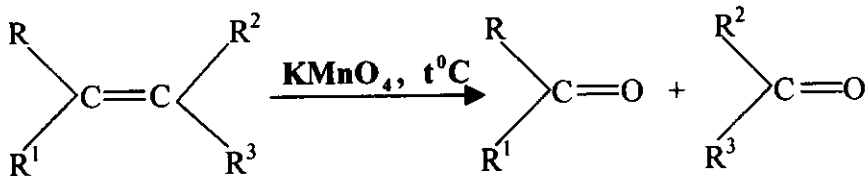
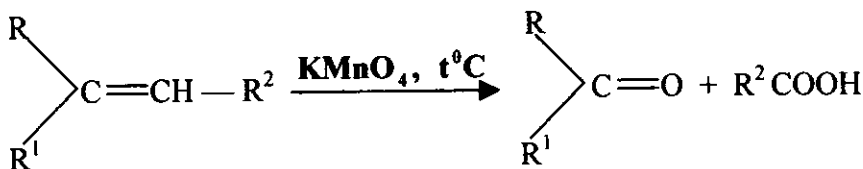
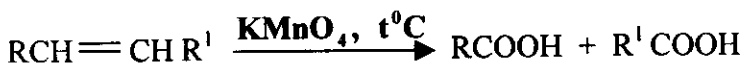
Aldehidlər ən asan oksidləşən birləşmələrdirlər. Ona görə də maye fazada karbohidrogenləri oksidləşdirərkən aldehidlər



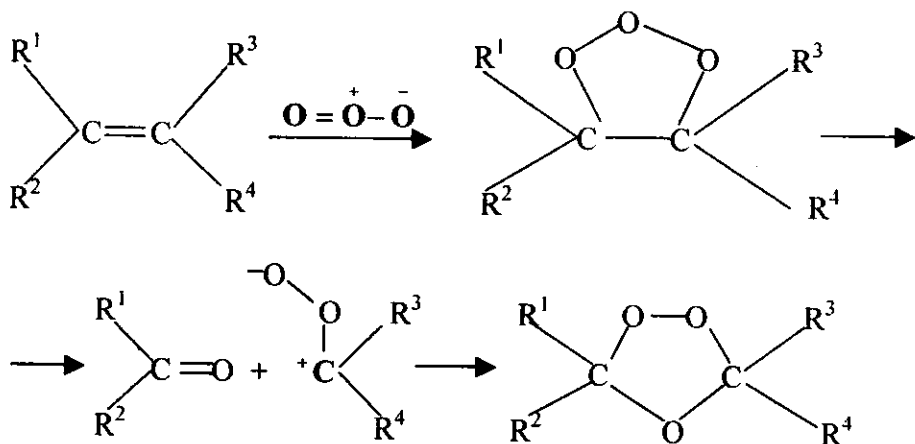
ya az miqdarda əmələ gəlir, ya da demək olar ki, əmələ gəlmir. Radikal-zəncirvari oksidləşmə zamanı onlar aralıq asil və peroksiasil radikalları və peroksiturşu əmələ gətirir:



Alkenlər sərt şəraitlərdə (qələvi mühitdə kalium permanqanat iştirakı ilə) oksidləşdikdə onların karbon skeleti ikiqat rabitə olan yerdən qırılır. Bu zaman vinil fraqmenti ilə əlaqələnmiş olan alkil qruplarının sayından asılı olaraq iki karbon turşusu, turşu və keton və ya iki keton alına bilər:



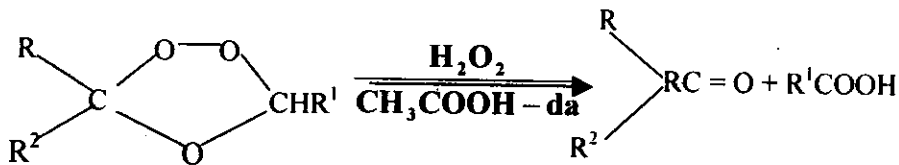
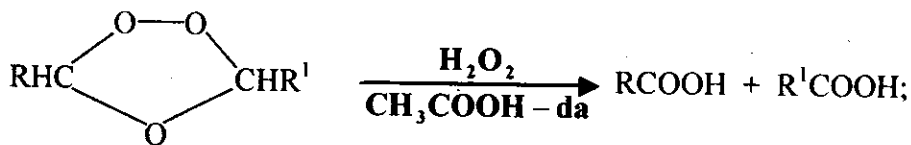
Əvvəllər kalium permanqanat ilə oksidləşmənin nəticələrinə əsasən alkenlərdə ikiqat rabitənin yeri müəyyənləşdirildi. Hazırda bu məqsədlə ozonlaşma reaksiyası daha tez-tez istifadə olunur. Ozon molekulu aktiv elektrofil hissəcik olduğundan alkene birləşərək davamsız birləşmə məhsulu (addukt) əmələ gətirir ki, o da sonra nisbətən davamlı ozonoidə çevrilir:



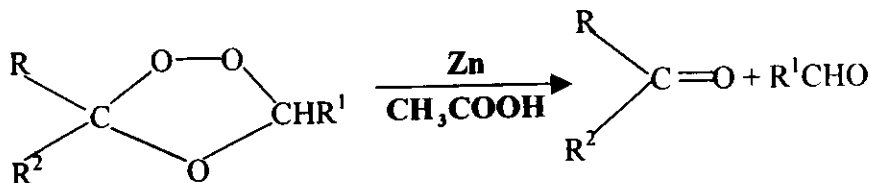
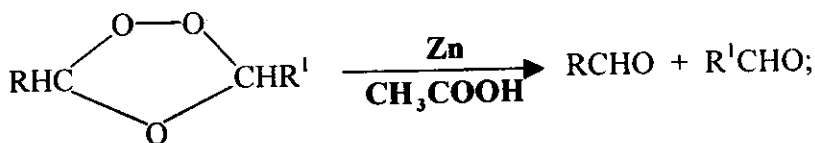
(Ədəbiyyatda belə mə'lumat var ki, ən sadə alkenlər ozon ilə reaksiyaya girmir.)

Ozonoid oksidləşdirici (sirkə turşusunda hidrogen peroksidin tə'siri) və ya reduksiyaedici (sirkə turşusunda sinkin tə'siri) parçalanmaya mə'ruz qala bilər. Birinci halda uyğun karbon turşuları və ya ketonlar, ikinci halda aldehidlər və ya ketonlar əmələ gələ bilər.

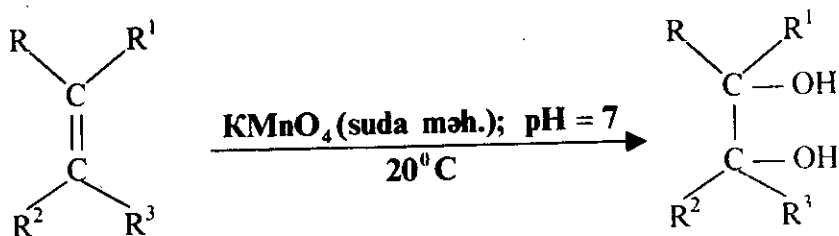
Oksidləşdirici parçalanma:



Reduksiyaedici parçalanma:

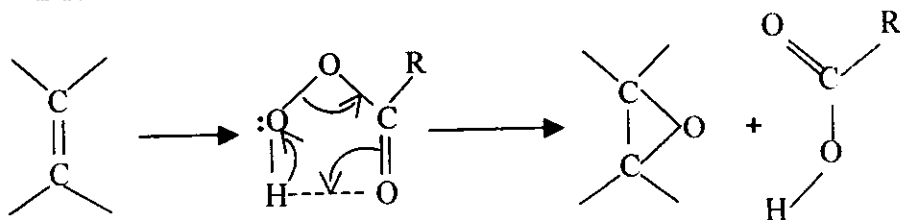


Yumşaq şəraitdə alkenləri kalium permanganat ilə oksidləşdirdikdə (neytral mühit, otaq temperaturu, kalium permanganatın durulaşdırılmış məhlulu)  $\pi$ - əlaqəsinin hidrosilləşməsi baş verir və  $\alpha$ -qlikollar əmələ gəlir:

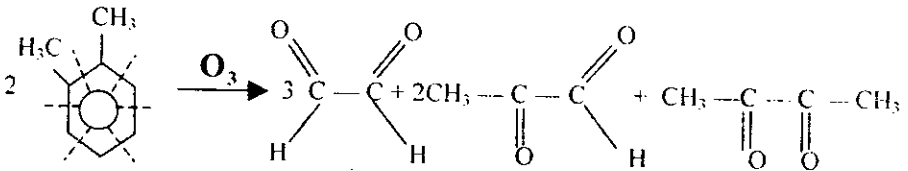
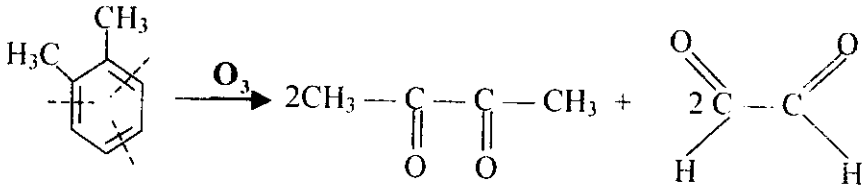
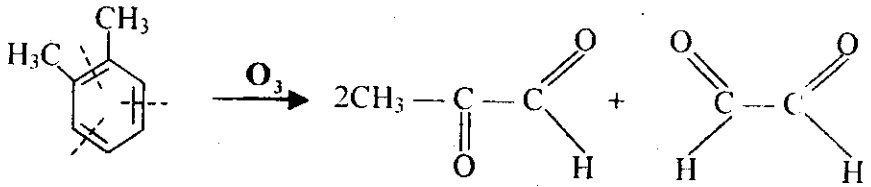


R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H və ya alkil radikalı.

Alkenlərin karbon zəncirinin qırılmaması ilə gedən daha bir oksidləşmə reaksiyası N.A.Prilejyev tərəfindən kəşv olunmuşdur. O, aşkar etmişdir ki, üzvi superturşular iştirakı ilə alkenləri oksidləşdirdikdə oksigen ikiqat əlaqəyə birləşir və  $\alpha$ -oksidlər əmələ gəlir:

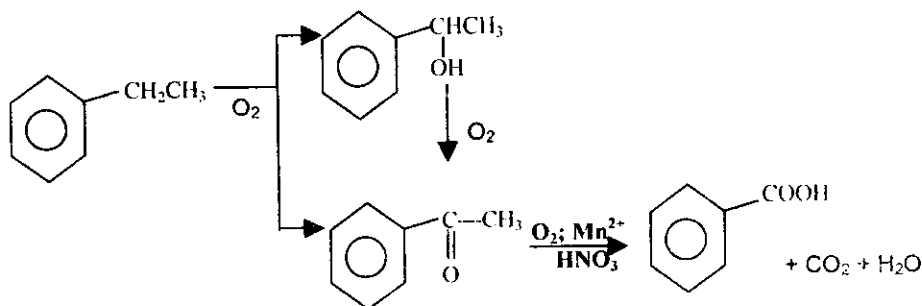


Aromatik karbohidrogenlərin oksidləşmə prosesləri də böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Qeyd olunmalıdır ki, benzol nüvəsi oksidləşdiricilərin təsirinə davamlıdır (məsələn, permanganatın qələvi məhlulunda oksidləşmir). Onun oksidləşməsi üçün ya olduqca aqressiv oksidləşdirici (ozonlaşma) və ya çox sərt şərait lazımdır.

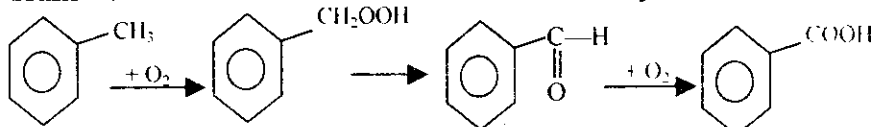


Aromatik karbohidrogenlərin oksidləşmə məhsulları geniş praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Əgər alkil benzolların (etil və izopropilfenolun) oksidləşmə prosesləri dəyişgən valentli metalların duzlarının katalitik iştirakı ilə aparılırsa onda molekulyar oksigen ilə oksidləşmə məhsulu spirtlər və asetofenon olur. Karbon turşuları almaq üçün proses yalnız manqan duzunun iştirakı ilə və ya nitrat turşusu ilə oksidləşdirməklə alınır:



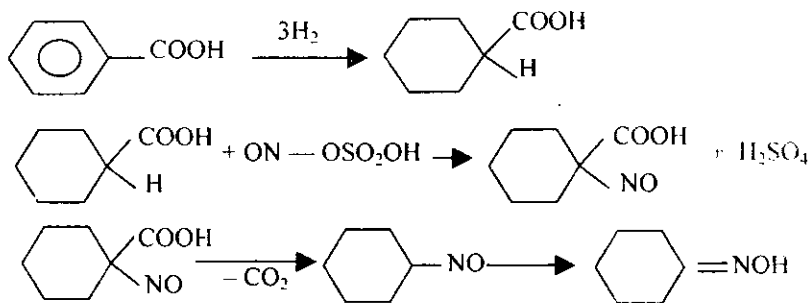
Göründüyü kimi aromatik turşuların alınması üçün daha əlverişli xammal benzolun metil törəmələridir. Benzolun metil törəmələrinin radikal-zəncirvari oksidləşməsi birli hidroperoksidin və aldehidin alınması mərhələsindən keçir:



Benzol sırası aromatik turşulardan benzoy-, tereftal-, izoftal turşuları daha geniş istifadə olunur.

Benzoy turşusu  $C_6H_5COOH$  kristallik maddə olub  $122^{\circ}C$ -də əriyir, tereftal turşusu  $HOOC-C_6H_4-COOH$  kristallik maddə olub  $300^{\circ}C$ -də qovulur.

Benzoy turşusu kaprolaktam istehsalında istifadə edilir:



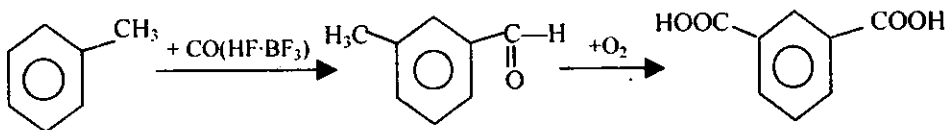
Oleumun tə'siri ilə tsikloheksanonoksim kaprolaktama peqruplaşır və çıxım 85-90% olur.

Benzoy turşusu həmçinin kənd təsərrüfatında konservant kimi də istifadə olunur.

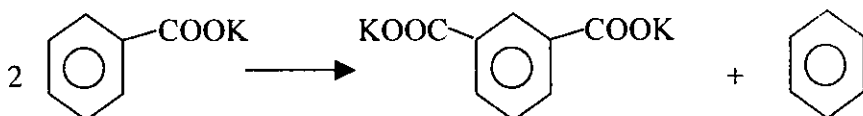
Tereftal turşusu və onun dimetil efiri sintetik lif lavsanın

alınmasında istifadə edilir.

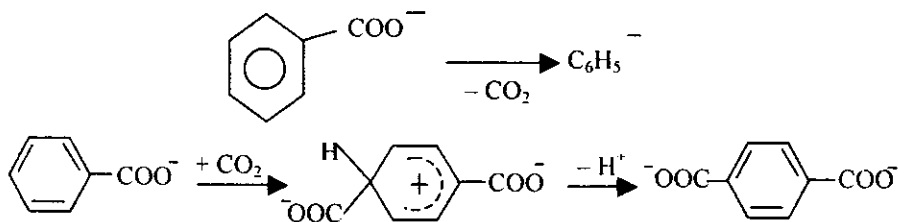
Tereftal turşusunu almaq üçün xammal kimi p-kxilol istifadə edilir. Lakin, p-kxilol baha və az tapılan olduğu üçün onun daha ucuz olan toluoldan alınma üsulu da təklif olunmuşdur:



Başqa bir üsuldə aromatik turşuların duzları 400-450°C-də, kadmiumun karbonat və ya üzvi duzları və ya kadmium oksidin katalitik iştirakı ilə disproporsiyalaşma reaksiyası yolu ilə tereftal turşusuna çevrilir:



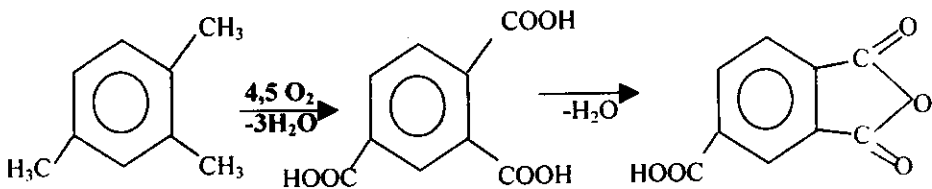
Nişanlanmış CO<sub>2</sub> mühitində aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, proses CO<sub>2</sub>-in ayrılması və aromatik nüvənin karboksilləşməsi gedir. Karboksilləşməyə karboksilat ionunun müsbət induktiv effekti kömək edir:



Məhz bu səbəbdən də disproporsiyalaşma CO<sub>2</sub>-in təzyiqi altında (0,3 – 1 MPa) daha yaxşı gedir.

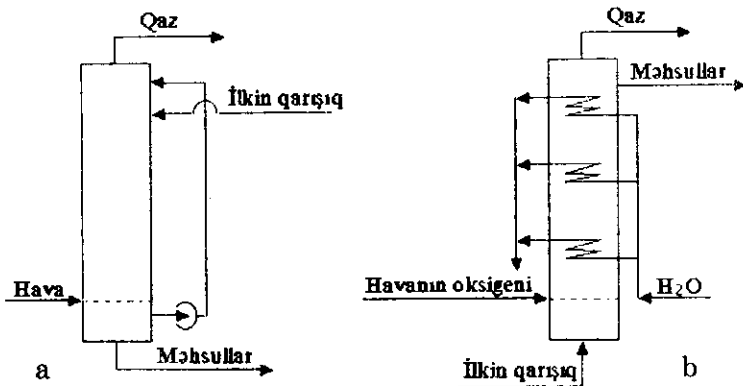
Son illər aromatik polikarbon turşuları da böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir. Belə ki, bu turşular termiki davamlı polimerlər almaq üçün xammal kimi istifadə olunur.

Trimellit (1,2,4-benzotrikarbon turşusu) turşusu və onun monoanhidridi aromatik dikarbon turşularına oxşar olaraq əmələ gəlirlər. 1,2,4-Trimetil benzolun (psevdoqumolun) oksidləşməsindən trimellit turşusu əmələ gəlir sonra monoanhidrid alınır:



### 11.1. Metilbenzolların oksidləşməsi

Maye fazada aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi üçün katalizator kimi kobaltın həll olan duzları istifadə olunur. Oksidləşmə qarışığı maye halda saxlamağa kifayət edən təzyiqlə altında havanın iştirakı ilə aparılır. Aromatik turşular sonrakı oksidləşməyə davamlı olduqlarından fasiləsiz oksidləşmə reaktoru kimi istiliyi hər hansı yolla götürülə bilən adi barbatay kalonu ola bilər.



Şəkil 20. Molekulyar oksigen ilə maye fazada oksidləşmə üçün reaktorlar: a - fasiləli işləyən və çıxarılma soyutma sistemli kalon; b - fasiləsiz işləyən və daxili soyutma sistemli, kalon tipli reaktor.

Toluol yumşaq şəraitdə (100-150°C temperaturda və yüksək olmayan təzyiqlə) benzoy turşusuna kifayət qədər asanlıqla oksidləşir. Lakin, ksilolların və polimetil benzolların molekulyar oksigen ilə oksidləşməsi duz katalizatorları iştirakı ilə yalnız monokarbon turşusunun alınması ilə başa çatır. Bu onunla izah olunur ki, tolil turşusunun karboksil qrupu metil

qrupunu qüvvətli passivləşdirir və onun oksidləşməsinə mane olur. Daha sərt şəraitlərdə (260–280°C-də və  $\approx 7$  MPa təzyiqdə) ikinci metil qrupunu da oksidləşdirmək olar, lakin, dikarbon turşusunun çıxımı 40-60% olur.

Polikarbon turşularını alarkən mərhələlərin sayı və məhsulların ayrılma çətinliyi artır. Odur ki, təklif olunmuşdur ki, oksidləşmə əvvəlcə hava ilə aparılsın və proses nitrat turşusunun təsiri ilə başa çatdırılsın. Katalizator kimi istifadə olunan nəfətən turşusunun kobalt duzu 0,05-0,2% miqdarında götürülür. Oksidləşmənin yüksək sürətini əldə etməyə imkan verən temperatur 120–200°C həddindədir. Hava ilə 120–200°C-də oksidləşmə zamanı reaksiya kütləsini maye fazada saxlamaq üçün artırılmış təzyiq tələb olunur (0,2-dən 1-2,0 MPa-a qədər). Onda ayrılan istiliyin bir hissəsi əmələ gələn suyun və karbohidrogenin buxarlanması hesabına kənarlaşdırılır. Qeyd etmək lazımdır ki, qaz fazada karbohidrogenin miqdarı partlayış həddində olmamalıdır.

Aromatik turşuların çıxımı adətən 90%-ə yaxın olur və bəzən 95-97%-ə çatır.

#### **11.1.1. Metilbenzolların sirkə turşusu məhlulunda oksidləşməsi**

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi aromatik di- və poli karbon turşularının alınma üsulları çox mərhələlidir. Odur ki, bu turşuların bir mərhələli alınma üsullarının yaradılması sahəsində tədqiqatlar aparılmış və bir neçə variantlı proses işlənib hazırlanmışdır. Prosesin əsas mahiyyəti həlledici kimi sirkə turşusunun istifadə olunmasıdır.

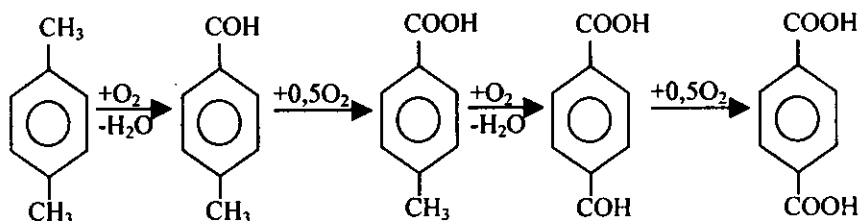
Bir qrup üsullarda oksidləşmə promotoru kimi asetaldehid, metiletiketone və ya paraldehid, katalizator kimi sirkə turşusunun kobalt duzu istifadə olunur. Promotor aromatik karbohidrogen ilə birlikdə oksidləşərək sirkə turşusu əmələ gətirir. Promotorun rolu əmələ gələn aralıq peroksiturşularla kobaltın +2 oksidləşmə dərəcəsindən +3 oksidləşmə dərəcəsinə keçməsi təmin olunur.

Bir mərhələli prosesin daha geniş istifadə olunan variantı kobalt və ya kobalt-manqan katalizatoru və promotor kimi NaBr istifadə olunan variantdır.

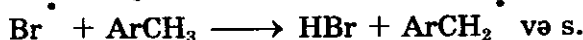
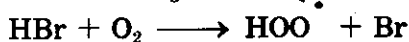
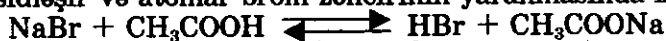
Metalbromid katalizatorların iştirakı ilə ksilolların oksidləşmə prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, proses kəskin fərqlənən iki etapdan keçir. Əvvəlcə yalnız bir metil qrupu oksidləşir. Sərbəst ksilol tam sərf olunduqdan sonra



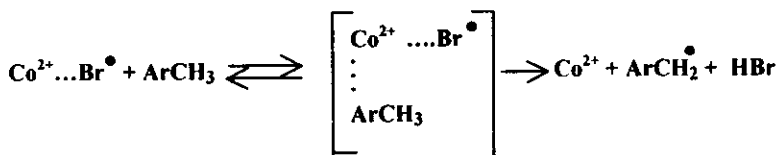
monokarbon turşusunun dikarbon turşusuna çevrilməsi baş verir. Proses aşağıdakı sxem üzrə gədir:



Belə ehtimal olunur ki, metalbromidlər reaksiya mühitində iştirak etdikdə əvvəlcə HBr əmələ gəlir və o, atomar brom qədər oksidləşir və atomar brom zəncirinin yaranmasında iştirak edir:

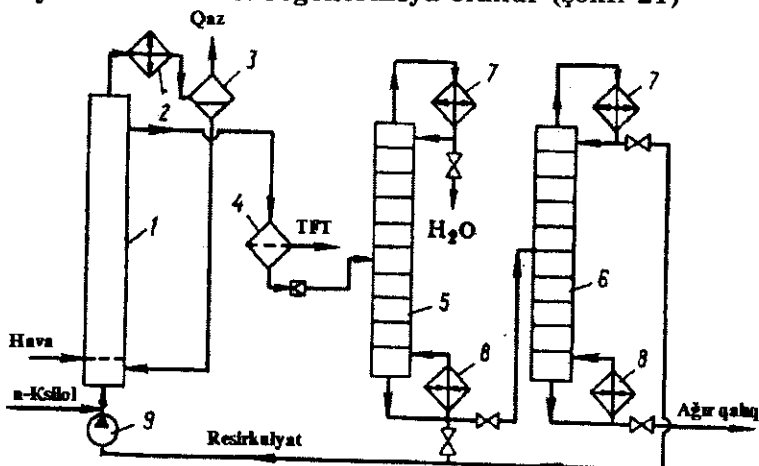


Lakin, digər ehtimal daha əsaslandırılmış hesab edilir. Bu ehtimalla görə katalizator kobaltın qarışıq duzu kimi fəaliyyət göstərir. Belə ki, brom radikal xassəsi əldə edir, karbohidrogen isə bromid-ion vasitəsi ilə elektron ötürülməsi hesabına reaksiyaya daxil olur:



Ksilolların dikarbon turşularına oksidləşməsinin bir mərhələli prosesi sənayedə geniş tətbiq olunur. Ksilolların oksidləşməsi sirkə turşusu iştirakı ilə 125–275°C-də (ən yaxşısı 150°C-də), 4 MPa təzyiqdə, hava ilə aparılır. Reaktor ya bərbataj kalonu, ya da qarışdırıcı aparat ola bilər. Ayrılan istilik karbohidrogenin suyun və sirkə turşusunun buxarlanması hesabına kənarlaşdırılır. Reaksiya məhsulları ayrıldıqdan sonra katalizator və sirkə turşusu yenidən oksidləşməyə qaytarılır. Lakin, prosesdə əmələ gələn su reaksiyanı ləngitdiyindən onu dövr edən sirkə turşusundan ayrılmalıdır.

Paraksilol oksidləşərkən reaksiya kütləsi tereftal turşusunun həlledicidə suspenziyasıdır. Bu suspenziya sentrifuqada (və ya filtr üzərində), istifadə olunmamış sirkə turşusu ilə yu-yularaq filtrlənir və təmizlənməyə göndərilir. Filtratdan su qovulur; kubdan sirkə turşusunda həll olmuş katalizator reaktora qaytarılır. Çoxsaylı dövrü istifadə zamanı sirkə turşusunda qətranlı qarışıqlar toplanır, odur ki, turşunun bir hissəsi regenerasiya kalonuna verilir. Sirkə turşusu qovularaq ağır qalıqdan ayrılır və reaksiya tsiklinə qaytarılır. Qalıq yandırılır və ya ondan kobalt regenerasiya olunur (şəkil 21)



Şəkil 21. Tereftal turşusunun birmərhələli sintezinin texnoloji sxemi:

1 - reaktor; 2 - soyuducu; 3 - separator; 4 - sentrifuqa; 5 - rektifikasiya kalonu; 6 - sirkə turşusunun regenerasiya üçün rektifikasiya kalonu; 7 - deflektomatorlar; 8 - qaynadıcılar; 9 - nasos.

Bir mərhələli üsul ilə alınmış tereftal turşusunu p-karboksibenzaldehiddən təmizlənməsi tələb olunur. Bunun üçün su suspenziyasında, yüksək temperaturda hidrogenləşmə aparılır. Bu halda əlavə kimi alınan oksitürşular daha yaxşı həll olduğundan su fazasına keçir.

Kifayət qədər təmiz tereftal turşusunu kobalt-manqan-bromid katalizatoru iştirakı ilə, xüsusi təmizləmə aparmadan almaq da mümkündür.

## 12. SPİRTLƏRİN İSTEHSALI

### 12.1. Metanol istehsalı

#### 12.1.1. Metanolun texnoloji xassələri.

Metanol və ya metil spirti  $\text{CH}_3\text{OH}$  rəngsiz, asan axıcı maye olub,  $64,65^\circ\text{C}$  qaynama,  $-97,9^\circ\text{C}$  kristallaşma temperaturuna və  $0,792 \text{ t/m}^3$  sıxlığa malikdir. Metanolun kritik temperaturu  $239,65^\circ\text{C}$ -dir. Metanol su, spirtlər, benzol, aseton və digər üzvi həlledicilərlə istənilən nisbətdə qarışır və onların bəziləri ilə azeotrop qarışıq əmələ gətirir. Alifatik karbohidrogenlərdə metanol həll olmur. Bir çox qazları o cümlədən karbon oksidlərini, asetileni, etilen və metanı yaxşı həll etdiyindən texnoloji qazlardan qarışıqları absorbsiya etmək üçün istifadə olunur. Bərk halda iki kristallik formada olur ki, mənfi  $115,75^\circ\text{C}$ -də biri o birisinə keçir. Quru metanolun buxarları hava ilə partlayış hədləri aşağıdakı kimi olan partlayıcı qarışıq əmələ gətirir: aşağı 6,0 həcm%-i, yuxarı 34,7 həcm%-i. metanol zəhərlidir, nəfəs yolları, dəri vasitəsi ilə və daxilə düşdükdə zəhərlənmə verir, əsəb və damar sisteminə təsir edir. İcazə verilən qatılığı (İVQ)  $5 \text{ mq/m}^3$  təşkil edir. Daxilə 5–10 ml. qəbul olunması ağır zəhərlənmə verir, 30 ml və daha çox qəbul edildikdə ölüm ilə nəticələnir.

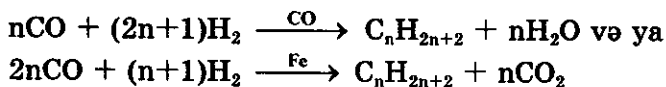
Metanol ilk dəfə olaraq R.Boyl tərəfindən 1661-ci ildə oduncağın quru distilləsi məhsullarında müşahidə olunmuşdur (buradan da metanolun adı yaranmışdır - ağac spirti). Təmiz halda metanol 1834-cü ildə Y.Dyuma və E.Peliqo tərəfindən ayrılmışdır və onlar metanolun kimyəvi formulunu müəyyən etmişlər. 1857-ci ildə Bertlo metil xloridi sabunlaşdırmaqla sintez etmişdir. Metanolun hidrogendən və karbon (II) oksiddən sənayedə sintezi ilk dəfə olaraq 1923-cü ildə həyata keçirilmişdir və bu gün də həmin proses təkmilləşdirilir. Keçmiş SSRİ-də metanol istehsalı ilk dəfə olaraq 1934-cü ildə, sutkada 30 ton olmaqla Novomoskovsk kimya kombinatında təşkil edilmişdir. Xammal kimi koksun qazlaşdırılmasından alınan su qazı istifadə olunmuşdur.

#### 12.1.2. Sintez-qaz və ya karbon (II) oksid ilə sintezlər

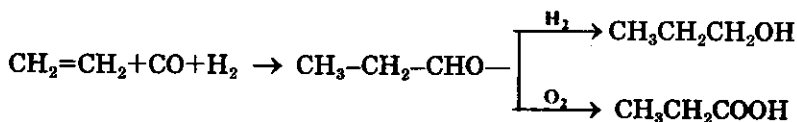
Müasir metanol istehsalı sintez qaz ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) və ya karbon (II) oksid əsasında sənaye üzvi sintezinə nümunələrdən biridir. Bu tip çoxsaylı katalitik çevrilmələrdən bir neçə daha

əhəmiyyətli istiqamətləri ayırmaq olar.

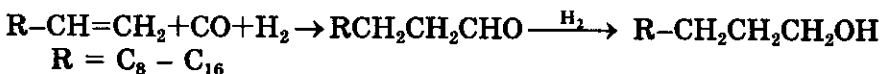
1. Mühərrik yanacağı (sintin) almaq üçün karbohidrogenlər sintezi (F.Fişer və Q.Trops, 1928 - 1935-ci illər).



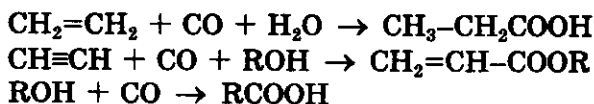
2. Oksosintez və ya hidroformilləşmə (O.Relen 1938-ci il) yolu ilə spirtlərin və turşuların alınması:



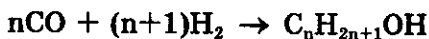
Bu üsul ilə xətti quruluşlu ali spirtləri də almaq olar.



3. Karbon turşularının və onların törəmələrinin (V.Reppe, 1949-cu il) alkenlərdən, asetiləndən və spirtlərdən sintezi. Məsələn:



4. Birli spirtlərin sintezi (Patar, 1924-cü il)



Bu proseslərdən metanol sintezi daha çox sənaye əhəmiyyəti kəsb etmişdir. Bu sintez üçün xammal kimi təbii qazın konversiyasından, kömürün qazlaşmasından, neft və neft məhsullarının emalından, həm də digər istehsalatlarda əmələ gələn əlavə məhsullardan alınan sintez-qaz istifadə olunur. 1980-cı ildə olan məlumata əsasən metanol istehsalının xammal balans 12-ci cədvəldə verilir.

Metanol istehsalında xammalların strukturu, %.

Xammal	Dünyada	SSRİ-də
Təbii qaz	73,8	70,7
Neft və neft məhsulları	24,4	4,0
Digər istehsalatların tullantıları	-	17,4
Daş kömür	1,8	7,9

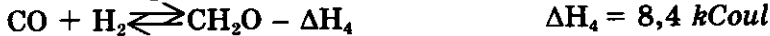
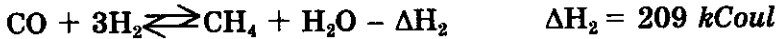
### 12.1.3. Metanol sintezinin fiziki-kimyəvi əsasları.

Sintez-qazdan metanolun sintezi reaksiyası heterogen-katalitik döner ekzotermik reaksiya olub aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

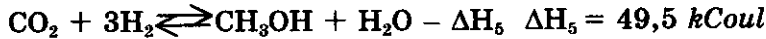


Təzyiq və temperatur artırıldıqda reaksiyanın istilik effekti artır və sintez şəraiti üçün 110,8 kCoul olur.

Metanol sintezi zamanı əsas reaksiyalarla yanaşı əlavə reaksiyalar da gedir:



Qeyd etmək lazımdır ki, sintez-qazda olan karbon(IV)oksiddən də metanol əmələ gəlir:



Qeyd olunanlarla yanaşı əmələ gələn metanol aşağıdakı çevrilmələrə də məruz qala bilər:

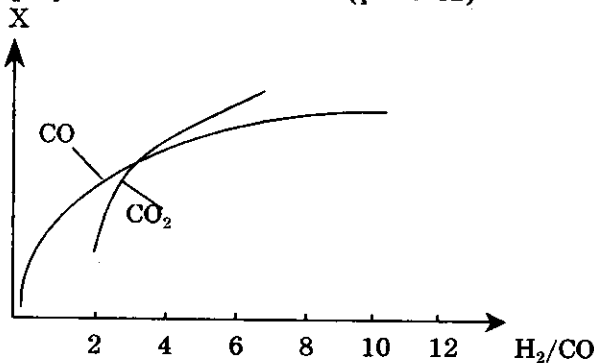


Temperaturun prosesin sürətinə və tarazlıq çevrilmə dərəcəsinə həm müsbət, həm də mənfi təsirlər göstərdiyinə görə reaksiya qarışığı reaktordan bir dəfə keçdikdə metanolun çıxımı 20%-dən çox olmur. Odur ki, sintezin dövretmə texnoloji sxeminin təşkilinə ehtiyac yaranır.

Prosesin temperaturu tətbiq olunan katalizatorun aktivliyindən asılı olur və 250-dən 420°C-yə qədər intervalda dəyişir.

Yüksək temperatur rejimli işdən asılı olaraq metanol sintezi üçün katalizatorlar yüksək temperatur və aşağı temperatur katalizatorları olaraq fərqləndirilir. Sink və xrom oksidlərinin çökdürülməsi üsulu ilə alınan bərk katalizatorlar, məsələn, tərkibi  $2,5\text{ZnO}\cdot\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  olan CMC-4 katalizatoru termiki davamlıdır, katalitik zəhərlərə az həssaslı, həm də dönər olaraq zəhərlənir, yüksək selektivliyə malikdir, lakin, yüksək temperaturda ( $370\text{--}420^\circ\text{C}$ ) və təzyiqdə ( $20\text{--}35\text{ MPa}$ ) aktivdir. Aşağı temperatur katalizatorları, məsələn, sink-mis-alüminium tərkibli  $\text{ZnO}\cdot\text{CuO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  və ya sink-mis-xrom tərkibli  $\text{ZnO}\cdot\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  katalizatorlar az termiki davamlıdır, katalitik zəhərlərlə dönməz olaraq zəhərlənirlər, lakin, nisbətən aşağı temperaturlarda ( $250\text{--}300^\circ\text{C}$ ) və təzyiqdə ( $5\text{--}10\text{ MPa}$ ) yüksək aktivliyə malik olurlar.

İlkin qaz qarışığının tərkibi həm karbon oksidlərinin çevrilmələrinə, həm də sintez məhsullarında metanolun tarazlıq qatılığına əsaslı təsir edir. Sintez qazda  $\text{H}_2:\text{CO}$  həcm nisbətini artırması ilə karbon oksidlərinin çevrilmə dərəcələri artır. Bu artım  $\text{CO}_2$  üçün daha intensivdir (şəkil 22)



Şəkil 22. İlkin qarışığın tərkibindən asılı olaraq (həcm %-i ilə) CO və  $\text{CO}_2$ -nin çevrilmə dərəcələri.

Qazın tərkibi  $\text{H}_2:\text{CO}=5:1$  nisbədə olduğu hal optimal sayılır.

Metanolun sintezi prosesini limitləşdirən mərhələ katalizator səthinə hidrogenin xemasorbsiyası mərhələsidir. Bu mərhələ aşağıdakı kimi göstərilə bilər:





[ ] — katalizatorun sərbəst səthini göstərir.

Metanolun əmələ gəlmə sür'əti bir çox dəyişənin funksiyasıdır:

$$U = \frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = k \cdot f(C_k, \tau, T, P)$$

$k$  — metanolun sintezi reaksiyasının sür'ət sabiti;

$C_k$  — ilkin qaz qarışığında komponentlərin qatılığı;

$\tau$  — kontakt müddəti;

$T$  — temperatur;

$P$  — təzyiq.

Sintez zamanı əmələ gələn əlavə məhsullar xemosorbsiya mərhələsinə və metanolun əmələ gəlməsi kinetikasına bütövlükdə mənfi təsir edir. Odur ki, metanolun sintezi reaksiyaları üçün müəlliflər tərəfindən irəli sürülmüş, ehtimal olunan mexanizmlər əsasında çoxlu sayda müxtəlif kinetik tənliliklər təklif olunmuşdur. Buna baxmayaraq prosesin real şəraitləri üçün kontakt müddəti aşağıdakı formul ilə hesablanıla bilər:

$$\tau = \frac{273 \cdot 3600 \cdot P}{T \cdot W} \text{ (san)}$$

$P$  — təzyiq, 1 MPa;

$T$  — temperatur, K;

$W$  — normal şəraitdə qazın həcm sür'əti,  $\text{san}^{-1}$ .

#### 12.1.4. Metanol istehsalının ümumi sxemi

Metanol istehsalının çox saylı sxemləri üç məcburi mərhələyə malikdir.

- sintez-qazın küküürlü birləşmələrdə, dəmir karbonillərdən, kompressor yağından təmizlənməsi;
- metanolun sintezi;
- xam metanolun təmizlənmə və rektifikasiyası.

Digər məsələlərdə texnoloji sxemlər qurğunun tərtibatı və

prosesin parametrləri ilə fərqlənirlər. Metanol istehsalının prosesləri üç qrupa bölünə bilər.

1. Yüksək temperaturda sintez sink-xrom katalizatorları üzərində, 370–420°C-də və 20–25 MPa təzyiqdə aparılır. Hazırda bu proses köhnəlmişdir və aşağı temperaturda sintez prosesi tərəfindən sıxışdırılıb çıxarılır.

2. Aşağı temperaturda sintez sink-mis-alüminium və ya sink-mis-xrom katalizatorları üzərində 250–300°C-də və 5–10 MPa təzyiqdə aparılır. Bu prosesdə aşağı temperaturlarda aktiv olan katalizatorların istifadə edilməsi imkan verir ki, qazın sıxılmasına enerji məsrəfləri, reaksiyaya girməmiş xammalın resirkulyasiya dərəcəsi azalır, başqa sözlə, konversiya artır. Lakin, bu metoddə ilkin qazı katalizatoru zəhərləyən birləşmələrdən incə təmizləmə tələb edir.

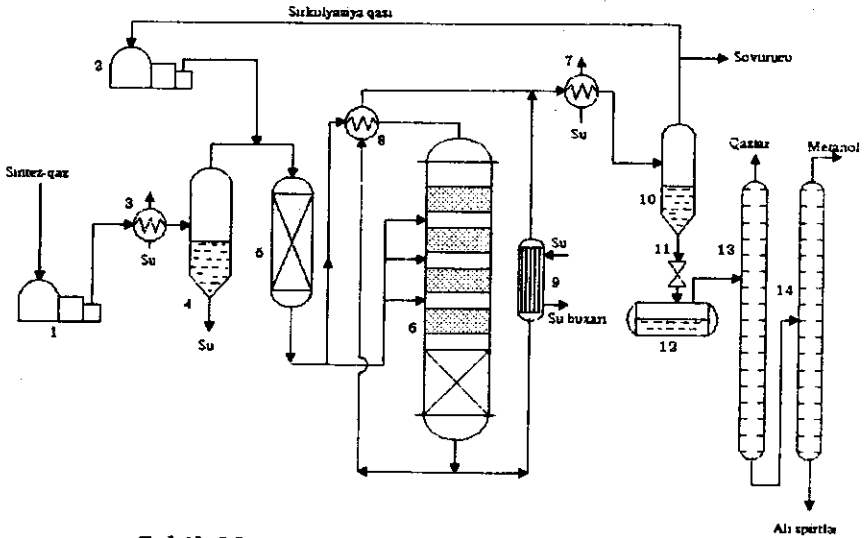
3. Üçfazlı "qaz-maye-bərk katalizator" sistemində sintez. Bu sintez incə dispers katalizatorlardan və inert mayedən ibarət suspenziyadan sintez-qaz barbataj olunmaqla aparılır. Göründüyü kimi əvvəlki iki proses iki fazlı sistemdə aparıldığı halda, üçüncü proses üçfazlı sistemdə gedir. Üçfazlı sistemdə sistemin daha əlverişli tarazlıq halı təmin olunur ki, bu da reaksiya qarışığında metanolun qatılığı 15% olur. Lakin, əvvəlki iki prosesdə bu qatılıq 5% idi. Karbon(II)oksidin konversiyası 35%-ə qalxır (əvvəlki iki prosesdə 15% təşkil edirdi).

Metanol sintezində əsas aparat reaktor-kontakt aparatıdır. Onun konstruksiyası başlıca olaraq istiliyin kənarlaşdırılması üsulundan və sintezin həyata keçirilməsi prinsipindən asılı olur. Müasir texnoloji sxemlərdə üç tip reaktorlardan istifadə olunur:

- boruvari reaktorlar. Belə reaktorlarda katalizator borularda yerləşdirilir və bu borulardan reaksiya kütləsi keçir. Reaksiya kütləsi borular arası fazada yerləşən qaynayan su kondensatı ilə soyudulur;
- adiabatik reaktorlar. Belə reaktorlar bir neçə katalizator təbəqəsinə malik olur. Bu reaktorlarda istiliyin kənarlaşdırılması və tənzimlənməsi soyuq qazın katalizator təbəqələri arasından buraxılmaqla həyata keçirilir;
- üçfazlı sistemdə sintez üçün reaktor. Bu reaktorlarda istilik mayeni soba-utilizatorlardan sirkulyasiya etməklə və ya reaktora birləşdirilmiş istilik dəyişdiricilər vasitəsilə həyata keçirilir.



Hazırda hər üç proses metanol istehsalında istifadə olunur. 23-cü şəkildə aşağı təzyiqdə sink-mis-alüminium katalizator üzərində tərkibində 67% H<sub>2</sub>, 22% CO, 9% CO<sub>2</sub> olan (həcm % ilə) sintez qazdan metanolun istehsalının texnoloji sxemi verilir.



Şəkil 23. Aşağı təzyiqdə metanol istehsalının texnoloji sxemi.

1 - turbokompresor; 2 - sirkulyasiya kompressoru; 3, 7 - soyuducular; 4 - separator; 5 - adsorber; 6 - adiobatik fəaliyyətli reaktor; 8 - istilik dəyişdirici; 9 - soba-utilləşdirici; 10 - separator; 11 - drossel; 12 - xam metanol üçün qəbuledici; 13, 14 - rektifikasiya kolonları.

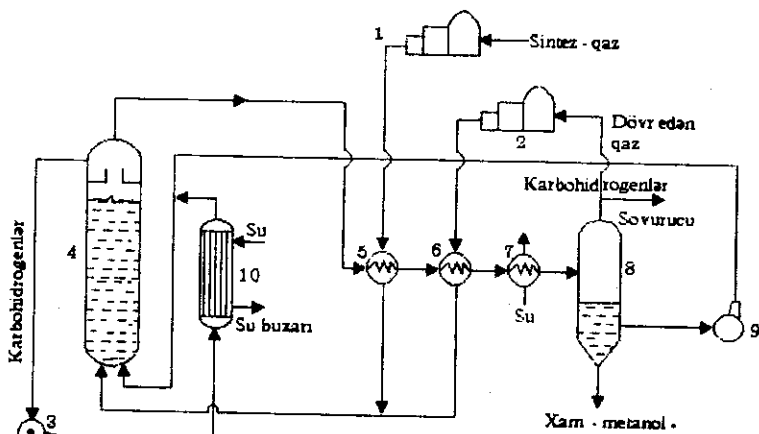
Qeyd olunan tərkibdə sintez-qaz metanın konversiyasından alınır.

Kükürlü birləşmələrdən təmizlənmiş sintez-qaz kompressorda (1) 5–9 MPa təzyiqə qədər sıxılır, soyuducuda (3) soyudulur, separatora (4) daxil olur və orada kondensləşmiş sudan ayrılır. Separatordan keçərək sintez-qaz kompressorda (2) işçi təzyiqə qədər sıxılmış sirkulyasiya qazı ilə qarışır. Qaz qarışığı adsorberdən (5) keçərək pentakarbonil dəmirdən təmizlənir və iki axına ayrılır. Qeyd etmək lazımdır ki, pentakarbonil dəmir karbon (II) oksidin avadanlıqların materialları ilə qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gəlir.

Axınlardan biri istilikdəyişdiricidə (8) qızdırılaraq reaktoru (6) yuxarı hissəsinə verilir, digər axın isə reaktora katalizator təbəqələri arasına verilir ki, istilik kənarlaşdırılsın və temperatur tənzimlənsin. Reaksiya qarışığı  $300^{\circ}\text{C}$ -də reaktoru keçərək eyni qayda ilə iki axına ayrılır. Axının biri istilik dəyişdiriciyə (8) daxil olur və ilkin sintez-qazı qızdırır. Digər axın yüksək təzyiqli buxar istehsal edən soba-utilləşdiricidən (9) keçir. Sonra axınlar birləşir, soyuducuda (7) soyudulur və yüksək təzyiqliq seperatoruna (10) daxil olur. Burada sirkulyasiya qazından spirt kondensatı ayrılır. Sirkulyasiya qazı yəni-dən kompresorda (2) sıxılır və sintezə qaytarılır. Xam metanolun kondensatı drosseldə (11) atmosfer təzyiqinə yaxın təzyiqliq qədər drosselləşdirilir və rektifikasiyaya daxil olur. Rektifikasiya kalonunda (13) metanoldan qazlar və dimetil efiri qovulur və onlar yandırılmağa göndərilir. Rektifikasiya kalonunda (14) metanol yüksək temperaturda qaynayan ali spirtlərdən qovulur. Qalan ağır spirtlər yandırılmağa göndərilir.

Əmtəlik metanol 95% çıxım ilə alınır və 99,95% təmizliyə malik olur.

Aşağıdakı şəkildə (şək 24.) daş kömürün qazlaşdırılmasından alınan sintez-qazdan üçfazlı metod ilə miss-sink katalizatoru üzərində metanolun istehsalının texnoloji sxemi verilir. Qurğunun illik gücü 650 min tondur.



Şəkil 24. Üçfazlı sistemdə metanolun istehsalının texnoloji sxemi:

1 - kompressor; 2 - dövretmə kompressoru; 3,9 - nasoslar; 4 - qaynar lay reaktoru; 5,6 - istilik dəyişdiricilər; 7 - soyuducu kondensator; 8 - separator; 10 - soba-utilləşdirici.

Kükürdlü birləşmələrdən təmizlənmiş sintez-qaz kompressorunda (1) 3-10 MPa təzyiqə qədər sıxılır, sintez məhsulları vasitəsi ilə istilik dəyişdiricidə (5) 200–280°C-yə qədər qızdırılır, dövretmə qazı ilə qarışdırılır, reaktorun (4) aşağı hissəsinə daxil olur. Reaktorda əmələ gələn buxar-qaz qarışığı 15%-ə qədər metanola malik olur və reaktorun yuxarı hissəsindən çıxır, ardıcıl olaraq istilik dəyişdiricilər də (5 və 6) soyudulur və soyuducu kondensatordan (7) keçərək separatora (8) daxil olur. Separatorda dövretmə qazı mayedən ayrılır. Separatorda maye faza iki təbəqəyə ayrılır: karbohidrogen və metanol təbəqəsinə. Maye karbohidrogenlər nasos (9) vasitəsi ilə reaktora vurulur, soba-utilləşdiricidən keçən karbohidrogenlər axını ilə birləşir. Beləliklə, maye karbohidrogen faza reaktorun aşağısından yuxarıya doğru keçərək dövr edir və reaktorda olan xırda dispers katalizatorun qaynar lay rejimini saxlayır və eyni zamanda reaksiya istiliyinin kənarlaşdırılmasını da təmin edir. Xam etanol separatordan (8) rektifikasiyaya göndərilir və ya bir başa yanacaq və ya yanacaq komponenti kimi istifadə olunur.

Keçən əsrin 70-ci illərində işlənib hazırlanmış metanolun üçfazlı sintez texnologiyasında sintez şəraitində stabil olan və metanol ilə qarışmayan neftin karbohidrogen fraksiyaları, mineral yağlar, polialkilbenzollar maye faza kimi istifadə edilir.

Üç fazlı sistemdə metanol sintezi texnologiyasının yuxarıda qeyd olunan üstünlüklərinə onu da əlavə etmək lazımdır ki, reaktorun konstruksiyası daha sadədir, prosesin gedişində katalizatoru dəyişmək mümkündür, reaksiyanın istilik effekti daha səmərəli istifadə olunur. Bunun nəticəsində də üçfazlı sintez qurğusu digər üsullara nəzərən daha səmərəlidir.

Bunu eyni məhsuldarlığa malik olan iki müxtəlif üsulun göstəricilərinin müqayisəsi də göstərir (cədvəl 13).

Metanol sintezi qurğularının iş göstəricilərinin müqayisəsi  
(qurğuların gücü 1800 t/sutka həddindədir)

Göstəricilər	Qurğunun tipi	
	üçfazlı	ikifazlı
Təzyiq, <i>Mpa</i>	7,65	10,3
Qazın həcm sür'əti, <i>saat<sup>-1</sup></i>	4000	6000
Dövretmə qazının ilkin sintez-qaza nisbəti	1:1	5:1
Çıxışda metanolun çıxımı, % mol	14,5	5,0
Aparatların istifadə etdiyi enerji, <i>kVt</i>	957	4855
Faydalı fəaliyyətin istilik əmsalı, %	97,9	86,3
Nisbi kapital məsrəfləri	0,77	1,00

### 12.1.5. Metanolun tətbiqi və metanol istehsalının inkişaf perspektivləri

Keçmiş SSRİ-də 1970-1985-ci illərdə metanol istehsalı 4 dəfədən çox artmışdı. Bu da metanol istifadəsinin istiqamətlərinin və həcmnin artması ilə bağlı idi.

Metanol üzvi sintezinin istehsalatlarının çoxu üçün xammal kimi istifadə olunur. O, üzvi və qeyri-üzvi maddələrin mürəkkəb efiirlərinin (dimetiltereftalat, metil metakrilat, dimetil sulfat) sintezində aralıq məhsullar kimi çıxış edir. O, metilaminlərin və dimetilanilin, karbofosun, xlorofosun və digər məhsulların alınmasında metilləşdirici vasitə kimi istifadə olunur. Metanol həmçinin, həlledici və ekstragent, mühərrik yanacaqlarına komponent, yanacağa yüksək oktanlı əlavə olan metil-tret-butil efirinin sintezi üçün istifadə olunur.

Son vaxtlar metanolun yeni perspektivli istifadə istiqamətləri də yaranmaqdadır. Bunlara sirkə turşusu istehsalı, tullantı sularının təmizlənməsi, sintetik proteinin istehsalı, yanacaq almaq üçün metanolun karbohidrogenə konversiyası.

Aşağıdakı cədvəldə (cədv 14) keçmiş SSRİ-də və Qərbi Avropada metanol istifadəsinin istiqamətlərinin 1985-ci ilə

olan məlumatları verilir.

*Cədvəl 14.*

**Metanol istifadəsinin strukturu, %  
(1985-ci ilə olan məlumat)**

İstifadə sahələri	SSRİ	Qərbi Avropa
Formaldehid istehsalı	34,6	42,4
Sintetik kauçuk istehsalı	12,6	—
Dimetil tereftalat istehsalı	1,8	4,3
Sirkə turşusu istehsalı	2,0	6,0
Mühərrik yanacağı istehsalı	1,0	6,3
Metilləşmə prosesləri	4,7	10,7
Digər istifadə sahələri	43,3	30,3

Metanola artan tələbat onun yeni daha perspektivli istehsal üsullarının işlənib hazırlanmasına təkan verdi. Yuxarıda qeyd olunan üçfazlı sintez üsulundan başqa aşağıdakı üsullar bu qəbildəndir:

- sink-nikel-kadmium katalizator üzərində metanın hava ilə bir başa oksidləşməsi yolu ilə metanolun sintezi. Bu üsul bir başa quyudan çıxarılan təbii qazı xammal kimi istifadə etməyə imkan verir;
- sintez-qazdan metanolun və  $C_2-C_4$  spirtlərin birgə istehsalı. Bu «spirt kompozisiya»sı mühərrik yanacağına əlavə kimi istifadə olunur;
- az tullantılı, enerji texnoloji sxemi üzrə konvertasiya olunmuş qaz əsasında metanol və ammoniakın birgə istehsalı.

Qeyd etmək lazımdır ki, metanol mühərrik yanacaqları istehsalında hələ də az istifadə olunsa da onun yanacaq-enerji məqsədləri üçün istifadəsi olduqca perspektivlidir. Bu, onunla əlaqədardır ki, istənilən karbonlu xammaldan metanol almaq mümkündür.

Məsələn, «Mobil» texnoloji sxeminə görə aşağıdakı istehsal tsikli həyata keçirilir:

kömür — qazlaşdırma — metanol — sintetik benzin.

Proses iki mərhələdə gedir: metanolun dimetil efirinə və

sonra alkenə qədər dehidratasiyası və alkenlərin parafinlərə, tsikloparafinlərə və aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə.



Katalizator kimi sintetik seolitlər istifadə olunur.

## **12.2. Etanol istehsalı**

### **12.2.1. İstehsalın qısa tarixi öçerki**

Etanol insanlara çox qədimdən məlumdur. Onun haqqında ilk məlumatlar VIII əsrdə olmuşdur. XI - XII əsrlərdə etanol üzüm çaxırının rektifikasiyası ilə alınmışdır. XII əsrdə etanol tibbdə, 1600-cü ildən isə kimyəvi eksperimentlər zamanı üzvi maddələri ekstraksiya etmək üçün istifadə olunmuşdur. 1682-ci ildə İ.Bexer ilk dəfə olaraq kartofdan etanolun suda məhlulunun alınması üsulunu təsvir etmişdir. 1748-ci ildə İsveç elmlər akademiyası bu metodun sənayedə istifadəsi haqqında xəbərlər dərc etmişdir. İlk dəfə olaraq susuz etanol Rusiyada 1796-cı ildə T.E.Lovits tərəfindən alınmışdır. 1798-ci ildə etanolun qovulması üçün ekstraksiya metodunu tətbiq edir və 1820-ci ildən onu sənaye miqyasında istifadə edir. A.Lavuazye 1783-cü ildə etanolun element tərkibini müəyyən edir və spirtə qızcırmanın mexanizmini izah etməyə çalışır. XIX əsrin 60-cı illərində D.İ.Mendeleyev "etanol-su" sistemlərini hərtərəfli tədqiq edərək alınan məlumatları hidrat nəzəriyyəsini işləyib hazırlamaq üçün istifadə etmişdir.

Keçmiş SSRİ-də etanol 1934-cü ilə qədər yalnız qida xamalından alınır. 1934-cü ildə hidroliz etanolunun istehsalı mənimsənildi və 1935-ci ildə Leninqradda ilk hidroliz zavodu tikildi. Etilenin sulfat turşusu iştirakı ilə hidratasiyası sahəsindəki işlər nəticəsində 1936-cı ildə Bakıda ilk etanol zavodu işə salındı. Etilenin bir başa hidratasiyası 1952-ci ildə Sumqayıt şəhərində mənimsəndikdən sonra 1953 - 1958-ci illərdə analoji zavodlar Saratov, Ufa, Qroznı və Samarada işə salındı. Nəticədə keçmiş SSRİ-də 1960-cı ildə ümumi etanol istehsalının 25%-ə qədərini sintetik etanol təşkil edirdi. 1964-cü ildən SSRİ-də qida etanolunun texniki məqsədlər üçün istifadəsi qəti qadağan olundu.

### 12.2.2. Etanolun texnoloji xassələri və istifadəsi

Etanol (metilkarbinol, etil spirti) rəngsiz, axıcı, ağız büzüsdürücü dada və xarakterik iyə malik mayedir. O,  $78,4^{\circ}\text{C}$ -də qaynayır, ərimə temperaturu mənfi  $114,15^{\circ}\text{C}$ , sıxlığı  $0,794 \text{ t/m}^3$  təşkil edir. O, spirtlər, su, qliserin, dietil efiri və digər üzvi həlledicilərlə istənilən nisbətdə qarışır. Etanol su, benzol, etilasetat, xloroform ilə azeotrop qarışıqlar əmələ gətirir. Tərkibində 95,6 həcm %-i etanol olan azeotrop qarışıq sabit temperaturda ( $78,1^{\circ}\text{C}$ ) qaynayır. Odur ki, susuz ("mütləq") etanolu almaq üçün sənayedə xüsusi susuzlaşdırma metodu, məsələn, benzol ilə mütləqləşdirmə aparılır. Etanol kalsium və maqnezium duzları ilə alkoqolyatlar əmələ gətirir:  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  və  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Etanolun öz-özünə alışıma temperaturu  $422,8^{\circ}\text{C}$ -dir. Onun buxarları hava ilə alışıma temperaturu  $13^{\circ}\text{C}$  olan partlayıcı qarışıq əmələ gətirir. Etanol narkotik təsirə malikdir, onun icazə verilən qatılığı  $1000 \text{ mq/m}^3$  təşkil edir.

Etil spirti uzun müddət orqanizmə təsir etdikdə əsəb sisteminin, qida həzmi sisteminin və qara ciyərin, ürək-damar sisteminin ağır üzvi xəstəlmələrinə səbəb olur.

Etanol əsas üzvi sintezin ən əhəmiyyətli və iri miqyaslı məhsuludur. 1980-ci ildə dünyada 2,5 milyon ton etanol istehsal olunmuşdur. O, sənayenin müxtəlif sahələrində (lak-boya, əczaçılıq, partlayıcı maddələr istehsalı, kino-, foto-, məişət kimyasında) həlledici, antiseptik, sintetik kauçuk, yem qıvcırdıcıları, asetaldhid və sirkə turşusu, xloroform, dietil efiri, etil asetat, mono- və dietilaminlər və digər üzvi məhsullar istehsalında xammal, raket yanacaqlarına və antifrizlərə komponent kimi istifadə olunur. İstehsal olunan etanolun xeyli hissəsi spirtli içkilər hazırlanmasında və ətriyyat sənayesində istifadə olunur.

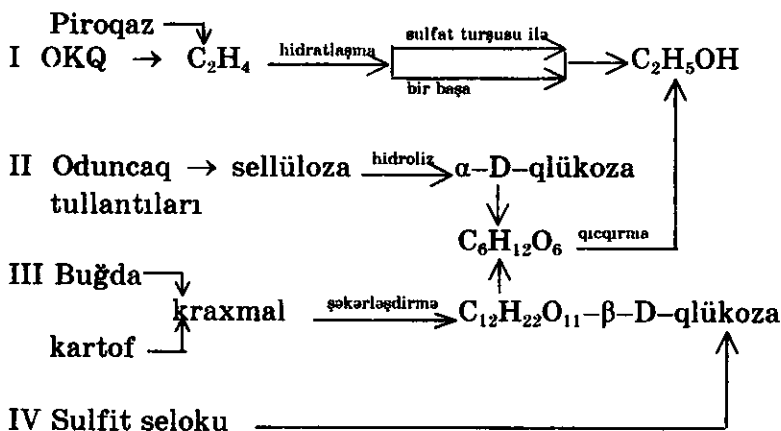
### 12.2.3. Etanolun istehsalının sənaye üsulları

Etanolun istehsalının sənaye üsulları və onunla birlikdə bu məqsədlə istifadə olunan xammalların strukturu fasiləsiz dəyişir. Çaxırın rektifikasiyası (etanol - çaxır spirti deməkdir) üsulu xammalın kimyəvi e'malı üsulları ilə əvəz olundu. Hazırda etanolun istehsalının metodları və uyğun olaraq istehsal

olunan məhsulların növü dörd qrupa bölünür:

- etilenin hidratasiyası (sintetik etanol – I), oduncağın hidrolizi (hidroliz spirti – II), kraxmalın şəkərləşdirilməsi (fermentativ və ya qida etanolu – III),
- sulfit tortasının e'malı (sulfit etanolu – IV).

Şəkil 25-də etanolun sənaye istehsalı üsullarının qarşılıqlı əlaqələrinin sxemi verilir.



Şəkil 25. Etanol istehsalının sənaye üsulları.

Etanolun çıxımı xammalın növündən asılı olaraq əsaslı şəkildə dəyişir (1 ton xammala nəzərən litr ilə): etilen üçün 740, kartof üçün 93-117, buğda üçün 185 - 361, oduncaq üçün 160-200, sulfit şeloku üçün 90-110 (1 ton oduncağa hesablanmaqla). Xammal kimi, oduncaq və sulfit şeloku istifadə etdikdə əlavə məhsul kimi qıvcırdıcılar, furfurool, liqnin və liqnosulfonatlar və gips əmələ gəlir. Etanolun biokimyəvi istehsalı üsullarının hamısında karbon (IV) oksid ayrılır.

#### 12.2.4. Etilenin birbaşa hidratasiyası ilə etanol istehsalı

Etilenin birbaşa hidratasiyası alkenlərin hidratasiya ilə spirtlərin alınmasının əhəmiyyətli və xüsusi halıdır. Alkenlərə suyun birləşməsi iki üsul ilə ola bilər:

- alkilsulfat mərhələsindən keçməklə (sulfat turşusu ilə



hidratasiya) və

katalizatorlar iştirakı ilə su ilə qarşılıqlı tə'sir (birbaşa hidratasiya).

Sulfat turşusu ilə etanol alınması zamanı 1 ton etanola 4 tona yaxın 40 - 50%-ə qədər durulaşmış sulfat turşusu əmələ gəlir ki, sonradan onu buxarlandırmaq ehtiyacı yaranır. Bu da iqtisadi cəhətdən sərfəli deyil. Odur ki, sulfat turşusu iştirakı ilə hidratasiya yalnız az miqdarda istehsal olunan izopropanolun və izobutanolların istehsalında istifadə olunur.

Etanol istehsalı üçün yalnız birbaşa hidratasiya üsulu istifadə olunur.

Sulfat turşusu ilə hidratasiya zamanı sulfat turşusu tərəfindən alkenlərin absorbsiya şəraiti alkenin reaksiya qabiliyyətindən asılıdır və elə seçilir ki, alkenin polimerləşməsinə səbəb olan əlavə reaksiyalar minimuma endirilsin. Sulfat turşusu ilə hidratasiya zamanı müxtəlif quruluşlu alkenlərin absorbsiya rejimi 15-ci cədvəldə verilir.

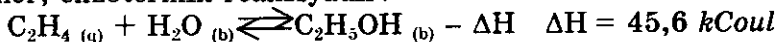
*Cədvəl 15.*

Alkenlərin adsorbsiya prosesinin şəraitləri

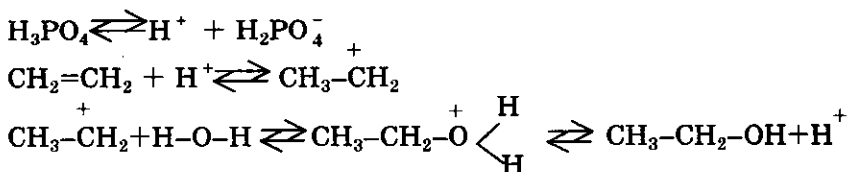
Alken	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ün kütlə payı ilə qatılığı	Təzyiq, MPa	Temperatur, °C
CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	0,96	2,5	70
CH <sub>2</sub> = CH - CH <sub>3</sub>	0,70	0,8	70
CH <sub>2</sub> = CH - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	0,80	0,4	45
CH <sub>2</sub> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65	0,4	30

İkiqat əlaqəyə suyun birləşməsi (hidratasiya) maye və buxar fazasında gedə bilər. Sənaye miqyasında əsasən ikinci variant istifadə olunur.

Etilenin buxar fazada hidratasiyası heterogen-katalitik, döner, ekzotermik reaksiyadır:

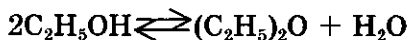


Hidratasiya reaksiyası turş və neytral katalizatorlarla katalizləşdirilir. Bu proseslər üçün ən çox istifadə olunan kizelqur və ya silikogel üzərində fosfat turşusudur. Fosfat turşusu iştirakı ilə etilənə suyun elektrofil birləşməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Sərbəst fosfat turşusu katalizator dənələri üzərində maye halında, örtük kimi yerləşir. Beləliklə, formal bərk katalizatorlarda kataliz faktiki olaraq maye fazada gedir. Odur ki, katalizatorun aktivliyi turşunun qatılığından, buna uyğun olaraq sistemdə suyun parsial təzyiqindən və temperaturdan asılı olur. Turşunun qatılığı 83 kütlə faizindən aşağı olduqda kontakt kütləsinin aktivliyi kəskin azalır. Odur ki, termodinamikanın tələblərinin əksinə olaraq hidratasiya prosesini su buxarlarının artıq miqdarı iştirakı ilə aparmaq olmaz. Belə ki, su buxarı turşunun qatılığını aşağı salır. Praktikada  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4$  nisbəti 0,6:1 mol nisbəti kimi götürülür. Fosfat katalizatorun işləmə müddəti 500 saata qədərdir. Proses zamanı katalizatorun bir hissəsi qaz halında məhsullar axını ilə aparıldığından 500 saatdan sonra katalizatorun aktivliyi azalır. Bunu aradan qaldırmaq üçün iş prosesində sistemə fasiləsiz olaraq təzə fosfat turşusu verilir.

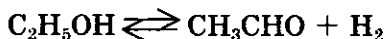
Etilenin hidratasiyası zamanı əsas reaksiya ilə yanaşı etanolun dietil efirinə



və etilənə



asetaldehidə qədər dehidrogenləşməsi



kimi əlavə reaksiyalar gedir.

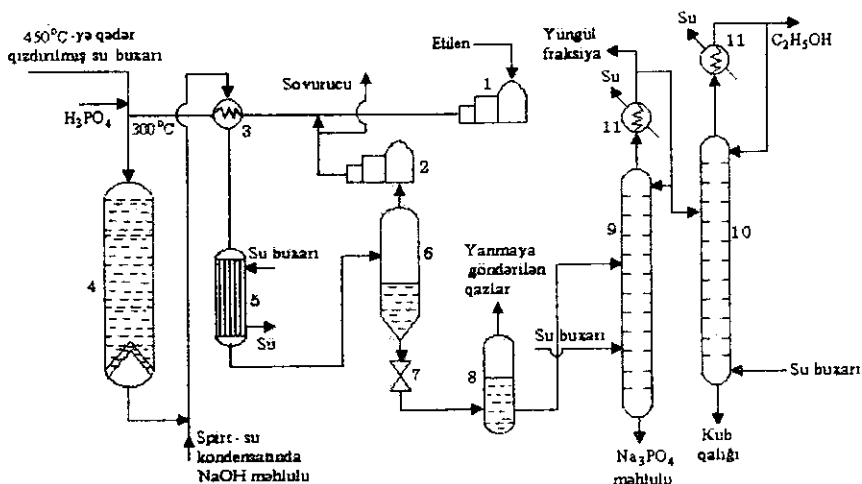
Bununla yanaşı müxtəlif quruluşlu oliqomerlərin alınması reaksiyaları da baş verir.

Etanola görə prosesin selektivliyi  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4$  nisbəti artdıqda və temperatur azaldıqda yüksəlir və sistem tarazlıq halına yaxınlaşdıqda azalır. Birbaşa hidratasiya metodu ilə etanol is-

tehsalı üçün xammal kimi piroqazdan ayrılan, aşağı oktanlı benzinlərin, neft e'malı qazlarının və yanışı qazların pirolizindən, etanın pirolizindən alınan etilen istifadə edilir.

Texnoloji sxemdə etilen və su buxarının buxar-qaz qarışığının hazırlanması, katalizatorun itən miqdarının bərpa olması, qaz axını ilə aparılan fosfat turşusunun neytrallaşması, dövretmə qazının kənarlaşdırılması, hidratasiya reaksiyasının istiliyi istifadə olunmaqla istilikdəyişmə nəzərdə tutulur.

Buxar-qaz qarışığı su buxarının və etilenin istilikdəyişdiricilərdə və boruvari sobalarda birgə qızdırılması və ya etilenin yüksək təzyiqli, yüksək temperaturlu buxar ilə qarışdırılması yolu ilə hazırlanır. Sənayedə hər iki sxem istifadə olunur. Lakin, yaxınlıqda istilik elektrik stansiyaları olduqda ikinci sxem iqtisadi cəhətdən daha sərfəlidir. Yüksək təzyiqli buxar istifadə etməklə etanol istehsalının texnoloji sxemi 26-cı şəkildə verilir.



Şəkil 26. Etilenin bir başa hidratasiyasının texnoloji sxemi.

1 - etilen kompressoru; 2 - dövretmə kompressoru; 3 - istilikdəyişdirici; 4 - hidrator; 5 - soba-utillaşdırıcı; 6 - yüksək təzyiqli separatoru; 7 - drossel; 8 - aşağı təzyiqli separatoru (qəbuledici); 9 - yüngül fraksiyanın qovulma kalonu; 10 - etanol kalonu; 11 - kondensator.

Təmiz etilen kompressorda (1) 8 *MPa*-ya qədər sıxılır və əvvəlcədən kompressorda (2) sıxılmış dövretmə qazı ilə qarışdırılır. Alınan qarışıq reaksiya məhsulları vasitəsi ilə istilikdəyişdiricidə (3) 300°C-ə qədər qızdırılır və 450°C-ə qədər qızdırılmış su buxarı ilə qarışdırılır. Buxar sistemə 8 *MPa* təzyiq ilə verilir. Əmələ gələn buxar-qaz qarışığı reaktor-hidratora (4) daxil olur. Hidrator diametri 1,5 metr, hündürlüyü 10 metr olan polad silindrdən ibarətdir. Bu reaktorun içərisi miss ilə futerlənmiş olur. Reaktora 60%-li fosfat turşusu hopdurulmuş daşıyıcı şəklində katalizator doldurulur. Katalizator reaktorda dəlikləri olan konus üzərinə tökülür. Hidratora daxil olmazdan əvvəl buxar-qaz qarışığına fosfat turşusu əlavə olunur ki, onun itkisi əvəz olunsun. Etanol, su buxarlarından və qalan etiləndən ibarət olan reaksiya məhsulu axının apardığı fosfat turşusunu neytrallaşdırmaq üçün natrium hidrokسيد məhlulu ilə yuyulur, istilikdəyişdiricidə (3) soyudulur və soba-utilləşdiriciyə (5) daxil olur. Soba-utilləşdiricidən məhsullar yüksək təzyiq separatoruna (6) daxil olur və burada məhsullardan dövretmə qazı ayrılaraq kompressora (2) daxil olur. Tərkibində 15 həcm%-ə qədər etanol olan spirt-su kondensatı drossel (7) vasitəsi ilə 5 *MPa* təzyiqə qədər drosselləşdirilir və aşağı təzyiq separatoruna (8) daxil olur və orada onda həll olan qaz ayrılır və yandırılmağa göndərilir. Separatordan (8) kondensat kalona (9) verilir və ondan dietil efiri və asetaldehid qovulur, sonra digər kalona (10) verilir və burada etanol su ilə 95 həcm%-i qatılıqlı azeotrop qarışıq şəklində qovulur. Hər iki rektifikasiya kalonu kəskin buxar ilə qızdırılır. Sintetik etanolun sonrakı təmizlənməsi və ona tələb məhsulun təyinatından asılı olur. Etilenin bir başa hidratasiyası üzrə müasir qurğuların illik gücü 30000 tona çatır.

### 12.2.5. Etanolun oduncağın hidrolizindən istehsalı

Oduncağın hidrolizi zamanı onun tərkibindəki polisaxaridlər monosaxaridlərə çevrilir. Bu zaman qida maddəsi olmayan bitki xammalı (oduncaq tullantıları, günəbaxan toxumunun qabığı, qarğıdalı özəyi və s.) qida və yem məhsuluna və texniki məhsula çevrilə bilər. Hidroliz istehsalatında, o cümlədən etilen almaq üçün xammal kimi ən çox oduncaq istifadə olunur. Oduncaq mürəkkəb strukturlaşmış sistem olub sellüloza-

dan, hemisellülozadan, liqindən, həmçinin az miqdarda qətranlardan, aşı və boya maddələrdən ibarətdir. Oduncağın üzvi hissəsinin element tərkibi praktiki olaraq sabitdir: 49-51% karbon, 6,1-6,9% hidrogen, 43-45% oksigen, 1% azot. Sellülozanın, liqinin və hemisellülozanın miqdarı oduncağın təbiətindən asılıdır. İynəyarpaqlı ağac növlərinin quru oduncağında 52-58% sellüloza, 28-29% liqin və 20%-ə qədər hemisellüloza olur. Hemisellüloza müxtəlif polimerləşmə dərəcəsinə malik olub pentozanlardan ( $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub> və heksozanlardan ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> ibarətdir.

Polisaxaridlərin hidrolizi nəticəsində monosaxaridlərin su da məhlulu-hidrolizat əmələ gəlir. Onlardan kristallaşma yolu ilə qida qlükozası və texniki ksiloza; hidrogenləşmə yolu ilə ksilit və sorbit; dehidratasiya ilə furfurool; oksidləşmə ilə üzvi turşular mikrobioloji emal ilə etanol, butanol, aseton, qida balatası, antibiotiklər alınır.

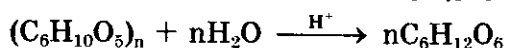
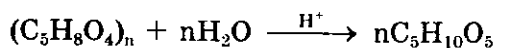
Hidrolizat ayrıldıqdan sonra qalan liqindən termiki emal yolu ilə aktivləşmiş kömür, sirkə turşusu və fenol; kimyəvi emal yolu ilə aktivləşmiş liqin və oksalat turşusu; presləmə ilə tikinti materialı alınır.

Beləliklə, hidroliz istehsalatı az tullantılı istehsalata bir misaldır. Belə ki, onun bütün komponentləri istifadə olunur.

Məqsədli məhsulların təyinatından asılı olaraq hidroliz istehsalatı bu və ya digər texnoloji sxem üzrə təşkil olunur. Belə ki, əgər xammal kimi oduncaq istifadə olunursa, onda 1 ton mütləq quru oduncaqdan 220 kq qida balatası, və ya 35 kq balata və 175 l etanol və ya 110 kq balata və 80 kq furfurool alınır.

Hidroliz etanolunun alınması iki ardıcıl mərhələdən ibarətdir: oduncağın hidrolizi və hidrolizatın qıçqırılması.

Oduncağın hidrolizi polisaxaridlərin su ilə katalitik qarşılıqlı təsiri prosesidir. Proses nəticəsində uyğun monosaxaridlər - ksilozalar, α-D-qlükozalar və s. alınır. Məsələn:

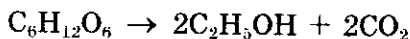


Hidroliz prosesi bir neçə mərhələdə gedir və katalizator ki-

mi turşular və turş duzlar istifadə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, turşunun dissosiasiya dərəcəsi yüksək olduqca onun katalitik təsiri də artır. Turşunun qatılığı və temperatur artdıqca hidrolizin sür'əti artır və hidrolizə uğrayan polisaxaridin təbiətindən asılı olur. Polisaxaridlər asan və çətin hidroliz olunan olmaqla fərqləndirilir. Onlar hidroliz sür'ətinə görə aşağıdakı ardıcılıqla yerləşirlər: qalaktan>ksilan >mannan >sellüloza.

Hidroliz prosesinin şəraiti və alınan hidrolizatın keyfiyyəti katalizatorun təbiətindən çox asılıdır. Durulaşmış və qatılığı 0,4–0,7 həcm%-i olan sulfat turşusu iştirakı ilə kataliz 120–190°C-də və 6–12 MPa təzyiqdə aparılır. Nəticədə tərkibində furfural, üzvi turşular və digər əlavələr olan hidrolizat əmələ gəlir. Bu onunla izah olunur ki, hidroliz ilə yanaşı alınan monosaxaridlərin parçalanması prosesi də gedir. Hidroliz reaksiyasının sür'ət sabiti parçalanma reaksiyasının sür'ət sabitindən çox olmasına baxmayaraq bu halda heksozların çıxımı 70%-dən çox olmur (hidroliz dərəcəsi 0,9 olduqda). Qatı turşuların (70-80%-li sulfat və ya 31-41%-li xlorid turşuları) iştirakı ilə hidroliz 60°C-dən yuxarı olmayan temperaturda və atmosfer təzyiqində aparılır. Bu prosesdə daha təmiz hidrolizat alınır və monosaxaridlərin çıxımı 95%-ə qədər olur.

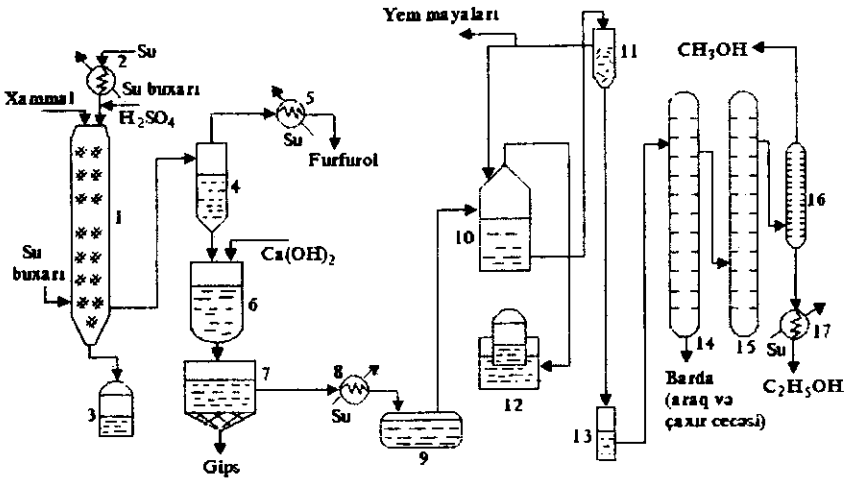
Hidrolizatın qıçqırdılması və ya fermentasiyası mikroorqanizmlərin və ya onlardan ayrılmış fermentlərin təsiri ilə aparılır. Hidroliz metodu ilə etanol istehsalında balata hüceyrələrində olan zımaza fermentinin yaratdığı spirt qıçqırması istifadə edilir. Monosaxaridlərdən yalnız heksozlar qıçqırmaya məruz qalır. Qlükozanın struktur vahidi olan  $\alpha$ -D-qlükozanın spirtə qıçqırması prosesi oksigensiz mühitdə (anaerob qıçqırma) gedir və fosfor ötürücü rolunu oynayan fosfor üzvi birləşmələrin iştirakı ilə bir neçə mərhələdə gedir. Mürəkkəb çevrilmələr nəticəsində qlükozadan etanol və karbon (IV) oksid əmələ gəlir:



İstehsalatda qıçqırma prosesi 27–30°C-də atmosfer təzyiqində və zəif turş mühitdə (pH=3,8-4,0) aparılır.

Hidroliz etanolu istehsalı prosesində oduncağın hidrolizi və əmələ gələn hidrolizatın qıçqırdılması mərhələləri bir texnoloji

sxemdə birləşir. Keçmiş SSRİ-də və Rusiya Fedarasiyasında oduncağın durulaşmış sulfat turşusu ilə hidrolizi metodu geniş yayılmışdı. Hazırda Rusiya Fedarasiyasında bu üsulda geniş istifadə olunur. Bu üsulda xammal kimi tərkibində yüksək miqdarda heksozanlar olan iynəyarpaqlı ağacların oduncağı istifadə olunur. Bu sxem üzrə etanol istehsalı yarım-fasiləsiz perkolyasiya prosesidir. Bu prosesin əsasını reaktora dövrü olaraq əlavə olunan xammaldan turşunun fasiləsiz filtrlənməsi bir neçə saat ərzində fasiləsiz olaraq əmələ gələn hidrolizatın götürülməsi prinsipi durur. Etanolun bu metodu ilə istehsalı sxemi 27-ci şəkildə verilir.



Şəkil 27. Oduncağın hidrolizi ilə etanolun istehsalının texnoloji sxemi:

1 - hidroliz aparatı; 2 - su qızdırıcısı; 3 - liqnin toplayıcısı; 4 - hidrolizatın buxarlandırıcısı; 5 - kondensator; 6 - neytrallaşdırıcı; 7 - şlam çökdürücüsü; 8 - soyuducu; 9 - hidrolizat toplayıcısı; 10 - qıçqırtma çəni; 11 - balata separatoru; 12 - karbon (IV) oksidin qazqol-deri; 13 - brajka toplayıcısı; 14 - braj kalonu; 15 - spirt kalonu; 16 - metanol kalonu; 17 - etanol kondensatoru.

Oduncaq xammalı qırıntılar və ya xırdalanmış ağac yon- qarları şəklində hidroliz aparatına (1) yüklənir. Hidroliz appa- ratı silindrik formada olub içerisi turşuya davamlı material

ilə futirləşdirilmişdir. Sonra aparatı 180 – 190°C-yə qədər qızdırılmış və qatılığı 0,5 kütlə %-i olan sulfat turşusu xüsusi çiləyici qurğu vasitəsi ilə verilir. Turşunu durulaşdırmaq üçün sü qızdırıcıda (2) qızdırılır. Hidroliz aparatına 1-1,2 MPa təzyiqdə buxar verilir. Əmələ gələn hidrolizat fasiləsiz olaraq aparatın aşağısında filtirləşdirici qurğudan keçməklə çıxarılır və buxarlandırıcıya (4) verilir. Təzyiq aşağı düşdüyündən hidrolizat qaynayır və tərkibində furfurool olan (atmosfer təzyiqində qaynama temperaturu 161,7°C-dir) buxarlar kondensatora (5) daxil olur. Hidroliz aparatının fasiləsiz iş tsikli bir neçə saat olur və bundan sonra aparatda qalan liqnin sıxışdırılıb tutuma (3) verilir. Sonra apparata xammalın yeni hissəsi yüklənir. Hidrolizat furfurooldan ayrıldıqdan sonra buxarlandırıcıdan (4) neytrallaşdırıcıya (6) daxil olur. Neytrallaşdırıcıda sulfat turşusunu neytrallaşdırmaq üçün kalsium hidroksid məhlulu verilir. Oradan gips çökdürücüsünə (7) verilir. Soyuducuda (8) 30°C-yə qədər soyudulduqdan sonra hidrolizat toplayıcıdan (9) keçməklə qıçqırtma çəninə (10) verilir. Burada qıçqırma və balata hüceyrələrinin çoxalması prosesləri gedir. Qıçqırma məhsulu (brajka) separatora (11) verilir və burada brajkadan balata ayrılır. Qıçqırma çəninəndən ayrılan karbon (IV) oksid qazqolderdə (12) yığılır və sonra ondan quru buz alınır. Tərkibində 1,5 həcm%-i etanol olan və rəngsizləşmiş brajka tutuma (13) daxil olur və sonra üç kalondan ibarət olan rektifikasiya sistemində daxil olur. Kalonda (14) brajka bardadan ayrılır və bundan sonra tərkibində 15-20 həcm%-i etanol olan maye əvvəlcə spirt kalonuna (15), sonra metanol kalonuna daxil olur. Burada etanol qatılışır və metanol qalığından azad olur.

İynəyarpaqlı ağacın mütləq quru oduncağınının 1 tonundan 180 kq etanol və 120 kq karbon (IV) oksid alınır.

## **12.2.6. Ali yağ (sintetik) spirtlərinin və turşularının istehsalı**

### **12.2.6.1. Texnoloji xassələri və tətbiqi**

Ali yağ turşuları (AYT) molekulunda 6-dan 24-ə qədər karbon atomu olan təbii və ya sintetik mənşəli, alifatik sıra karbon turşularınının qarışığının texniki adıdır.

Təbii AYT yağlarda və piylərdə qliseridlər şəklində, munda yüksəkmolekullu spirtlərin efiri şəklində olur. Sintetik AYT - zəncirində tək və çüt sayda karbon atomu olan, normal



və izoquruluşlu, doymuş monokarbon turşularının qarışığıdır. Bundan sonra AYT termini işləndikdə yalnız sintetik turşular (SYT) başa düşüləcək. Bu ad altında texniki məhsullar təyinatından asılı olaraq müxtəlif tərkibli fraksiyalar halında buraxılır.  $C_5-C_6$ ,  $C_7-C_9$ ,  $C_9-C_{10}$  və  $C_{10}-C_{13}$  fraksiyaları yağvari mayelər olub 200-dən  $284^{\circ}C$ -ə qədər temperaturda qaynayırlar.  $C_{10}-C_{16}$  və  $C_{13}-C_{16}$  fraksiyaları sürtküyə oxşar məhsullar olub 270-dən  $315^{\circ}C$ -ə qədər (2 kPa təzyiqdə) qaynama temperaturuna malikdir.  $C_{17}-C_{20}$  fraksiyası bərk maddə olub yumşalma temperaturu  $60-75^{\circ}C$ -dir. Bütün AYT-lər ağdan açıq sarıya qədər rəngə malik olurlar, onlar sudan yüngüldürlər (sıxlığı  $0,86-0,92 t/m^3$ ). Bu tip AYT-lər suda həll olurlar. Onlar qələvilərdə həll olaraq uyğun duzlar (sabun) əmələ gətirir. Bu duzlar mineral turşularla asanlıqla parçalanır və asanlıqla hidroliz olunurlar. AYT mütədil zəhərlidirlər, dəriyə və selikli qişaya qıcıqlandırıcı təsir göstərirlər. Bütövlükdə turşuların buxarları cəminin (sirkə turşusuna hesablanmaqla) icazə verilən qatılığı (İVQ)  $5 mq/m^3$  təşkil edir.

Ali yağ spirtləri (AYS) molekulunda 6-dan 20-yə qədər karbon atomu olan, alifatik sıra, doymuş bir atomlu spirtlərin qarışığının texniki adıdır. AYS üzvi sintez metodları ilə alındığından sintetik yağ spirtlər də (SYS) adlanırlar. Mövzu daxilində sonrakı mərhələlərdə «AYS» termini altında SYS başa düşüləcək. Molekulunda 6-dan 11-ə qədər karbon atomları olan AYS maye olub  $157-286^{\circ}C$  qaynama temperaturuna malikdir. Karbon atomlarının sayı 11-dən çox olan AYS bərk asan əriyən, açıq sarı rəngli maddə olub, mənfi 5-dən  $65^{\circ}C$ -ə qədər ərimə temperaturuna malikdirlər. AYS-in hamısı sudan yüngüldür (sıxlığı  $0,6-0,7 t/m^3$ ). Etil spirtində və dietil efirində həll olurlar. Spirtin molyar kütləsi artdıqca suda həll olma azalır və  $C_8$ -dən başlayaraq praktiki olaraq suda həll olurlar. AYS yangın təhlükəlidirlər. AYS üçün İVQ  $10 mq/m^3$  təşkil edir.

AYT və AYS istehsalatlarının yaranması və intensiv inkişafı texniki məqsəd üçün istifadə edilən qida xammalının (bitki yağı və heyvan piyləri) qeyri qida xammalı ilə əvəz etmək zərurətindən yaranmışdır. Bircə onu demək kifayətdir ki, hələ 1970-ci ildə Rusiya Federasiyasında istehsal olunan bitki yağının 27%-dən çoxu texniki məqsəd üçün istifadə olunurdu.

Hazırda AYT və AYS olduqca müxtəlif tətbiq sahələrinə malikdirlər. AYT plastik kütlələr, sintetik yağlar və plastifikatorlar, sintetik spirtlər, lateks məmulatları və lak-boya materialları, sabunlar və sintetik yuyucu maddələr, polimerləşmə emulqatorları istehsalında, dizel yanacaqlarına aşqar kimi, mineral gübrələr istehsalında flotoreagent kimi istifadə olunur.

AYS flotoreagent, sintetik qətranların həlledicisi, bəzi duzların selektiv ekstragenti, su hövzələrindən suyun buxarlanmasının depressorları kimi istifadə olunur. İstehsal olunan AYS-in əsas hissəsi digər məqsədyönlü məhsulların istehsalında istifadə olunur:

- polimer materialların plastifikatorların (ftalatlar, adifatlar və digər turşuların mürəkkəb efirləri);
- sintetik sürtgü yağlarının və konsistent sürtgülərinin komponentləri (adifatlar, sebasianatlar);
- fotokinoreagentlər;
- yanacaqlara və mühərrik yağlarına depressor aşqarları (metakril və digər doymamış turşularının polimer efirləri);
- flotoreagentlər (ksantogenatlar, ditiofosfatlar, natrium alkilsulfonatlar);
- kimyəvi liflərin keyfiyyətinin və alınma texnologiyasının yaxşılaşdırılması üçün yardımçı maddələr.

Texnikada və xalq təsərrüfatında səthi aktiv maddələrin tətbiqi ilə AYT və AYS böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir.

O maddələr səthi aktiv maddələr (SAM) adlanır ki, onlar heterogen sistemlərin fazalar sərhəddi səthində toplanır və səthi (fazalar arasındakı) gərilməni azaldır. SAM molekulları hidrofilyk atomlar qrupuna malikdirlər ki, bu da SAM-ın suda həll olmasını təmin edir. Eyni vaxtda SAM hidrofob atomlar qrupu (əsasən karbohidrogen radikalı) SAM-ın qeyri-polyar həlledicilərdə həll olmasını təmin edir. SAM-ın köməyi ilə sistemin fazalar sərhəddinin energetik vəziyyətinə və strukturuna təsir etmək və bununla da heterogen və mikroheterogen sistemlərin xassələrini tənzimləmək olar.

SAM-ın belə xassələri onların sintetik yuyucu maddələr, flotoreagentlər, disperqatorlar, köpükyatırıcı maddələr kimi inşaat və yol tikintisində (penobetonlar, çınqılları isladan kompozisiyalar), neftçixarmada və kənd təsərrüfatında (pesti-

sidlərin torpaqda fiqsasiyası) istifadəsinə səbəb olmuşdur. SAM sintetik yuyucu maddələrin (SYM) əsas təsir edici komponenti kimi xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Sintetik yuyucu vasitələr (SYV) SYM və mühitin pH-ı dəyişdirən, məhlulun kolloid strukturunu yaxşılaşdıran, ağardıcı effektə malik əlavələrdən ibarət kompozisiyadır. SYM müxtəlif təbiətli SAM-a malik olur. Onlar ionogen və qeyri-ionogen SAM-lara ayrılır. İonogen SAM-lar elə atomlar qrupuna malik olur ki, onlar sulu məhlullarda dissosiasiya olunur. Qeyri-ionogen SAM-lar belə qruplara malik olmurlar. İonogen SAM-lar anion aktiv kation aktiv olmaqla iki qrupa bölünürlər. Anion aktiv SAM-lara daha çox geniş yayılmış sənaye yuyucu maddələri, o cümlədən, sintetik AYT əsasında alınmış sabunlar daxildir.

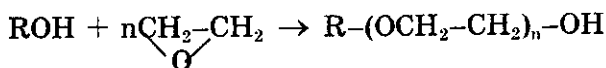
Kation aktiv SAM-lar hiss olunacaq dərəcədə az yayılmışdır. Belə SAM-lar amin duzları və dördlü ammonium duzlarıdır. Məsələn,  $[R-C_6H_4-CH_2-N(CH_3)_2]^+Cl^-$ .

Təbii AYT əsasında olan sabunlar kimi sintetik AYT-lər əsasında alınmış bu SAM-lar da bir sıra qüsurlara malikdirlər:

- parçaların dağılmasına səbəb olan qələvi reaksiya;
- kalsium və maqnezium ionları ilə həll olmayan duzlar əmələ gəlməsi;
- yalnız yüksək qatılıqlarda səmərəli olmaları.

Bu qüsurlar anion aktiv maddələrdə (üzvi sulfoturşuların natrium duzlarında və sulfat turşusunun turşu efirində) yoxdur. Belə SAM-lara alkilaril sulfonatlar (sulfanollar)  $R-C_6H_4-SO_2ONa$ , alkilsulfonatlar  $R-SO_2ONa$  və alkilsulfatlar  $R-OSO_2ONa$  ( $R=C_{12}-C_{18}$ ) daxildir.

Son vaxtlar etilen oksidindən və aktiv hidrogen atomuna malik maddələrdən (karbon turşuları, spirtlər, aminlər) sintez olunan qeyri ionogen SAM-lar da istifadə edilir. Məsələn:



Belə SAM-larda hidrofil xassələri molekulda oksietil zəncinin olması ilə təmin edilir.

SAM və SYM istehsalı üçün xüsusi halda  $C_{10}-C_{20}$  tərkibli SYS və  $C_{10}-C_{16}$  və  $C_{17}-C_{20}$  sintetik yağ turşuları fraksiyaları istifadə olunur.

AYT-in istifadə strukturu 16-cı cədvəldə verilir.

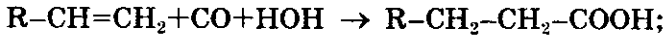
## AYT-in istifadə strukturu

İstifadə sahələri	%
Sabun və yuyucu vasitələr istehsalı	61,2
Ali yağ turşuları istehsalı	8,6
Rezin-texniki məmulatlar istehsalı	3,9
Sintetik kauçuk istehsalı	4,6
Ətriyyat və dəri emalı sənayeləri	2,3
Lak-boya sənayesi	2,4
Digər sahələr	17,0

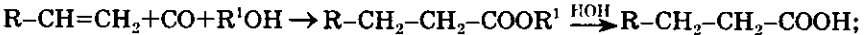
**12.2.6.2. AYT və AYS istehsalının xammalları və üsulları**

Sintetik AYT alınır bilər:

- alkenlərin hidrokarboksilləşməsi ilə



- alkenlərin hidrokarbalkoksilləşməsi və alınan efirlərin sonrakı sabunlaşması ilə



- yüksək molekullu alkanların oksidləşməsi ilə.

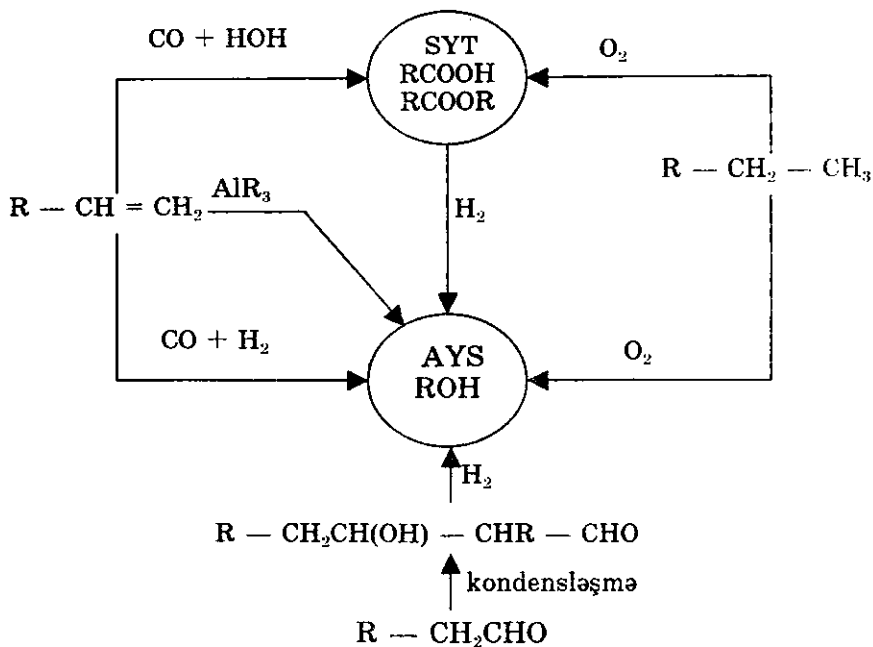
Sonuncu metod daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu metod ilə dünyada ilk dəfə olaraq 1937-ci ildə Almaniyada Fişer-Tropsq qurğusundan alınan və neft emalı məhsullarından ayrılan parafin əsasında AYT-ın sənaye istehsalını təşkil edilmişdir. SSRİ-də AYT-in sənaye istehsalı 1953-cü ildən başlanmışdır. 1959-1961-ci illərdə bir neçə sənaye qurğusu işə salınmışdır. Nəticədə AYT istehsalı 1958-ci ildə 23000 ton olduğu halda 1966-cı ildə 230000 tona çatmışdır. Hazırda dünyada AYT istehsalı ildə 2,5 milyon tondan çoxdur.

AYS-in istehsalının sənaye üsulları olduqca müxtəlifdir. Onlar həm təbii xammallardan, həm də neft və qaz emalı məhsullarından alınır bilirlər. Onlardan ən əsasları aşağıdakılardır:

- bitki yağlarından və piylərdən ayırma;
- gənəgərçək yağının sabunlaşması və duzların sonrakı hidrolizi ilə;
- oksosintez və aldehidlərin sonrakı reduksiyası ilə;

- AYT-in və onların efirlərinin hidrogenləşməsi ilə;
- aldehidlərin aldol kondensləşməsi və kondensləşmə məhsulunun sonrakı hidrogenləşməsi ilə;
- alkenlər və trietilalüminium əsasında alümoüzvi sintez;
- ali alkanların oksidləşməsi.

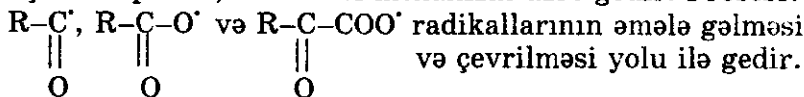
Aşağıdakı şəkildə (şəkil 28) AYT və AYS istehsalının əhəmiyyətli üsullarının qarşılıqlı əlaqəsi göstərilmişdir.



Şəkil 28. AYT və AYS istehsalının sənaye üsullarının sxemi.

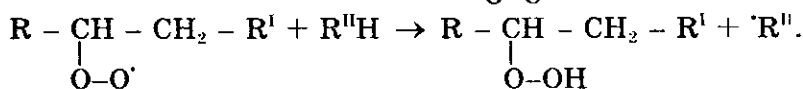
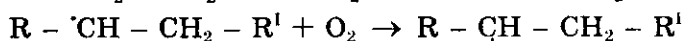
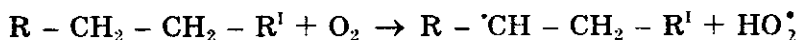
Sxemdən görüldüyü kimi alkanların oksidləşməsi həm AYT, həm də AYS üçün ümumi alınma üsuludur. Aşağıda həmin üsul ilə AYT və AYS-in sənaye istehsalına baxılır.

Alkanların oksidləşməsi prosesi maye fazada, oksigenli oksidləşdirici qaz ilə, zəncirvari mexanizm üzrə gedir. Proses  $\text{R}'$ ,

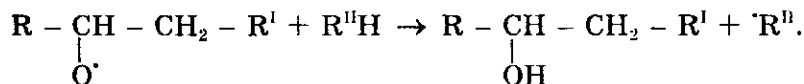
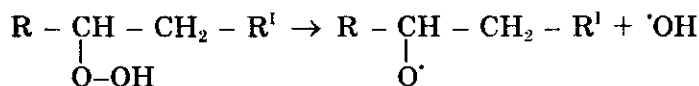


Molekulyar oksigen karbohidrogen molekuluna birləşərək hidroperoksid əmələ gətirir ki, o da sonradan ikinci çevrilmə proseslərinə daxil olur. İzoquruluşlu alkanların oksidləşməsi zamanı oksigen üçlü karbon atomuna, normal quruluşlu alkanlarda metil qrupuna birləşir. Oksigenin metil qrupuna birləşməsi praktiki olaraq baş vermir. Alkanların radikal oksidləşməsinin mexanizmini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:

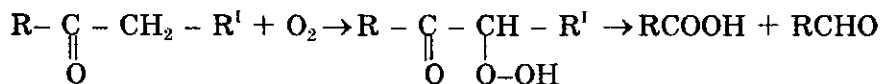
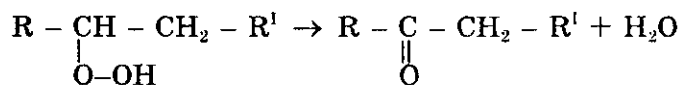
1. Zəncirin əmələ gəlməsi və inkişafı.



2. Hidroperoksidin parçalanması və son məhsulların əmələ gəlməsi.



3. Hidroperoksidlərin keton və ketohidroperoksid əmələ gəlmə mərhələsindən keçməklə parçalanması və turşu və aldehidlərin əmələ gəlməsi.



Hidroperoksidin parçalanma istiqaməti oksidləşmənin şəraitindən - oksidləşdirici qazda oksigenin qatılığından, qaz axınının sür'ətindən, katalizatorun iştirakından və ya iştirak et-

məməsindən asılıdır. Bundan asılı olaraq alkanların oksidləşmə prosesi ya karbon zənciri qırılmadan AYS-in alınması istiqamətində, ya da zəncirin qırılması ilə AYT-ın alınması istiqamətində gedir.

Aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 17.) AYT və AYS alınması üçün alkanların oksidləşmə rejimi verilir.

*Cədvəl 17.*

### Alkanların oksidləşmə şəraiti

Məhsullar	Oksidləşən xammalın tərkibi	Katalizator	Qazda O <sub>2</sub> -in miqdarı, %	Temperatur, °C
AYT	Parafin C <sub>18</sub> -C <sub>44</sub>	MnO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21 və çox	110
AYS	Parafin C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>	Katalizator istifadə edilmir	3 - 5	170

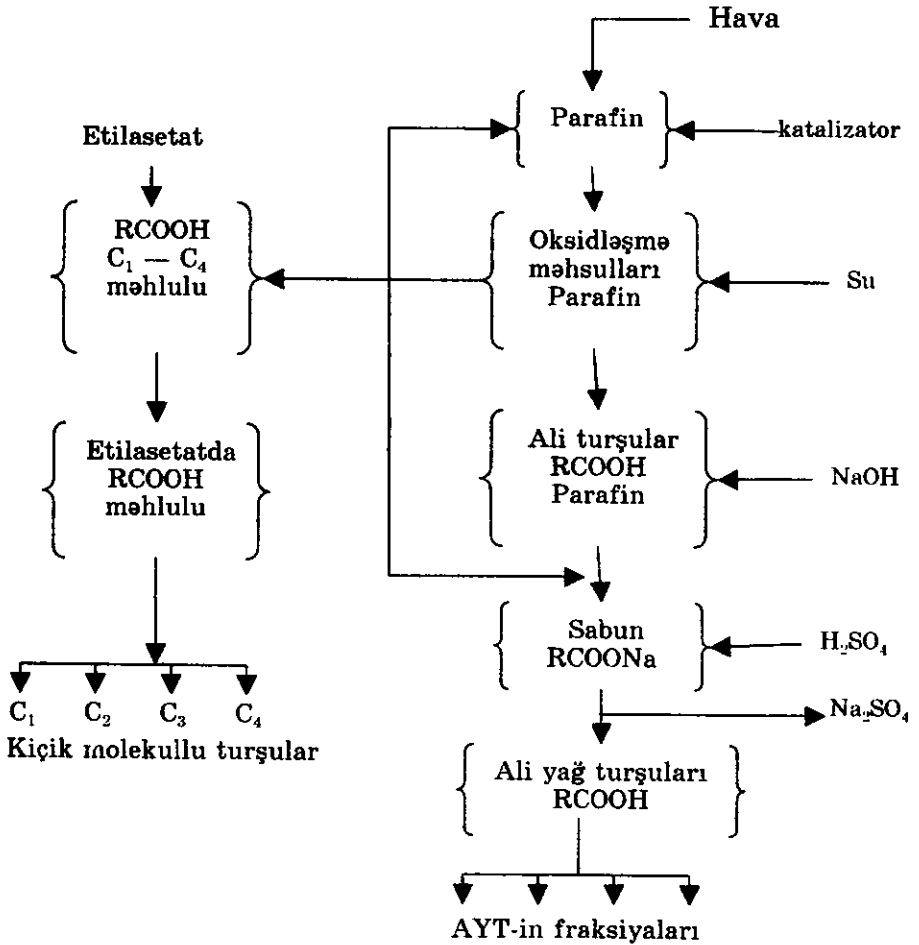
#### 12.2.6.3. Ali yağ turşularının istehsalı

AYT C<sub>18</sub>-C<sub>44</sub> tərkibli parafinlərin maye fazada, manqan birləşmələri əsasında katalizatorların iştirakı ilə oksidləşməsindən alınır. Oksidləşdirici qaz kimi oksigen ilə oksigenin həcm %-i 21 olana qədər zənginləşdirilmiş hava istifadə edilir. Katalizator kalium permanqanatın suda məhlulu şəklində bir başa qızdırılmış parafinə verilir. Su buxarlandıqdan sonra katalizator MnO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-ya qədər reduksiya olunur və o da parafinin bütün həcmi boyu paylanır. Katalizatorun belə dispers vəziyyəti oksidləşməni yüksək sürətlə, 110 - 120°C-də və atmosfer təzyiqində aparmağa imkan verir. Dərin oksidləşmə prosesinin getməsinin qarşısını almaq üçün proses 15 - 20 saat aparılır və parafinin oksidləşmə dərinliyi 30 - 35% olana qədər davam etdirilir. Parafinin oksidləşmə məhsulu AYT fraksiyası olub onun çıxımı və tərkibi prosesin təyinatından və şəraitindən asılı olur. Belə ki, C<sub>30</sub> parafini oksidləşdikdə AYT-in çıxımı aşağıdakı kimi olur (%):

C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> fraksiyası—5-10%; C<sub>10</sub>- C<sub>16</sub> fraksiyası—25-28%  
 C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub> fraksiyası—3-5%; C<sub>17</sub>- C<sub>20</sub> fraksiyası—15-20%  
 C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> fraksiyası—8-10%; C<sub>20</sub>-dən yuxarı fraksiyası—20-25%

AYT-in bütün fraksiyalarının ümumi çıxımı orta hesabla 80% olur.

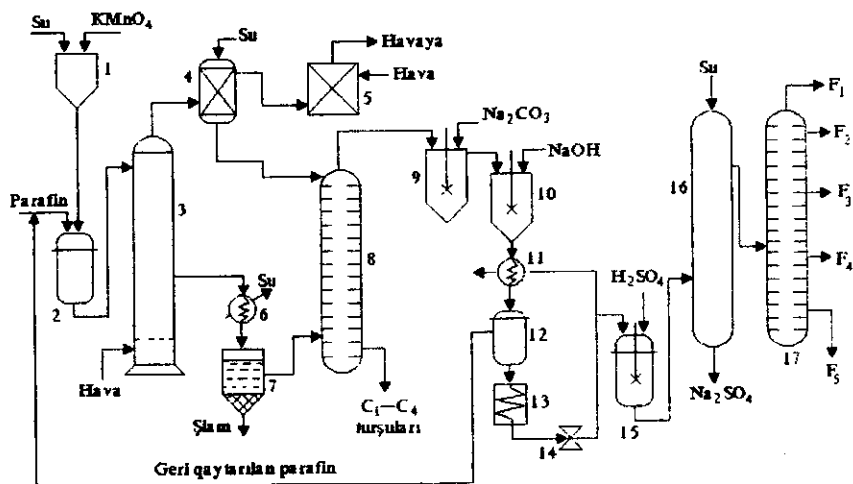
Aşağıdakı şəkildə (şəkil 29) AYT-in parafinin oksidləşməsindən alınmasının prinsiplial sxemi verilir.



Şəkil 29. AYT-in istehsalının prinsiplial sxemi.

AYT-in istehsalının texnoloji sxemi 30-cu şəkildə verilir.





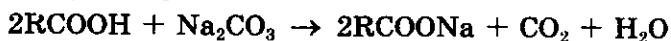
**Şəkil 30. AYT istehsalının texnoloji sxemi.**

1 - katalizator hazırlanması üçün aparat; 2 - qarışdırıcı; 3 - oksidləşmə kalonu; 4 - skrubber; 5 - yandırılma sobası; 6 - soyuducu; 7 - katalizator şlamının çökdürücüsü; 8,16 - yuma kalonları; 9,10 - sabunlaşdırıcı; 11 - istilik dəyişdiricisi; 12 - avtoklav; 13 - soba; 14 - drossel; 15 - hidroliz aparatı; 17 - rektifikasiya kalonu.

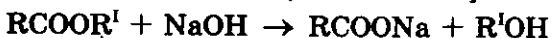
İşlənmemiş və qaytarılan parafin 1:2 nisbətində və kalium permanqanat məhlulu qarışdırıcıya (2) daxil olur. Əmələ gələn qarışıq oksidləşmə kalonuna (3) verilir. Bu kalon alüminiumdan və ya xüsusi poladdan hazırlanır və reaksiya istiliyini kənarlaşdırmaq üçün çıxış soyuducusuna malik olur. Kalonun aşağı hissəsinə paylayıcı qurğu vasitəsilə 120°C-ə qədər qızdırılmış hava verilir və hava qarışıqdan barbataj olur. Kalonun yuxarisından çıxan qaz skrubberdə (4) yuyulur ki, onda olan kiçik molekullu turşular kənarlaşdırılsın, sobada (5) sona qədər yandırılaraq qarışıqlardan təmizlənir və atmosfərə atılır. Oksidat oksidləşmə kalonundan soyuducuya (6) verilərək 80°C-ə qədər soyudulur və çökdürücüyə (7) daxil olur və burada oksidatdan katalizator şlamı ayrılır. Çökdürücüdən oksidat yuma kalonuna (8) verilir. Qeyd edək ki, çökdürücüdə çökmüş katalizator şlamından katalizator regenerasiya olunur.

Yuma kalonu su ilə suvarıldığından oksidatdan suda həll

olan C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> turşuları ayrılır. Turşuların məhlulu kalonun aşağı hissəsindən etilasetat ilə absorbsiyaya (sxemdə göstərməyib) və sonrakı ayrılmaya göndərilir. Suda həll olan turşulardan ayrılan oksidat sabunlaşdırıcılara (9 və 10) daxil olur. Natrium karbonatın suda məhlulu ilə suvarılan sabunlaşdırıcıda (9) AYT neytrallaşdırılır:



Digər sabunlaşdırıcıda (10) suvarma qələvi məhlulu ilə aparılır, burada mürəkkəb efirlərin, laktonların (oksidləşmənin əlavə məhsullarının) hidrolizi baş verir:



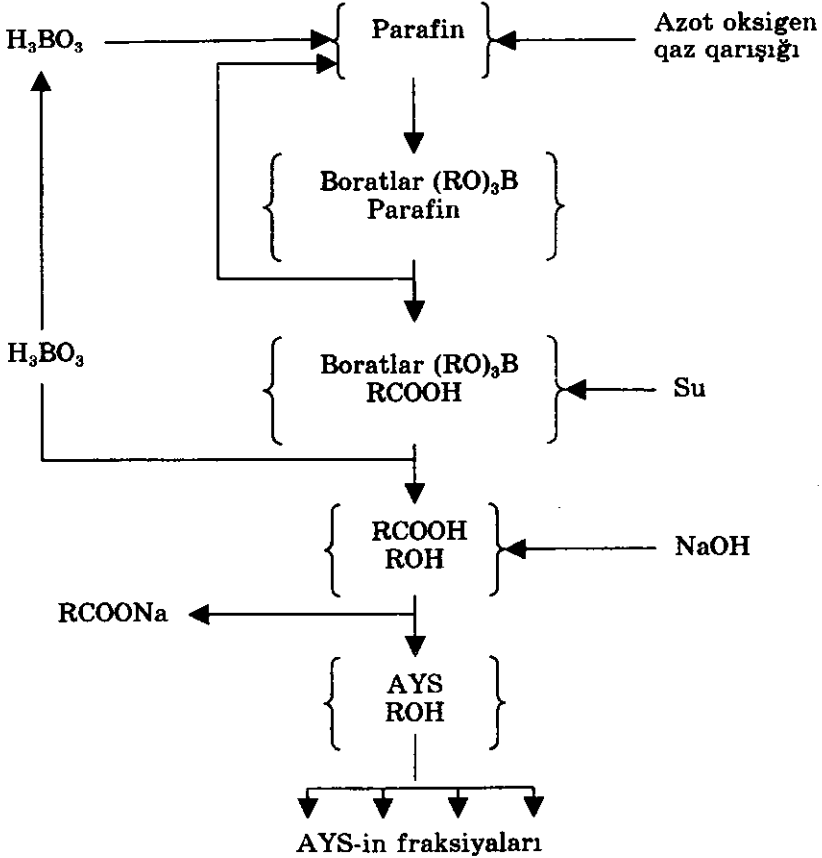
Sabunlaşma istilikdəyişdiricidə (11) və avtoklavda (12) 180°C-də və 2 MPa təzyiqdə başa çatır. Avtoklavdan (12) reaksiyaya girməmiş parafin qarışdırıcıya (2), AYT-in duz məhlulları (sabun) boruvari sobaya verilir və 320°C-ə qədər qızdırılır və drosseldə (14) atmosfer təzyiqinə qədər drosselləşdirilir. Bu zaman sabundan sabunlaşmamış üzvi faza ayrılır ki, o da istilikdəyişdiricidən (11) keçərək oksidləşməyə qaytarılır və ya ondan spirt ayrılmağa göndərilir. Əridilmiş sabun su ilə 40%-li məhlul alınana qədər durulaşdırılır və hidroliz aparatında (15) sulfat turşusu ilə işlənir. Ayrılan sərbəst AYT yuma kalonunda (16) natrium sulfatdan yuyulur və rektifikasiya kalonuna (17) verilir. Rektifikasiya prosesində yuxarıda qeyd olunan AYT fraksiyaları ayrılır. Sərf olunmuş parafinə görə AYT-in çıxımı 76 - 82% olur.

#### 12.2.6.4. Ali yağ spirtlərinin istehsalı

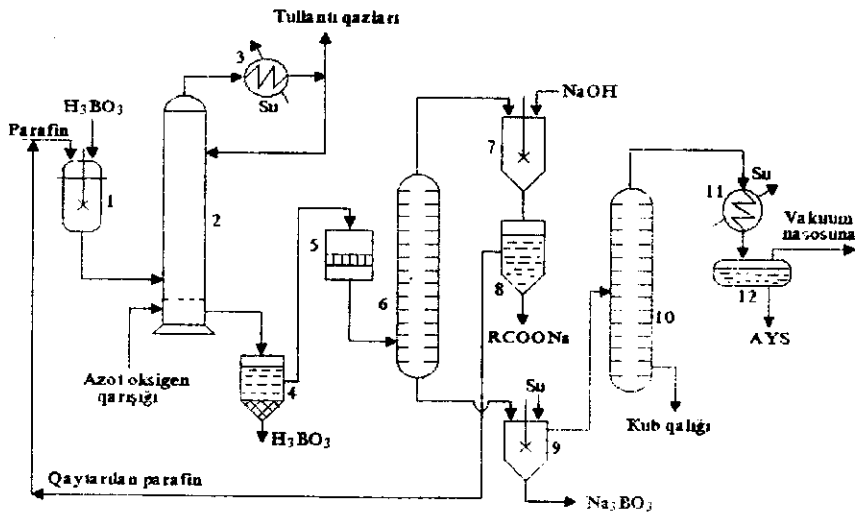
AYS AYT-in alınmasına analogi olaraq maye fazada parafinin oksidləşməsi ilə aparılır. Lakin prosesin şəraiti başqadır. Xammal katalizator iştirakı olmadan, tərkibində 3 - 5% oksigen olan azot oksigen qaz qarışığı ilə 165 - 170°C-də oksidləşdirilir. Alınan spirtlərin sonrakı oksidləşməsinə aradan qaldırmaq üçün proses borat turşusunun iştirakı ilə aparılır və bor turşusu spirtlərlə trialkilboratlar (RO)<sub>3</sub>B verir. Onlar asanlıqla reaksiya sferasından çıxarılırlar. Nəticədə oksidləşmə proseslərinin zənciri qırılır ki, bu da prosesin selektivliyini təmin edir. Borat turşusu parafinə nəzərən 5% götürülür və parafində suspenziya halında verilir. Bu halda oksidləşmə karbon zənciri qırılmadan getdiyindən spirtlərin alınmasında

"yumuşaq" parafin adlanan  $C_{10}-C_{20}$  qarışığı götürülür. Oksidatın tərkibi aşağıdakı kimi olur: AYS - 67%, AYT - 11,5% oksidləşmənin kiçik molekululu məhsulları - 12%, kub qalığı - 11,5%.

Aşağıdakı şəkildə (şəkil 31 və 32) parafinin oksidləşməsi ilə AYS-in istehsalının prinsiplial və texnoloji sxemləri verilir.



Şəkil 31. AYS istehsalının prinsiplial sxemi.



Şekil 32. AYS istehsalının texnoloji sxemi:

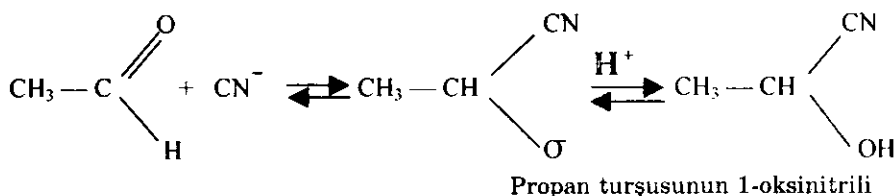
1 - qarışdırıcı; 2 - oksidləşmə kalonu; 3,11 - soyuducu kondensatorlar; 4 - çökdürücü; 5 - nutç-filtr; 6,10 - distillə kalonu; 7 - neytrallaşdırıcı; 8 - separator; 9 - hidroliz aparatı; 12 - AYS toplayıcısı.

İşlənmemiş parafində borat turşusunun suspenziyası və qaytarılan parafin 1:2 nisbətində qarışdırıcıda (1) qarışdırılır və oksidləşmə kalonuna (2) verilir. Kalonun aşağı hissəsinə xüsusi paylayıcı qurğu vasitəsi ilə oksidləşdirici qaz qarışığı verilir. Kalondan çıxan qazlar soyuducu-kondensatordan (3) keçir və burada qaz ilə aparılan parafin kondensləşir və kalona qaytarılır, təmizlənmiş qaz isə atmosfərə buraxılır. Oksidat kalondan (2) çökdürücüyə (4) daxil olur və burada borat turşusunun artığı çökür və nutç-filtrdən (5) keçməklə vakuüm-distillə kalonuna (6) verilir. Burada reaksiyaya girməmiş parafin qovulur. Parafindən karbon turşuları neytrallaşdırıcıda (7), onların duzları isə separatorda (8) ayrılır və parafin oksidləşmə prosesinə qaytarılır. Trialkilboratlar kalonun (6) aşağı hissəsindən çıxarılır və hidroliz aparatına (9) verilir. Hidroliz aparatı, su ilə suvarılır. Hidroliz aparatında əmələ gələn xam AYS qarışığı əsasən ikili izomerlərdən ibarət olur və vakuüm distillə kalonuna (10) göndərilir. Buradan alınan lazımi fraksiyalar tutuma (12) yığılır.

### 13. KARBONİL QRUPU ÜZRƏ KONDENSLƏŞMƏ PROSESLƏRİ

Əsas üzvi və neftkimya sintezi sənayesində karbonil qrupu üzrə birləşmə və kondensləşmə prosesləri əhəmiyyətli yer tutur. Əksər aldehidlərin və ketonların asan tapılması və onların yüksək reaksiya qabiliyyətli olması hesabına onların əsasında monomerlər və polimer materiallar almaq üçün ilkin maddələr (difenilolpropan, pentaeritrit və digər çoxatomlu spirtlər, izopren, kaprolaktam), üzvi sintezin aralıq məhsullarını (ali spirtlər, aldehidlər və ketonlar), həlledicilər (oksolanlar, izobutilmetilketon) və bir sıra başqa qiymətli məhsullar almaq olar.

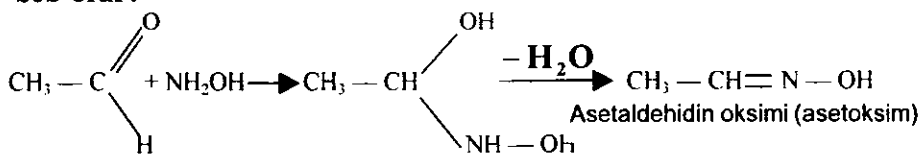
Karbonil qrupuna HCN birləşməsi reaksiyası qələvi mühitdə gedir. Bu mühitdə sianid ionu  $CN^-$  ən qüvvətli nukleofillərdən biri kimi  $C=O$  əlaqəsinin  $\sigma^+$  mərkəzinə hücum edir:



Əmələ gələn iki funksiyalı oksinitrillər (və ya sianhidridlər) sonra asanlıqla oksiturşulara, aminturşulara, aminlərə və s. çevrilə bilirlər. Bu reaksiyalar həm sənaye miqyasında, həm də laboratoriya sintezlərində istifadə olunur.

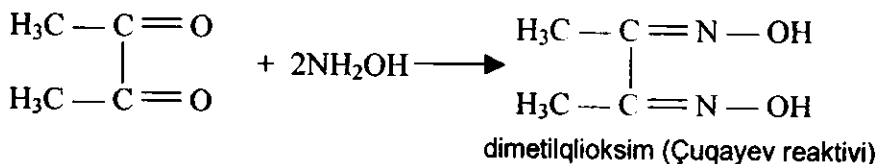
Nukleofillərin  $C=O$  əlaqəsinə birləşərək su və digər molekulların ayrılması ilə gedən əhəmiyyətli reaksiyalardan biri hidrosil amin, ammoniak, aminlər, hidrazin və onun feniləvəzli törəmələri ilə reaksiyalarıdır.

Hidrosilamin ilə reaksiya aldehidlərin və ketonların oksimlərinin (aldoksimlər və ketoksimlər) əmələ gəlməsinə səbəb olur:

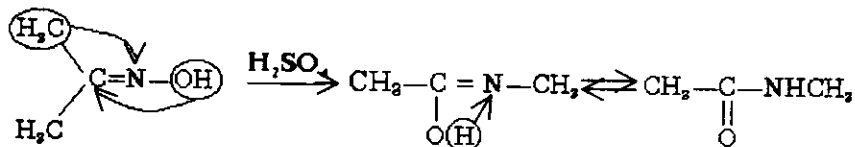


Aseton  $\text{NH}_2\text{OH}$  ilə asetonoksim əmələ gətirir. Reaksiya iki mərhələdə gedir. Əvvəlcə hidrosilamin  $\text{C}=\text{O}$  əlaqəsinin  $\pi$ -əlaqəsinin qırılması ilə birləşir. Sonra əmələ gələn olduqca davamsız N-(oksialkil) hidrosilamin  $\text{H}_2\text{O}$  ayıraraq oksimlərə çevrilir.

Çoxlu sayda analitik reagentlər  $=\text{N}-\text{OH}$  oksim qrupuna malik olurlar. Məşhur Çuqayev reaktivi iki belə qrupa malikdir:

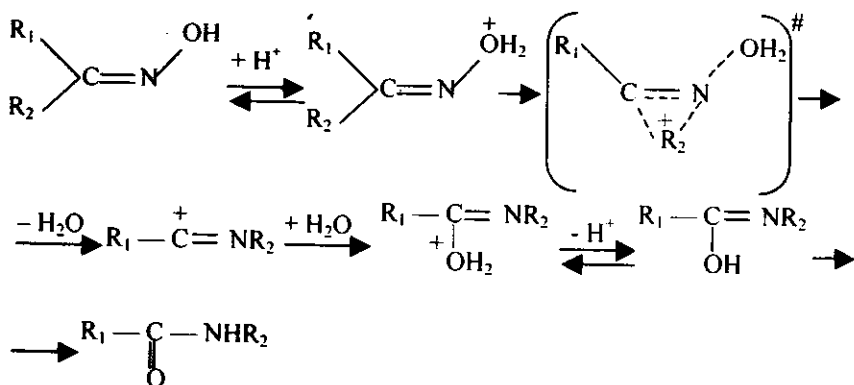


Bekman qruplaşması vasitəsi ilə ketoksimlərdən turş mühitdə turşu amidləri alınır:



N-metilasetamid

Reaksiyanın ehtimal olunan mexanizmi maraqlıdır. Əvvəlcə çox güman ki, oksim oksigen atomunda protonlaşır, sonra (+) yük keçid vəziyyətinə delokallaşır:



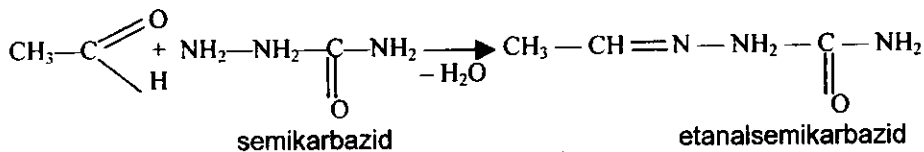
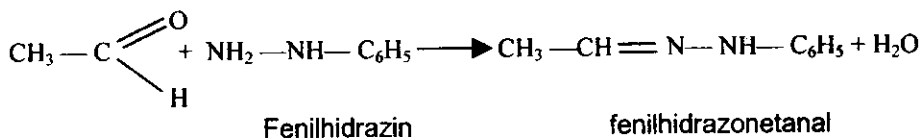
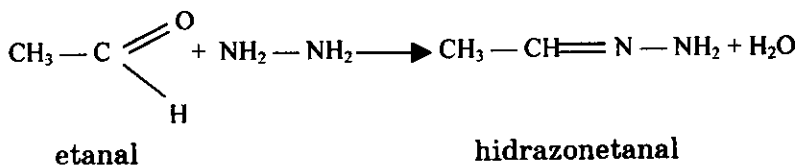
Aralıq vəziyyət mütləq tsiklik olur və gərilməmiş tsiklə mütləq R<sub>2</sub> qrupu daxil olur.

Hidrazin ilə reaksiya hidrazonlar, fenilhidrazin ilə fenilhidrazonlar, semikarbazid ilə (•yarımkarbazid•

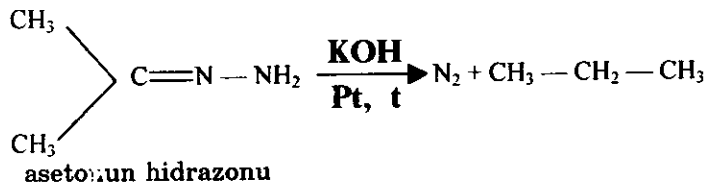
NH<sub>2</sub>—NH—C—NH<sub>2</sub>) semikarbazonlar verir.



Bütün bu rəngsiz, çətin həll olan kristallik birləşmələr aldehidlər və ketonları identifikasiya etmək üçün istifadə olunur:

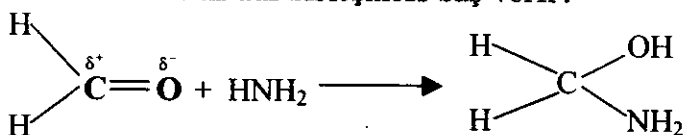


Hidrazonlar KOH ilə birgə qızdırıldıqda Pt iştirakı ilə azot və karbohidrogen ayırır:



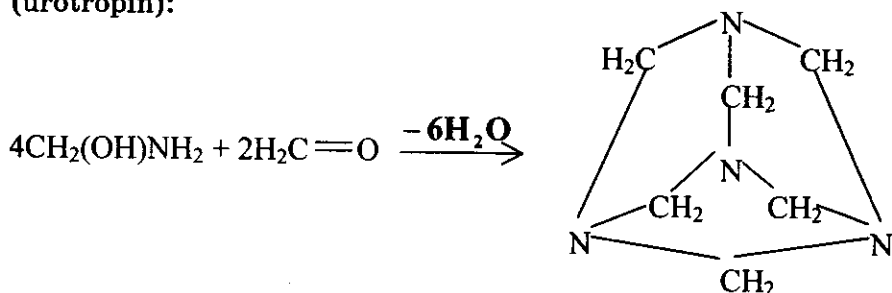
Beləliklə, aldehidlər və ketonlar karbohidrogenə qədər reduksiya oluna bilərlər.

Ammoniak və aromatik aminlərlə reaksiyalar əksər hallarda özünəməxsus gədir. Belə ki, formaldehid ilə əvvəlcə  $\text{NH}_3$ -ün nukleofil kimi adı birləşməsi baş verir:



formaldehid ammoniak

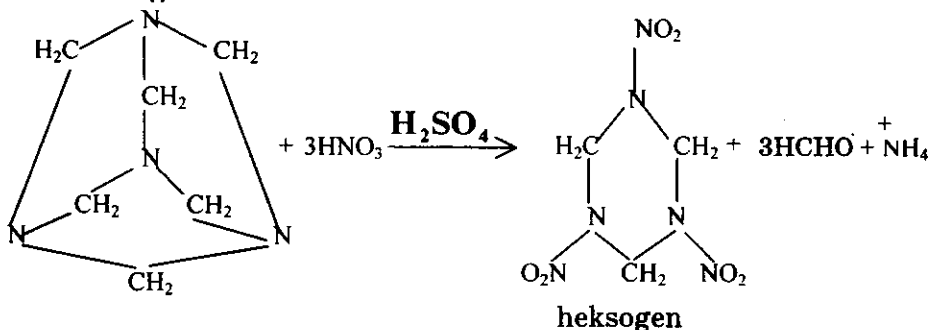
Sonra formaldehid ammoniakın daha mürəkkəb kondensləşmə reaksiyası gədir, politsiklik tetramin əmələ gəlir (urotropin):



urotropin (heksametilen tetramin)

Urotropin tibbdə sidik qovucu kimi və sənayedə qüvvətli partlayıcı maddə olan heksogenin istehsalında istifadə olunur.

Heksogenin alınması:

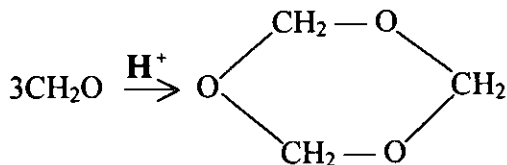




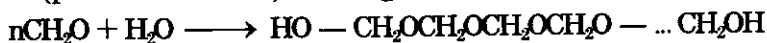
Urotropinin əmələ gəlməsi otaq temperaturunda, suda məhlulda asan gedir. Urotropinin alınması reaksiyası rus kompozitoru və kimyaçısı A.P.Boradin tərəfindən kəşv edilmişdir.

Aldehidlər və ketonlar polimerləşmə və kondensləşmə reaksiyalarına da girirlər.

Ketonlar polimerləşməyə az meyillidirlər, aldehidlər isə asanlıqla polimerləşir. Belə ki, duru sulfat turşusu ilə birlikdə qızdırıldıqda tsiklik poliefir - trioksimetilen əmələ gətirir:

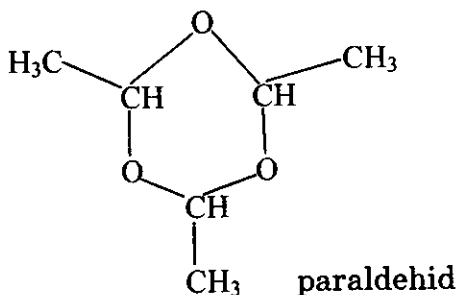


Bu bərk maddə parçalanmadan qovulur. Formaldehidin xətti polimerlərinin də əmələ gəlməsi mümkündür. Belə ki, formaldehidin sulu məhlulunu buxarlandırarkən paraformaldehid (paraoksimetilen) əmələ gəlir:

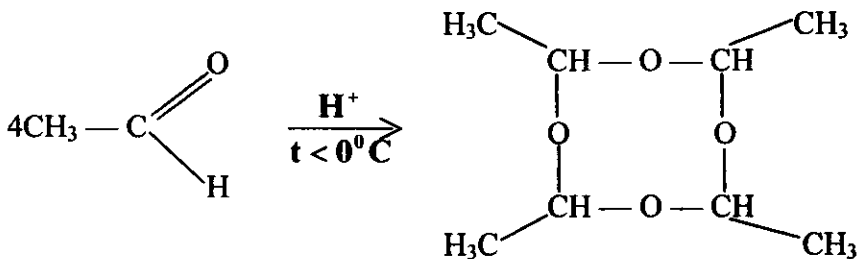


Bu bərk polimeri qızdırıldıqda yenidən formaldehid əmələ gəlir.

Sirkə aldehidi polimerləşərkən iki tamamilə müxtəlif polimer əmələ gətirir. Belə ki, adi şəraitlərdə turşunun tə'siri ilə tsiklik poliefir - paraldehid əmələ gəlir:



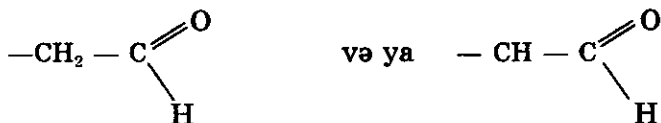
O, maye olub 124°C-də qaynayır. Turş mühitdə və 0°C-dən aşağı temperaturda metaldehid əmələ gəlir:



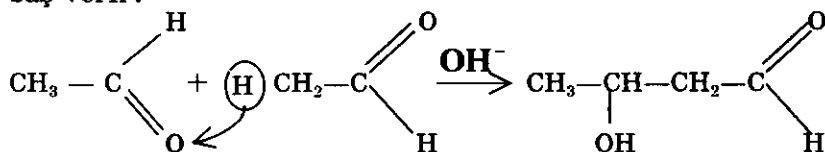
**metaldehid**

Metaldehid şəkərə bənzər bərk maddə olub, 112°C-də qovulur. Məişətdə metaldehid «quru spirt» adı ilə əlverişli yanacaq kimi istifadə olunur. O, təmiz, az hisli alovla yanır.

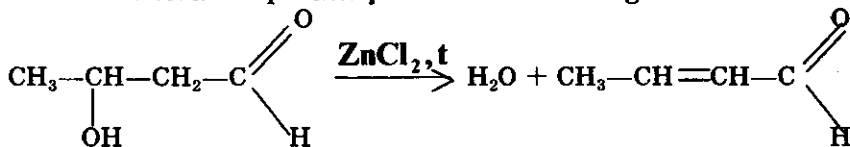
Aşağıdakı qruplara malik aldehidlərin hamısı öz aralarında kondensləşə bilərlər:



Belə ki, qələvi və qələvi-torpaq metalların hidrogenidlərinin iştirakı ilə, aşağı temperaturalarda aldol kondensləşməsi baş verir:



Reaksiya məhsulu bifunksional birləşmə olur. Aldol həm spirt, həm də aldehiddir. Aldolları su qoparıcı maddələrlə (məsələn,  $\text{ZnCl}_2$  ilə) birgə qızdırdıqda su ayrılır və alkenlərin törəmələri olan əlaqələnmiş aldehidlər əmələ gəlir:

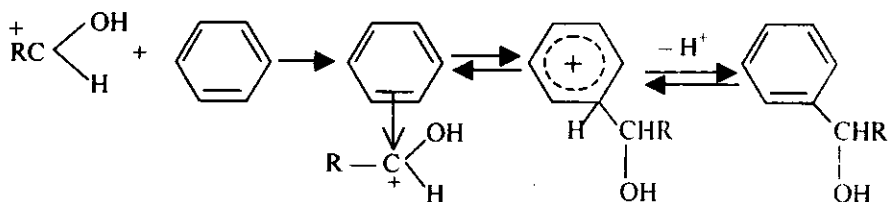


Asetaldehiddən kroton aldehidi əmələ gəldiyindən bütün

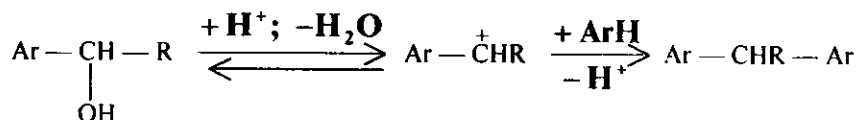
aldehidlərin belə kondensləşməsi kroton kondensləşməsi adını almışdır.

### 13.1. Aldehidlərin və ketonların aromatik birləşmələrlə kondensləşməsi

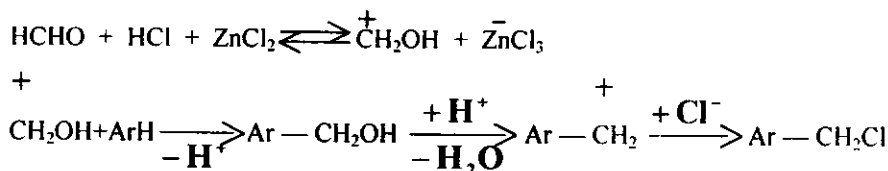
Aldehidlərin və ketonların aromatik birləşmələrlə reaksiyası alkiləşmə reaksiyaları ilə bir çox oxşar cəhətlərə malikdir və elektrofil əvəzləmə reaksiyalarına daxildir. Bu reaksiyalar üçün proton turşuları (sulfat, sulfoturşular, hidrogen xlorid, kationdəyişdirici qətran) katalizator kimi istifadə oluna bilər. Bu turşular karbonil birləşmələri müsbət yüklü iona çevirir ki, bu ion da aromatik nüvəyə hücum edərək aralıq  $\pi$ -və  $\sigma$ -kompleksləri əmələ gətirir:



Əmələ gələn aromatik spirt turşu katalizi şəraitində spirtlərlə alkiləşmə tipində reaksiyaya girir və diarilalkan əmələ gətirir:

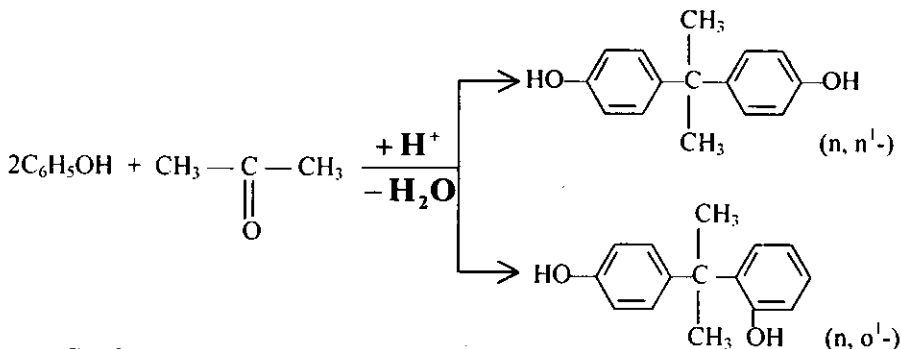


Aproton turşuların katalizator kimi istifadəsi az səmərəlidir. Belə ki, onlar ayrılan suyun təsiri ilə parçalanırlar. Lakin, xlormetilləşmə zamanı çox vaxt proton turşuları (HCl) sink xlorid ilə birgə istifadə olunur ki, bu da sistemin turşuluğunu artırır:



### 13.2. Difenil-propan istehsalı

Difenil-propan  $n,n^1$ ,  $n,o^1$ - və az miqdarda  $o,o^1$ -bis-2,2-hidroksifenolpropanların qarışığından ibarətdir. O, polikarbonatların və epoksid polimerlərin alınmasında istifadə olunur. Bu maddələr az miqdarda da fenolformaldehid laklarının alınmasında da istifadə edilir. O, fenolun aseton ilə turşuların katalitik iştirakı şəraitində kondensləşməsindən alınır:



Çoxlu sayda əlavə məhsullar əmələ gəlir: mezitil oksidi  $(CH_3)_2C=CHC=O$  (asetonun kondensləşməsi hesabına), izopropenilfenol  $HO - C_6H_4 - C(CH_3) = CH_2$  (ilkin əmələ gəlmiş hidroksitörəmənin dehidratasiya məhsulu), çoxnüvəli fenollar - mezitil oksidinin və izopropenilfenolun fenol ilə kondensləşməsi və tsikilləşməsi məhsulları.

İlk dəfə difenilpropanın sintezi  $30 - 40^\circ C$ -də,  $70 - 76\%$ -li sulfat turşusu iştirakı ilə və tioqlikol turşusu promotor olmaqla aparılmışdır. Bu üsul ona görə perspektivli deyil ki, sulfat turşusu artıq miqdarda götürülür və regenerasiya tələb edir, fenollar əlavə sulfolaşma reaksiyalarına girirlər, çoxlu miqdarda zəhərli texnoloji su əmələ gəlir.

Katalizator kimi susuz HCl promotor iştirakı ilə daha çox istifadə olunur. Promotor kimi tioqlikol turşusu ilə yanaşı, merkaptanlar və  $H_2S$ -də istifadə oluna bilər.

Sintez  $50 - 60^\circ C$ -də fenolun aseton ilə qarışığını HCl ilə doydurmaqla, eyni zamanda promotor verməklə aparılır. Bu metod əvvəlkindən daha əlverişli olsa da onun aparılması zamanı qurğu intensiv korroziyaya uğrayır.

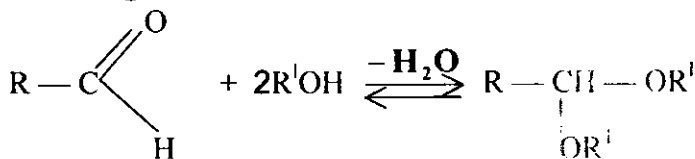
Katalizator kimi sulfokationitlər də istifadə olunur və bu katalizatorlar əvvəlcədən qurudulduqda aktivlikləri artır. Fe-

nolun asetona mol nisbəti 1:1-dən 5:1-ə, temperatur 60-dan 90°C-ə qədər və reaksiya müddəti 0,5-dən 3 saata qədər dəyişdikdə difenilolpropanın çıxımı artır. Lakin, temperaturun və zamanın artırılması əlavə məhsulların artması və selektivliyin azalması baş verir. Sulfat və xlorid turşuları katalizator kimi istifadə olunduqda olduğu kimi sulfokationitlər istifadə edildikdə də promotorlar aktivliyə təsir edir. Təklif olunmuşdur ki, sulfokationitin strukturuna merkaptogrup daxil edilsin və ya xammala az miqdarda merkaptan əlavə olunsun.

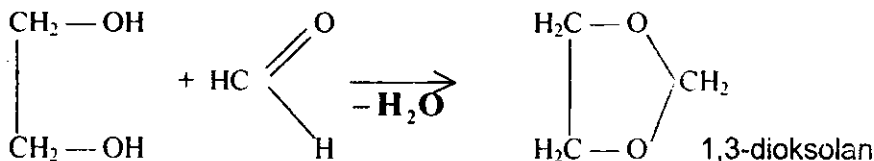
### 13.3. Asetalların alınması

Prins reaksiyası. Poliasetallar  $\begin{matrix} \text{RCH-OR}^1 \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$  və asetallar  $\begin{matrix} \text{RCH-OR}^1 \\ | \\ \text{OR}^1 \end{matrix}$

aldehidlərin sintezi və onların müxtəlif çevrilmələri zamanı əmələ gəlir. Bu birləşmələr HCl və H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ün katalitik iştirakı ilə spirtlərin aldehidlərlə qarşılıqlı təsiri zamanı döner reaksiya üzrə alınır. Qızdırıldıqda reaksiya asetalın parçalanması istiqamətində gedir.



1,2-Qlikolların tsiklik asetalı olan 1,3-dioksolanlar daha stabildirlər:

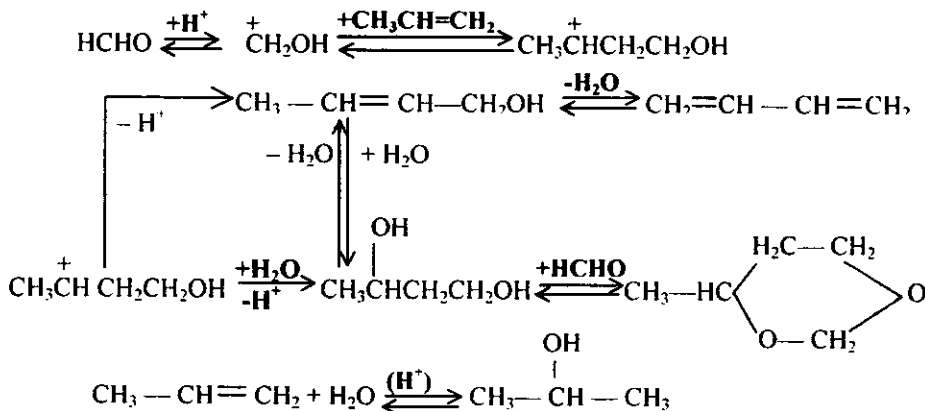


Sənaye miqyasında 1,3-dioksolanlar istehsal olunur. Belə ki, onlar sellüloza efirləri üçün yaxşı həlledicidirlər.

Turş tip katalizatorlar iştirakı ilə aldehidlərin olefinlərlə kondensləşməsi reaksiyası bir sıra maddələrin sintezi üçün çox böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu reaksiya Prins reaksiyası adlanır. Şəraitdən asılı olaraq əsasən 1,3-dioksolanın və ya 1,3-

qlikolların törəmələri alınır. Əsas maddələrlə yanaşı doymamış biratomlu spirtlər və daha mürəkkəb oksigenli birləşmələr əmələ gəlir. Temperaturu artdıqda qlikolun və doymamış spirtin dehidratasiyası baş verir və dien əmələ gəlir. Qeyd olunan maddələrin hamısının əmələ gəlməsini aşağıdakı sxem yaxşı izah edir.

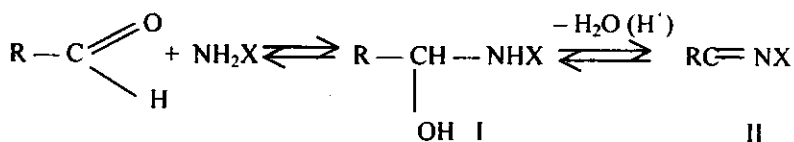
Olefinə nəzərən formaldehid artıq götürüldükdə və temperatur  $90-100^{\circ}\text{C}$ -də aparıldıqda əsas məhsul olaraq 1,3-dioksanlar əmələ gəlir. Formaldehid az olduqda və temperatur qalxdıqda 1,3-qlikolların əmələ gəlməsinə şərait yaranır.



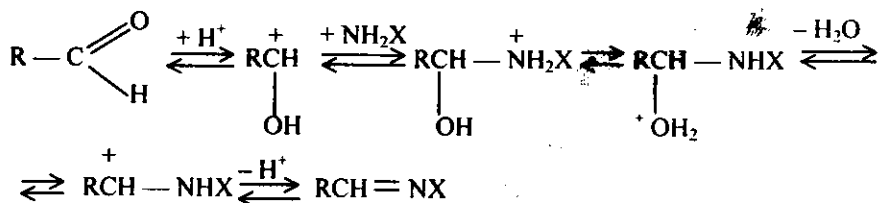
Digər elektrofil reaksiyalarda olduğu kimi bu reaksiyada da olefinlərin reaksiya qabiliyyətliliyi dəyişir. Etilen kondensasiyaya daha çətin, izobutan isə daha asan girir. İzobutan 10–30%-li sulfat turşusu katalizator kimi istifadə edildikdə  $25-40^{\circ}\text{C}$ -də kondensləşmə reaksiyasına girir. Lakin, bu reaksiyanı sənaye miqyasında apararkən prosesi intensivləşdirmək və turşuya qənaət etmək üçün reaksiya  $70-90^{\circ}\text{C}$ -də aparılır və sulfat turşusunun qatılığı 1,5%-ə endirilir.

#### 13.4. Azotlu əsaslarla aldehid və ketonların kondensləşməsi

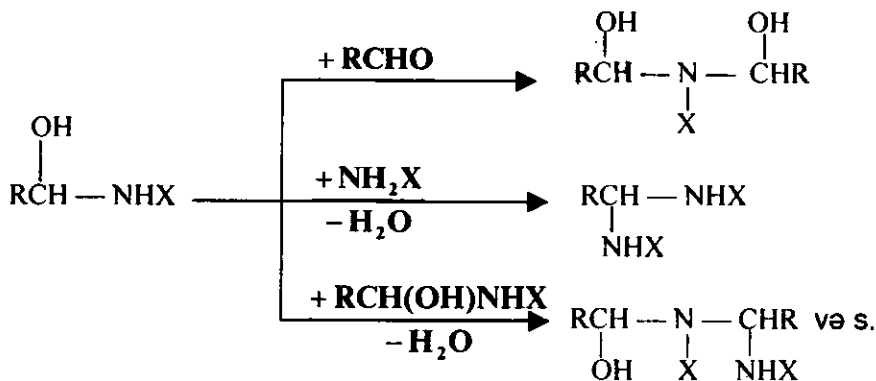
Aldehidlərin və ketonların azotlu əsaslarında (ammoniak, aminlər, hidrosilamin) qarşılıqlı təsiri ən azı iki mərhələdən keçir. Birinci mərhələ karbonil qrupuna birləşərək alkilol törəməsinin əmələ gəlməsi, ikinci alkilol törəməsinin dehidratasiya yolu ilə azometin törəməsinə çevrilməsi:



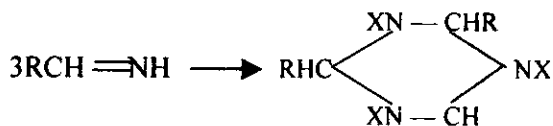
Daha reaksiya qabiliyyətli olan formaldehid ilə reaksiya aparıldıqda birinci mərhələ üçün katalizator tələb olunmur. Lakin, ikinci mərhələ turşu iştirakı ilə sürətlənir. Qeyd etmək lazımdır ki, turşu katalizatorlar birinci mərhələni də sürətləndirirlər:



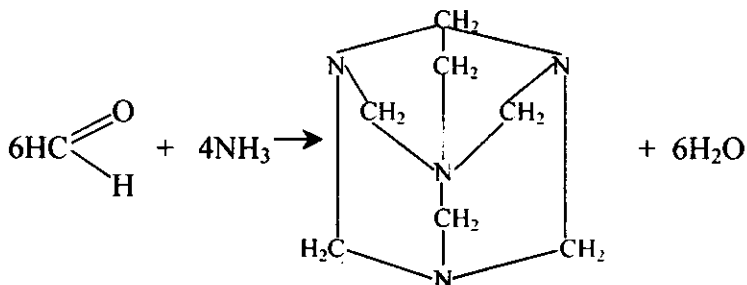
Belə kondensləşmə qeyd olunan çevrilmələrlə məhdudlaşmır. Proses zamanı aşağıdakı çevrilmələrdə mümkündür:



Prosesdə tsiklik birləşmə də əmələ gələ bilər:

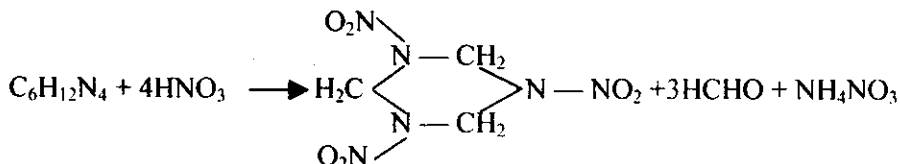


Formaldehid ammoniak ilə reaksiyaya girdikdə urotropin (heksametilentetramin) əmələ gəlir:



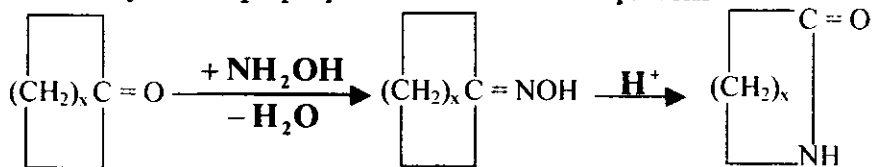
Reaksiya soyudulmaqla formalini ammoniakın suda məhlul ilə qarışdırmaqla və katalizator olmadan aparılır. Alınan məhlul aktivləşmiş kömür ilə rəngsizləşdirilir və vakuumda kaşavari vəziyyətə qədər buxarlandırılır. Sentrifuqadan keçirdikdən və qurutduqdan sonra kristallik urotropin alınır.

Urotropin dərman maddəsi kimi və fenolaldehid polimerlər alınmasında istifadə olunur. Ondan həmçinin partlayıcı maddə olan heksogen də alınır:



### 13.5. Kaprolaktam istehsalı

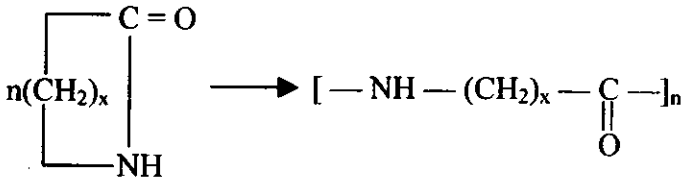
Ketonların azotlu əsaslarla kondensləşmə reaksiyalarından böyük sənaye əhəmiyyəti kəsb edənlərindən biri oksimlərin alınması reaksiyasıdır. Məlum olduğu kimi oksimlər Bekman yenidənqruplaşması ilə laktamlara çevrilirlər:



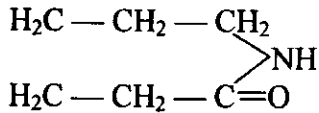


Laktamlar aminturşuların daxili amidləridir və onlar uyğun karbon turşusuna müvafiq olaraq adlandırılırlar:  $C_5$  – valeriolaktam;  $C_6$  – kaprolaktam;  $C_7$  – enantolaktam və s.

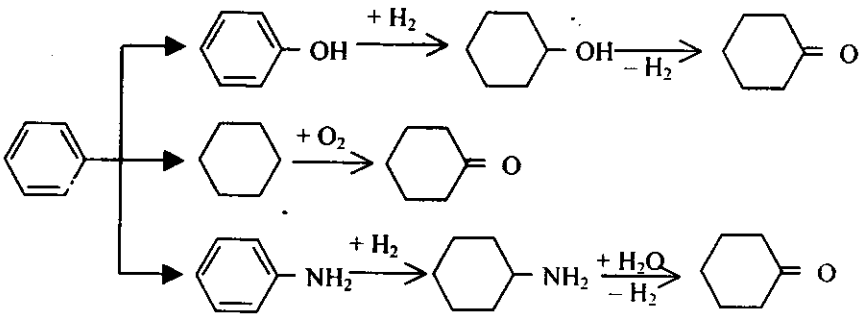
Laktamlar polimerləşdirildikdə tsikl açılır və poliamidlər əmələ gəlir:

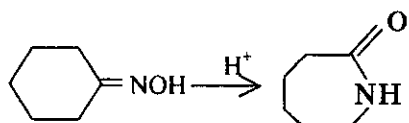


Laktamlar içərisində kaprolaktam böyük əhəmiyyət kəsb edir:



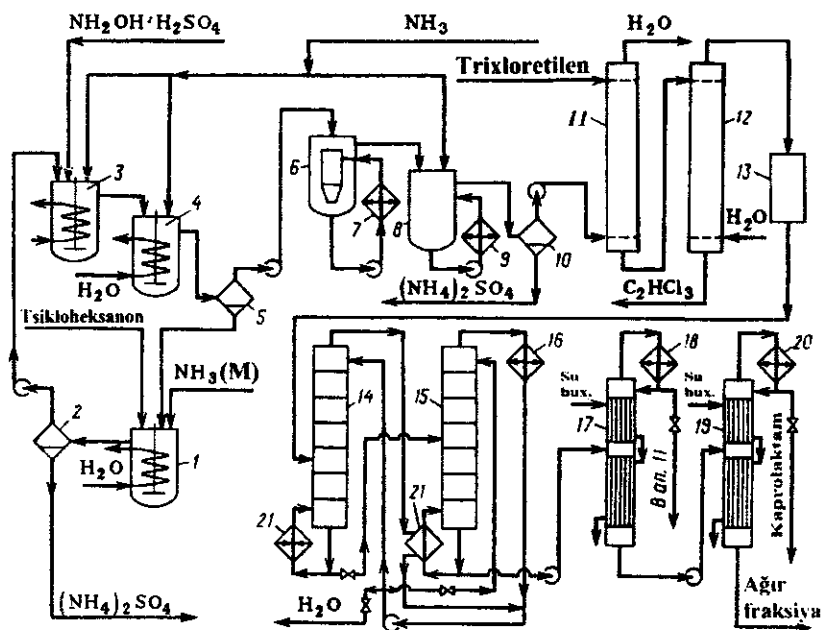
O, suda yaxşı həll olur,  $70^\circ\text{C}$ -də əriyir və  $\approx 1,6$  kPa təzyiqdə  $139^\circ\text{C}$ -də qaynayır. Kaprolaktam aşağıdakı mərhələlərlə alınır:





Qeyd etmək lazımdır ki, Bekman yenidənqruplaşması  $\approx 125^\circ\text{C}$ -də aparılır və reaksiya çox sür'ətlə getdiyindən reaksiya qarışığı reaktordan atılması halları da müşahidə oluna bilər. Bu problem aradan qaldırılması üçün reaksiya axındövmə sistemində və qarışığın intensiv qarışdırılması və soyudulması şəraitində aparılır.

Kaprolaktam istehsalının texnoloji sxemi 33-cü şəkildə verilir



Şəkil 33. Kaprolaktam istehsalının texnoloji sxemi.

1 - oksimləşmənin I mərhələsinin reaktoru; 2,5,10 - separatorlar; 3,4 - oksimləşmənin II mərhələsinin reaktorları; 6 - pereqruplaşma reaktoru; 7,9 - çıxış soyuducuları; 8 - neytrallaşdırıcı; 11,12 - ekstraktorlar; 13 - təmizləmə bloku; 14,15 - buxarlandırma kalon-

ları; 16,18,20 - kondensatorlar; 17,19 - təbəqəli buxarlandırıcılar; 21 - qaynadıcılar.

Tsikloheksanon fasiləsiz olaraq oksimləşdirmənin birinci mərhələsi aparılan reaktora (1) verilir. Bu reaktorda 40°C-də tsikloheksanon sulu ammonium sulfatda hidrosilamin sulfat ilə reaksiyaya girir. Reaksiya kütləsi separatora (2) axır və burada ammonium sulfatın suda məhlulu 1-ci reaktorda alınan oksim qarışığı olan tsikloheksanondan ayrılır. Tsikloheksanon suda zəif, oksim isə yaxşı həll olur.

İçərisində oksim olan tsikloheksanon seperatorun (2) yuxarisından nasos vasitəsi ilə oksimləşmənin ikinci mərhələsinə göndərilir. Oksimləşmənin ikinci mərhələsi qarışdırıcı və soyuducu ilanvari boruya malik reaktorlar (3 və 4) kaskadında, 75–80°C-də aparılır. Reaktora (3) oksimli tsikloheksanon tökülür və üzərinə işlənməmiş ammonium sulfat məhlulu əlavə olunur. Reaksiya kütləsi bir reaktordan digərinə axır. Mühitin pH-ı tənzimləmək üçün hər bir reaktora ammoniaklı su və ya qaz halında ammoniak əlavə olunur. Bu, sərbəst hidrosil amini sulfatdan ayırmaq və reaksiya qarışığının turşuluğunu tədricən azaltmaq üçün lazımdır.

Oksimləşmənin ikinci mərhələsinin aparıldığı sonuncu reaktordan çıxan qarışıqda demək olar ki, keton qalmır. Bu qarışıq separatora (5) təbəqələrə ayrılır: su-sulfat təbəqəsi və tərkibində ≈5% su bir qədər ammonium sulfat, tsikloheksanon və əlavə məhsullar olan xam oksim.

Oksim heç bir təmizləmə aparılmadan yenidən qruplaşmaya göndərilir.

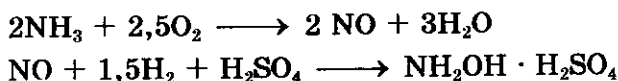
Oksimin Bekman yenidənqruplaşması tsiklon tipli, sirkulyasiya nasosu və güclü soyuducu ilə təhciz olunmuş reaktorda (7) aparılır. Oleum dövr edən qarışıqğa nasosdan əvvəl, resirkulyasiya edən maye tsiklonun tangensial istiqamətində, oksim isə onun oxu istiqamətində verilir. Bu da reagentlərin intensiv qarışmasını və reaksiya qarışığının daşmamasını və təhlükəsis işi təmin edir. Alınan kütlə yan axardan neytrallaşdırıcıya (8) axır ki, ora da lazımı miqdarda ammoniaklı su verilir. Temperaturun kəskin artmasının və alınan laktamin hidrolizinin qarşısını almaq üçün neytrallaşdırma 40–50°C-də aparılır ki, bu da qarışıqın çıxış soyuducusunda (9) dövr etməsi ilə əldə olunur. Neytrallaşmış kütlə separatora (10) axır və burada ammonium sulfatın suda məhlulu laktam yağı ad-

lanan kütlədən ayrılır. Ammonium sulfatın sulu məhlulunda laktam həll olduğundan onun itkisini aradan qaldırmaq üçün onun ammonium sulfat məhlulundan üzvi həlledici ilə əlavə ekstraksiyası aparılır.

Alınan laktam yağında 60-65% laktam, 30-35% su, 2%-ə qədər ammonium sulfat və reaksiyaya girməmiş reagentlərin və əlavə məhsulların qarışığı olur. Odur ki, laktamın daha təmiz alınması qarşıda durur. Birinci mərhələdə laktam benzol, toluol, trixloretilen kimi üzvi həlledicilərlə ekstraksiya olunur və sonra su ilə üzvi məhluldan reekstraksiya edilir. Trixloretilen istifadə etdikdə həlledici ekstraktorun (11) yuxarı hissəsinə, laktam yağı aşağı hissəyə verilir. İçərisində əlavə qarışıqların həll olduğu su aparatın yuxarı hissəsindən kənarlaşdırılır, üzvi hissə isə ekstraktorun (11) aşağısından reekstraktora (12) göndərilir. Reekstraktorda laktam suda həll olur və trixloretiləndə həll olan əlavələrdən ayrılır. Trixloretilen reekstraktorun aşağısından çıxarılaraq regenerasiyaya göndərilir (sxemdə verilməyib). Laktamın suda məhlulu ekstraktorun yuxarisından bloka (13) verilir və burada əvvəlcə iondəyişdirici qətranla, sonra heterogen katalizator üzərində hidrogenləşdirməklə kimyəvi təmizlənməyə məruz qalır. Təmizlənmiş laktam məhlulu buxarlandırıcı kalonlar kaskadında [sxemdə ikisi göstərib: (14) və (15)] vakuum altında buxarlandırılır. Qovulan suyun bir hissəsi kalonun suvarlamasına göndərilir qalanı isə sistemdən çıxarılır. Buxarlanmadan sonra alınan laktam 95 - 97%-li olur. Təmizlənmənin son mərhələsi distillədir. Bu mərhələ vakuumlu rotortəbəqəli buxarlandırıcılarda aparılır ki, laktam termiki parçalanmasın. Əvvəlcə buxarlandırıcıda (17) su qovulur və bu zaman su özü ilə bir qədər laktam da aparır. Bu yüngül fraksiya ekstraksiya aparatına (11) və ya neytrallaşdırma aparatına (8) qaytarılır. Laktam buxarlandırıcıdan (17) digər buxarlandırıcıya (19) verilir. Bu buxarlandırıcıda təmiz kaprolaktam ağır qalıqdan ayrılır. Ağır qalıqda az da olsa kaprolaktam qalığından o, əlavə buxarlandırıcıda qovulur və kimyəvi təmizləmə blokuna (13) və ya ekstraktora qaytarılır (11). Tsikloheksanona nəzərən kaprolaktamın çıxımı 90-95% olur. Əgər kaprolaktamın polimerləşməsi üçün qurğu yaxındadırsa o, ərinti halında həmin qurğuya göndərilir. Əks halda kaprolaktam kristallaşdırılaraq bərk halda alınır.

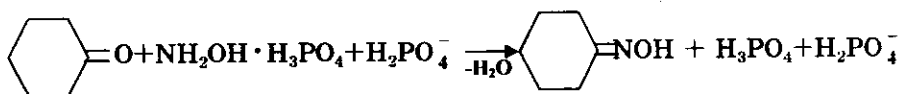
Qeyd olunan üsulun bir neçə ciddi qüsurları var. Belə ki, hidroksilamin sulfatın sintezi baha başa gəlir və çoxlu miqdarda sulfat turşusu və ammoniak istifadə olunur. Nəticədə 1 ton kaprolaktam alarkən 4-5 ton az qiymətli əlavə məhsul olan ammonium sulfat əmələ gəlir.

Bu üsulun təkmilləşmiş variantından biri hidroksilamin sulfatın azot oksidlərini katalitik hidrogenləşdirməklə alınma mərhələsindən keçməklə kaprolaktamın alınma üsuludur. Əvvəlcə ammoniyak oksidləşdirilir və hidrogenləşmə duru sulfat turşusunda, aktivləşdirilmiş kömür üzərinə çökdürülmüş platin iştirakı ilə aparılır:

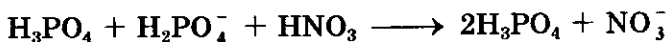


Kaprolaktamın alınmasının hidroksilamin fosfat üsulu böyük maraq doğurur. Bu üsul sulfat turşusunun məsrəfinin 60% azalmasına və 1 ton kaprolaktama 1,8 ton ammonium sulfat əmələ gəlir. Bu üsulda oksidləşmə mərhələsində hidroksilamin fosfat istifadə olunduğundan hidroksilamin fosfat sintezində fosfat 4 buferinin resirkulyasiya etmək olur. Sulfat variantında resirkulyasiya mümkün deyil.

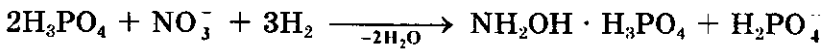
Oksidləşmə mühitin pH-ı 2-dən 1-ə qədər olduqda gedir:



Sulfat turşusu mühitindən fərqli olaraq fosfat "bufəri"nin zəif turş məhlulundan oksimi neytrallaşdırma aparmadan toluol ilə ekstraksiya etməklə ayırmaq olur. Oksidləşmə məhz toluol mühitində getdiyindən bu daha əlverişlidir. Ayrılan fosfat "bufer"i nitrat turşusu ilə işlənir:



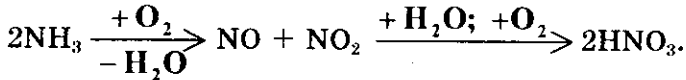
Sonra aktivləşmiş kömür üzərinə çökdürülmüş palladium iştirakı ilə hidrogenləşdirilir:



Alınan qarışıq yenidən oksimləşdirməyə göndərilir. Lakin, hidrogenləşmə prosesində əlavə məhsul olaraq azot və ammonyak ( $\text{NH}_4^+$  şəklində) əmələ gəlir.  $\text{NH}_4^+$  ionu fosfat "bufəri"nin pH-1 pozur. Odur ki,  $\text{NH}_4^+$  ionunun artığı mühitdən çıxarılmalıdır. Bunun üçün məhlul nitroz qazları ilə işlənir:



Nitroz qazları həmçinin hidrosilamin sintezi üçün lazım olan nitrat turşusu istehsalında da istifadə olunur:



#### **14. AKADEMİK Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU ALİMLƏRİNİN NEFT KİMYASI VƏ NEFT EMALI SAHƏSİNDƏ FUNDAMENTAL VƏ TƏTBİQİ TƏDQIQATLARIN İNKİŞAFINDA XİDMƏTLƏRİ.**

Azərbaycanda neft kimya sintezinin başlanğıcı keçən əsrin 30-cu illərinin əvvəllərinə təsadüf edir.

1929-cu ildə Azərbaycanda Azneftin Mərkəzi kimya laboratoriyasının əsasında Azərbaycan Neft Tədqiqatı institutu yaradıldı.

Bu institutda XX əsrin 30-40-cı illərində respublikada neft emalı və o vaxt yenicə yaranan neft kimyası sahəsində aparılan əsas tədqiqatlar bu institutda cəmləşmişdi.

Institutun alimlərinin ilk işləri unikal bakı neftlərinin tədqiqinə və onların daha səmərəli emal istiqamətləri üzrə təkliflərin işlənilib hazırlanmasına yönəlmişdi. Bu illərdə bakı neft emalı zavodlarında institutun işləmələri əsasında SSRİ-də ilk yüksək məhsuldarlıqlı boruvari atmosfer qurğuları, termiki krekinq qurğuları, o dövr üçün yeni olan üsulla - ağardıcı torpaq ilə yağları təmizləmə zavodu, aviasiya yağları istehsal edən zavod tikilib istifadəyə verilmişdi.

Sonralar, 1946-cı ildə Azərbaycan Neft Tədqiqatı İnstitutunun bazasında iki sərbəst institut təşkil olundu: Azərbaycan Elmi Tədqiqat Neft Emalı İnstitutu (AzETNEİ) və Azərbaycan Elmi Tədqiqat Neft Çıxarma İnstitutu.

AzETNEİ-in yaranması neft emalı sahəsində tədqiqatların genişlənməsi və dərinləşməsi sahəsində yeni addım oldu.

1959-cu ildən başlayaraq keçmiş SSRİ - də neft kimyası sahəsində tədqiqatların sürətli inkişafı ilə əlaqədar olaraq Azərbaycan Elmlər Akademiyası nəzdində AzETNEİ-in bazasında Neft Kimya Prosesləri İnstitutu yaradıldı.

Azərbaycanda neftin tədqiqi və neft emalı sahəsində tədqiqatların inkişafında və Azərbaycan üçün milli kadrlar hazırlanmasında bir sıra məşhur alimlərin (L.Q.Qurviç, N.D.Zelinski, S.S.Namyotkin, M.A.Kapelyuşnikov, İ.F.Qutt, V.F.Qerr, K.P.Lixuşina, M.A.Plotko, N.İ.Çernojukov, L.A.Quxman, K.V.Kostrin və s.) çox böyük əməyi olmuşdur.

XX əsrin 30 - 40-ci illərindən indi geniş şöhrət qazanmış Azərbaycan alimlərindən Y.H.Məmmədliyəvin, M.F.Nağıyevin, V.S.Əliyevin, Ə.M.Quliyevin, V.S.Qutıryanın, M.A.Dalının, R.H.İsmayılovun, S.C.Mehtiyevin, İ.M.Orucovanın və s. elmi fəaliyyətlərinin çiçəklənmə dövrü başlandı.

Bu alimlərin fundamental tədqiqatları sayəsində SSRİ-də ilk dəfə olaraq neft emalçıları və neft kimyaçıları, həmçinin kimyaçı-texnoloqlar məktəbi yarandı ki, həmin məktəblərin ölkənin elminin və sənayesinin inkişafında çox böyük rolu oldu.

Akademik Y.H.Məmmədliyəv Azərbaycanın aparıcı neft kimyaçı alimləri məktəbini (Ə.M.Quliyev, H.M.Məmmədliyəv, S.M.Əliyev, M.M.Hüseynov, R.A.Babaxanov, M.Ə.Məmmədyarov, M.R.Musayev, M.S.Salahov və b.) yaratdı. Bu alimlər xlorlaşma, alkilləşmə, izomerləşmə, oliqomerləşmə, polimerləşmə sahəsindəki tədqiqatları ilə geniş şöhrət qazanmışlar.

Y.H.Məmmədliyəvin ilk işləri onun proqnozlaşdırıcı uzaqgörənliyini göstərir.

Keçən əsrin 30-cu illərində o, ilk dəfə olaraq təbii qazdan neft kimya sintezində xammal kimi istifadə edir. Bu cəhətdən təbii qazın bir başa xlorlaşması xüsusi qeyd olunmalıdır. Onun işləri təbii qazın bir başa xlorlaşmasının sənayedə istifadəsinə gətirib çıxardı. Sonralar bu proseslər digər karbohidrogenlər üçün də yaradıldı ki, bu da qiymətli neft kimya məhsullarının alınmasına imkan verdi. Dünya praktikasında ilk dəfə olaraq katalizatorun "qaynar" layına malik sistemi tətbiq edərək Y.H.Məmmədliyəv prosesin partlayışlı gedişini aradan qaldırmaqla dördxlorlu karbonun alınması prosesini həyata keçirdi.

Y.H.Məmmədliyəvin elmi fəaliyyətində aromatik və alkil-aromatik karbohidrogenlərin alınması sahəsindəki tədqiqatlar əhəmiyyətli yer tutur.

Keçən əsrin 30-cu illərində o, benzol-ksilol qarışığında ksilolların dismutasiyası yolu ilə benzolu metilləşdirməklə toluolu alınması metodunu işləyib hazırladı.

Keçən əsrin 40-cü illərində Y.H.Məmmədliyəv alkilləşmə reaksiyalarını geniş tədqiq edərək nəticədə aviasiya benzini üçün yüksəkotanlı komponent olan izopropil benzolun (kumol) alınma prosesini işləyib hazırladı. Bu prosesə görə ona SSRİ Dövlət mükafatı verildi.



Y.H.Məmmədəliyevin və onun məktəbinin benzin fraksiyasının katalitik aromatikləşməsi, pirolizin yüngül yağlarının katalitik zənginləşdirilməsi ilə aromatik karbohidrogenlərin ehtiyatının artırılması, müalicəvi Naftalan neftinin təsir mexanizminin öyrənilməsi, neftpolimer qətranların, sintetik liflərin, plastik kütlələrin və s. alınması sahəsindəki işləri böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Akademik M.F.Nağıyev resirkulyasiya prosesləri nəzəriyyəsinin əsasını qoydu. Onun krekinq, dehidrogenləşmə, hidrogenləşmə, izomerləşmə proseslərinin kinetikasi və texnologiyası sahəsindəki fundamental nəzəri tədqiqatları bu proseslərin sənaye texnologiyalarının yaradılmasına böyük təsir göstərdi. Keçən əsrin 60-cı illərində o, kimyanın, fizikanın, riyaziyyatın, kibernetikanın və iqtisadiyyatın uğurlarını birləşdirəcək, özünün yaratdığı resirkulyasiya prosesləri nəzəriyyəsinə inkişaf etdirdi və onu kimyəvi-texnoloji komplekslərin optimallaşmasına tətbiq etdi.

Böyük Vətən müharibəsi dövründə Azərbaycan alimlərinin tədqiqatları cəbhə və arxa cəbhə üçün lazım olan əhəmiyyətli məhsulların istehsalına yönəlmişdi. Bu dövrün ən böyük işlərinə aviasiya benzirlərinə yüksəkoktanlı əlavələrin, benzolksilol qarışığından toluolun, bəzi neftlərinin benzininin aromatik karbohidrogenlərindən trinitrotoluolun, bəzi neftlərinin benzin-liqroin fraksiyasının termiki riforminqi ilə B-72, B-74 benzirlərinin və s. istehsalı proseslərinin işlənib hazırlanmasını və sənayedə tətbiqini aid etmək olar.

Müharibədən sonrakı dövrdə yanacaqların, yağların keyfiyyətini kəskin yaxşılaşdırmaq tələb olunurdu. Odur ki, bir sıra fəaliyyətdə olan neft emalı müəssisələrinin yenidən qurulması ilə yanaşı Azərbaycan alimlərinin yaratdıqları yeni proseslər də tətbiq olunurdu.

M.A.Dalinin rəhbərliyi ilə aparılan və sintetik etil spirti alınmasına yönəldilmiş tədqiqatlar böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edirdi. Bu işlər etilenin birbaşa hidrotasiyası ilə çoxtonnajlı etil spirti istehsalını təşkil etməyə və bu məqsəd üçün çoxlu miqdarda taxıl istifadəsini aradan qaldırmağa imkan verdi. Sintetik etil spirti istehsal edən sənaye qurğuları SSRİ-nin bir çox kimya müəssisələrində (Bakı, Voronej və s.) tikildi.

O dövrün ən əhəmiyyətli işlərindən biri R.H.İsmayılov və V.S.Əliyevin rəhbərliyi ilə bakı termiki krekinq qurğularının modernləşdirilməsi idi ki, bu da krekinq-zavodun gücünü artırmağa və ağır xammalın emalına imkan verdi. Bu iş 1948-ci ildə SSRİ Dövlət Mükafatına layiq görüldü.

Bu dövrdə aparılan tədqiqat işlərinin bir əhəmiyyətli istiqaməti də sürtkü yağlarının istismar keyfiyyətini yaxşılaşdıraraq aşqarların sintezi və alınma texnologiyasının işlənilib hazırlanması idi. Bu işlər Ə.M.Quliyevin rəhbərliyi ilə aparılırdı. Aşqarların alınma proseslərinin işlənilib hazırlanması SSRİ-də ilk dəfə olaraq onların istehsalını təşkil etməyə imkan verdi. AzNİİ və AzNİİ-4 depressator sahəsindəki iki iş SSRİ Dövlət Mükafatlarına layiq görülmüşdür.

Sürtkü yağlarına və yanacaqlara aşqarların yaradılması sahəsində Ə.M.Quliyev ilə yanaşı İ.M.Orucova və K.İ.Sadıqovun da xidmətləri böyükdür.

SSRİ-də ilk dəfə olaraq A.V.Kudinov, M.N.Nadirova, L.A.Kupriyanova, neft emalının aparıcı mütəxəssisləri olan Ə.C. Ləmbəranski, M.N.Əhmədov tərəfindən unikal Bakı neftlərindən geniş təyinatlı aviasiya yanacağı alınması metodu işlənilib hazırlandı. SSRİ Dövlət Mükafatına layiq görülən bu metod keçmiş SSRİ-nin digər neftlərindən analoji yanacaqlar almağa imkan verdi.

Elə həmin dövrdə əsası müharibə dövründən qoyulmuş və psevdosıxılmış lay texnikası tətbiq etməklə neft xammalının termokatalitik emalının nəzəri əsaslarının işlənilib hazırlanmasına yönəldilmiş işlər daha da genişləndirildi. V.S.Qutırya, R.N.İsmayılov, V.S.Əliyev, Ə.S.Ləmbəranski, D.A.Hüseynov, V.P.Kramskoy, V.V.Manşilin tərəfindən aparılmış bu işlər əsasında yaradılan xüsusi təcrübə-sənaye qurğusunda alümosilikat katalizator üzərində bakı və şərq neftlərinin qazoylu və vakuum qovulması məhsulunun katalitik krekinqi ilə yüksək keyfiyyətli avtomobil benzini alınma prosesinin texnologiyası işlənilib hazırlandı.

Heterogen katalitik prosesləri həyata keçirmək üçün yeni sistemlərin elmi əsaslarının işlənilib hazırlanması sahəsində nəzəri və təcrübə işləri genişləndirərək V.S.Əliyev, M.İ.Rüstəmov, D.N.Tmenov, N.M.Hüseynov, E.İ.Pryanikov və başqaları SSRİ-də ilk dəfə olaraq progressiv texnoloji sxem və yüksələn

birbaşa axınlı və yarım birbaşa axınlı reaktor konstruksiyaları işləyib hazırladılar və tətbiq üçün təklif etdilər. Bunlar "qaynar" layda aparılan proseslərə nəzərən reaktorların xüsusi məhsuldarlığını 8-10 dəfə artırmağa imkan verdi, prosesin selektivliyini artırdı.

M.İ.Rüstəmov və V.S.Əliyevin rəhbərliyi ilə aparılan işlər əsasında SSRİ-nin bir sıra neft emalı zavodlarında xırda dispersli katalizatorla işləyən katalitik krekinq qurğularının yenedən qurulması üçün təklif verildi və həyata keçirildi.

Yuxarıda qeyd olunan reaktor sistemini tətbiq etməklə neft xammalının iki pilləli katalitik krekinqi prosesinin yaradılması və sənayedə tətbiqinə görə V.S.Əliyev, M.İ.Rüstəmov və E.İ.Pryanikov 1982-ci ildə Azərbaycanın Dövlət mükafatına layiq görüldülər. Neft Kimya Prosesləri İnstitutu (NKPI) QrozNİİ, VNIINP, «Qrozqiproneftexim» institutları ilə birlikdə yeni tip (Q-43-107) yüksək məhsuldarlıqlı katalitik krekinq sistemi yaratdılar. Bu sistem Bolqarıstanda Burqas NEZ-də, Moskva, Pavlodar, Qrozni, Anqarsk, Majekyay, Lisiçansk NEZ-lərində və indiki «Azərneftyanacaq» istehsalat birliyində tətbiq olundu.

Sonralar M.İ.Rüstəmov, V.S.Əliyev, A.C.Hüseynovanın rəhbərliyi ilə prosesin yeni modifikasiyası yaradıldı. Bu proses birbaşa katalitik krekinqin özündə, kükürdsüz və kükürlü xammaldan etilsiz, perspektivli Aİ-93 benzini almağa imkan verdi.

Katalitik krekinqin elmi əsaslarının M.İ.Rüstəmov və G.T.Fərhadovanın rəhbərliyi ilə tədqiqatı iki variantda destruktiv izomerləşmə prosesini işləyib hazırlamağa imkan verdi. Bu prosesin bir variantı neft kimyası üçün xammal istehsalına, digər variantı isə yüksək oktanlı benzin komponenti almağa imkan verir. M.İ. Rüstəmov, A.C.Hüseynova, G.T.Fərhadovanın rəhbərliyi ilə seolit tərkibli katalizator və C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> spirtləri istifadə etməklə yüksək oktanlı oksigenli əlavələrin alınması prosesi işlənib hazırlandı.

M.İ.Rüstəmov, A.C.Hüseynova və N.Z.Muradovun rəhbərliyi ilə ağır neft qalıqlarının emalı texnologiyası işlənib hazırlanmışdır. Bu proses metal oksidi katalizatorları üzərində aparılır və eyni vaxtda mühərrik yanacağı və hidrogenin qatılığı çox olan hidrogenli qaz almağa imkan verir.

V.S.Əliyev və D.N.Tmenev inert daşıyıcının yüksələn axın texnikasını tətbiq etməklə neft xammalının pirolizi texnologiyasını işləyib hazırladılar. Bu proses o dövrdə mövcud olan boruvari sobalarda texnologiyaya nəzərən səmərəliliyi və yığcamlılığı ilə fərqlənirdi.

N.M.Hüseynov və V.S.Əliyevin rəhbərliyi ilə yüksək ekzotermik, heterogen katalitik oksidləşmə, xlorlaşma, dimerləşmə və s. prosesləri aparmaq üçün prinsipcə yeni, yüksək məhsuldarlıqlı və asan idarə olunan texnoloji sistem və reaksiya qurğusu işlənib hazırlandı. Etilen oksidin alınması üçün yeni texnologiyanın sınağı işlənib hazırlanmış sistemin yüksək səmərəliliyini göstərdi.

Artıq 100 ilə yaxındır ki, Azərbaycan alimləri Azərbaycan neftlərinin tərkib və xassələrinin öyrənilməsi və onların səmərəli istifadəsinə dair təkliflərin verilməsinə böyük diqqət yetirir. Əvvəllər bu işlər H.H.Aşumovun rəhbərliyi ilə aparılmışdır. Hazırda bu işlər F.İ.Səmədovanın rəhbərliyi ilə aparılır. Azərbaycan neftlərinin keyfiyyəti haqqında məlumatlar bankı yaradılmışdır.

V.M.Abbasov və F.İ.Səmədovanın rəhbərliyi ilə ilk dəfə olaraq müalicəvi Naftalan neftinin hidrogenləşmə prosesləri tətbiq etməklə təmizlənmə texnologiyası işlənib hazırlanıb.

R.Ş.Quliyev və F.İ.Səmədovanın rəhbərliyi ilə bakı NEZ-də istehsal olunan baza yağlarının keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması sahəsində fundamental elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır.

R.Ş.Quliyev, B.A.Sadixova, T.M.Abbasova, R.Z.Həsənova  $\alpha$ -olefinlərlə kerosin fraksiyasının aromatik karbohidrogenlərini alkilləşdirmək və olefinlərin oliqomerləşmə məhsullarını istifadə etməklə mineral yağlar və yüksək indeksli sintetik komponentlər əsasında aşağı temperaturda donan sintetik yağlar almışlar.

Kəçən əsrin 60-cı illərindən başlayaraq N.M.Seyidovun rəhbərliyi ilə kiçik molekululu olefinlər əsasında yeni kauçukların alınması sahəsində geniş elmi-tədqiqat və təcrübi işlər başlandı. Bu kauçuklar arasında etilen-propilen kauçuku xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Belə kauçukların alınmasının yeni üsulu təklif olunmuşdur.

M.Ə.Məmmədyarov və A.H.Əzizovun rəhbərliyi ilə sintetik yağların sintezi sahəsində geniş tədqiqatlar aparılmış, yeni

efir yağları , oliqoalkilaromatik, polialfaolefin yağları yaradılmışdır ki, onlar keyfiyyətlərinə görə ən yaxşı dünya analoqlarından geri qalmır.

NKPİ-də reaktiv və dizel yanacaqları almaq üçün işlənib hazırlanmış proseslər keçmiş SSRİ-də çox geniş şöhrət qazanmışdı. SSRİ-də ilk reaktiv yanacağı (T-1) bakı zavodlarında istehsal olunmuşdur.

M.Ə.Mərdanov, Q.Q.Vəliyev, S.Ə.Sultanov, V.M.Abbasov və əməkdaşları yeni növ aviasiya yanacaqları və onlara aşqarlar alınması sahəsində geniş tədqiqatlar aparmışlar. İlk dəfə olaraq bakı neftlərindən T-5, T-6, T-8B, PT yanacaqları alınmışdır.

B.A.Dadaşovun rəhbərliyi ilə ilk dəfə olaraq xarakterik bakı neftləri əsasında raket mühərrikləri üçün iki tip yanacaq ("Naftil-1B" və "Desil") işlənib hazırlanmışdır.

Dünyada ilk dəfə olaraq V.M.Abbasov tərəfindən nitroalkanların və üzvi turşuların qarışıq komplekslərinin sintezi reaksiyası kəşf olunmuş və bunun əsasında da reaktiv yanacaqları və yuyucu karbohidrogen mayeləri üçün çoxfunksiyalı, yüksəksəmərəliliyə malik antistatik aşkar (AP-L34-1) yaradılmışdır.

Azərbaycan neft kimyaçılarının elmi tədqiqatlarının əhəmiyyətli istiqamətlərindən biri də reaktiv və dizel yanacaqlarının və az özüllüklü yağların səmərəli parafinsizləşdirilməsi texnologiyasının işlənib hazırlanmasıdır. V.S.Əliyev və Ə.H.İsmayılovun rəhbərliyi ilə yaradılmış parafinsizləşdirmə prosesi Ufa, Kuybışev, Sızran, Volqoqrad neft emalı zavodlarında tikilən 5 sənaye qurğusunda istifadə edilmişdir.

Son illərdə akademik M.İ.Rüstəmovun, Z.C.Seyidovun, D.N.Məmmədovun və başqalarının rəhbərliyi ilə düzqovulma dizel yanacağı fraksiyası və katalitik krekinq qazoylu qarışığının yüksək aktivliyə malik katalizator iştirakı ilə hidrotəmizlənməsi istifadə olunmaqla dünya standartlarına cavab verən, ekoloji "təmiz" dizel yanacağı alınma texnologiyası işlənib hazırlanmışdır.

1976 - 1980-ci illərdə bakı NEZ-in əsaslı yenidənqurulması layihələşdirilərkən NKPİ-nin xüsusi xidmətləri qeyd olunmalıdır. İnstitutun bütün təklifləri layihələşdirmə zamanı demək olar ki, tamamilə nəzərə alınmışdır. Bunlara vakuüm qovulma

məhsulunun ikipilləli krekinqi, yanacaqların və yağların hidrotəmizlənməsi, dizel və reaktiv yanacaqlarının karbamid ilə parafinsizləşdirilməsi və s. aiddir.

XX əsrin 50-ci illərində neft emalı sahəsində aparılan məhsuldar işlərlə yanaşı neft-kimya sənayesi də uğurla inkişaf etməyə başladı. Bununla əlaqədar olaraq NKPI-də neftkimyasına aid həm nəzəri, həm də praktiki işlər intensivləşdirildi. İnstitutun tərkibində neft-kimya profilli laboratoriyalar yaradıldı. Bu laboratoriyalara sintetik kauçuklar, plastik kütlələr, sintetik liflər, plastifikatorlar və stabilizatorlar laboratoriyaları aid idi.

Sonrakı illərdə tədqiqatları dərinləşdirmək məqsədi ilə bəzi elmi şöbələr və laboratoriyalar əsasında 60-cı illərin müxtəlif vaxtlarında xüsusi təyinatlı institutlar yaradıldı: Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Kimya Texnologiyasının Nəzəri Problemləri İnstitutu, NKPI-nin Sumqayıt filialı (indiki Polimer Materialları institutu), Ümumittifaq Elmi Tədqiqat Təbii Qaz İnstitutunun Azərbaycan filialı (indiki AzETLİ-Qaz), Radiasiya Tədqiqatları Sektoru.

NKPI-də polimer materiallar almaq üçün yeni monomerlər sintezi, həmçinin kimya texnologiyasının yeni proseslərinin işlənib hazırlanması sahəsində fundamental tədqiqatların miqyası genişləndirildi.

V.S.Əliyevin, A.P.Qasımovanın və Ş.S.Kazimovun rəhbərliyi, «Qiproazneft» və «Qiprokauçukun» layihələşdiricilərinin iştirakı ilə dünya praktikasında ilk dəfə olaraq respublika neft kimyasının ilk işi katalizatorun "qaynar" layında butanın dehidrogenləşməsi prosesi işlənib hazırlandı və Sumqayıt SK zavodunda tətbiq olundu. Bu proses SSRİ-nin digər sintetik kauçuk zavodlarında da butandan divinilin alınmasının çoxtonnajlı istehsalını təşkil etməyə imkan verdi. Bu da bu məqsəd üçün istifadə olunan qida məhsullarını azad etməyə, sintetik kauçuk istehsalını kəskin artırmağa və onun maya dəyərini azaltmağa imkan verdi. Proses həmçinin Rumıniyada da tətbiq olunmuşdur.

Sonrakı illərdə V.S.Əliyev və başqalarının rəhbərliyi ilə kardohidrogenlərin dehidrogenləşməsinin yeni, daha səmərəli sistemlərini işləyib hazırladılar. Belə proseslərə butan və butilenlərin divinilə, izoamilenin izoprenə, etilbenzolun stirola,

izopropilbenzolun alfa-metilstirola və s. dehidrogenləşməsi proseslərini göstərmək olar.

İşlənib hazırlanmış dehidrogenləşmə texnologiyasının xüsusiyyəti əlaqələnməmiş ("bərk") oksigenin istifadə olunması, həmçinin havanın oksidləşdirici agentinin və xammalın seksiyalaşdırılmış verilməsi metodudur. Reaktorların səmərəli konstruksiyası reaksiyaya girən komponentlərin bərabər paylanmasını təmin edir ki, bu da əsas məhsulun çıxımını bir tsikldə mövcud olan metodlarla müqayisədə 1,5-2 dəfə artırmağa imkan verir.

Oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə üsulu keçmiş SSRİ-nin neft kimya komplekslərində sənaye sınaqlarından keçirilmiş və bir sıra aparıcı ölkələrdə patentləşdirilmişdir.

Bu istiqamətdə işlərin davamı olaraq V.S.Əliyev və A.A.Qasimovun rəhbərliyi ilə yüksək molekullu parafinlərin uyğun olefinlərə dehidrogenləşməsi prosesini işləyib hazırladılar.

O dövrün perspektiv işlərindən biri toluolun benzola demetilləşməsi prosesidir. Bu proses V.S.Əliyevin, Ə.F.Əzizovun və A.A.Həsənzadənin rəhbərliyi ilə, sintez olunmuş nikel-alümosilikat katalizatoru üzərində aparılmışdır. Bu katalizatorun xüsusiyyəti odur ki, onu aktivliyi itirmədən çoxlu sayda regenerasiya etmək olar.

Keçən əsrin 70-ci illərində V.S.Əliyev və C.Ə.Əhmədadənin rəhbərliyi ilə SSRİ-də ilk dəfə olaraq stereorequlyar polipropilenin alınmasının orijinal texnologiyası işlənib hazırlandı. Proses fasiləsiz sxem üzrə, kompleks metal-üzvi Tsiqler-Natta katalizatoru iştirakı ilə kütlədə aparıldı.

X.M.Quliyevin rəhbərliyi ilə adsorbentin "qaynar" layına malik, çoxpilləli reaktorda qaz qarışıqlarının ayrılmasının elmi əsasları tədqiq olundu və orijinal texnologiya işlənib hazırlandı.

Neftin və neft məhsullarının radiasiya-kimyəvi çevrilmələri, xüsusi halda, radiasiya-termiki krekinq, polimerlərin radiasiya kimyası və modifikasiyası, neft qətranlarının alınmasının radiasiya üsulunun M.M.Məlikzadənin rəhbərliyi ilə aparılmış tədqiqatları da diqqətə layıqdır.

Sonrakı illərdə NKPI-nin alimləri tərəfindən bir sıra kimyəvi proseslər işlənib hazırlanmış və istehsalata tətbiq olun-

muşdur. Bu proseslər arasında aşağıdakıları xüsusi qeyd etmək lazımdır:

- neft turşularının distillə prosesi R.Ş.Quliyevin rəhbərliyi ilə yaradılmış və Qarayev adına Bakı Neft Emalı Zavodunda (indiki "Azərneftyağ" istehsalat birliyində tətbiq olunmuşdur;
- naften əsaslı neftlərin dar benzin fraksiyasının platforminq prosesi N.M.İndyukovun rəhbərliyi ilə yaradılmış və Sumqayıt Üzvi Sintez zavodunda tətbiq olunmuşdur.

1959-1975-ci illərdə T.N.Şaxtaxtinskiyin rəhbərliyi ilə alifatik karbohidrogenlərin katalizatorun "qaynar" layında oksidləşməsi və oksidləşdirici ammonolizi sahəsində fundamental tədqiqatlar aparılmışdır. O, əməkdaşları ilə birlikdə n-butilenlərin və n-butanın malein anhidridinə, izobutilenin metakril turşusuna, propanın sirkə turşusuna birbaşa oksidləşmə proseslərini, həmçinin, müxtəlif monomerlərin və üzvi sintezin yarıməhsullarının - aminlərin, amidlərin, imidlərin, çoxfunksional hallogenli birləşmələrin və s. alınma metodlarını işləyib hazırlamışdır.

Keçən əsrin 70-ci illərinin axırlarından 90-ci illərin əvvəllərinə qədər V.Ş.Əliyev və Z.Q.Əsədovun rəhbərliyi ilə doymamış turşuların (akril və metakril), epoksidlərin (propilen oksidi və epixlorhidrin) və qeyri-üzvi və üzvi əsasların əsasında suda həll olan çoxlu sayda oliqomer və polimer səthi aktiv maddələrin (SAM) məqsədyönlü alınmasının kompleks sxemini işləyib hazırlamışlar.

Keçən əsrin əvvəllərində Azərbaycanda ilk dəfə olaraq Z.Q.Əsədov əməkdaşları ilə birlikdə bir sıra neftiyyəci və dispersləşdirici reagentlər yaratdılar. NSDK reagenti bir sıra sənaye müəssisələrində və neft mədənlərində bir neçə dəfə sənaye sınağından uğurla keçmişdir.

S.C.Mehtiyevin tələbələri ilə birlikdə alitsiklik karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin kimyası sahəsində apardıqları fundamental tədqiqatlar institutda aparılan tədqiqatlar arasında xüsusi yer tutur. Bu işlər bir sıra sərbəst istiqamətlərə ayrılmış və S.C.Mehtiyevin tələbələri tərəfindən uğurla davam etdirilmişdir.

Müxtəlif tsikloolefinlərin sintezi və kimyəvi çevrilmələri sahəsində M.R.Musayevin, E.T.Süleymanovanın, Ş.Q.Sadıqo-



vun, A.H.Həsənovun işləri alitsiklik birləşmələr kimyası üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

M.R.Musayev və A.H.Həsənov pirolizin maye məhsullarının  $C_5$  fraksiyasından heterogenləşdirilmiş axın sistemində tsiklopentadienin ayrılmasının ekoloji təmiz prosesini işləyib hazırlamışlar. E.T.Süleymanovun, H.M.Əlimərdanovun, M.K.Məmmədovun, M.F.Abbasovun yeni, ətirli maddələrin və qida məhsullarının aromatlaşdırıcılarının tsikloolefinlər və oksigenli birləşmələr əsasında sintezi sahəsindəki işləri yeni ətirli məhsullar, məişət kimyası əşyalarında və yağ-piy məhsullarında öz tətbiqini tapdı.

S.C.Mehtiyevin, R.H.Rizayevin, H.N.Süleymanovun, Y.H.Abdullayevin rəhbərliyi ilə institutda yaradılmış katalizatorlar tətbiq olunmaqla aromatik nitrillərin birmərhələli alınma prosesləri işlənib hazırlandı.

NKPI-nin Təcrübə Sənaye Zavodunda (TSZ) SSRİ-də benzonitril və onun əsasında benzoquonamin alınması üçün birinci qurğular kompleksi tikildi.

NKPI-də N.M.İndyukovun, R.İ.Həsənovun, İ.İ.Sidorçukun rəhbərliyi ilə neft-kimya sintezi üçün əhəmiyyətli ilkin maddələr olan aromatik karbohidrogenlərin neft xammalından alınması proseslərinin işlənib hazırlanması, həmçinin təmiz karbohidrogenlərin ekstraksiya üsulu ilə ayrılması və onların qiymətli məhsullara çevrilməsi sahəsində kompleks tədqiqatlar aparılmışdır.

H.M.Məmmədəliyev, S.M.Əliyev, R.H.İsmaylov, Ş.S.Vəzirov və başqalarının çoxfunksiyalı monomerlər və onların əsasında reaksiyaqabiliyyətli oliqomerlər alınması sahəsindəki işləri həm elmi, həm də praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

H.M.Məmmədəliyev, S.M.Əliyev, R.H.İsmaylov və başqalarının rəhbərliyi ilə pirokondensatın inisiatorlaşdırılmış poli-merləşməsi ilə yüksək temperaturda əriyən neftpolimer qətranının alınma prosesi işlənib hazırlanmış, üzlük plitələrin, boyaların, əlifflərin və digər materialların istehsalında istifadə olunmuşdur.

S.M.Əliyev və T.A.Hacıyevin rəhbərliyi ilə məhlulda üzvi peroksidlərin iştirakı ilə divinil və stiolun sərbəstradikal birgə oliqomerləşməsi ilə örtükəmələgətirici divinilstirol oliqomerlərinin alınma prosesi işlənib hazırlanmışdır.

Piroliz məhsullarından örtükəmələgətirən qətranların yeni alınma texnologiyası işlənib hazırlanıb. NKPI və Ümumittifaq Elmi Tədqiqat Olefinlər İnstitutu birlikdə Sumqayıtda və Anqarskdakı EP-300 qurğularının pirolizin maye məhsullarının kompleks emalının texnoloji reqlamentini vermişlər. Bu reqlament pirolizin maye məhsullarından benzol, "Arien" qetranı və solvent həlledicisi almağa imkan verən texnoloji proses üçündür.

V.S.Əliyev və S.M.Əliyevin rəhbərliyi ilə dünyada ilk dəfə olaraq katalitik krekinqin yüngül fleqması əsasında oliqomer sulfonatların sintezi yolu ilə superplastifikator istehsalı prosesi yaradılıb və sənayedə tətbiq olunub.

B.Q.Zeynalovun rəhbərliyi ilə karbohidrogenlərin maye fazada oksidləşməsi və yağ, efiro- və oksitürşuların fərdi karbohidrogenlərin, onların qarışıqlarının və texniki neft fraksiyalarının bir başa oksidləşməsi ilə alınma proseslərinin yaradılması sahəsindəki işləri böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bu işlər arasında dünya praktikasında analoqu olmayan, sintetik naften turşularının və onların qələvi duzlarının alınması prosesi xüsusi yer tutur.

B.Q.Zeynalov və A.A.Axundovun rəhbərliyi ilə bakı neftlərindən ayrılmış naften karbohidrogenlərinin oksidləşməsi ilə sintetik naften turşularının alınması prosesi işlənib hazırlanıb.

B.Q.Zeynalovun rəhbərliyi ilə yeni tip yüksək səmərəliliyə malik çoxfunksiyalı plastifikatorlar, plastifikator - stabilizatorlar, yumşaldıcılar, emulqatorlar, rezin modifikatorları, yağlayıcı materiallar, quruducu agentlər, pardaxlayıcı üzvi-mineral kompozisiyalar və digər qiymətli məhsullar yaradılmışdır.

Bu sahədə NKPI-nin uğurları nəzərə alındığı üçün institut 1980-ci ildə keçmiş SSRİ-də sintetik naften turşuları alınması problemi üzrə baş təşkilat təyin edildi.

"Kiçik kimya" məhsullarının yaradılması sahəsindəki işlər arasında C.A.Əhmədzadə və N.F.Canibəyovun rəhbərliyi ilə poliolefinlərin termo- və işıq təsiri ilə qocalmasının qarşısını alan yeni stabilizatorların yaradılmasını xüsusi qeyd etmək lazımdır.

M.Ə.Mərdanovun, Q.Q.Vəliyevin və V.M.Abbasovun rəh-

bərliyi ilə çoxfunksiyalı və yüksək səmərəliliyə malik, yeni nəsil neftdə və suda həll olan korroziya inhibitorlarının yaradılması sahəsində aparılan tədqiqat işləri böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyətə malikdir.

V.M.Abbasovun rəhbərliyi ilə yaradılmış VFİKS-82, Kaspi, Azəri, Xəzər, Araz-1, Parkorin-1, Kaspi-X geniş sənaye sınaqlarından keçmiş və sənayedə tətbiq olunmuşdur. VFİKS-82 inhibitorunun istehsal texnologiyası Rusiya Federasiyası tərəfindən lisenziya ilə alınmış və Başqırdıstanın Meleuz şəhərində illik gücü 20 min ton olan sənaye qurğusu tikilmişdir. VFİKS-82 və Azəri inhibitorları Rusiya Federasiyasında, Ukraynada, Türkmənistanda, Azərbaycanda geniş tətbiq olunmuşdur.

Tərkibində anomal miqdarda (>25 həcm faizi)  $H_2S$  və  $CO_2$  olan mühitlərdə metal avadanlıqları korroziyadan mühafizə üçün dünyada ən səmərəli inhibitor olan Kaspi-4 NKPI-də yaradılmışdır.

Keçən əsrin 80-cı illərinin sonlarında korroziya inhibitorlarının yaradılması sahəsində NKPI-nin uğurları nəzərə alınaraq 1988-ci ildə institut olefinlər əsasında çoxfunksiyalı inhibitorların yaradılması üzrə SSRİ-nin vahid proqramının rəhbəri təyin olunmuşdur. 1995-ci ildən "Azərneftyanacaq" və 2001-ci ildən "Azərneftyağ" istehsalat birliklərində xaricdən alınan korroziya inhibitorları və deemulqatorlar NKPI-də V.M.Abbasovun rəhbərliyi ilə yaradılmış reagentlərlə əvəz olunmuşdur.

Kaspi-X inhibitorunun dünyada analoqu yoxdur və çox yüksək səmərəliliyə malikdir.

Ümumiyyətlə bu sahədə NKPI-də yaradılmış reagentlər yüksək səmərəliliyə malik olduğundan və alınma texnologiyası sadə olduğundan Azərbaycan Beynəlxalq Əməliyyat Şirkətinin 1988-ci ildə elan etdiyi tenderi Norveçin "Dino" şirkəti, NKPI və "İNKOR" kiçik dövlət müəssisəsi birgə udmuşdur.

V.M.Abbasovun rəhbərliyi və Ümumittifaq Elmi Tədqiqat Dəri Emalı İnstitutunun əməkdaşları ilə birlikdə dəri aşılama üçün yeni reagent- "BEPİKOR" yaradılmışdır. Reagent Rusiya Federasiyasının, Latviyanın, Azərbaycanın dəri emalı zavodlarında və Türkiyənin aparıcı firmalarında tətbiq olunmuşdur.

Ə.P.Məmmədovun rəhbərliyi ilə NKPI-də neft fraksiyaları əsasında "Şirvanol" lümünaforu yaradıldı və Müstəqil Dövlətlər Birliyinin bir sıra müəssisələrində kapilyar defektoskopiyası üçün penetrant kimi tətbiq olundu.

NKPI-də Ş.M.Məmmədov və C.N.Xıdırovun rəhbərliyi ilə funksional əvəzli fenolların, alifatik, alkilaromatik və alitsiklik spirtlərin və qlikolların efirlərinin istiqamətlənmiş sintezinin elmi əsasları işlənib hazırlanmışdır.

Son illər C.N.Xıdırovun rəhbərliyi ilə N-metilkarbamin turşusunun yeni efirlərinin sintezi sahəsində fundamental tədqiqatlar aparılır.

Bütün fəaliyyəti dövründə institutun əsas tədqiqat istiqamətlərindən biri də neft-kimya və neft emalı prosesləri üçün səmərəli katalizatorların yaradılması istiqaməti olmuşdur və olmaqdadır.

Hələ keçən əsrin 50-ci illərində katalitik krekinq prosesləri işləyib hazırlamaqla yanaşı, qurğuları xırda dispers katalizatorlarla təmin etmək üçün V.S.Əliyevin, V.S.Qutiryanın, S.A.Yefimovanın rəhbərliyi ilə SSRİ-də ilk dəfə olaraq mikrosferik alümosilikat katalizatorun alınma texnologiyası işlənib hazırlandı və Omsk neft emalı zavodunda tətbiq olundu.

Sonralar müxtəlif illərdə B.A.Dadaşovun və Ə.T.Xudiyevin rəhbərliyi ilə müxtəlif seolittərkibli katalizatorlar yaradıldı.

B.A.Dadaşovun parafinlərin və alkilaromatik karbohidrogenlərin katalitik çevrilmələri sahəsindəki işləri elmə və praktikaya çox böyük yeniliklər gətirdi. Onun rəhbərliyi ilə metalksid, metalseolit katalizatorların sintezinin elmi əsaslarının işlənib hazırlanması sahəsində tədqiqatlar aparılmış və aparılmaqdadır, n-butanın, izobutan və izopentanın dehidrogenləşməsi, həmçinin parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi üçün katalizatorlar yaradılıb. B.A.Dadaşovun və S.İ.Abbasovun rəhbərliyi ilə kiçik molekuldu alkanların aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi sahəsində geniş tədqiqatlar aparılmış və ilk dəfə olaraq metanın benzolun selektiv əmələ gəlməsi reaksiyasına cəlb olunması mümkünlüyü göstərilib. Metanın yüksək konversiyası katalizatorun orijinal modifikasiyası hesabına əldə olunmuşdur.

M.İ.Rüstəmovun, A.İ.Abadzadənin rəhbərliyi ilə hidrokrekinq və neft fraksiyalarının destruktiv hidroizomerləşməsi

üçün seolit tərkibli Ni-Al-Si katalizatoru yaradılmışdır.

V.S.Əliyevin, R.H.Rizayevin, V.S.Hacı-Qasımovun və F.V.Əliyevin rəhbərliyi ilə yeni, yüksək səmərəliliyə malik katalizatorlar və parafin, olefin və alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesləri yaradılıb. İlk dəfə olaraq yüksək molekullu parafinlərin xətti  $\alpha$ -olefinlərə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi həyata keçirilib.

R.H.Rizayevin rəhbərliyi ilə alkilaromatik karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin oksidləşdirici ammonolizi prosesləri üçün tərkibində arsen, vanadium, nikel və s. oksidləri olan mürəkkəb oksid tərkibli katalizatorların yaradılması sahəsində fundamental tədqiqatlar aparılmışdır.

M.İ.Rüstəmovun və G.T.Fərhadovanın rəhbərliyi ilə karbon monooksidin karbon dioksida oksidləşməsi üçün yeni tip promotorlar yaradılmışdır.

E.T.Süleymanova və H.M.Əlimərdanovun rəhbərliyi ilə alitsiklik karbohidrogenlərin (metiltsiklopentanın, metiltsiklopentenin, tsikloheksanın və onun homoloqlarının) uyğun mono- və diolefinlərə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesləri üçün yeni, yüksək səmərəliliyə malik katalizatorlar yaradılmışdır.

V.S.Əliyevin, M.İ.Rüstəmovun, A.X.Məmmədovun rəhbərliyi ilə birkarbonlu molekulların (metan, karbondioksid) çevrilmələri, həmçinin karbon dioksid iştirakı ilə yeni, katalitik oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesləri üçün yeni katalitik sistemlər işlənilib hazırlanmışdır.

NKPI-də 30 ildən çoxdur ki, metalüzvi kataliz sahəsində elmi tədqiqat işləri aparılır.

A.H.Əzizovun əməkdaşları ilə birlikdə metal saxlayan kompleks sistemlərin doymamış karbohidrogenlərin xətti və tsiklik oliqomerləşməsi və polimerləşməsi proseslərində donor-akseptor və xelatəmələgətirən liqandların reziqosektivliyə və stereospesifikliyə təsiri qanunauyğunluğunu öyrənmişdir.

Ə.Ə.Məcidovun, N.F.Canibəyovun, A.H.Əzizovun rəhbərliyi ilə kükürtlü, azotlu və fosforlu üzvi birləşmələr və dəyişkən valentli metallar əsasında bir sıra çoxfunksiyalı kompleksionatlar sintez olunmuş, onların katalitik kompozisiyalarının tərkibində oliqomerləşmə və polimerləşmə reaksiyalarında yüksək aktivlik göstərdikləri aşkar olunmuşdur.

A.H.Əzizovun, N.F.Canibəyovun və F.A.Nəsirovun yaratdıqları, yeni, bifunksional nikel- və kobalta malik homogen katalizatorlar butadienin stereospesifik polimerləşməsində yüksək aktivlik göstərmiş və Rusiya Federasiyasının Yefremov SK zavodunda uğurla sənaye sınağından keçirilmişdir.

## Ə D Ə V İ Y U A T

1. Elman Nəsirov. Azərbaycan nefti və beynəlxalq müqavilələr (1991-1999). Bakı, "Respublika Xatirə kitabı" nəşriyyatı, 1999-cu il, 104 s.
2. Caspian energy. Азербайджанский Международный Аналитический журнал. Зима 4 (7). 2000.
3. Семинар "Нефтеперерабатывающие заводы XXI века", Москва, 3-5 октября 2000 года, 112 с.
4. Р.С.Соколов. Химическая технология. Том 2. Москва, Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000 г, 448 с.
5. Н.Н.Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Москва, Химия, 1988 г, 589 с.
6. Высшие олефины. Производство и применение. Под редакцией академика М.А.Далина. Ленинград, Химия, Ленинградское отделение, 1984 г, 261 с.
7. Пиролиз углеводородного сырья. Авторы: Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Е.Бабаш, В.А.Меньшиков, Г.Л.Аврех. Москва, Химия, 1987 г, 239 с.
8. З.И.Сюняев. Производство, облогораживание и применение нефтяного кокса. Москва, Издательство "Химия", 1973 г, 295 с.
9. Д. И.Орочко, А.Д.Сулимов, Л.Н.Осипов. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Москва, Издательство "Химия", 1971 г, 350 с.
10. Синтез, тестирование и эксплуатация катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций. Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1996, 69 с.

11. Ю.С.Шабаров. Органическая химия. Москва, Химия, 2000, 847 с.
12. Т. Джилкрост. Химия гетероциклических соединений. Москва, "Мир", 1996, 463 с.
13. У. М.Джемилов, Н.Р.Поподько, Е.В.Козлова. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Москва, "Химия", 1999, 648 с.
14. А. И.Артеменко. Органическая химия. Москва, "Высшая школа", 2000, 559 с.
15. Б.Д. Березин, Д.Б.Березин. Курс современной органической химии. Москва "Высшая школа", 1999, 768 с.
16. Получение и свойства органических соединений серы. Под редакцией профессора, доктора химических наук Л.И.Беленького. Москва, "Химия", 1998, 557 с.
17. Проблемы нефтепереработки и нефтехимии в творчестве академика М.И.Рустамова. ИПО "Азербайджанская Энциклопедия", Баку, 2000, 224 с.
18. В. С.Алиев, М.И.Рустамов, Е.И.Пряников. Современное состояние и пути интенсификации процесса каталитического крекинга. Баку, Азернешр, 1966, 242 с.
19. В.С. Алиев, М.И.Рустамов, Н.С.Майорова. Индекс текучести слоя мелкодисперсных материалов и его влияние на показатели процессов, проводимых в кипящем слое. Азербайджанский химический журнал, 1962, №6, с.53-61.
20. М. И.Рустамов, В.С.Алиев. Исследование газодинамической характеристики систем с восходящим полусквозным потоком катализатора. Азербайджанский химический журнал. 1965, №2, с.85-90.



21. М.И.Рустамов, В.С.Алиев. Эффективность различных технологических систем для проведения каталитических гетерогенных процессов на поверхности мелкодисперсного катализатора. Азербайджанский химический журнал. 1965, №3, с.112-119.
22. В.С.Алиев, М.И.Рустамов, Т.Х.Курбанов, А.Г.Исмаилов. Тепловая характеристика систем с восходящим потоком. Азербайджанский химический журнал, 1968, №1, с.3-7.
23. D.V.Tağıyev. Heterogen kataliz neft kimyasında. Bakı, Elm, 1992, 247 s.
24. Н.М.Сеидов. Новые синтетические каучуки на основе этилена и  $\alpha$ -олефинов. Баку, Издательство «Элм», 1981, 192 с.
25. Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Асадов З.Г., Везиров Ш.С., Гаджиев Т.А., Насиров Ф.А. Синтез и применение реакционноспособных олигомеров и полимеров. Баку, 1998, 274 с.
26. С.В.Адельсон, Т.П.Вишнякова, Я.М.Паушкин. Технология нефтехимического синтеза. Москва, "Химия", 1985, 607 с.
27. А. Терней. Современная органическая химия. Издательство "Мир", Москва, 1981, I том, 678 с.
28. А. Терней. Современная органическая химия. Издательство "Мир", Москва, 1981, II том, 651 с.
29. Б.Е.Беркман. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. Издательство "Химия", Москва, 1964, 344 с.

30. В.В.Перекалин, А.С.Сопова. Непредельные нитросоединения. Издательство "Химия", Москва, Ленинград, 1966, 384 с.
31. Ю.А.Лебедев, Е.А.Мирошниченко, Ю.К.Кнобель. Термохимия нитросоединений. Издательство "Наука", Москва, 1970, 168 с.
32. П. Сайке. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс, Москва, "Химия", 2000, 172 с.
33. Ф. Азингер. Химия и технология моноолефинов. Государственное Научно-техническое издательство нефтяной и горно - топливной литературы. Москва, 1960, 739 с.
34. Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов. Труды института Химии Уральского Научного Центра АН СССР, Свердловск, 1974, 111 с.
35. А.В.Топчиев, С.В.Завшородний, В.Г.Крючкова. Реакция алкилирования органических соединений олефинами. Издательство АН СССР, Москва, 1962, 324 с.
36. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. Под редакцией Л.Ф.Олбрайта и А.Р.Голдсби. Москва, Химия, 1982, 336с.
37. Р.А.Шелдон. Химические продукты на основе синтезгаза. Москва, «Химия», 1987, 248 с.
38. П.Г.Баннов. Процессы переработки нефти. Часть I, Москва, 2000, 223с.
39. А. А.Гайле, В.Е.Сомов, О.М.Варшавский. Ароматические углеводороды, выделение, применение, рынок. Санк-Петербург, "Химиздат", 2000, 543с.

40. А. М.Данилов. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. Москва, "Химия", 1996, 231с.
41. А. А.Гайле, В.Е.Сомов, О.М.Варшавский, Л.В.Семенов. Сульфолан. Санкт-Петербург, "Химиздат" , 1998, 143 с.
42. Экстракция и применение аренев среднестиллятных нефтяных фракций. Сборник трудов ООО "ПО" "КИНЕФ", Санкт-Петербург, "ИК Синтез",1998, 139 с.
43. Г.Н.Маслянский, Р.Н.Шапиро. Каталитический риформинг бензинов. Ленинград, "Химия", Ленинградское отделения, 1985, 221с.
44. Я.Г.Сорокин. Безотходное производство в нефтеперерабатывающей промышленности. Москва, "Химия", 1983, 200с.
45. Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса. Под редакцией Л.Ф.Олбрайта и А.Р.Голдсби. Москва, "Химия", 1982, 336с. (ingilis dilindən tərcümə).
46. С. В.Адельсон, Т.П.Вишнякова, Я.М.Паушкин. Технология нефтехимического синтеза. Москва, "Химия", 1985, 607с.
47. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Под редакцией С.Н.Хаджиева, Москва, "Химия", 1982, 277с.

## M Ü N D Ə R İ C A T

	Giriş.....	3
1.	Əsas üzvi və neftkimya sintezinin xammal mənbələri .....	5
1.1.	Kömür .....	5
1.2.	Neft .....	6
1.3.	Təbii qaz .....	7
2.	Əsas üzvi və neftkimya sintezi üçün ilkin maddələr .....	8
2.1.	Parafinlər.....	9
2.2.	Olefinlər.....	10
2.3.	Aromatik karbohidrogenlər .....	11
2.3.1.	Naftalin və politsikloarenlərin tətbiqi .....	24
2.3.2.	Aromatik karbohidrogenlərin bazası.....	28
2.4.	Asetilen.....	34
2.5.	Karbon monooksid və sintez-qaz.....	36
3.	Neft e'malının əsas prosesləri .....	39
3.1.	Neft e'malının ümumi sxemi.....	41
3.2.	Neftin e'mala hazırlanması.....	43
3.3.	Neftin ilkin e'malı .....	47
3.4.	Neft məhsullarının krekinqi .....	50
3.4.1.	Neft məhsullarının katalitik krekinqi.....	54
3.4.2.	Neft məhsullarının hidrokrekinqi .....	60
3.5.	Şəffaf neft məhsullarının hidrotəmizlənməsi .....	62
3.6.	Katalitik riforminq .....	69
3.7.	Neft qalıqlarının koklaşması.....	73
4.	Olefinlərin alınması və tətbiqi.....	77
4.1.	Neft e'malı qazları olefinlərin alınma mənbəyi kimi.....	83

4.2.	Yüksək molekullu olefinlərin normal parafinlərdən alınması .....	83
4.3.	Yüksək molekullu olefinlərin etiləndən alınması .....	88
4.4.	Dəyişkən valentli metallar əsasında kompleks katalizatorlar iştirakı ilə etilenin oliqomerləşməsi.....	89
4.5.	Olefinlərin öz aralarında qarışıqlıq çevrilmələr əsasında alınması .....	93
4.5.1.	Olefinlərin turşu iştirakı ilə oliqomerləşməsi .....	93
4.5.2.	Olefinlərin dimerləşməsi və sodimerləşməsi .....	95
4.5.3.	Olefinlərin disproporsiyalaşması.....	95
4.5.4.	Olefinlərin istifadə sahələri .....	96
5.	Asetilen.....	98
5.1.	Karbohidrogen xammalından asetilenin alınması.....	103
6.	Sintez-qaz.....	113
6.1.	Sintez-qazın reaksiyalarının təsnifatı .....	116
6.2.	Fişer-Tropsş sintezi .....	116
6.2.	Olefinlərin hidroformilləşməsi .....	119
6.4.	Doymamış karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin karbonilləşməsi.....	124
7.	Aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi.....	128
8.	Nitrolaşma prosesləri .....	130
8.1.	Olefinlərin nitrolaşması .....	131
8.2.	Parafin karbohidrogenlərinin nitrolaşması .....	134
8.3.	Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşması .....	139
9.	Sulfoturşular .....	148

9.1.	Aromatik birləşmələrin sulfolaşması .....	148
9.2.	Sulfolaşmanın mexanizmi.....	149
9.3.	Benzol və onun törəmələrinin sulfolaşması.....	151
9.4.	Yüksək molekul alkilbenzolların sulfolaşması .....	152
9.5.	Çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması .....	154
9.6.	Alifatik sulfoturşular .....	155
10.	Alkilləşmə prosesləri .....	158
10.1.	Alkenlərlə alkilləşmə .....	160
11.	Oksidləşmə prosesləri. ....	164
11.1.	Metilbenzolların oksidləşməsi.....	175
11.1.1.	Metilbenzolların sirkə turşusu məhlulunda oksidləşməsi .....	176
12.	Spirtlərin istehsalı .....	179
12.1.	Metanol istehsalı .....	179
12.1.1.	Metanolun texnoloji xassələri.....	179
12.1.2.	Sintez qaz və ya karbon (II) oksid ilə sintezlər .....	179
12.1.3.	Metanol sintezinin fiziki-kimyəvi əsasları .	181
12.1.4.	Metanol istehsalının ümumi sxemi.....	183
12.1.5.	Metanolun tətbiqi və metanol istehsalının inkişaf perspektivləri.....	188
12.2.	Etanol istehsalı.....	190
12.2.1.	İstehsalın qısa tarixi öçerki .....	190
12.2.2.	Etanolun texniki xassələri və istifadəsi ....	191
12.2.3.	Etanolun istehsalının sənaye üsulları .....	191
12.2.4.	Etilenin birbaşa hidratasiyası ilə etanol istehsalı .....	192
12.2.5.	Etanolun oduncağın hidrolizindən istehsalı .....	196

12.2.6.	Ali yağ (sintetik) spirtlərin və turşuların istehsalı .....	200
12.2.6.1.	Texnoloji xassələri və tətbiqi .....	200
12.2.6.2.	AYT və AYS istehsalının xammalları və üsulları.....	204
12.2.6.3.	Ali yağ turşularının istehsalı.....	207
12.2.6.4.	Ali yağ spirtlərinin istehsalı.....	210
13.	Karbonil qrupu üzrə kondensləşmə prosesləri. ....	213
13.1.	Aldehidlərin və ketonların aromatik birləşmələrlə kondensləşməsi .....	219
13.2.	Difenil-propan istehsalı.....	220
13.3.	Asetalların alınması .....	221
13.4.	Azotlu əsaslarla aldehidvə ketonların kondensləşməsi.....	222
13.5.	Kaprolaktam istehsalı.....	224
14.	Akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu alimlərinin Neft Kimyası və Neft emalı sahəsində fundamental və tətbiqi tədqiqatların inkişafında xidmətləri.....	231
	Ədəbiyyat .....	247

*M.İ.Rüstəmov*  
*V.M.Abbasov*  
*A.M.Məhərrəmov*  
*N.Ə.Səlimova*  
*Z.C.Seyidov*  
*M.M.Abbasov*

## ƏSAS ÜZVİ VƏ NEFT KİMYA SİNTEZİ

Üz qabığının tərtibatı  
Kompüterdə səhifələyib  
Korrektor

«Bakı ART» dizayn studiyası  
Zaur Ağamalıyev  
Leyla Mahmudova

---

Yığılmağa verilib 05.10.2002. Capa imzalanıb 03.01.2003.  
Formatı 60x84 1/16. Ş.c.v 15. Ofset kağızı.  
Sayı 1000 nüsxə. Qiyməti müqavilə ilə.

---

«Qamma servis» mətbəəsi