

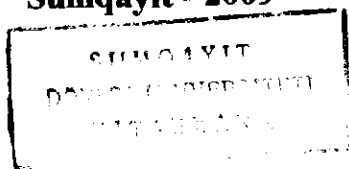
Ə.Ə.Ağayev, D.Ə.Aşurov,  
Ş.Ə.Tarverdiyev, Q.Ə.Ramazanov,  
M.M.Muradov

**ƏSAS ÜZVİ  
MADDƏLƏR  
İSTEHSALININ  
PROSESLƏRİ VƏ  
MƏHSULLARI**

Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi  
Elmi-Metodik Şurası «Kimya və kimya  
texnologiya» bölməsinin 06.04.2009-cu il,  
69 sayılı protokolu və Azərbaycan Respub-  
likası Təhsil Nazirinin 17.04.2009-cu il ta-  
rixli 457 sayılı əmri ilə təsdiq edilmişdir

Sumqayıt - 2009



283/8

661.185(075.8)

Ә 89

**Redaktor:            prof. Ә.Ә.Ағайев**  
**prof. D.Ә.Ашуров**

**K.e.d., prof. Әkbәр Әli oғlu Ағайев,**  
**k.e.d., prof. Dursun Әhməd oғlu Ашуров,**  
**k.e.n., dos. Шәмсәддин Әбил oғlu Тарвердийев,**  
**k.e.n., dos. Qafar Әbdülәli oғlu Ramazanov,**  
**t.e.n., dos. Mahal Mayıl oғlu Muradov**

**ӘSAS ÜZVİ MADDӘLӘR İSTEHSALININ**  
**PROSESLӘRİ VӘ MӘHSULLARI**

Sumqayıt – 2009.

Rəyçilər: Azərbaycan Dövlət Tibb Universitetinin  
«Biofizika və bioüzvi kimya» kafedrasının müdiri, k.e.d., professor, AMEA  
müxbir üzvü, əməkdar müəllim  
**D.B.Tağıyev**

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının «Neft və qazın emalı texnologiyası»  
kafedrasının müdiri, k.e.d., professor,  
əməkdar müəllim **K.Y.Əcəmov**

## GİRİŞ

Üzvi sintezin yaranması XIX əsrin ortalarından başlayır. Həmin dövrə kimi üzvi maddələrin alınması ancaq bitki və heyvan mənşəli xammalların emalına əsaslanırdı. A.M.Butlerov tərəfindən kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin yaradılması ilə əlaqədar olaraq üzvi kimyanın intibahı dövrü və sənayedə üzvi maddələrin sintetik üsullarla alınması başlandı.

Üzvi sintezdə ilk istehsal sahəsi kimi sintetik rəngləyicilərin istehsalı və ya anilin-boya sənayesi yaradıldı. Rəngləyicilər istehsalı sənayesinin xammal bazası kimi daş kömürün koklaşdırılması ilə koks istehsalında əmələ gələn daş kömür qətranından istifadə edilirdi. Daş kömür qətranından əsasən benzol və digər aromatik maddələr alınır. Mitçerlix (1834) tərəfindən benzolun nitrolaşdırılması ilə nitrobenzolun alınması və Zinin (1842) tərəfindən nitrobenzolun hidrogenləşdirilməsi ilə anilin alınması prosesinin ixtirası rəngləyicilər istehsalının əsasını qoydu. 1856-cı ildə polyak Natanson və ingilis Perkin müvafiq olaraq fuksin və moveyinin sintetik alınması üsulunu işləməklə Almaniyada rəngləyicilər istehsalı sənayesinin intibahına böyük təkan verdilər. Bu dövrdə Alman alimləri mühüm təbii rəngləyicilər olan indiqo (Bayer) və alizarinin (Lieberman) quruluşunu təyin etmiş və onların sənayedə sintetik istehsallarını yaratmışlar. Sonralar yüzlərlə təbii rəngləyicilər sintetik üsullarla alınmış və bununla da təbii rəngləyicilərin istifadəsini sıxışdırmışlar.

Sintetik rəngləyicilərin istehsalı proseslərində əvvəlcə aromatik karbohidrogenlər müvafiq törəmələrə, yəni yarıməhsullara çevrilir və axırıncılardan rəngləyicilər alınır. Yarıməhsullar istehsalının inkişafı ilə əlaqədar olaraq üzvi sintezin digər sahələri, o cümlədən, əczaçılıq maddələrinin istehsalı yaranmağa başlayır. Bu dövrə kimi, tibbdə əsasən bitkilərdən alınan məhlul və cövhərlər, qeyri-üzvi maddələrdən istifadə olunurdu. Tezliklə bunlar üzvi sintez yolu ilə alınan anestetik, ağrıkəsici, qızdırmaya qarşı (aspirin, fenasetin), dezinfeksiyaedici (salol, fenollar) və b. ilə əvəz olunmağa başladı.

Aromatik və heterosiklik birləşmələr, terpenlər, həmçinin parafin karbohidrogenləri əsasında vanilin, feniletil spirti, nitrobirləşmələr, indol, kumarin kimi ətirli birləşmələrin istehsalı yaranır. Sintez olunan ətirli maddələrin əksəriyyətinə təbiətdə rast gəlinmir. Fotoqrafiyanın təkmilləşməsi ilə əlaqədar olaraq, xüsusi foto-kimyəvi preparatlar, hidroxinon, metol, sensibilizatorlar və b. istehsalı bərqərar olur.

Üzvi sintezin mühüm istehsal sahələrindən biri də partladıcı maddələr istehsalı idi. Trinitroqliserinin istehsalı (1846) dinamit hazırlanmasının əsasını qoydu. Sonralar partladıcı maddələr istehsalı üçün aromatik sıra polinitrobirləşmələrin – pikrin turşusu, trotil, dinitronaftalin və b. sintezi metodları işləndi.

Bu və bu kimi digər sintetik üzvi maddələr istehsalı zərif üzvi sintez adlanır. Onların xammal bazası və yarıməhsullarının ümumiliyinə və eyni kimyəvi proseslərdən istifadə edilməsinə baxmayaraq müxtəlifliyi və mürəkkəb quruluşları ilə fərqlənən

çoxlu kimyəvi maddələr istehsal edilirdi. Məhsulların çeşidlərinin çoxlu müxtəlifliyinə baxmayaraq, onların istehsal həcmi o qədər də deyildir.

XX əsrin əvvəllərindən başlayaraq üzvi sintezin yeni bir sahəsi əsas üzvi sintez və ya ağır üzvi sintez yaranıb, inkişaf etməyə başlayır. Buna mühüm əhəmiyyətə malik və əsasən kiçik molekullu, quruluşu sadə olan üzvi maddələrin spirtlərin (metanol, etanol və b.), halogenli törəmələrin (dixloretan, allixlorid, etil xlorid və b.), aldehid və ketonların (formaldehid, sirkə aldehidi, aseton və b.), karbon turşuları (qarışqa turşusu, sirkə turşusu, ali yağ turşuları) və onların törəmələrinin, dien karbohidrogenlərin, nitroparafinlərin və b. istehsalı daxildir. Bu məhsulların əksəriyyəti çox tonnajlıdır, onların istehsalı üçün fasiləsiz texnologiyalardan istifadə edilir.

Üzvi sintezdə xammal sadə quruluşlu maddələr, o cümlədən, qazlardır. Bunlara parafinlər, olefinlər, asetilen, karbon (II) oksid və sintez-qaz daxildir. Eyni zamanda naftenlər və aromatik karbohidrogenlərdən də istifadə olunur. Bütün bu ilkin maddələr təbii və neft-mədən qazlarından, neft emalı və koks qazlarından, təbii qazın, neft və məhsullarının, daş kömürün emalından alınan məhsullardan ayrılır.

Müasir dövrdə üzvi sintez sənayesi böyük inkişaf yolu keçmiş və yüksək nailiyyətlər əldə etmişdir. İstehsal olunan sintetik məhsulların assortimenti genişlənir və cəmiyyətin tələbinə cavab verən yeni istehsal sahələri yaradılır. Sintetik üsullarla istehsal olunan üzvi maddələrin əksərinə təbiətdə rast gəlinir.

Bu maddələr nəinki təbii maddələri əvəz edir, həmçinin qiymətli göstəriciləri ilə onları üstələyir.

Üzvi sintez sənayesinin məhsulları iki qrupa ayrılır.)

1) Yarım məhsullar (bəzən aralıq məhsullar da deyilir) xalq təsərrüfatında birbaşa, məqsədli istifadə edilmirlər. Bunlar əsasında digər qiymətli məhsullar istehsal edilir. Bunlara müxtəlif polimerlər və qətranlar istehsalında istifadə olunan monomerlər, sintetik ipəklər, örtükəmələgətirici və rəngləyicilərin alınmasında işlədilən iki və daha çox funksional qruplar saxlayan maddələr, həmçinin bir çox xlorlu birləşmələr, aldehidlər, olefinlərin oksidləri və b. aiddirlər.

2) Məqsədli məhsullara isə həlledicilər və ekstragentlər, bəzi rəngləyicilər, səthi-aktiv və yuyucu maddələr, süni yanacaq, sürtkü materialları və aşqarlar, pestisidlər və bitkilərin kimyəvi mühafizə vasitələri, yüksək temperaturda qaynayan istilikdaşıyıcıları və soyuducu agentlər, plastifikator və polimerlərə digər əlavələr və b. aiddirlər. Bunlar xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində birbaşa istifadə olunurlar.

Üzvi sintez sənayesinin məhsullarının əksəri müasir maşınqayırmada konstruksiya materialları kimi işlədilən plastik kütlə və rezinlərin istehsalına sərf olunur. Sintetik üzvi maddələr əsasında alınan elektroizolyasiya materialları, antikorrozion örtüklər külli miqdarda materiallara qənaət etməyə və onların istismar müddətlərini artırmağa imkan verir.

Kənd təsərrüfatının daha da inkişaf etdirilməsində də üzvi sintez sənayesinin məhsulları əvəzsizdir. Kauçuk və rezin sənayesinin inkişafı ilə əlaqədar

kənd təsərrüfatının maşın bazası rezin məmulatları ilə təchiz edilir. Zıyanvericilərə və xəstəliklərə qarşı kimyəvi zəhərləyicilərin, bitkilərin inkişafı üçün kimyəvi maddələrin istifadə edilməsi məhsuldarlığın artırılmasına imkan verir.

Sintetik materialların mühüm əhəmiyyətlərindən biri də yeyinti məhsullarını və nisbətən çətin əldə olunan materialları əvəz etməsidir. Plastik kütlələr müvəffəqiyyətlə əlvan və qara metalları, sintetik və süni ipəkləri, pambıq və yundan hazırlanan parça və trikotaj məhsullarını, rezin, süni dəri, təbii gön-dərini və b. əvəzləyir. Qeyd etmək lazımdır ki, sintetik maddələr əsasında hazırlanan materiallar ucuz başa gəlir, keyfiyyətinə görə isə təbii materiallardan geri qalmır. Sintetik materialların istehsalının güclü inkişafı ilə əlaqədar tikintidə, nəqliyyatda, məişətdə və s. sahələrdə də onların tətbiqi genişlənir.

Son zamanlar sintetik materialların istehsalının inkişafı ilə əlaqədar olaraq yeni və perspektivli istehsal üsulları və texnologiyaları yaradılır, köhnələri isə təkmilləşdirilir. Bütün bu perspektiv inkişafda material və energetik ehtiyatlardan səmərəli istifadə etmək, xammal və məhsulların keyfiyyətini yüksəltmək, ətraf mühitin çirklənməsinin qarşısını almaq kimi mühüm məsələlərin həlli durur.



# 1. ÜZVİ SİNTEZ SƏNAYESİNİN XAMMALLARI

## 1.1. Parafin karbohidrogenləri

### 1.1.1. Parafinlərin texniki xüsusiyyətləri, alınması və istifadəsi sahələri

Parafinlər (alkanlar, doymuş karbohidrogenlər) ümumi formulu  $C_nH_{2n+2}$  olan karbohidrogenlərdir. Üzvi sintez proseslərində istifadə olunan texniki mühüm parafinlər iki qrupa ayrılır: aşağı parafinlər və ali parafinlər.

**Aşağı parafinlər.** Aşağı parafinlərə  $C_1 - C_5$  karbohidrogenləri, metan, etan, propan, butanlar və pentanlar aiddir.  $C_1 - C_4$  karbohidrogenləri və tetrametilmetan normal şəraitdə qaz, digər pentanlar isə aşağı temperaturda qaynayan mayelərdir. Metan –  $161.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperaturda kondensləşir və onu maye halına keçirmək çox çətindir. Etan  $-88.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , propan  $-42.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , n-butan  $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  və izobutan  $-11.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  kondensləşən qazlardır, təzyiqlə su ilə soyutmaqla mayeləşirlər. Eyni karbon atomlu izoqurluqlu və n-parafinlərin qaynama temperaturları arasında fərq çox olduğundan, onları rektifikasiya ilə ayırmaq mümkündür.

Aşağı parafinlər suda və polyar həlledicilərdə pis həll olur, lakin digər karbohidrogenlər və bərk adsorbentlər tərəfindən udulurlar. Molekul kütləsi artıqca onların sorbsiya olunma qabiliyyətləri yüksəlir deyə, aşağı  $C_1 - C_4$  parafinlərinin absorbsiya və desor-

11X

bsiya üsulları ilə ayrılmasına imkan verir. Bu kiçik molekullu parafinlərin hamısı hava ilə partlayış təhlükəli qarışıq əmələ gətirirlər.

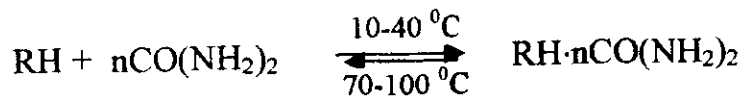
Aşağı parafinlərdən əsas üzvi sintez proseslərində metan, n- və izobutanlar və izopentan daha çox istifadə olunurlar. Etan və xüsusən propan nisbətən az tətbiq olunur.

Aşağı parafinlərin əsas xammal bazası təbii və neft-mədən qazları, neft emalı zavodlarının qazları və koks qazlarıdır.

Təbii qazın metan mənbəyi kimi işlədilməsi daha sərfəlidir. Tərkibinə görə qaz-kondensat yataqlarının qazları da təbii qaza yaxındır. Neft-mədən qazları (yolüstü qazlar)  $C_3-C_5$  karbohidrogenlərinin ayrılması üçün daha qiymətlidir. Aşağı parafinlərin ayrılması absorbsiya, adsorbsiya, xemosorbsiya, kondensləşmə-rektifikasiya və kombinə edilmiş üsullar ilə aparılır. Ən çox qaz fraksiyalaşdırıcı qurğularda aparılan rektifikasiya metodu istifadə edilir. Bir çox proseslərdə 96-97 % metan saxlayan təbii qaz texniki metan kimi istifadə olunur.

**Ali parafinlər.** Üzvi sintez proseslərində əsasən düz zəncirli ali parafinlər istifadə edilir. Bunlara  $C_6$ -dan yuxarı karbohidrogenlər aiddir. Heksandan başlayaraq heptadekana ( $C_{17}H_{36}$ ) kimi karbohidrogenlər maye, qalanları isə bərkdir. Karbonların sayı artdıqca erimə temperaturları normal parafinlərdə izolara nisbətən yüksək olur. N-parafinlər izolardan fərqli olaraq karbamid ilə bərk adduktlar əmələ gətirirlər. 10 karbon atomuna 8 molekul karbamid birləşir. Bu texniki xüsusiyyət normal parafinləri izopara-

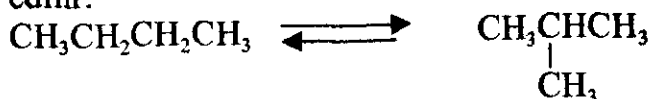
finlərdən ayırmaqda çox əhəmiyyətlidir.

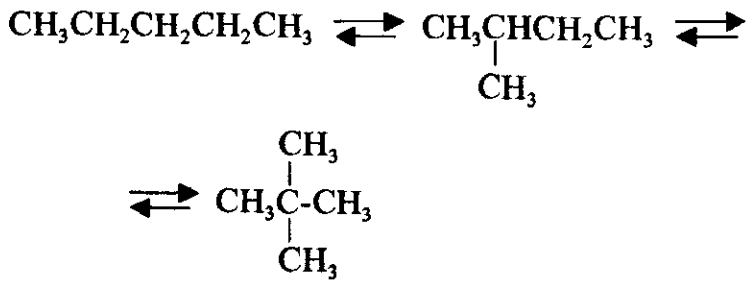


N-parafinlər düzxətli olduqlarından çox kiçik məsələlərdən keçir və onlarda adsorbsiya olunurlar. Bu hal parafinləri molekulyar süzgeclərin köməyi ilə digər sinif birləşmələrdən ayırmağa kömək edir. Neft məhsullarından normal parafinləri qarışıq şəkildə ayırırlar. Bunlar içərisində yumşaq və bərk parafinlər daha əhəmiyyətlidir.  $\text{C}_{11} - \text{C}_{20}$  karbohidrogenlərindən ibarət olan yumşaq parafin  $40\text{ }^\circ\text{C}$  temperatura kimi əriyir,  $200-350\text{ }^\circ\text{C}$  temperaturlarda qaynayır.  $\text{C}_{20}-\text{C}_{35}$  karbohidrogenlərdən təşkil olunmuş bərk parafinlər  $50\text{ }^\circ\text{C}$  temperaturdan yuxarı əriyir,  $300-500\text{ }^\circ\text{C}$  temperaturlarda qaynayırlar.

Ali parafinlərin alınması üçün əsas mənbə neft və onun məhsullarıdır. İlk olaraq neft birbaşa distillə edilir, müvafiq məhsul fraksiyaları ayrılır. Kerosin, qazoyl və sürtgü yağları fraksiyalarında 30 % normal parafinlər olur. Onları ayırmaq üçün kristallaşma, karbamid və deparafinləşmə, seolitlər ilə adsorbsiya və desorbsiya metodlarından istifadə olunur.

Son zamanlar üzvi sintez proseslərində izobutan və izopentana olan tələbatın artması ilə əlaqədar olaraq parafinlərin izomerləşdirilməsi üsulu da geniş istifadə edilir:



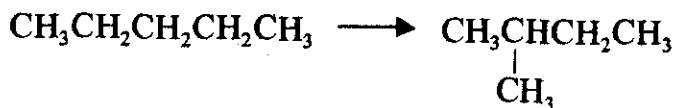
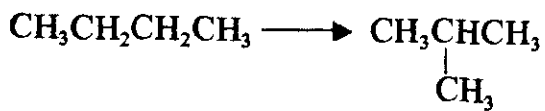


Parafinlərin izomerləşdirilməsi turş katalizatorlar iştirakında aparılır.

### 1. Parafinlər əsasında aparılan sintezlər.

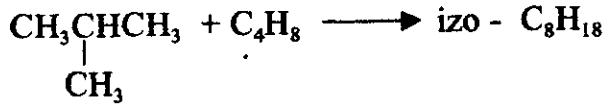
Parafin karbohidrogenlərin kimyəvi maddələrə qarşı inert olmalarına baxmayaraq, onlar üzvi sintez proseslərinin əksəriyyət bir çox qiymətli məhsul və yarım-məhsulların sintezində xammal kimi istifadə olunurlar.

**1. Parafinlərin izomerləşməsi.** Normal parafinlərin izoparafinlərə katalitik ( $\text{AlCl}_3$  və b) izomerləşməsi ilə butandan izobutan və pentandan izopentan alınır:

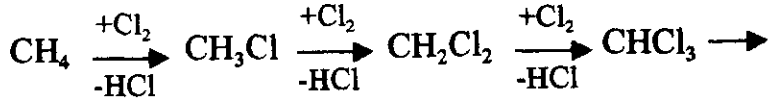


İzobutan alkiləşdirmə üsulu ilə izooktan alınmasında, izopentan isə izoprenə dehidrogenləşdirmə də istifadə edilir.

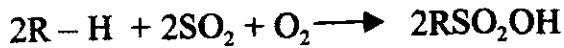
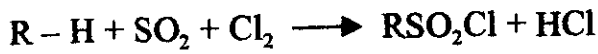
**2. İzoparafinlərin alkiləşdirilməsi.** İzoparafinlərin turş katalizatorlar iştirakında aşağı olefinlərlə alkiləşdirilməsi ilə yüksək oktan ədədinə malik olan ali izoparafinlər, o cümlədən, izooktan alınır:



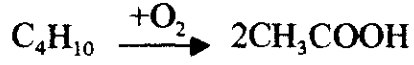
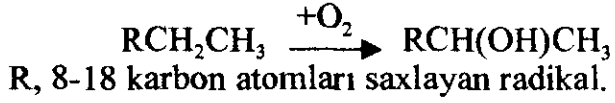
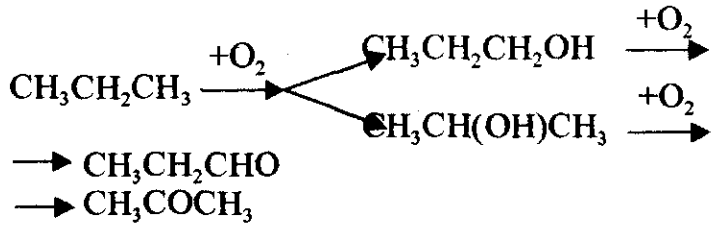
**3. Xlorlaşma və flüorlaşma.** Aşağı və ali parafinlərin xlorlaşması və flüorlaşması ilə müxtəlif həlledicilər, aralıq məhsullar sintez edilir:



**4. Sulfolaşma.** Parafinlərin sulfoxlorlaşdırılması və sulfoksidləşdirilməsi ilə alkilsulfonat tipli səthi-aktiv maddələr istehsalı üçün xammallar alınır:

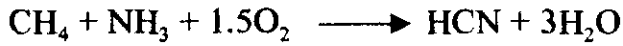


**5. Oksidləşmə.** Parafinlərin oksidləşdirilməsi ilə aşağı spirt və aldehydlər, ali ikili spirtlər, sirkə turşusu və ali yağ turşuları istehsal edilir:

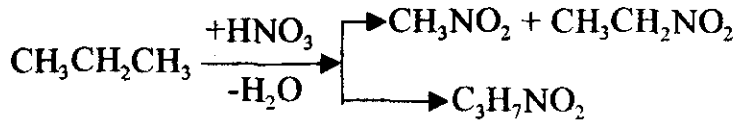


R, 30 – 40 karbon atomu, R' və R'' 10 – 20 karbon atomları saxlayır.

**6. Oksidləşdirici ammonoliz.** Metanın ammoniyak və oksigen qarışığı ilə katalitik oksidləşdirici ammonoloji ilə üzvi sintez üçün qiymətli aralıq məhsul hidrogen-sianid alınır:

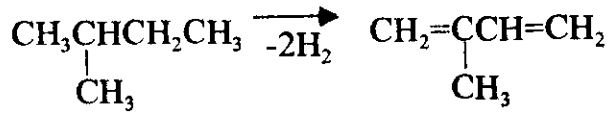
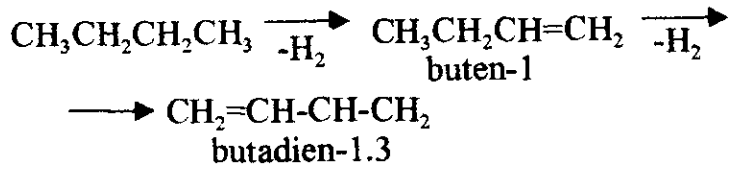


**7. Nitrolaşma.** Parafinlərin nitrolaşdırılması karbohidrogen zəncirinin saxlanılması və parçalanması ilə gedərək nitrobirləşmələr qarışığı əmələ gəlir:

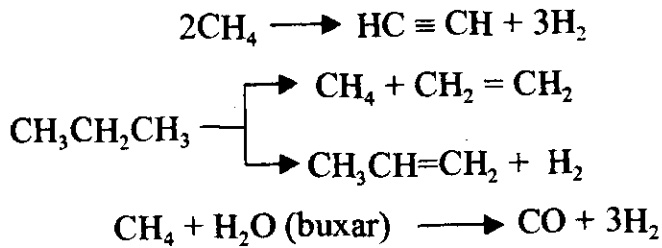


Nitroparafınlar sənaye əhəmiyyətli bir çox üzvi maddələrin sintezində, həlledici kimi, yanacaqların öz-özünə alovlanma temperaturunu aşağı salmaq üçün və b. sahələrdə tətbiq edirlər.

**8. Parafınların katalitik dehidrogenləşməsi ilə müvafiq olefinlər və dienlər istehsal olunur:**

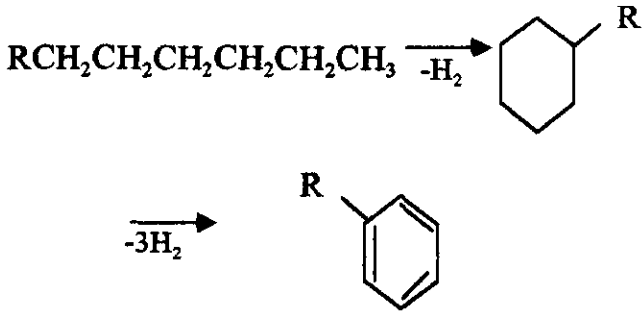


**9. Parafınların pirolizi.** Aşağı parafınların termiki parçalanması və ya pirolizi ilə üzvi sintez prosesləri üçün qiymətli xammallar, o cümlədən, aşağı olefinlər, asetilen, sintez-qaz və b. alınır:



**10. Parafınların dehidrosikləşməsi və sonradan dehidrogenləşməsi.** Neft fraksiyalarının termiki və katalitik aromatlaşdırılması (riforinq) ilə aroma-

tik karbohidrogenlər əmələ gəlir:



R, hidrogen və ya alkil radikalları.

**11. Parafinlərin krekinqi.** Ali parafinlərin krekinqi ilə  $\alpha$ -olefinlər sintez edilir:



## 1.2. Olefin karbohidrogenləri

### 1.2.1. Olefinlərin texniki xüsusiyyətləri, alınması üsulları və istifadəsi sahələri

Üzvi sintez proseslərində xammal kimi işlədilən olefinlər, doymamış karbohidrogenlər olub ikiqat karbon-karbon əlaqəsinə malikdirlər və ümumi formulu  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  –dir. Olefinlər iki qrupa: aşağı və ali olefinlərə ayrılır. Aşağı və ya aşağı temperaturda qaynayan olefinlərə  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  karbohidrogenləri, etilen, propilen, butilenlər və pentenlər aiddirlər. Ali olefinlərə  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{18}$  karbohidrogenləri daxildir.

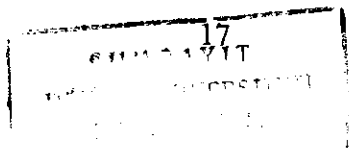


**Aşağı olefinlər.** Aşağı olefinlərdən etilen, propilen və butilenlər qaz, pentenlər isə aşağı temperaturda qaynayan mayelərdir. Etilen aşağı temperatur və yüksək təzyiqdə ammonyakla soyudularaq mayeləşir. Digər qaz olefinlər isə təzyiq altında su ilə soyutmaqla mayeləşdirilir. Aşağı olefinlər müvafiq parafintlərə nisbətən aşağı temperaturlarda kondensləşirlər. Bütün aşağı olefinlər hava ilə partlayış təhlükəli qarışıq əmələ gətirirlər. Bunlar müvafiq parafintlərə nisbətən yaxşı həll olur və sorbsiya olunurlar. Olefinlər eyni miqdar karbonlu parafinlərlə müqayisədə bərk adsorbentlərdə adsorbsiya olunur, mis ammonyak kompleksində udulur, polyar həlledicilərdə həll olurlar. Bu xarakterlərinə görə aşağı olefinləri ekstraktiv qovma və digər metodlarla qarışıqlardan ayırmaq mümkün olur.

**Ali olefinlər.** Ali  $C_6-C_{18}$  olefinləri maye olub qaynama temperaturları karbon atomlarının sayından və quruluşundan asılıdır. Normal quruluşlu olefinlər izoquruluşlulara nisbətən yuxarı temperaturda qaynayırlar.

Yüksək reaksiya qabiliyyəti və əldə olunmalarının asanlıqı olefinlərin əsas üzvi sintezdə xammal kimi istifadəsinə geniş imkanlar verir. Olefinlərdən ən çox tətbiq edilənləri etilen və propilen, nisbətən az istifadə olunanları butenlər, ali olefinlərdir. Pentenlər daha az istifadə olunurlar.

Olefinlərin sənayedə əsas istehsal üsulları qaz karbohidrogenlərin və neft fraksiyalarının parçalanmasıdır. Bu proseslər iki qrupa ayrılır. Birinci qrup proseslər termiki olub, neft fraksiyalarının və parafin-

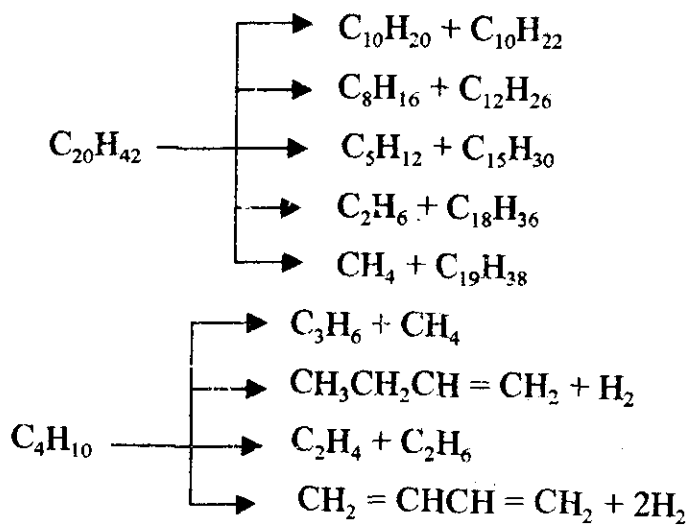


lərin termiki krekinqi və pirolizinə əsaslanır. İkinci qrup proseslər katalitikdir, əsasən katalitik krekinq istifadə olunur. Katalitik krekinqdə məqsəd keyfiyyətli benzin istehsal etməkdir, əlavə olaraq olefinlər də alınır.

Olefinlər həmçinin müvafiq karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsi, oliqomerləşmə, disproporsionlaşma, alüminium-üzvi sintez üsulları ilə də alınır.

### 1.2.2. Olefinlərin piroliz və krekinq üsulları ilə alınması

Neft və onun məhsullarının termiki emalı, yəni piroliz və krekinqi proseslərində mühüm reaksiya karbohidrogenlərdə karbon-karbon əlaqələrinin qırılması ilə qaz və maye halında olan doymuş və doymamış karbohidrogenlər əmələ gəlir:





Karbohidrogenlərin termiki parçalanması məhsullarının çıxımı və tərkibi xammalın növü, temperatur və xammalın reaksiya zonasında qalma müddətindən asılıdır. Belə ki, yüngül xammal, o cümlədən qaz karbohidrogenlər və benzinin termiki ernalı ilə çoxlu miqdar qaz karbohidrogenlər alınacaqdır.

Karbohidrogenlərin termiki parçalanması 400 °C temperaturdan başlayır və 750-850 °C temperatura yüksəldikcə qaz qarışığında aşağı olefinlərin miqdarı 40-50 % -ə çatır. Eyni zamanda 4-5 % divinil əmələ gəlir. Piroliz temperaturunun daha da yüksəlməsi olefinlərin çıxımını azaldır və asetilen və hidrogenin miqdarı yüksəlir.

Aşağı olefinlərin alınması üçün istifadə edilən piroliz prosesində ardıcıl çevrilmələr, polimerləşmə, polikondensləşmə reaksiyaları ilə olefinlərin çıxımı azalır. Bu əlavə proseslərin qarşısını almaq üçün piroliz anı aparılır (kontakt müddəti aşağı salınır) və təzyiğin qalxmasının qarşısı alınır.

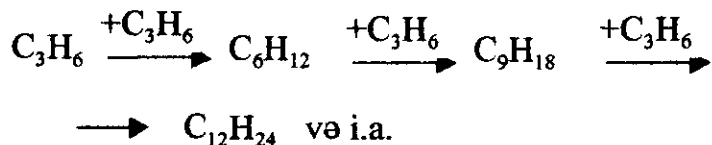
Yüngül benzin fraksiyasının pirolizi 800-900 °C temperatur, 0.1-0.2 saniyə görüş müddətində və xammalın su buxarı ilə durulaşdırılması şəraitində  $\alpha$ -olefinlərin alınması üçün istifadə olunan termiki krekinq prosesi isə 500-550 °C temperatur, xammalın qismən parçalanması müddətində aparılır. Xammal olaraq neftin orta fraksiyaları istifadə olunur.

Karbohidrogenlərin katalitik krekinqi alümosilikat və seolitlər iştirakında aparılır. Termiki krekin-

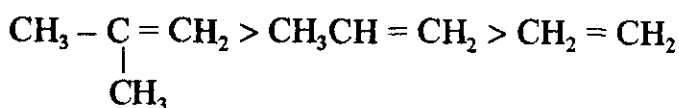
qdən fərqli olaraq katalitik krekinq qazlarında C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> karbohidrogenləri üstünlük təşkil edir.

### 1.2.3. Olefinlərin qarşılıqlı çevrilmə reaksiyaları və alınması

**1. Olefinlərin turş katalizator iştirakında oliqomerləşməsi.** Olefinlərin turş katalizatorlar iştirakında oliqomerləşdirilməsi ilə kiçik molekullu polimerlər və ya oliqomerlər alınır. Proses azbest və ya digər aparıcılara hopdurulmuş ortofosfat turşusu iştirakında 180-240 °C temperaturda gedir:



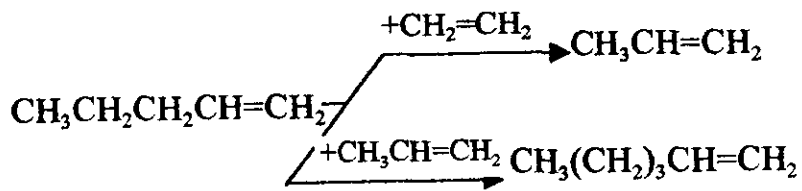
Turş mühitdə olefinlərin oliqomerləşmə aktivlikləri belədir:



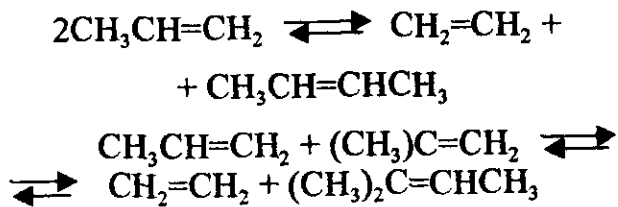
Sənayedə propilen, izobutilen, buten propilen, buten penten qarışıqlarının oliqomerləşdirilməsi ilə izononan, izododesen, diizobuten, izopenten və b. istehsal olunur.

**2. Olefinlərin dimerləşməsi və sodimerləşməsi.** Olefinlərin dimerləşməsi və sodimerləşdirilməsi onların oliqomerləşməsinə oxşar olsa da, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> ole-

finlərinin alınması üçün praktiki əhəmiyyətli prosesdir. Dimerləşdirmə və sodimerləşdirmə prosesi 10 MPa təzyiq, 150-170 °C temperaturda katalitik aparılır. Katalizator olaraq alüminium-üzvi birləşmələr, qələvi və keçid metallarının kompleksləri işlədilir.

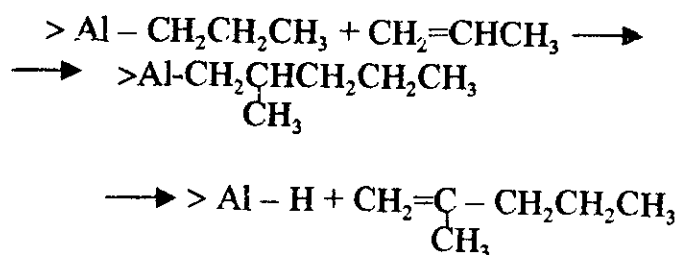


**3. Olefinlərin disproporsionlaşması.** Olefinlərin disproporsionlaşması və ya metatezisi homogen və heterogen katalizatorlar, o cümlədən, alüminium-oksidi üzərinə hopdurulmuş molibden və ya volfram oksidləri iştirakında 150-400 °C temperaturda 1-4 MPa təzyiqdə aparılır. Sənayedə olefinlərin metatezisi ilə əsasən propiləndən etilen və n-buten, propilən və izobutəndən etilen və 2-metilbuten-2 istehsal edilir:



#### 1.2.4. $\alpha$ -Olefinlərin alüminium – üzvi sintez ilə alınması

$\alpha$ -Olefinlərin alüminium-üzvi sintez ilə alınması alüminium-üzvi birləşmədə alkil radikalının böyüməsi və sonradan parçalanmasına əsaslanır. İlk mərhələdə istənilən olefini almaq üçün alüminium-üzvi birləşmə strukturuna aşağı olefin daxil edilir və sonra parçalanmaya uğradılır. Məsələn, 2-metilpenten-1-in sintezi:



Qeyd etmək lazımdır ki, 2-metilpenten-1 izopren istehsalında xammal kimi istifadə olunur.

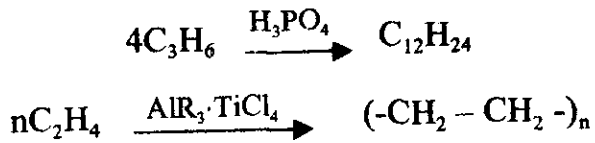
Alüminium-üzvi birləşməyə olefinlərin daxil edilməsi ardıcıl gedir deyə müxtəlif alkil qruplara malik düzxətli birləşmələr əmələ gəlir. İstənilən sayda karbon atomu saxlayan düzxətli  $\alpha$ -olefin istehsal etmək üçün Puasson paylanmasına əsasən alüminium – üzvi birləşmə ilə aşağı olefin arasında nisbət seçilir.

Bu üsul ilə sintez olunan  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$  və  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{20}$  olefinləri səthiaktiv maddələrin alınmasında və digər alkilləşmə proseslərində istifadə olunurlar.

### 1.2.5. Olefinlər əsasında aparılan sintezlər

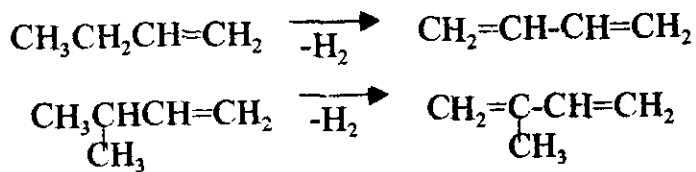
Üzvi sintez proseslərində olefinlər əsasında həm məqsədli məhsullar və həm də aralıq məhsullar istehsal edilir. Olefinlər içərisində sintezlər ən çox etilen, propilen, butilenlər və nisbətən az miqdarda ali olefinlər əsasında aparılır.

**1. Polimerləşmə.** Olefinlərin polimerləşməsi iki istiqamətdə kiçik molekullu oliqomerlərin (dimer, trimer, tetramer və i.a.) və yüksək molekullu polimerlərin, o cümlədən, polietilen, polipropilen, poliizobutilen alınması istiqamətlərində aparılır:



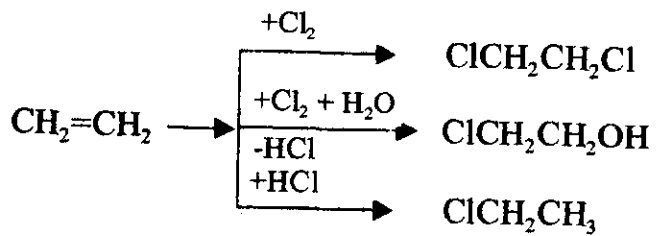
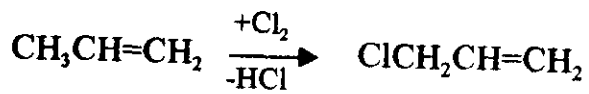
Oliqomerlər mühərrik yanacaqları, sürtkü materialları, səthi aktiv maddələr alınmasında və olefinlər kimi istifadə edilir.

**2. Dehidrogenləşmə.** Olefinlərin dehidrogenləşdirilməsi ilə sintetik kauçuk istehsalında monomer kimi istifadə edilən divinil və izopren sintez olunur:

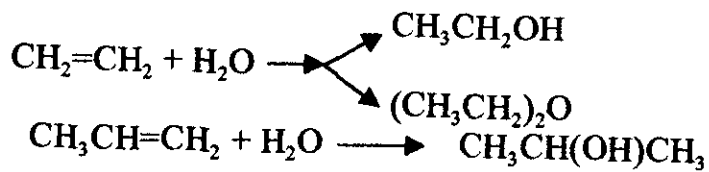


**3. Xlorlaşma, hidroxlorlaşma və xlorhidrinləşmə.** Olefinlərin, xüsusən aşağı olefinlərin xlorlaş-

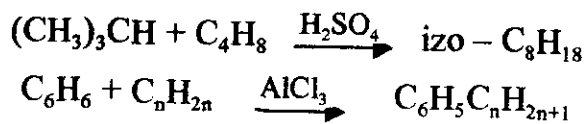
dırılması ilə əsasən üzvi sintez prosesləri üçün aralıq məhsullar olan xlor-üzvi birləşmələr alınır:



**4. Hidratasiya.** Aşağı olefinlərin hidrotasiyası ilə müvafiq spirtlər və əlavə olaraq sadə efirlər sintez olunur:

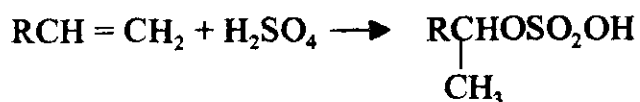


**5. Alkilləşmə.** İzoparafinlərin və aromatik karbohidrogenlərin olefinlərlə alkilləşdirilməsi ilə mühərrik yanacaqları, alkilaromatik karbohidrogenlər istehsal edilir:

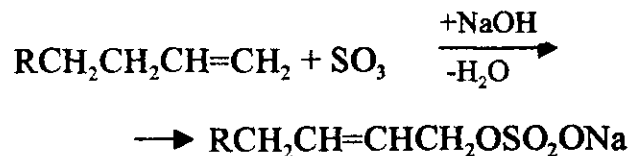




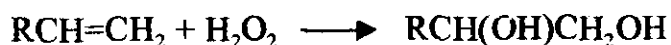
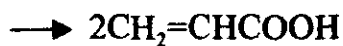
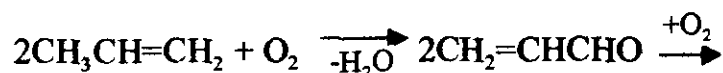
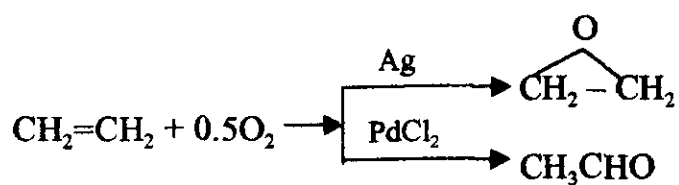
**6. Sulfatlaşma.** Ali olefinlərin sulfatlaşdırılması ilə ikili alkilsulfat tipli səthi aktiv maddələr alınır:

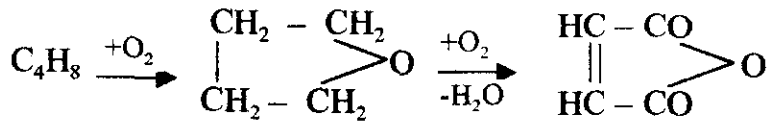


**7. Sulfolaşma.** Olefinlərin sulfat anhidridi ilə sulfolaşdırılması proseslərindən alkensulfonat tipli səthiaktiv maddələr alınır:

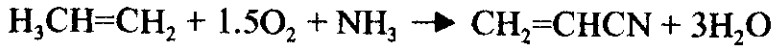


**8. Oksidləşmə.** Olefinlərin oksidləşdirilməsi həm doymuş və həm də doymamış karbon atomlarında gedir,  $\alpha$ -oksidlər, aldehydlər, turşular, qlikollar əmələ gəlir:

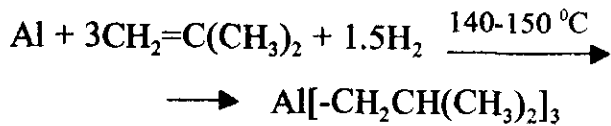




**9. Oksidləşdirici ammonoliz.** Olefinlərin oksidləşdirici ammonolizi əsasən propilen və ammoniyak qarışığının oksidləşdirilməsi ilə akrilonitril sintezində istifadə edilir:

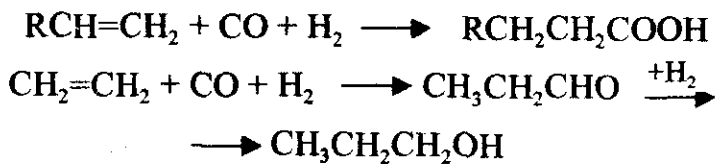


**10. Alüminium-üzvi sintez.** Aşağı olefinlərin alüminium tozu ilə qarşılıqlı təsirindən alüminium-üzvi birləşmələr istehsal olunur:



Alüminium-üzvi birləşmələr birli spirtlərin və  $\alpha$ -olefinlərin sintezində xammal kimi istifadə edilir.

**11. Hidrokarboksilləşmə və ya oksosintez.** Olefinlərin sintez-qaz və karbon (II) oksid ilə qarşılıqlı təsirindən aldehidlər və onlardan da birli spirtlər, turşular sintez edilir:



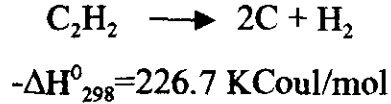


## 1.3. Asetilen

### 1.3.1. Asetilenin texniki xüsusiyyətləri və alınması üsulları

Üzvi sintezdə alkin karbohidrogenlərindən xammal kimi əsasən asetilen istifadə edilir.

Asetilen  $\text{CH} \equiv \text{CH}$  zəif efir iyli qazdır,  $-86.6 \text{ }^\circ\text{C}$  temperaturda kondensləşir. Hava və oksigen ilə qarışığı partlayış təhlükəlidir. Asetilenin flüor və xlor ilə də qarışığı 2-81 % partlayış verir. Asetilenin partlayış təhlükəliliyinin güclənməsi onun parçalanmasının ekzotermikliyi ilə əlaqədardır:

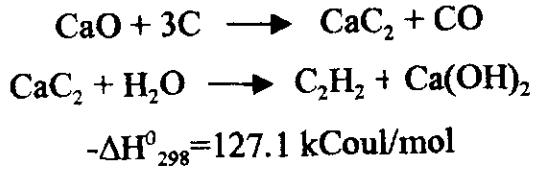


Asetilenin ən mühüm texniki xüsusiyyəti onun digər qaz karbohidrogenlərlə müqayisədə polyar və qeyri-polyar həlledicilərdə yüksək həllolma qabiliyyətinə malik olmasıdır. Məsələn,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  temperaturda bir həcm suda bir həcm asetilen həll olur. Duz məhlullarında və əsaslarda asetilenin həll olması zəifləyir. Üzvi həlledicilərdə asetilen daha yaxşı həll olur. Normal şəraitdə bir həcm metanolda 11.2, asetonunda 23, dimetilformamiddə 32, N-metilpirroldonda 37 həcm aseton həll olur. Asetilenin bu mühüm texniki xüsusiyyəti onun qarışıqlardan ayrılmasında, daşınmasında və saxlanılmasında çox əhəmiyyətlidir.

Asetilen sənayedə karbid və karbohidrogenlərin pirolizi üsulları ilə istehsal edilir.

### 1.3.2. Asetilenin karbid üsulu ilə alınması

Asetilen elektrik qövslü sobalarda istehsal edilən kalsium-karbidin asetilen generatorlarında su ilə parçalanmasından alınır:



Tərkibində koks, kalsium-oksidi, kükürlü və fosforlu birləşmələr, dəmir oksidi, ferrosilid ərintiləri və digər qarışıqlar saxlayan bir kq texniki karbidin su ilə parçalanmasından 230-300 kq/l asetilen əmələ gəlir. Bu karbidin litrajı və ya məhsuldarlığı hesablanır. Qeyd etmək lazımdır ki, 1 kq təmiz kalsium-karbidin su ilə emalından 347 l quru və ya 380.9 l su buxarı ilə doymuş asetilen alınır.

Asetilen generatorundan ayrılan asetilenin qatılığı  $\approx 99\%$  olsa da, tərkibində karbidə olan digər qarışıqların su ilə parçalanması məhsulları da olur. Asetilendə olan bu qarışıqlara əsasən fosfin (0.03-0.1%), silanlar (0.01-0.05%), həmçinin hidrogen-sulfid, arsin, ammoniyak və b. qazlar daxildir. Bu qarışıqlar bir tərəfdən asetilen əsasında alınan maddələri çirkləndirir, digər tərəfdən isə proseslərdə istifadə olunan katalizatoru zəhərləyir və aktivliyini aşağı salır. Ona gö-

rə də karbid üsulu ilə istehsal olunan asetilen xüsusi skrubberlərdə sulfat turşusu ilə durulaşdırılmış natrium-bixromat məhlulu (1200 l suda 112 kq sulfat turşusu və 45 kq  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  həll edilir) ilə suvarılır. Bixromat ilə təmizləmədə fosfin, arsin, silan, stibin və b. oksidləşir və yuma suları ilə ayrılır. Son zamanlar asetileni qaz qarışıqlarından təmizləmək üçün natrium-hipoxlorid istifadə edilir:



Bəzi hallarda asetilenin əlavə olaraq oksigendən təmizlənməsi məqsədi ilə qaz natrium-hidrosulfitin qələvi məhlulu ilə emal olunur.

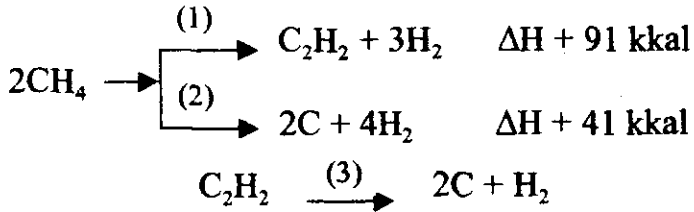
Karbid üsulunun üstünlüyü asetilenin qatı (94 % və daha çox) alınmasıdır. Lakin, karbid asetileni elektrik enerjisi sərfinin yüksəkliyi, texnoloji əməliyyatların və tullantıların çoxluğu ilə əlaqədar olaraq baha başa gəlir və asetilenin maya dəyəri yüksəkdir.

### **1.3.3. Asetilenin karbohidrogenlərin pirolizi ilə alınması**

Asetilenin karbohidrogenlərin pirolizi ilə alınması müasir və geniş tətbiq edilən üsuldur. Xammal olaraq qaz parafinlər və maye neft fraksiyaları, o cümlədən, yüngül benzin fraksiyası istifadə edilir. Xammalın seçilməsi onun bazası, ehtiyatı, enerji sərfi, məhsulun çıxımı və qatılığı, əlavə məhsulların miqdarı və istifadəsi ilə əlaqədardır. Energetik cəhətdən ən sərfəli xammal metandır. Baxmayaraq ki, metanın

pirolizi onun homoloqları ilə müqayisədə nisbətən yüksək temperaturada gedir (metan üçün 1500-1600 maye karbohidrogenlər üçün 1200 °C), metan asan əldə olunan, nisbətən ucuzdur, əksər təbii qazların əsasını təşkil edir deyə, hətta təmizlənmədən asetilen istehsalında istifadə olunur.

Metanın pirolizi ilə asetilenin alınması prosesi endotermikidir və asetilenin alınması ilə yanaşı metanın və asetilenin elementlərə parçalanması kimi əlavə reaksiyalar da gedir:



Termodinamiki hesablamalara görə metanın çevrilməsi ilə yüksək çıxımla asetilen alınması (1) reaksiyasına əsasən 1500-1600 °C temperaturda baş verdiyi halda, 1000 – 1200 °C temperaturda (2) və (3) reaksiyaları inkişaf edir və 1200-1600 °C temperaturda, yəni asetilenin əmələ gəldiyi zamanı daha da sürətlənir.

Əlavə reaksiyaların inkişafının qarşısını almaq üçün bir tərəfdən reaksiya zonasında xammalın qalma müddətini və ona müvafiq olaraq çevirmə dərəcəsi aşağı salınır. Digər tərəfdən isə məhsulun parçalanmasının qarşısını almaqdan ötrü reaksiya qazlarına cəld su çilənir və temperatur məhsulun parçalanması həddindən aşağı salınır. Müəyyən edilmişdir ki, alı-

nan asetilenin (qaz qarışığında adətən həcmi 10 %-i asetilen olur) parçalanmasının qarşısını almaq və xammalın 50 % konversiyasına nail olmaq üçün reaksiya zonasında görüş müddəti 0.01 saniyə saxlanılır.

Karbohidrogenlərin pirolizi ilə asetilen istehsalı müxtəlif texnologiyalar ilə yerinə yetirilir. Bu texnologiyalar bir-birindən əsasən reaksiya zonasına istiliyin gətirilməsi üsulu ilə fərqlənirlər.

**1) Elektropiroliz və ya elektrokrekinq.** Karbohidrogen xammalın çevrilməsi elektrodlar arasındakı gərginliyi 1000 V olan elektrikqövslü sobalarda aparılır. 11-14 həcm % asetilen alınır. 1 ton asetilen istehsalına 13000 kVt-saat elektrik enerjisi işlədilir ki, bu da texnologiyanın əsas çatmayan cəhətidir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu üsüldə işlədilən enerjinin ancaq 40-50 %-i asetilenin alınmasına sərf olunur. Qalan enerji əlavə proseslərlə məhsullar alınmasına, istiliyə çevrilməyə, səpələnən suya və b. əməliyyatlarda işlədilir. Ona görə də texnoloji prosesin göstəricilərinin yaxşılaşması elektrik enerjisinin istilik enerjisinə çevrilməsinin aşağı salınması, əlavə məhsulların istifadəsi sahələrinin tapılması ilə əldə oluna bilər.

**2) Regenerativ piroliz.** Xammalın pirolizi istiliyə davamlı nasadkalar ilə təchiz edilmiş sobalarda aparılır. Əvvəlcə nasadkalar qızdırılaraq közərdilir və sonra üzərindən xammal buraxılır. Piroliz prosesini fasiləsiz aparmaq üçün iki soba qurulur. Qaz qarışığında 11-14 % asetilen olur.

Regenerativ piroliz metodunun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, xammal kimi tək-cə qaz karbohidrogenlər yox, neftin fraksiyalarından, hətta xam neftdən

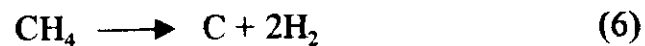
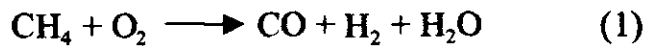


də istifadə etmək mümkündür. Eyni zamanda asetilen ilə yanaşı etilen də istehsal edilir.

**3) Homogen piroliz.** Homogen piroliz metodu ilə qaz və maye karbohidrogenlərin pirolizi 2000 °C temperaturla malik qaz yanma məhsulları axınında aparılır. Belə yüksək temperatur metanın oksigendə yanması ilə əldə olunur. Reaksiya zonasında parçalanma məhsullarını, o cümlədən qurum əmələ gəlməsini azaltmaq üçün oraya xammal ilə yanaşı su buxarı da verilir. Bir çox hallarda yanacaqda hidrogenin miqdarı yüksəldilir və bununla da proses üçün lazım olan su buxarı yanma zamanı əmələ gəlir.

Homogen pirolizdə asetilen (7-9 %) ilə yanaşı etilen də alınır.

**4) Oksidləşdirici piroliz.** Karbohidrogenlərin oksidləşdirici pirolizinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, karbohidrogenlərin ekzotermik natamam yanma prosesi və endotermik piroliz prosesi eyni qurğuda aparılır. Prosesdə yanacaq və xammal kimi metan işlədikdə aşağıdakı reaksiyalar gedir:



Metanın yüksek temperaturda və oksigen çatışmamazlığında yanması (1) cəld gedir və asetilenin əmələ gəlməsi oksigen olmayan mühitdə başlayır. Həmin sahədə karbon 2-oksidi konversiyası (5) baş verir deyə hidrogen, karbon oksidi və su buxarının nisbəti (1) reaksiyasındakı nisbətə yaxın olur. Praktiki olaraq oksigenin üçdə biri su, 10-15 % CO<sub>2</sub> və 50-55 % CO alınmasına sərf olunur.

Avtotermiki rejimdə aparılan prosesin, metanın konversiyası üçün lazım olan temperaturunu  $\approx 1500$  °C saxlamaq üçün CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=100:60+65 götürülür ki, bu da qarışığın partlayış həddindən kənarıdır.

Normal aparılan oksidləşdirici pirolizdə 55 % metan yanmaya, 23-25 % asetilen alınmasına (qaz qarışığında 11-14 həcm % asetilen olur), 4 % qurum əmələ gəlməsinə sərf olunur. Metan 90 %, oksigen isə 99 % konversiyaya edir.

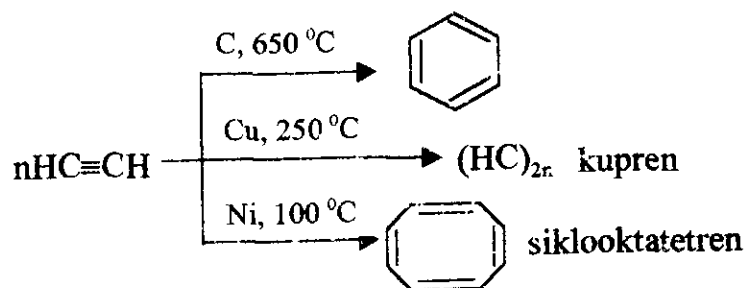
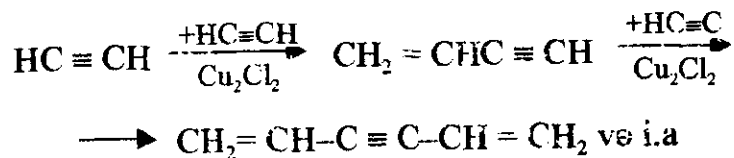
Karbohidrogenlərin oksidləşdirici pirolizi texnologiyası ilə asetilen istehsalı digər texnologiyalara nisbətən iqtisadi sərfəlidir və hazırda geniş tətbiq edilir. Bu texnologiyada 1 ton asetilen istehsalında əlavə olaraq 4 ton CO + H<sub>2</sub> qaz qarışığı əmələ gəlir və bu qaz qarışığı sintez-qaz kimi istifadə edilir.

Asetilenin karbohidrogenlərin pirolizi ilə istehsalı proseslərində əmələ gələn qaz qarışığında asetilenin qatılığı (7-14 %) aşağı olduğundan onun təmizlənməsi və qatılaşdırılması, əlavə məhsulların ayrılması və istifadəsi üçün mürəkkəb və bahalı əməliyyatların işlədilməsi bu texnologiyaların ümumi çatışmamazlıqlarıdır.

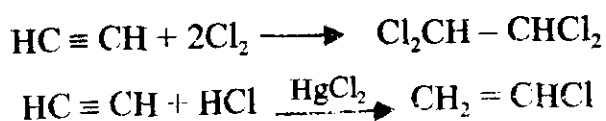
### 1.3.4. Asetilen əsasında sintezlər

Asetilen tərkibində üçqat karbon-karbon əlaqəsi və mütəhərrik C – H rabitəsi saxlayır deyə hər iki istiqamətli sintezlərdə istifadə edilir.

1. Polimerləşmə. Asetilenin polimerləşməsi ilə iki cür düzxətli və həlqəli birləşmələr alınır:

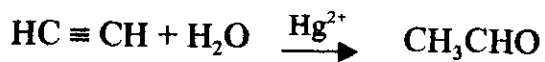


2. Xlorlaşma, hidroxləşmə və hidroflüorlaşma. Asetilenin xlorlaşdırılması və hidroxləşdirilməsi prosesləri ilə müvafiq olaraq xlorü-zvi həlledici, vinil xlorid və vinil flüorid monomeri istehsal edilir:





**3. Hidratasiya.** Asetilenin iki valentli cıvə duzları iştirakında hidratasiyası ilə sirkə aldehydi sintez olunur:



**4. Vinilləşdirmə.** Aktiv hidrogen saxlayan birləşmələrin asetilenlə birləşməsi ilə tərkibində vinil qrupu saxlayan, polimerləşməyə qabil sadə vinil efirləri, vinilasetat, akrilonitril, N-vinilkarbazol, N-vinilpirrolidon və b. sintez edilir:

