

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
AZƏRBAYCAN DÖVLƏT NEFT AKADEMİYASI**

N.Ə.SƏLİMOVA, B.Ş.ŞAHPƏLƏNGOVA.

ÜMUMİ KİMYA TEXNOLOGİYASI

Dərslik

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi tərəfindən
təsdiq edilmişdir. Əmr № 2302, 21.12.2012

BAKİ 2013

Müəlliflər: **Səlimova Nigar Əzizağa qızı**
ADNA-nın “Üzvi maddələrin texnologiyası və sənaye ekologiyası” kafedrasının müdiri, professor

Şahpələngova Bəyim Şaban qızı
ADNA-nın “Üzvi maddələrin texnologiyası və sənaye ekologiyası” kafedrasının dosenti

Elmi redaktor: **Həsənova Lətifə Müslüm qızı**
*AMEA-nın “Kimya problemləri institutu”,
aparıcı elmi işçi, k.e.n.*

Rəyçilər: *professor* **M.M.Mövsumzadə**
professor **S.Ə.Mustafayev**
dosent **S.Q.Əmirov**

Dərslik 050641- “Kimya mühəndisliyi” ixtisası üzrə təhsil alan tələbələr, həmçinin də elmi və mühəndis – texniki işçilər və bütün ali texniki məktəblərin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur.

GİRİŞ

Kimya sənayesinin inkişafı kimya məhsulları istehsalı miqyasının genişləndirilməsi, mövcud qurğuların texniki təchizatının yüksəldilməsi, yeni texnoloji proseslərin meydana gəlməsi və kimya istehsallarının hər tərəfli kombinə olunması yolu ilə baş verir. Müasir kimya zavodları bir qayda olaraq, əmtəə məhsullarının alınması üçün lazım olan müxtəlif yarımməhsulların istehsalı zamanı xammaldan kompleks istifadə üçün birləşdirilmiş kimya məhsulları istehsalının mürəkkəb kombinatlarıdır. Bəzən istehsallar əsas proseslər və istifadə olunan aparatların ümumi təyinatlarına görə də kombinə olunurlar.

Kimya istehsallarının sürətlə artması və kimya texnologiyasının inkişafı ilə yanaşı müxtəlif istehsallarda uyğun texnoloji əməliyyatlar, aparatlar və proseslərin həyata keçirilmə üsullarının tətbiqi güclənir. Kombinə olunmuş istehsalların idarə edilməsi, müxtəlif istehsalların texnoloji təcrübələrinin ümumiləşdirilməsi və bir istehsal sahəsinin daha səmərəli texnoloji əməliyyat və üsullarından digər istehsal sahələrində istifadə olunması üçün geniş elmi-texniki dünya görüşünə malik və kimya texnologiyasının ümumi qanunauyğunluqlarını və tipik istehsal üsullarını dərinlən mənimsəyən kimya mütəxəssislərinin hazırlanması vacib məsələlərdən biridir. Odur ki, müasir şəraitdə kimya mühəndislərinin hazırlanmasında kimya texnologiyasının nəzəri əsaslarının əhəmiyyəti böyükdür. Kimya texnologiyasının nəzəri əsasları kimya istehsallarının artmasına uyğun olaraq inkişaf edir.

Müasir dövrdə kimya istehsalları durmadan artmaqdadır. Bu səbəbdən də kimya sənayesi minlərlə sənaye əhəmiyyətli məhsul istehsal etməkdədir. Texnoloji proseslərin hazırlanması, layihələndirilməsi və kimya avadanlıqlarının seçilməsi kimya proseslərinin nəzəri əsasları və reaktorlar, xammal və istilik

enerji ehtiyatlarından səmərəli istifadə və ətraf mühitin mühafizəsi məsələləri haqqında biliklərə yiyələnmədən mümkün deyildir. Müasir kimya texnologiyası təbii və texniki elmlərin əldə etdikləri nailiyyətlərdən istifadə edərək fiziki və kimyəvi prosesləri, qurğu və avadanlıqları, kimya proseslərinin həyata keçirilməsinin optimal yollarını və müxtəlif maddə, məhsul, məmulat, materialların sənaye miqyaslı istehsallarının idarə olunması üsullarını tədqiq edərək öyrənir və hazırlayır.

Yeni istehsal texnologiyalarının kəşfi elm ilə təcrübəni sıx birləşdirir. Belə qarşılıqlı əlaqə xammal və yanacaq enerji ehtiyatlarından səmərəli istifadə olunmaqla, texnoloji prosesləri optimal şəraitdə və yüksək sürətlə aparmağa və yüksək keyfiyyətli məhsulların alınmasına imkan verən yeni tullantısız istehsal sahələrinin yaradılmasına səbəb olur.

Təqdim olunan dərslək ali təhsil məktəbləri üçün “Ümumi kimya texnologiyası” fənni üzrə Təhsil Nazirliyinin təsdiq etdiyi tədris proqramı əsasında hazırlanmış və 050641 - “Kimya mühəndisliyi” ixtisası üzrə təhsil alan tələbələr üçün nəzərdə tutulmuşdur. Dərsləyin buraxılmasında əsas məqsəd tələbələri “Ümumi kimya texnologiyası” fənni üzrə yığcam, sistemli, mükəmməl şəkildə yazılmış tədris materialı ilə təmin etməkdən ibarətdir.

Dərsləkdə tədris proqramına uyğun olaraq ümumi kimya texnologiyasının nəzəri əsasları, kimyəvi texnoloji reaktorlar və onlarda gedən proseslər, kimya sənayesinin xammal mənbələri, kimyəvi texnoloji proseslərin və reaktorların modelləşdirilməsi, üzvi və qeyri – üzvi maddələrin kimyəvi texnologiyası geniş şərh olunmuşdur. Dərslək “Kimya mühəndisliyi” ixtisası üzrə təhsil alan tələbələr, elmi və mühəndis texniki işçilər, kimya sahəsində ixtisaslaşma keçən elmi və mühəndis texniki işçilər və həmçinin də bütün ali texniki məktəblərin “Kimya mühəndisliyi” ixtisası üzrə təhsil alan tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur.

1. Ümumi kimya texnologiyasının nəzəri əsasları

1.1. Ümumi kimya texnologiyası haqqında məlumat

Texnologiya (yunanca “texnos” – sənət, “loqos” – elm deməkdir) xammalların istehsal vasitələrinə və istehsal məhsullarına emalının üsul və proseslərini öyrənən elmdir.

Emal üsulları dedikdə, xammalın məhsula çevrilənə qədər məruz qaldığı bütün fiziki və kimyəvi proseslərin cəmi başa düşülür. Xammalın emal üsulu alınacaq məhsulun istehsal üsulundan asılıdır. İstehsal üsulları xammalın maşın və aparatlarda məhsula çevrilməsinin bütün əməliyyatlarını ardıcıl şərh edir. Belə şərh etməyə **texnoloji sxem** deyilir.

Kimyəvi proses bir və ya bir neçə aparatda baş verir. Bir çox hallarda kimyəvi proseslərə kimyəvi əməliyyatlar da deyirlər. Kimyəvi əməliyyatlar kimyəvi proseslərin cəmindən ibarətdir. Kimyəvi reaktorlarda həm fiziki, həm də kimyəvi proseslər baş verə bilər. Texnologiyadan danışdıqda xammal ilə istehsal vasitələrini bir-birindən fərqləndirmək lazımdır. Xammal təbii maddələrdir. Onlar sənaye məhsulları istehsalında istifadə olunur. Məsələn, neft, daş kömür, ağac və s. Kimya müəssisələrində xammaldan istehsal vasitələri istehsal edilir.

Texnologiya mexaniki və kimyəvi texnologiyaya bölünür.

Mexaniki texnologiya – maddələrin kimyəvi tərkibinin və daxili quruluşunun dəyişmədiyi emal proseslərini öyrənən elmdir. Mexaniki texnologiyada materialın forması, yəni, xarici görünüşü və fiziki xassələri dəyişir. Məsələn, ağacdən mebelin hazırlanması, metaldan maşın hissələrinin hazırlanması və s. mexaniki texnologiyaya aid olan proseslərdir.

Kimyəvi texnologiya – maddələrin kimyəvi tərkibinin və daxili quruluşunun və onunla bağlı olan kimyəvi xassələrinin dəyişdiyi prosesləri öyrənir.

Kimya texnologiyası iki hissəyə bölünür:

1. Qeyri – üzvi maddələr texnologiyası;
2. Üzvi maddələr texnologiyası;

Qeyri – üzvi maddələr texnologiyası qeyri-üzvi maddələrin istehsal proseslərini öyrənir. Kimyəvi texnologiyanın bu bölməsi mineral turşular, duzlar, gübrələr, qələvilər, silikat materialları, əzəclilik preparatları, əlvan, nadir və qara metallar, mineral boyalar, bir sıra qazlar və reaktivlərin istehsalını və istehsal vasitələrini əhatə edir.

Üzvi maddələr texnologiyası – spirtlər, üzvi turşular, aldehid və ketonlar, kənd təsərrüfatı zərərvericilərinə qarşı mübarizə preparatları, plastik kütlələr, kimyəvi liflər, sintetik kauçuklar, yanacaqlar, sintez və koks qazları və habelə bir çox üzvi sintez məhsullarının alınması proseslərini öyrənir.

Texnologiyanın hər iki bölməsi (mexaniki və kimyəvi) ümumi prinsip və qanunauyğunluqlara əsaslanır. Başqa sözlə, eyni bir kimya müəssisəsində qeyri – üzvi və üzvi istehsal prosesləri birgə aparılır. Belə zavodlarda kimyəvi proseslərlə yanaşı, fiziki proseslər də gedir. Qaz, maye və bərk maddələrin ayrılması, bərk maddələrin xırdalanması, istilik mübadilə prosesləri belə proseslərdəndir.

İndi kimya texnologiyası yeni məzmun kəsb edir. O, nəzəri elmdən dəqiq elmə çevrilmişdir. Kimya texnologiyasının özünəməxsus qanunları vardır ki, həmin qanunlar kimya, fizika, fiziki–kimya, riyaziyyat və sənaye iqtisadiyyatının əsas qanunlarına əsaslanır.

1.2. Kimya texnologiyasının inkişafının əsas istiqamətləri

Hər bir aparat və ya qurğunun iş intensivliyi onların konstruksiyasının təkmilləşdirilməsindən asılıdır. Aparatın iş intensivliyini artırmağın texnoloji metodu temperatur, təzyiq və qatılığın artırılması, katalizatorun tətbiq olunması və reaksiyaya daxil olan kütlənin qarışdırılmasından ibarətdir.

Lakin bəzi kimyəvi – texnoloji proseslərdə əksinə, temperaturun və qatılığın aşağı salınması və prosesin vakuumda aparılması tələb olunur. Odur ki, texnoloji proseslər mütləq temperatur ilə bir neçə yüz, min dərəcə intervalında aparılır.

Təzyiq isə vakuumdan 2000 atm -ə qədər dəyişir. Göstərilən parametrlərin dəyişməsi texnoloji prosesin və prosesdə iştirak edən reagentlərin xarakteri, aparatların konstruksiyası və intensivləşmə faktorlarının effektivliyindən asılı olaraq seçilir. Intensivləşdirmə müxtəlif yollarla əldə olunur. Bunlardan aşağıdakıları göstərmək olar:

1. Qurğu və aparatların konstruksiyalarının təkmilləşdirilməsi;
2. Verilmiş aparatda texnoloji proseslərin təkmilləşdirilməsi;
3. Çətin proseslərin mexanikləşdirilməsi;
4. Proseslərin idarə olunmasının avtomatlaşdırılması;
5. Dövri (fasiləli) proseslərin fasiləsiz proseslərlə əvəz edilməsi;
6. Kimyəvi proseslərin tam getməsinin təmin edilməsi;
7. Reaksiya sürətinin artırılması.

Göstərilən faktorlardan bəzilərini nəzərdən keçirək.

Mexanikləşdirmə –insanın fiziki əməyinin maşınla əvəz edilməsinə deyilir. **Avtomatlaşdırma** dedikdə, bilavasitə insan iştirak etməyən, lakin onun nəzarəti altında işləyən cihazların tətbiq edildiyi istehsal prosesləri başa düşülür. Prosesin avtomatlaşdırılması əsasən 3 cihazın birgə iştirakı ilə mümkün olur: ölçü cihazı, tənzimləyici cihaz və icraçı cihaz. Ölçü cihazı texnoloji rejimin hər hansı bir parametrini ölçərək tənzimləyici cihaza bu haqda məlumat göndərir. Tənzimləyici cihaz ölçülmüş parametri verilmiş göstərici ilə müqayisə edir və düz gəlmədiyi halda icraçı cihaza komanda verir. Kimya sənayesində ölçü cihazı, adətən, ya temperaturu, ya reagentlərin qatılığını, ya da qazın (mayenin) çıxışdakı və girişdəki sürətini ölçür. İcraçı cihaz ölçü cihazının işini sanki yoxlayır və düzgün olmayan halda nəzarətçiyə məlumat verir. Beləliklə, prosesin avtomatlaşdırılması onun səhsiz və verilmiş proqram əsasında yerinə yetirilməsinə imkan yaradır. Mürəkkəb proseslərdə elektron hesablama cihazlarından istifadə edilir. Elektron

hesablama maşınları prosesin gedişi haqqında müxtəlif ölçü cihazlarından məlumat alır, optimal şəraiti hesablayır və icraçı cihaza komanda verir. Hazırda kimya sənayesində kibernetika geniş yer tutur.

Müasir şəraitdə istehsal texnologiyasının avtomat idarə etmə sistemi ilə idarə olunması problemi əsrin ən vacib məsələlərindəndir. Dövri proseslərin fasiləsiz proseslərlə əvəz edilməsi intensivləşdirmənin əsas amillərindən biridir.

Dövri proseslərdə xammal aparata doldurulur. Orada bir sıra mərhələləri keçir və məhsula çevrilir. Alınan məhsul və reaksiyaya daxil olmayan xammal aparatdan boşaldılır. Doldurma və boşaldılma müddətində aparat dayandırılır. Aparatın iş rejimi tez-tez dəyişir və idarəetmə çətinləşir. Əvvəlcə temperatur və təzyiq yüksəlir, sonra temperatur və qatılıq azalır. Temperatur, təzyiq və qatılıq bütün dövr ərzində dəyişir. Odur ki, dövri prosesləri avtomatlaşdırmaq və mexanikləşdirmək çətin olur. Dövri proseslərə xidmət etmək böyük enerji sərfi tələb edir. Digər tərəfdən də alınan məhsulun keyfiyyəti də yüksək olmur. Bir tsiklə sərf olunan vaxt da dövri proseslərdə fasiləsiz proseslərdəkindən çox olur.

Fasiləsiz proseslərdə xammal arasıkəsilmədən aparata daxil olduğu kimi, məhsul da fasiləsiz olaraq aparatdan xaric olur. Bu halda texnoloji proseslər, köməkçi və nəqliyyat işləri eyni zamanda baş verir. Aparatın hər bir nöqtəsində temperatur, təzyiq və qatılıq sabit olur. Odur ki, xammalın doldurulması və məhsulun boşaldılmasını mexanikləşdirmək və prosesi avtomatlaşdırmaq asan olur. Fasiləsiz proseslərdə aparatların iş rejiminə nəzarət etmək daha sadədir. Bu proseslərdə məhsulun keyfiyyəti fasiləli (dövrü) proseslərdəkinə nisbətən yüksək olur. Bu zaman həm də tullantıdan və istilikdən istifadə etmək asandır. Kimya istehsalının əksəriyyəti artıq fasiləsiz proseslərlə təmin edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, elə fasiləli proseslər vardır ki, onları fasiləsiz yerinə yetirdikdə, məhsulun

keyfiyyəti pisləşir. Məsələn, daş kömürün kokslaşması prosesi belə proseslərdəndir.

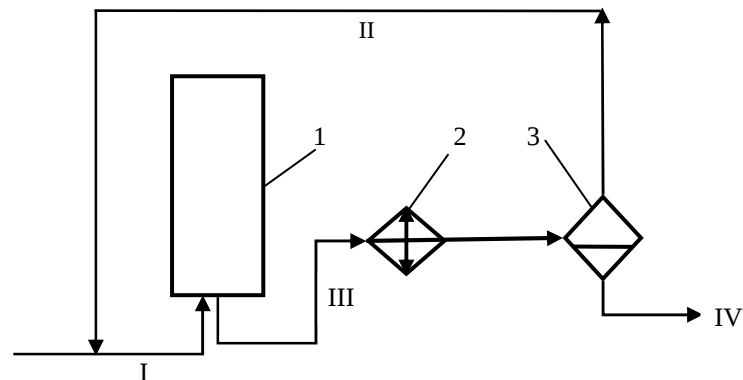
Çevrilmə dərəcəsi, çıxım və seçiciliyin yüksək olması texnoloji proseslərin intensivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur. Ümumiyyətlə, texnoloji proseslərdə iştirak edən aparatlar o vaxt intensiv işləyir ki, onlarda baş verən proseslər daha tam olsun, dönən proseslərdə isə tarazlıq daha çox sağa, yəni əsas məhsulun alınması istiqamətində yerdəyişmiş olsun. Reaksiyanı istənilən istiqamətə yönəltmək üçün onun tarazlıq halını öyrənmək lazımdır. Aparatın intensivliyi reaksiyanın sürəti ilə, dönən proseslərdə isə tarazlıq halının yaranma sürəti ilə mütənasibdir.

1.2.1. Texnoloji proseslərin sxemi

Kimyəvi texnoloji proseslərin əksəriyyəti çoxmərhələli olur. Həmin mərhələlər daxil olan reagentlərin və alınan məhsulların təbiəti, prosesin fiziki və kimyəvi şəraiti ilə bir-birindən fərqlənir. Texnoloji proseslər zamandan asılı olaraq maddələrin axın istiqaməti və aparatların iş rejiminə görə 3 qrupa bölünür.

1. Fasiləsiz proseslər.
2. Fasiləli (dövri) proseslər.
3. Kombinə edilmiş proseslər.

Fasiləsiz proseslərdə xammalın aparata daxil olması və məhsulun aparatdan xaric edilməsi fasiləsiz aparılır. Belə aparatlarda proseslər arasıkəsilmədən aylar, hətta illərlə davam etdirilir. Fasiləsiz proseslərin mərhələləri eyni zamanda aparılır və yalnız sahələrlə bir-birindən fərqlənir. Belə aparatların bütün nöqtələrində temperatur, təzyiq və qatılıq sabit qalır. Neftin borulu qurğularda fasiləsiz distilləsi, amonyakın sintez kalonlarında hidrogen və azotdan sintez prosesi, yaxud metanol istehsalını (şəkil 1.1) fasiləsiz proseslərə misal göstərmək olar.



Şəkil 1.1. Metanol istehsalında fasiləsiz prosesdən istifadə olunması:

1 – kontakt aparatı; 2 – soyuducu; 3 – separator; I – təzə ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) qarışığı; II – dövr edən ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) qarışığı; III – $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2$; IV – maye metanol.

Xammal ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) prosesdə dövr edən qarışıqla birləşdirilərək 1 kontakt aparatına verilir. Qarışıq kontakt aparatında reaksiyaya daxil olur və qismən metanol alınır. Qaz qarışığının kontakt aparatından bir dəfə keçirilməsi nəticəsində onun 27–28%-i metanola çevrilir. Reaksiyaya daxil olmayan ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) qarışığını prosesdə təkrarən dövr etdirməklə metanolun çıxımını 95–98% - ə çatdırmaq olur. Metanol və qaz qarışığı 2 soyuducusuna verilərək metanol mayeləşir və 3 separatorunda qaz qarışığından ayrılır. Beləliklə, xammal ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) prosesə fasiləsiz daxil olduğu kimi, metanol da prosesdən fasiləsiz xaric olur. Burada proses sabit fiziki – kimyəvi şəraitdə aparılır, məhsuldarlıq yüksək olur, aparatlar və onların yerləşdiyi binalar həcmcə kiçik olur. Belə proseslərə kapital qoyuluşu da azdır. Bütün bu deyilən cəhətlər fasiləsiz proseslərin üstünlükləri hesab edilir. Bu proseslərdə həmçinin də istilikdən tam istifadə olunur, prosesə nəzarət və

avtomatlaşdırma asanlaşır. Digər tərəfdən fasiləsiz proseslərdə xammalın doldurulması və məhsulun boşaldılması müddətində aparat və qurğular dayandırılmaz.

Fasiləli proseslərdə xammal və digər maddələr aparata doldurulur, proses başa çatdıqdan sonra məhsul boşaldılır. Xammalın aparata doldurulması və məhsulun boşaldılma müddətində aparat dayandırılır. Bu o deməkdir ki, məhsuldarlıq aşağı düşür. Prosesin digər çatışmayan cəhətləri də vardır. Fasiləli proseslərə konsistent yağların alınmasını, daş kömürün koklaşdırılmasını və əhəngdaşının yandırılmasını misal göstərmək olar.

Kombinəedilmiş proseslər də çox yayılmışdır. Bu proseslərdə aparatların bəzisi fasiləsiz, bəzisi isə fasilə ilə işləyir. Domna sobalarında çuqun istehsalını buna misal göstərmək olar. Bu zaman soba arasıkəsilmədən yandırıldığı halda, xammalın sobaya verilməsi və məhsulun oradan çıxarılması fasiləli davam edir.

Reaksiyaya daxil olan maddələrin bir-birinə nisbətən hərəkət istiqamətinə görə proseslər üç qrupa bölünür:

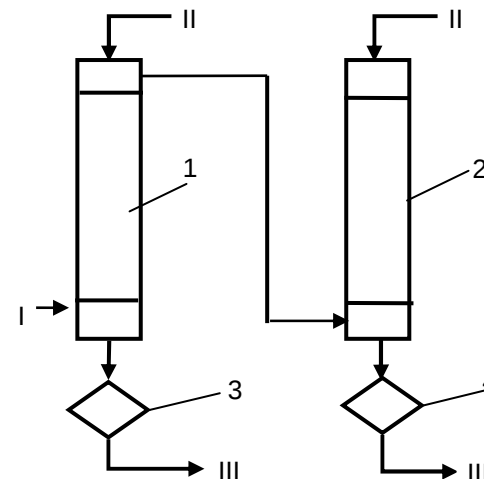
- 1.Paralel axınlı proseslər;
- 2.Əks axınlı proseslər;
- 3.Çarpaz proseslər.

Göstərilən proseslərdə komponentlərin qatılıqları müxtəlif olduğuna görə prosesin hərəkətverici qüvvəsi də müxtəlif olur.

Paralel axınlı proseslərdə sistemin hərəkətverici qüvvəsi maddələrin birgə hərəkət yolunun uzunluğundan asılıdır. Bu prosesdə komponentlər və istilik eyni istiqamətdə hərəkət edir. Quruducu barabanların bəziləri bu prinsiplə işləyir. Paralel axınlı proseslərdə maddələr çox qızdır. Ona görə də bəzi qurudulan maddənin ifrat qızmaması, yaxud parçalanmaması üçün qurutmanı paralel axınlı proseslərdə yerinə yetirirlər.

Əks axınlı proseslərdə iştirak edən maddələr və istilik axınları bir-birinə əks istiqamətdə hərəkət edir. Belə proseslər nisbətən yüksəktemperaturlu proseslərdir. Əks axınlı

proseslərdən müasir texnoloji sistemlərdə geniş istifadə olunur. Soyuducular, qızdırıcılar, istidəyişdiricilər, kondensatorlar və s. bu prinsip üzrə işləyir. Belə proseslər axıra qədər gedir və istilikdən tam istifadə olunur. Nitroz üsulu ilə sulfat turşusu istehsalında azot oksidlərinin və xlorid turşusu istehsalında hidrogenxlorid qazının absorbsiyasını buna misal göstərmək olar (şəkil 1.2).



Şəkil 1.2. Xlorid turşusu istehsalında hidrogenxlorid qazının əks axın prinsipi üzrə absorbsiyası:

1,2 – uducu qüllələr; 3,4 – turşu yığıcıları; I – hidrogenxlorid qazı; II – su; III – xlorid turşusu.

Şəkil 1.2 – də göstərilən sxemdə hidrogenxlorid qazı və su bir-birinə əks istiqamətdə hərəkət edir. Əks axınlı sistemlərdə prosesin gedişinin hərəkətverici qüvvəsi az dəyişir. Buna əsas səbəb odur ki, prosesin axırında absorbsiya olunan komponentin məhlul üzərində və məhlulda parsial təzyiqi həmin maddənin son qatılığından az olur. Odur ki, belə sistemlərdə məhsulun çıxımı yüksək olur.

Çarpaz proseslərdə sistemin komponentləri və istilik axınları bir-birinə nisbətən müəyyən bucaq altında hərəkət edir. Çarpaz proseslərə borulu buxar qazanlarında gedən prosesləri misal göstərmək olar. Bir çox neft rektifikasiya edən kalonlar da bu prinsip üzrə işləyir.

Kimyəvi məhsulların istehsalı eyni zamanda baş verən bir sıra fiziki və kimyəvi proseslər nəticəsində başa çatır. Belə proseslərdə aparatlar ya açıq, ya da qapalı sistemlərdə işləyir. Çevrilmə dərəcəsini yüksəltmək məqsədilə açıq sistemdə işləyən aparatlar ardıcıl yerləşdirilir. Qarşılıqlı təsirdə olan fazalar və ya onların komponentləri aparatdan bir dəfə keçirilir. Əgər çevrilmə dərəcəsi bir aparatdan keçdikdən sonra yüksək olmur, onda texnoloji sxemə eyni tipli aparatlardan bir neçəsi ardıcıl qoşulur. Beləliklə, reaktorlar batareyası yaradılır. Bu cür qoşulmuş aparatlar sxeminə **açıq zəncirli sxem** deyilir. Belə bir sxemlə işləyən aparatlara nitroz qazlarının turşu ilə absorbsiyasını göstərmək olar. Bu sxemdə nitroz qazlarının bir aparatda udulması böyük deyil. Lakin 6 aparat ardıcıl qoşulduqda nitroz qazlarının absorbsiyası 92% -dən çox olur.

Sulfat və xlorid turşularının istehsalı da açıq zəncirli sxem üzrə aparılır. Açıq zəncirli sxemlər özündə həm dönən, həm də dönməyən prosesləri birləşdirir. Belə proseslərdə çıxım yüksək olmur. Məsələn, ammoniyak istehsalında bir aparatda ammoniyakın çıxımı 20% təşkil edir. Digər tərəfdən alınan məhsul təmiz olmur. Bu mənada açıq zəncirli sxemləri qapalı sxemlərlə əvəz etmək daha əlverişli olur. Qapalı sxemlə məhsul istehsalında reaksiyada iştirak edən bütün komponentlər, yaxud heterogen sistemin fazalarından biri mümkün olan maksimum məhsul alınana qədər eyni bir aparata təkrarən qaytarılır. Belə sxemlərlə hazırda ammoniyak, müxtəlif spirtlər (metanol, etanol), mühərrik yanacaqları və s. alınır. Bir tsikl ərzində ilkin maddələrin məhsula çevrilmə dərəcəsi kiçik olduğundan onlar aparatlarda məhsula tam çevrilənə qədər sirkulyasiya olunur. Sirkulyasiya olunan qarışığa yenidən ilkin maddələr əlavə

edilir. Əlavə edilən maddələrin miqdarı itkini də nəzərə almaqla bir tsikldə sərf olunan maddələrin miqdarına bərabər götürülür. Qapalı sxemlərlə işləyən qurğular daha qənaətlili hesab olunur, çünki belə sxemlərdə tullantı məhsulları kimi atmosfərə buraxılan zərərli maddələrin miqdarı açıq sxemdə olduğundan az olur.

Heterogen proseslərdə kombinəedilmiş sxemlərdən istifadə olunur. Belə sxemlərdə reaksiyaya daxil olan fazalardan biri ardıcıl olaraq bütün aparatları keçir, qalan hissəsi tullanır. İkinci faza isə aparatlarda sirkulyasiya olunur. Məsələn, koks qazının emalında buxar-maye fazası açıq zəncir sxemi üzrə ardıcıl olaraq bütün aparatlardan keçirilir. Soyuducu və absorbsiya məhlulları isə ayrı-ayrı aparatlarda sirkulyasiya edilir.

1.3. Əsas texnoloji anlayışlar

Maya dəyəri – Hər bir müəssisə məhsul istehsal edərkən müəyyən məbləğ xərc edir. Əgər bu xərc pul hesabı ilə götürülərsə həmin xərc məhsulun maya dəyəri adlanır. Müəssisənin bilavasitə istehsalatla əlaqədar xərcinə məhsulun fabrik-zavod maya dəyəri deyilir. Məhsulun fabrik – zavod maya dəyəri aşağıdakı xərclərin cəminə bərabərdir:

1. Xammala, yarım məhsula və əsas materiallara sərf olunan xərc;
2. Yanacağa və elektrik enerjisinə sərf olunan xərc;
3. Əsas istehsal fəhlələrinin əmək haqqı;
4. Aşınmaya, yəni əsas istehsal fondlarının, binaların, tikililərin və təchizatın aşınmasına sərf olunan xərc;
5. Əsas istehsal fondlarının saxlanması və onların cari təmirini özündə birləşdirən sex xərcləri; buraya həm də köməkçi və təmir edən fəhlələrin, inzibati-təsərrüfat işçilərinin əmək haqqı, əməyin mühafizəsinə və təhlükəsizlik texnikasına sərf olunan xərclər daxildir;
6. Ümumi zavod xərcləri.

Qeyd etmək lazımdır ki, əsas məhsulun maya dəyərini əsasən xammala (60-70%), yanacağa və elektrik enerjisinə (10%) sərf olunan xərclər təşkil edir. Əmək haqqı maya dəyərinin 4–5 % - ini, aşınma 3–4 % - ini təşkil edir. Beləliklə, məhsulun maya dəyəri xammalın və enerjinin tam istifadəsindən asılıdır. Odur ki, xammalın, yanacağın və elektrik enerjisinin qənaətlə işlənməsi məhsulun maya dəyərini aşağı salan əsas amillərdən biri hesab olunur.

Sərf əmsalı – Xammal və enerji sərfinin alınan məhsulun vahid kütləsinə olan nisbətində sərf əmsalı deyilir və ton/ton, m³/ton, kVt.s/t və s. kimi istifadə olunur.

Xammaldan istifadə əmsalı – Kimyəvi proseslərin daha dərin çevrilmələrlə baş verməsi, başqa sözlə onun daha böyük həcmdə getməsi xammaldan istifadə əmsalını müəyyən edir və məhsulun çıxımına güclü təsir göstərir. Xammaldan istifadə əmsalı xammalın çevrilmə dərəcəsi, məhsulun çıxımı və mürəkkəb proseslər üçün həm də seçiciliklə xarakterizə olunur.

Çevrilmə dərəcəsi – maddənin reaksiyaya daxil olan miqdarının ümumi götürülmüş miqdarına nisbətilə ölçülür. Tutaq ki, $A \longrightarrow B$ dönməyən reaksiya üzrə A maddəsi B maddəsinə çevrilir. Əgər maddənin ilkin miqdarını G_{A0} və reaksiyaya daxil olmayan miqdarını G_A ilə göstərsək reagentin çevrilmə dərəcəsi aşağıdakı düsturla ifadə oluna bilər:

$$\chi = \frac{G_{A0} - G_A}{G_{A0}} \dots\dots\dots (1.1)$$

Məhsulun çıxımı – proses nəticəsində alınan məhsul miqdarının onun nəzəri hesablanmış miqdarına olan nisbətində deyilir və faizlə hesablanır:

$$\eta = \frac{G_h}{G_n} \cdot 100 \% \dots\dots\dots (1.2)$$

Bu düstur dönməyən proseslər üçün də tətbiq edilir və tarazlıq halındakı çıxımı ifadə edir: $A \longleftrightarrow B$

$$\eta = \frac{G_r}{G_n} \cdot 100 \% \dots\dots\dots (1.3)$$

Dönməyən proseslərdə tarazlıq halındakı çıxım vahidə bərabər olduğu halda, dönməyən proseslərdə vahiddən az olur, çünki belə proseslərdə xammalın hamısı məhsula çevrilmir. Bəzi kimyəvi proseslərdə xammal olaraq eyni zamanda bir neçə maddə istifadə olunur. Bu halda çıxım xammallardan birinə nəzərən hesablanır.

Seçicilik və ya istiqamətlik – eyni zamanda bir neçə paralel istiqamətdə baş verən mürəkkəb prosesləri xarakterizə edir. Belə proseslərdə bir neçə məhsul alınır. Bu məhsullardan biri əsas, qalanları isə əlavə, yan məhsul adlanır.

Seçicilik (istiqamətlik) – əsas məhsulun alınan bütün məhsullara nisbəti ilə ölçülür. Əgər $A \longrightarrow B$ və $A \longrightarrow D$ paralel proseslər gedirsə və B əsas məhsul, D isə əlavə məhsuldursa, onda seçicilik:

$$\sigma = \frac{G_B}{G_B + G_D} \dots\dots\dots (1.4)$$

Burada, G_B – əsas məhsul, G_D – əlavə məhsuldur.

Bəzən seçicilik, əsas məhsulun G_B reaksiyaya daxil olan maddə miqdarına nisbəti kimi də təyin edilir:

$$\sigma = \frac{G_B}{G_{A0} + G_D} \dots\dots\dots (1.5)$$

Burada $G_{A0} - G_A$ fərqi maddənin reaksiyaya daxil olan miqdarıdır. Beləliklə, seçicilik σ əsas məhsulun xammalın məhsula çevrilən hissəsinə nisbətilə ölçülür. Onda çevrilmə dərəcəsi, çıxım və seçicilik arasında aşağıdakı asılılığı göstərmək olar:

$$\sigma = \frac{\eta}{\chi} \text{ yaxud } \eta = \sigma \cdot \chi \dots\dots\dots (1.6)$$

Deməli, çıxımın çevrilmə dərəcəsinə nisbətə ilə ölçülən kəmiyyətə seçicilik deyilir.

Məhsuldarlıq və güc.

Maşın, aparat, sex və zavodların effektiv işləməsini xarakterizə edən əsas göstərici məhsuldarlıqdır. *Vahid zamanda alınan məhsulun və ya emal olunan xammalın miqdarına məhsuldarlıq deyilir.* Məhsuldarlıq kq/saat, t/gün, m³/gün vahidləri ilə ölçülür.

$$M = G/\tau \dots\dots\dots (1.7)$$

Məhsuldarlıq başlıca olaraq prosesin sürətindən asılıdır. Sürət artdıqca məhsuldarlıq da artır. *Aparatın vahid zamandakı maksimal məhsuldarlığı onun gücü adlanır.* Maksimal məhsuldarlıq isə yalnız optimal şəraitdə əldə olunur.

İntensivlik.

Aparatın məhsuldarlığının onun həcminə və ya en kəsiyinə nisbətə ilə intensivlik deyilir. İntensivlik bir saat ərzində alınan məhsulun kiloqramlarla miqdarının aparatın vahid həcmə olan nisbətə ilə ölçülür. Prosesin intensivliyinin sənayedə çox böyük əhəmiyyəti vardır. İntensivlik artdıqda prosesdə iştirak edən aparatların həcmi kiçiltməyə imkan yaranır. Bu da aparata kapital qoyuluşunu azaldır və alınan məhsulun maya dəyərini aşağı salır. İntensivlik prosesin sürətindən asılıdır və məhsul çıxımının maddələrin aparatda qalma müddətinə olan nisbətini göstərir.

Regenerasiya və rekuperasiya – Xammala qənaət etmək, bununla da məhsulun maya dəyərini aşağı salmaq məqsədilə texnikada regenerasiya və rekuperasiya proseslərindən istifadə olunur.

Regenerasiya – Texnoloji prosesdə işlənmiş maddələrin xassələrini müəyyən üsullarla bərpa edib, yenidən istifadə üçün yararlı hala salma prosesinə regenerasiya deyilir. Prosesdə öz aktivliyini itirmiş katalizatorun bərpa edilib, yenidən prosesə qaytarılmasını buna misal göstərmək olar. Belə prosesləri yerinə yetirən aparatlara regeneratrlar deyilir. Bir çox

regenerasiya proseslərində katalizator öz əvvəlki aktivliyini, yaxud maddə öz ilkin xassələrini tamamilə bərpa edir.

Rekuperasiya – proses zamanı sərf olunmuş maddənin bir hissəsinin (bəzən də alınan məhsulun bir hissəsinin) yenidən aparata qaytarılması prosesinə rekuperasiya deyilir. Bəzi həlledici buxarlarının prosesdən çıxandan sonra tutulub yenidən prosesə qaytarılmasını, alınan benzinin bir hissəsinin yenidən rektifikasiya kalonuna suvarma kimi qaytarılmasını rekuperasiyaya misal göstərmək olar.

1.4. Kimya texnologiyasının əsas qanunauyğunluqları

Texnoloji proseslər bir-birilə qarşılıqlı əlaqədə olan 3 mərhələdən ibarətdir:

1. Reaksiya komponentlərinin reaksiya zonasına daxil edilməsi;
2. Kimyəvi reaksiyanın başlanması və başa çatması.
3. Reaksiya məhsullarının reaksiya zonasından xaric edilməsi.

Bu mərhələləri nəzərdən keçirək.

Reaksiya komponentlərinin reaksiya zonasına daxil edilməsi molekulyar diffuziya və ya konveksiya yolu ilə həyata keçirilir. Əgər reaksiya qarışığı intensiv qarışdırılarsa konvektiv proses turbulent diffuziya adlanır. Çoxfazlı sistemlərdə reagentlərin reaksiya zonasına daxil edilməsi adsorbsiya, absorbsiya, bərk maddələrin əridilməsi, qazların desorbsiya olunması, mayələrin buxarlandırılması və s. kimi müxtəlif yollarla həyata keçirilir. Bu proseslərin əsasını diffuziya təşkil edir. Diffuziya zamanı maddələrin bir fazadan başqa fazaya keçməsi prosesi baş verir ki, buna da kütləötürmə deyilir.

Kimya sənayesində baş verən kimyəvi reaksiyalar çox müxtəlifdir. Aparılma şəraitindən asılı olaraq kimyəvi reaksiyaları aşağıdakı qruplara bölmək olar:

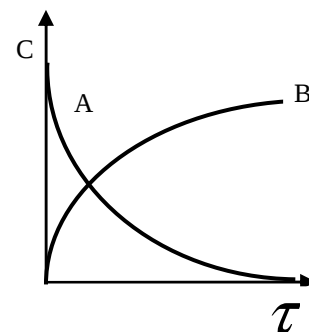
1. İzotermik və qeyri-izotermik reaksiyalar;
2. Sabit və dəyişən həcmdə gedən reaksiyalar;

3. Adiabatik və qeyri-adiabatik reaksiyalar;
4. Mono-, di- və polimolekulyar reaksiyalar;
5. Homogen və heterogen reaksiyalar.

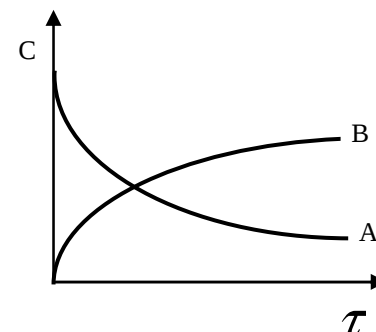
Homogen reaksiyalarda qarşılıqlı təsirdə olan komponentlər bir fazada, heterogen reaksiyalarda isə müxtəlif fazalarda olur.

Başvermə mexanizminə görə reaksiyalar sadə, ardıcıl və paralel olur. Göstərilən reaksiyalar dönən və dönməyən ola bilər. Əgər dönməyən sadə reaksiya baş verirsə ($A \longrightarrow B$) zamana görə A maddəsinin qatılığı getdikcə azalır, B maddəsinin qatılığı isə artır. Müəyyən bir anda A maddəsi tam sərf olunduğundan reaksiya dayanır, yəni başa çatır.

Dönən sadə reaksiyalarda isə ($A \longleftrightarrow B$) zaman keçdikcə A maddəsinin qatılığı azalır, B maddəsinin qatılığı artır. Dönməyən reaksiyalardan fərqli olaraq bu halda elə bir an çatır ki, sistemdə tarazlıq yaranır və şərait sabit olduqda A və B maddələrinin qatılıqları da dəyişmir. Bu reaksiyalarda maddələrin qatılıqlarının zamandan asılı olaraq dəyişməsi şəkil 1.3 – 1.4 - də göstərilmişdir.

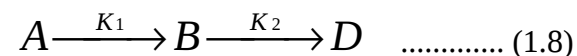


Şəkil 1.3. Dönməyən sadə reaksiyalarda reagentlərin qatılıqlarının zamandan asılı olaraq dəyişməsi.



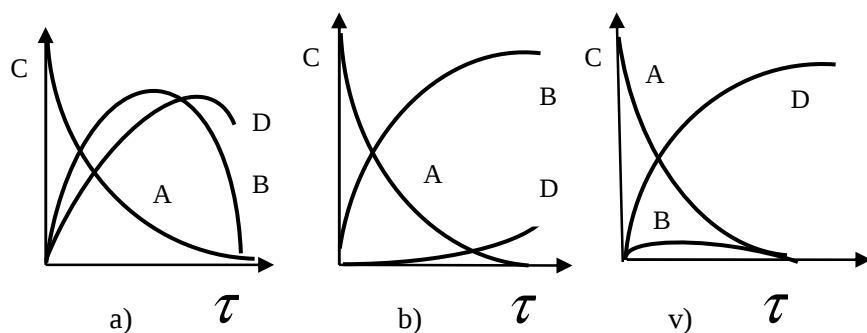
Şəkil 1.4. Dönən sadə reaksiyalarda reagentlərin qatılıqlarının zamandan asılı olaraq dəyişməsi.

Ardıcıl reaksiyalar mərhələ ilə gedir. Belə ki, əvvəlcə ilkin maddələrdən aralıq maddə, ondan isə son məhsul alınır (Şəkil 1.5):



K_1 – birinci, K_2 – ikinci mərhələnin sürət sabitidir.

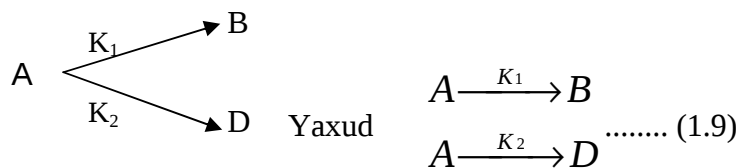
Reaksiya prosesində A maddəsi tədricən sərf olunur. Əvvəlcə artmaqda olan B maddəsinin qatılığı D maddəsinə çevrilmə hesabına tədricən azalır və B maddəsinin qatılığı maksimumdan enməyə başlayır (Şəkil 1.5 a). Zaman keçdikcə D maddəsi toplanır və B maddəsi tam sərf olunur.



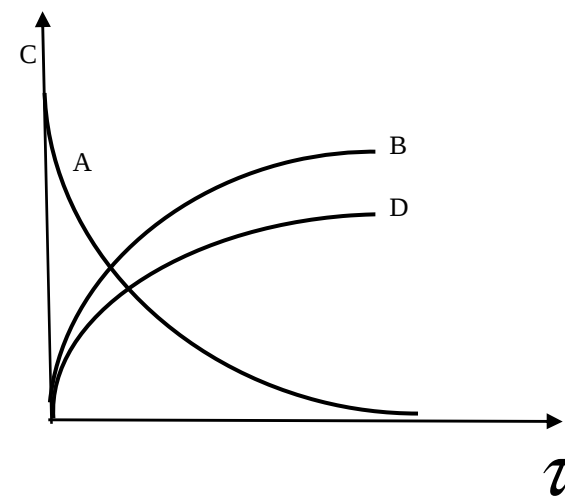
Şəkil 1.5. Dönməyən ardıcıl reaksiyalarda reagentlərin qatılıqlarının zamandan asılı olaraq dəyişməsi.

B maddəsinin qatılığı (miqdarı) birinci (K_1) və ikinci reaksiyanın (K_2) sürət nisbətindən (K_1/K_2) asılıdır. Əgər birinci reaksiyanın sürəti ikinci reaksiyanın sürətindən böyükdürsə A maddəsi tamamilə B maddəsinə çevrilir və reaksiya məhsulu B və D maddələrinin qarışığından ibarət olur (şəkil 1.5 b). Əgər ikinci reaksiyanın sürəti birinci reaksiyanın sürətindən böyükdürsə B maddəsi tamamilə D maddəsinə çevrilir (şəkil 1.5.v).

Paralel reaksiyalar zamanı ilkin maddə reaksiyaya bir neçə istiqamətdə daxil olur. Sadə halda paralel reaksiyaların sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Zaman keçdikcə A maddəsi tamamilə sərf olunur, əvəzində B və D maddələri alınır. Yəni reaksiya məhsulu B və D maddələrinin qarışığından ibarət olur. (şəkil 1.6).



Şəkil 1.6. Dönməyən paralel reaksiyalarda reagentlərin qatılıqlarının zamandan asılı olaraq dəyişməsi.

Əksər texnoloji proseslərdə reaksiya məhsulu müxtəlif maddələrin qarışığından ibarət olduğundan onları ayırmaqla əsas məhsulu almaq mümkün olur. Reaksiya məhsullarının reaksiya zonasından çıxarılması diffuziya yolu ilə əldə edilir. Bu halda da kütləötürmə və konveksiyadan istifadə olunur.

Texnoloji prosesin ümumi sürətini limitləşdirmək üçün aşağıdakı 3 şərtədən istifadə edilir:

1. Kimyəvi reaksiya çox yavaş gedir və prosesin ümumi sürətini müəyyən edirsə, proses kinetik zonada gedir;
2. Prosesin ümumi sürətini reagentlərin reaksiya zonasına daxil edilməsi və ya məhsulların zonadan çıxarılması müəyyən edirsə proses diffuziya zonasında gedir;
3. Texnoloji prosesin bütün mərhələlərinin sürətini ölçmək mümkün olursa sistemə elə faktorla təsir etmək lazım

gəlir ki, o diffuziyanı və reaksiyanı sürətləndirir. Bu məqsədlə qatılıq və temperaturu artırmaq lazımdır.

Prosesin sürəti aşağıdakı formullarla ifadə olunur:

a) Homogen reaksiyalarda prosesin sürəti kütlələrin təsiri qanununa əsaslanır:

$$U = \frac{d_m}{d_\tau} = K \cdot \Delta C \dots\dots\dots (1.10)$$

b) Heterogen proseslərdə reaksiyanın sürəti faza keçidlərini nəzərə almaqla hesablanır. Bu halda kütləötürmə tənliyi Nyutonun istilikötürmə tənliyinə oxşayır:

$$U = \frac{d_m}{d_\tau} = K \cdot F \cdot \Delta C \dots\dots\dots (1.11)$$

Kinetik sahədə gedən heterogen proseslərin sürəti (1.10) tənliyinə tabe olur. Əksər proseslərdə reaksiyanın sürəti ilkin maddələrin qatılıqlarının dəyişməsinə görə hesablanır:

$$U = \frac{d_{milk}}{d_\tau} = K \cdot F \cdot \Delta C \dots\dots\dots (1.12)$$

$$\text{və ya } U = \frac{d_{milk}}{d_\tau} = K \cdot \Delta C \dots\dots\dots (1.13)$$

K – homogen sistemlərdə sürət sabiti, heterogen sistemlərdə kütləötürmə əmsalıdır. K – mürəkkəb parametrlər olub, reaksiyaya daxil olan maddələrin kimyəvi və fiziki xassələrindən, aparatların konstruksiyasından, reaksiya kütləsinin axın sürətindən və homogen mühitdə komponentlərin qarışma dərəcəsindən asılıdır. F – heterogen sistemdə qarşılıqlı təsirdə olan fazalar səthidir. (1.12) və (1.13) tənliklərindən K – nı tapsaq

$$K = \frac{m}{\tau \cdot F \cdot \Delta C} \dots\dots\dots (1.14)$$

Burada: m – kq-larla, τ - saatlarla, F – m² – lə və ΔC – kq/m³ – lə ölçüldükdə K – kq/m²·saat, kq/m³ və ya m/saatla ölçülür.

F - əvəzinə aparatın həcmi götürsək K 1/saatla ölçülür.

Reaksiyanın sürətini artırmaq üçün hər şeydən əvvəl prosesin sürətini müəyyən edən parametrləri (ΔC , K və F) artırmaq lazımdır. Bu məqsədlə ən optimal şərait seçilir. Prosesin hərəkətverici qüvvəsini artırmaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edilir:

1. Reaksiyaya daxil olan komponentlər qatılığının xammalda artırılması;
2. Reaksiya zonasından reaksiya məhsullarının çıxarılması;
3. Temperatur və təzyiqi dəyişməklə kimyəvi tarazlığın yerdəyişməsi;

Reaksiyaya daxil olan komponentlərin xammaldakı qatılığı materialın aqreqat halı ilə müəyyən olunur. Bərk materialdakı faydalı komponentin qatılığının artırılması **zənginləşdirmə**, bu prosesi maye və qazlara tətbiq etdikdə isə **qatılaşıdırma** adlanır.

Göstərilən üsullarla xammalın zənginləşdirilməsi həm də, qarışıqların ayrılması hesabına məhsulun keyfiyyətinin yaxşılaşmasına səbəb olur. Reaksiya məhsullarının reaksiya zonasından çıxarılması prosesin ümumi sürətini artırır.

$$U = \vec{U}_1 - \vec{U}_2 \dots\dots\dots (1.15)$$

(Burada, $\vec{U}_1$ - düzünə, $\vec{U}_2$ - əksinə gedən reaksiyanın

sürətidir). Bu $\vec{U}$ -nun(tərsinə reaksiyanın sürətinin), heterogen sistemlərdə isə prosesin hərəkətverici qüvvəsinin azalması hesabına əldə edilir:

$$\Delta C = C_h - C_m \dots\dots\dots (1.16)$$

Burada: C_h – komponentlərin həqiqi qatılığı;

C_m – həmin komponentlərin tarazlıq qatılığıdır.

Kimyəvi texnologiyanın qanunauyğunluqlarını bilmək və onu istehsalata tətbiq etmək, prosesi effektiv həyata keçirməyə imkan verir, məhsulun çıxımını artırır, keyfiyyətini yaxşılaşdırır və intensivliyini yüksəldir. Odur ki, əsas qanunauyğunluqları həm mövcud istehsal sahələrinə tətbiq etmək, həm də yeni istehsalın təşkilində onlardan istifadə etmək lazımdır.

Texnoloji proseslərdə sistemin hərəkətverici qüvvəsi kimi temperaturun tənzim edilməsi sorbsiya və desorbsiya proseslərində tətbiq olunur. Temperatur və təzyiqi eyni zamanda tənzim etdikdə prosesin hərəkətverici qüvvəsi

$\Delta C = C_h - C_m$ ya C_h – nin artması, ya da C_m –in azalması hesabına artır. Temperaturun artması prosesin sürət sabitinin K artmasına səbəb olur. Sürət sabiti həmçinin katalizatorun iştirakı və reaksiya kütləsinin qarışdırılması ilə də artır. Temperaturun artmasının sürət sabitinə təsiri əksər proseslər üçün **Arrenius** tənliyi ilə müəyyən olunur:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \dots\dots\dots (1.17)$$

Hesablamalara tətbiq etmək üçün bu tənliyin bir qayda olaraq loqarifmik formasından istifadə edilir:

$$2,3 \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots\dots\dots (1.18)$$

Burada: K , K_0 , K_1 və K_2 müvafiq T , T_0 , T_1 və T_2 mütləq temperaturlarda reaksiyanın sürət sabiti; e – natural loqarifmin əsası; E – reaksiyaya daxil olan maddələrin aktivləşmə enerjisi, Coul/mol; R – qaz sabiti, Coul/mol·dərəcə. E , K_1 və T_1 –in məlum qiymətlərində (1.18) tənliyindən istifadə etməklə istənilən T_2 temperaturu üçün K_2 – ni müəyyən etmək və sonra da reaksiya sürətinin temperatur əmsalını (γ) hesablamaq olar:

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} \dots\dots\dots (1.19)$$

Əksər reaksiyalar üçün reaksiya sürətinin temperatur əmsalı **Bant-Hoff** qaydasına uyğun olaraq, $2 \div 4$ - ə bərabər olur, başqa sözlə temperaturun hər 10 dərəcə artırılması reaksiya sürətinin $2 \div 4$ dəfə artmasına səbəb olur.

Temperatur əmsalı γ - T_2 temperaturdakı sürətin (U_{T_2}) T_1 temperaturdakı sürətə (U_{T_1}) nisbəti kimi müəyyən olunur:

$$\gamma = \frac{U_{T_2}}{U_{T_1}} \approx 2 \div 4 \dots\dots\dots (1.20)$$

Katalizatorun iştirakı ilə sürət sabitinin artırılması kimya sənayesində çox geniş yayılmışdır. Katalizatorlar aktivləşmə enerjisi E böyük olan bir mərhələli prosesləri aktivləşmə enerjisi kiçik olan iki və daha çox mərhələli edir. Hər bir mərhələnin aktivləşmə enerjisi e_1 , e_2 ... E – dən çox-çox kiçik olur. Katalitik proseslərin sxemini aşağıdakı tənliklərlə ifadə etmək olar. Katalizatorsuz reaksiya ya baş vermir, ya da zəif gedir.



Bu reaksiyanın aktivləşmə enerjisi E çox böyükdür. Katalizator iştirakında bu proses iki ardıcıl mərhələdən ibarət olur:



Hər mərhələnin aktivləşmə enerjisi (e_1 və e_2) çox-çox kiçik olur. Bu reaksiyanın katalizator iştirakında ümumi aktivləşmə enerjisi aşağıdakı formul ilə ifadə olunur:

$$E_{\text{kat}} = \frac{1}{\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2}} \ll E \dots\dots\dots (1.24)$$

Reaksiya kütləsi qarışdırıldıqda kütləötürmə əmsalı və prosesin sürət sabiti artır. Bu zaman molekulyar diffuziya konvektiv diffuziya ilə əvəz olunur. Başqa sözlə, komponentlərin qarşılıqlı təsirinə diffuziya müqaviməti azalır. Qarışdırma sürətli olduqda proses diffuziya zonasından kinetik zonaya keçir və prosesin sürət sabiti K aşağıdakı formulla hesablanır:

$$K = f(D_1, D_2, \dots, D_1^I, D_2^I) \dots \dots \dots (1.25)$$

Burada: D_1 və D_2 – heterogen sistemlər üçün ilkin maddələrin keçid və ya diffuziya əmsalı, D_1^I və D_2^I – reaksiya məhsullarının diffuziya əmsalıdır.

Homogen sistemlərdə isə yaxşı qarışdırma zamanı reaksiya komponentlərinin bir-birinə diffuziyası tez baş verir və ona görə də prosesdə diffuziya əmsalı rol oynamır. Onda prosesin sürət sabiti (K) düzünə (K_1), tərsinə (K_2), əlavə baş verən düzünə (K_1^I) və əlavə baş verən tərsinə (K_2^I) reaksiyaların sürət sabiti ilə müəyyən olunur:

$$K = f(K_1, K_2, \dots, K_1^I, K_2^I) \dots \dots \dots (1.26)$$

Bəzən ele olur ki, sürət sabiti (kütləötürmə əmsalı) ancaq bir diffuziya əmsalı ilə (məsələn D_1) müəyyən olunur.

$$K = \frac{D_1}{\delta} \dots \dots \dots (1.27)$$

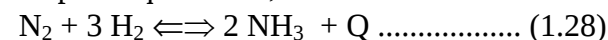
δ - diffuziya təbəqəsinin qalınlığıdır.

1.5. Texnoloji proseslərdə kimyəvi tarazlıq

Kimyəvi – texnoloji prosesləri aparmaq üçün prosesin hansı həcmdə (tam və ya qeyri – tam) getməsinə və onun tarazlıq şərtini bilmək lazımdır. Xarici şərait dəyişdikdə kimyəvi tarazlığın dəyişməsi hesabına öz-özünə kimyəvi və diffuziya prosesləri başlanır. Nəticədə kimyəvi tarazlıq yeni şəraitdə yaranır. Xarici şəraitin dəyişməsinin kimyəvi tarazlığın

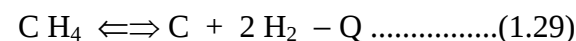
yerdəyişməsinə təsiri **Le-Şatlye** prinsipi ilə müəyyən olunur. Bu prinsipə görə:

1. Dönən reaksiya istiliyin ayrılması ilə baş verirsə tarazlığın soldan sağa yerdəyişməsi üçün onu aşağı temperaturda aparmaq lazımdır, məsələn:



Başqa sözlə ayrılan istiliyi sistemdən kənar etmək lazımdır.

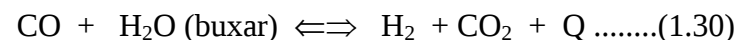
2. Reaksiya istiliyin udulması ilə gedirsə, tarazlığın sağa yerdəyişməsi üçün reaksiyanı yüksək temperaturda aparmaq lazımdır, məsələn:



Bu reaksiyada tarazlığın hidrogenin alınması istiqamətində yerdəyişməsi üçün sistemə istilik vermək tələb olunur.

3. Reaksiya həcmi azalması ilə gedirsə tarazlığın soldan sağa yerdəyişməsi üçün təzyiqin yüksəlməsi, həcmi artması ilə gedirsə təzyiqin azalması tələb olunur.

4. Reaksiya həcmi dəyişməməsi ilə gedirsə, təzyiq tarazlıq halına təsir etmir, məsələn:



Tarazlığın yerdəyişməsinə, qatılığın dəyişməsi də təsir göstərir. Çevrilmə dərəcəsini artırmaq üçün ya reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığını artırmaq, yaxud reaksiya məhsullarının mühitdəki qatılığını azaltmaq lazımdır.

Texnoloji proseslərin sürəti *tarazlıq sabiti* ilə xarakterizə olunur. Dinamiki tarazlıq sabiti K düzünə və tərsinə reaksiyaların sürətlərinin nisbəti kimi göstərilir:



$\vec{U}_1$ -düzünə reaksiyanın sürəti:

$$\vec{U}_1 = K_1 [A]^a \cdot [B]^b \dots\dots\dots(1.32)$$

$\vec{U}_2$ - tərsinə reaksiyanın sürəti:

$$\vec{U}_2 = K_2 [P]^p \cdot [D]^d \dots\dots\dots(1.33)$$

Burada, K_1 və K_2 – düzünə və tərsinə reaksiyaların müvafiq sürət sabitləri; $[A], [B], [P]$ və $[D]$ uyğun olaraq A, B, P və D maddələrinin qatılığıdır. Tarazlıq halı yaranan anda düzünə və tərsinə reaksiyaların sürəti bir-birinə bərabər olur, onda:

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[P]^p \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \dots\dots\dots(1.34)$$

Qaz halında olan maddələr arasında gedən reaksiyalar üçün komponentlərin qatılığı onların parsial təzyiqi ilə əvəz oluna bilər, onda $K = K_p$

$$K_p = \frac{P_P^p \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \dots\dots\dots(1.35)$$

K_p – ni reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığı (K_c) və onların mol hissələri ilə (N) ifadə etmək olar. Onlar öz aralarında aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta N} \dots\dots\dots(1.36)$$

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta N} \dots\dots\dots(1.37)$$

Burada: P – qaz qarışığının ümumi təzyiqi;

$$\Delta N = P - (m + n) \dots\dots\dots(1.38)$$

Burada: m və n ilkin maddələrin stexiometrik əmsallarıdır.

2. Kimyəvi reaktorlar, istehsal proseslərinin layihələndirilməsi, kimyəvi proseslərin və reaktorların modelləşdirilməsi

2.1. Katalitik proseslər haqqında ümumi anlayış

Arrenius tənliyindən aydın olur ki, reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin aktivləşmə enerjisindən asılıdır. Aktivləşmə enerjisi az olduqda reaksiya sürətli gedir. Deməli elə üsul tapmaq olar ki, sistemdə iştirak edən maddələrin aktivləşmə enerjisini azaltmaq mümkün olsun. Belə üsullardan biri katalizatorun tətbiq edilməsidir.

Katalizator reaksiyada iştirak edərək onun sürətini dəyişdirən, nəticədə kimyəvi cəhətdən bərpa olunan maddələrə deyilir. Reaksiyada katalizator iştirak etdikdə reaksiyaya daxil olan maddələrin aktivləşmə enerjisi dəyişir və o bir neçə mərhələdə başa çatır. Katalizator iştirakında reaksiyanın sürəti dəfələrlə artır. O reaksiyanı bir istiqamətdə aparmağa imkan verir, yəni əlavə proseslərin qarşısı alınır, prosesi aşağı temperaturda aparmağa imkan yaranır ki, bu da enerji qənaətinə səbəb olur. Kimya sənayesi proseslərinin 90% - ə qədər katalizator tətbiq etməklə aparılır. Üzvi texnologiyada kataliz daha geniş tətbiq olunur.

Reaksiyada iştirak edən maddələrlə qarşılıqlı təsir nəticəsində və ya onları həyəcandırmaqla reaksiyanın sürətini dəyişən, nəticədə kimyəvi tərkibcə bərpa olunan maddələrə katalizator deyilir.

Katalizatorun iştirakı ilə aparılan reaksiyalara katalitik reaksiyalar, prosesə isə kataliz deyilir. Katalizator aqreqat halından asılı olaraq qaz, maye və bərk halda ola bilər. Bu mənada kataliz iki qrupa bölünür: *homogen və heterogen kataliz*. Homogen katalizdə katalizator və reaksiyada iştirak edən maddələr eyni bir fazada olur, başqa sözlə katalizator və reaksiyada iştirak edən maddələr bir-birinə qarışaraq homogen

(bircinsli) sistem əmələ gətirir. Heterogen katalizdə isə katalizator və reaksiyada iştirak edən maddələr müxtəlif fazalarda olur.

Katalizator reaksiyanı sürətləndirdikdə proses müsbət, yavaşdırsa isə mənfi kataliz adlanır. Reaksiyanın sürətini artırən katalizatorlar daha geniş tətbiq olunur. Katalizatorun aktivliyi dedikdə, onun reaksiya sürətini artırmaq dərəcəsi başa düşülür. Katalizatorun aktivliyi sürət sabitinin nisbi artırılması ilə müəyyən olunur. Katalizatorun zəhərlənməsi onun aktivliyinin qismən və ya tamamilə itirilməsidir. Bu kənar qarışıqların katalizatorla bilavasitə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Odur ki, belə zəhərlərə kontakt zəhəri deyilir. Katalizatorun zəhərlənməsi dönən və dönməyən ola bilər. Dönən zəhərlənmədə katalizatoru zəhərləyən kənar qarışıqlar onu müvəqqəti zəhərləyir. Dönməyən zəhərlənmə zamanı katalizator öz aktivliyini tamamilə itirir. Onun aktivliyini regenerasiya vasitəsilə bərpa etmək, yaxud onu yenisi ilə əvəz etmək lazım gəlir.

Katalizatorun aktivliyini bərpa edən maddələrə promotorlar deyilir. Elə katalizatorlar vardır ki, onlar prosesdə baş verən reaksiyalardan birinin (əsas reaksiyanın) sürətini artırır, digər reaksiyaların sürətinə təsir etmir. Belə katalizatorlara selektiv katalizatorlar deyilir. Məsələn, nitrat turşusu istehsalında ammoniyakın azot 2–oksidinə qədər oksidləşməsi reaksiyasının sürəti platin katalizatorunun iştirakı ilə sürətlənir, əksinə həmin katalizator əlavə reaksiyalar hesabına azot 1–oksid və azotun alınması reaksiyalarının sürətini zəiflədir. Deməli bu prosesdə platin selektiv katalizatordur.

Bəzən reaksiyaya daxil olan maddələrdən, yaxud reaksiya məhsullarından biri katalizator rolunu oynayır. Belə reaksiyalara *avtokatalitik* reaksiyalar deyilir. Zəncirvari reaksiyalar avtokatalitik proseslərdir. Bu reaksiyaları aparmaq üçün mühitə xüsusi maddə əlavə edilir ki, bu da reagentləri

həyəcanlandırır. Belə maddələrə inisiatorlar deyilir. İnisiatorlar katalizatorlardan fərqli olaraq reaksiya zamanı sərf olunur və nəticədə kimyəvi cəhətdən bərpa olunmur.

2.2. Texnoloji proseslərin əsas reaktorları

Kimyəvi reaktorlar (latınca *re* – əks təsiri ifadə edən önşəkilçisi, və *actor* – təsir edən, hərəkətə gətirən deməkdir) kimyəvi reaksiyaların həyata keçirilməsi üçün istifadə edilən sənaye aparatlarıdır.

Kataliz prosesləri kontakt aparatları adlanan reaktorlarda aparılır. Reaktorlar texnoloji proseslərin əsas aparatlarıdır. Ona görə reaktorlar kimyəvi proseslərin effektiv yerinə yetirilməsini təmin edən bir sıra tələblərə cavab verməlidir. Bu tələblərə aşağıdakılar aiddir:

1. Maksimal aktivliyə malik olan katalizatorun tələb olunan miqdarının reaktorda yerləşdirilməsinin mümkünlüyü;
2. Faza və reagentlər hərəkətinin lazımi hidrodinamiki rejiminin təmin olunması;
3. Bir-biri ilə təsirdə olan reagentlər və katalizator, həmçinin də ayrı-ayrı fazaların tələb olunan kontakt səthinin əldə olunması;
4. İstiliyin gətirilməsi və ya ayrılması zamanı lazımi istilik mübadiləsinin təmin olunması;
5. Lazımi reaksiya həcminə malik olması;
6. Maksimum intensivlik;
7. Maksimum selektivlik;
8. Minimum enerji sərfi;
9. Asan idarə olunmaq və sabit rejimlilik;
10. Sadəlik və təhlükəsizlik.

Reaktor konstruksiyası həm də reaksiyanın optimal sürətini təmin etməlidir. Bundan başqa, reaktorun konstruktiv tipinin seçilməsi proseslərin aparılma şəraitindən və orada iştirak edən maddələrin xassələrindən asılıdır. Beləliklə, reaktor

aparatlarının quruluşunu müəyyən edən mühüm amillərə aşağıdakılar aiddir:

1. İş rejimi (dövrü, fasiləsiz və ya yarımfaziləsiz);
2. Proses baş verən temperatur və təzyiq; ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının fiziki və kimyəvi xassələri;
3. İlkin maddələrin və reaksiya məhsullarının aqrekat halları;
4. Reaksiya və bütövlükdə prosesin istiliyi, həmçinin verilən (ayrılan) istiliyin sürəti;
5. Reagentlərin intensiv qarışdırılması üsulları; reagentlərin daxil edilməsi və reaksiya məhsullarının ayrılması üsulları;
6. Katalizatorun regenerasiya üsulu və ya onun dəyişdirilməsi.

Əsas üzvi və neft – kimya sintezi sənayesi sahəsində istifadə olunan bütün reaktorlar, aşağıda göstərilən səbəblərdən asılı olaraq bu və ya digər tip reaktorlara aid edilə bilər:

1. Reagentlərin aqrekat halından (qaz, maye, bərk, qaz – maye, maye – maye, qaz – bərk, maye – bərk);
2. Katalizatorun aqrekat halı: bərk (stasionar halda, psevdoqaynar halda, disperslənmiş halda), maye.
3. İstilikdəyişmə səthinin (xarici, daxili) vəziyyəti;
4. İstiliyin çıxarılma üsulu (reagentlərin və ya reaksiya məhsullarının buxarlanması hesabına istilikdəyişmə səthi ilə, soyuq reagentlərin verilməsi ilə);
5. Qaz, maye və bərk (reagentlər və katalizator) hissəciklərin dispersiyalaşdırılma üsulu;
6. Fazaların kontakt səthinin artırılması üsulu.

Göstərilən amillər köməkçi quruluşların (qarışdırıcı, istilikdəyişmə quruluşları və s.) konstruksiyalarını xeyli dərəcədə müəyyən edir. Konstruksiyalarına görə reaktor quruluşları aşağıdakı tiplərə bölünür:

1. Reaksiya kamerası tipli reaktorlar;
2. Kalon tipli reaktorlar;

3. İstilikmübadiləli tipli reaktorlar;
4. Soba tipli reaktorlar.

Kimyəvi reaktorlara misal olaraq sənaye sobalarını, kontakt aparatlarını, sintez kalonlarını, absorber və desorberləri göstərmək olar. Reaktorlara qədər yerləşdirilmiş aparatlar əsas texnoloji prosesin aparılması və məhsulun alınması üçün hazırlıq aparatları, reaktordan sonra yerləşdirilmiş aparatlar isə məhsulun ayrılması üçün lazım olan aparatlardır.

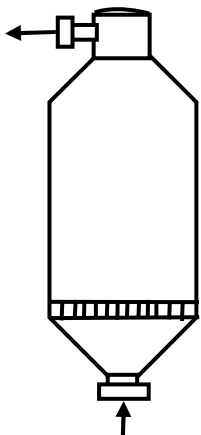
Kimyəvi reaksiyalar və kütləötürmə (diffuziya) hallarını özündə birləşdirən kimyəvi–texnoloji prosesləri aparmaq üçün lazım olan aparatlara kimyəvi reaktorlar deyilir.

Kimya sənayesində bərk katalizatorlar iştirakında qaz fazada aparılan proseslər daha çox yayılmışdır. Bu tip proseslərin aparılmasında tətbiq olunan kontakt aparatları katalizator təbəqəsinin vəziyyətindən asılı olaraq müxtəlif olur:

1. Hərəkətsiz və ya süzgəç katalizatorlar ilə işləyən kontakt aparatları;
2. Qaynar katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatları;
3. Hərəkət edən katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatları.

Hərəkətsiz katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatları ətraf mühitlə istilik mübadiləsinin müxtəlifliyinə görə bir – birindən fərqlənir. Bunlardan həcmli, rəfli və borulu reaktorları göstərmək olar. Həcmli reaktorlar silindr formada olub, metaldan hazırlanır (şəkil 2.1). Reaktorun aşağı hissəsində üzərində katalizator layı olan tor yerləşdirilir. Qaz aparata ya yuxarıdan, ya da aşağıdan daxil olur. Bu aparatlar öz quruluşuna görə sadədir və ucuz başa gəlir. Belə reaktorlar qalındıvarlı silindirik olduqlarından onlarda yüksək təzyiqli prosesləri aparmaq mümkündür. Bununla bərabər həcmli reaktorlarda istilik mübadiləsini təmin etmək üçün lazım olan qurğular olmadığından onların tətbiq sahələri nisbətən məhduddur. Həcmli reaktorlar həm istilik effekti və həm də bir keçid üçün çevrilmə əmsalı böyük olmayan proseslər üçün daha

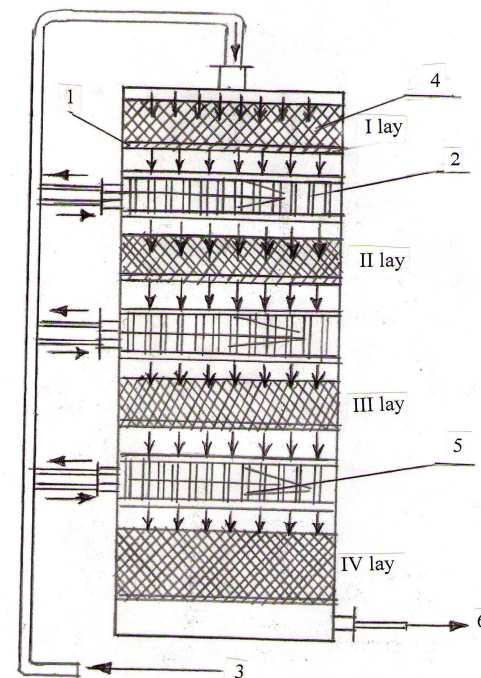
əlverişlidir. Reaktorda katalizatorun qalınlığı reaksiyanın sürətindən asılı olaraq müəyyən olunur. Katalizator layının qalınlığı reaksiyanın sürəti ilə tərs mütənasib olaraq seçilir. Yəni sürətli reaksiyalar üçün katalizator layı nazik götürülür. Belə aparatlar neftin emalında (riforinq, alkülləşmə) daha çox işlədilir.



Şəkil 2.1. Həcmli kontakt aparatının (hərəkətsiz katalizator laylı) sxemi

Rəfli kontakt aparatları (şəkil 2.2) həcmli aparatlara nisbətən konstruksiya cəhətdən daha mürəkkəb olur. Belə aparatlarda katalizator layları bir neçə dəşikli rəflər üzərində yerləşdirilir. Rəflər bir-birinin üzərində müxtəlif məsafələrdə quraşdırılır. Belə aparatlara istilik vermək və ya aparatdan istiliyi kənar etmək istilikdəyişdiricilərin köməyi ilə əldə edilir. İstilikdəyişdiricilər aparatın daxilində yerləşdirilir. Reaksiyaya daxil olan maddələr (qazlar) katalizatorun bir layından keçdikdən sonra istilikdəyişdiriciyə daxil olur. Hər bir aralıq istilikdəyişdiricidə reagentlər lazım olan temperatura qədər ya isinir, yaxud soyuyur. Beləliklə, proses müxtəlif katalizator layında, müxtəlif temperaturlarda aparılır və reaktorun rejimi

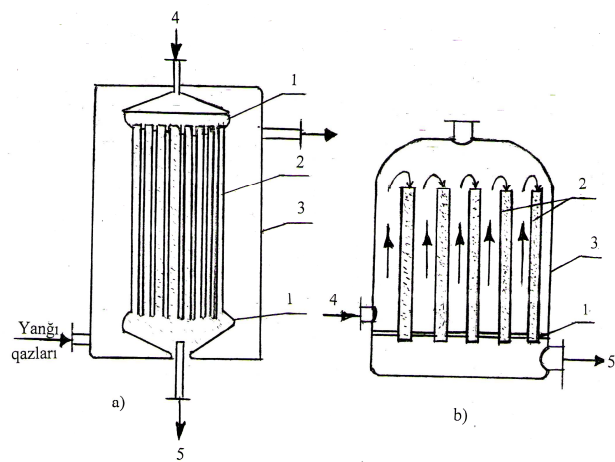
optimal şəraitə maksimum yaxınlaşır. Rəfli reaktorlar az da olsa hidravlik müqavimətə malik olduqlarından onların istismarı üçün çox enerji tələb olunur. rəflərin və istilikdəyişdiricilərin sayı çox olduqda reaktorun rejimi optimal şəraitə daha yaxın olur. Lakin rəflərin və istilikdəyişdiricilərin sayının həddən çox olması onun konstruksiyasını mürəkkəbləşdirir ki, bu da reaktorun maya dəyərini yüksəldir. Rəfli aparatların digər çatışmayan cəhətləri ondan ibarətdir ki, qaz axınının bütün aparat boyu bərabər paylanması çətinləşir. Rəfli reaktorlar, məsələn, kükürd 4-oksidin kükürd 6-oksida oksidləşməsi prosesində tətbiq olunur.



Şəkil 2.2. Rəfli kontakt aparatının sxemi.

1 – dəşikli rəflər; 2 – istidəyişdirici; 3 – daxil olan qazlar; 4 – katalizator; 5 – arakəsmə; 6 – xaric olan qazlar.

Borulu kontakt aparatlarında istilik mübadiləsi fasiləsiz davam edir. Katalitik reaksiya katalizatorla doldurulmuş borularda baş verir. Borular arasında isə istilikdaşıyıcılar (endotermik reaksiyalar zamanı) (şəkil 2.3a), yaxud soyuducu agentlər (ekzotermik reaksiyalar zamanı) (şəkil 2.3 b) hərəkət edir. Borularda hərəkət edən reagentlərlə borular arasında hərəkət edən istilikdaşıyıcı (soyuducu) əks axın prinsipi üzrə hərəkət edir. Ayrılan istilikdən utilizator çənlərini qızdırmaq üçün istifadə edilir. Qaz aparatın aşağısından daxil olaraq katalizatorla dolu boruların arası ilə yuxarı qalxır, sonra isə yuxarıdan borulara daxil olaraq katalizatorla görüşür (şəkil 2.3 b). İstilik aparatdan fasiləsiz olaraq kənar edilir. Buna baxmayaraq aparatdakı temperatur rejimi optimal rejimdən uzaq olur.



Şəkil 2.3. Borulu kontakt aparatının sxemi.

1 – borulu tor; 2 – katalizator boruları; 3 – aparatın gövdəsi; 4 – ilkin qazlar; 5 – reaksiya məhsulları; 6 – yanacaq qazları; a – borularda katalizator yanacaq qazları ilə qızdırılır; b – borularda katalizator, soyuq reagentlərlə istiliyin çıxarılması.

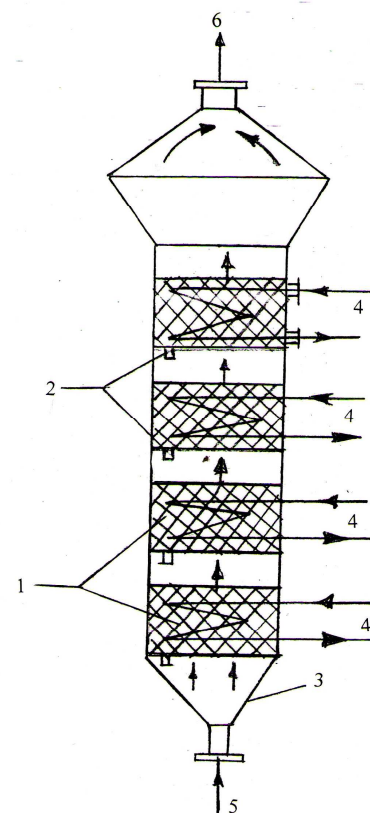
Bunun əsas səbəbi ondan ibarətdir ki, reaksiyanın əvvəlində onun sürəti böyük olduğundan ayrılan istilik də çox olur və onu aparatdan sürətlə kənar etmək lazım gəlir. Reaksiyanın sonunda isə ayrılan istilik bir neçə dəfə azalır. Odur ki, boruların yuxarı, xüsusilə orta hissəsi çox qızır, aşağı hissəsi isə katalizatorun aktivliyini təmin edən temperatura qədər isinmir. Beləliklə də, katalizatorun aktivliyindən tam istifadə olunmur. Bu cəhətdən borulu reaktorlar rəfli reaktorlardan geri qalır. Borulu reaktorlarda temperaturu sabit saxlamaq üçün boruların sayını bir neçə minə çatdırmaq lazım gəlir ki, bu da aparatın hazırlanmasını çətinləşdirir.

Qaynar katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatları silindrik formada hazırlanır. O, bir və ya bir neçə qazpaylayıcı torla təmin olunur (şəkil 2.4). Tor üzərində katalizator yerləşdirilir. Katalizator (1) dənəvərləşdirilir və hissəciklərinin ölçüsü 0,5 – 1,5 mm olur. Aparatın aşağı hissəsindən reagentlər (5) elə sürətlə verilir ki, katalizator hissəcikləri hərəkətə gələrək katalizator layını da hərəkətə gətirir. Adama elə gəlir ki, katalizator qaynayır. Reaksiya məhsulları (6) aparatın yuxarı hissəsindən xaric olur. İstilik reaksiya zonasından katalizator daxilində yerləşdirilmiş soyuducular (4) vasitəsilə kənar edilir. Kontakt aparatının yuxarı hissəsi genişləndirilmişdir. Bu hissə katalizator hissəcikləri ilə aparılan tüstü qazlarının çıxarılması üçün nəzərdə tutulur. Qaynar laylı katalizatorla işləyən kontakt aparatlarından, məsələn, metanolun oksidləşməsi ilə formaldehidin alınmasında istifadə edilir. Belə qurğular öz quruluşuna görə çox sadə olur. Katalizatorun daim hərəkət etməsi katalizator layının istilik keçiriciliyini təmin edir. Katalizator həmişə maye kimi hərəkət etdiyindən onu proses zamanı regenerasiya etmək mümkündür (neftin krekinq üsulu ilə emalı). Bu aparatların çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, katalizator hərəkət nəticəsində xırdalanır, sürtünmə nəticəsində hissəcikləri kiçilir. Katalizator layı hərəkət edən kontakt

aparatları iki hissədən ibarət olur: regeneratör və reaktor. Katalizator proses zamanı reaktorda öz aktivliyini itirir və ağırlıq qüvvəsi altında aşağı – regeneratora axır və orada öz aktivliyini bərpa etdikdən sonra reagent buxarlarının təzyiqi hesabına yenidən reaktora daxil olur. Beləliklə, katalizator reaktor – regeneratör arasında fasiləsiz sirkulyasiya edir. Belə aparatlar neft məhsullarının buxar halında krekinq olunmasında geniş tətbiq olunur. Bu prosesdə xammal buxarları elə böyük sürətlə hərəkət edir ki, qazdakı katalizator hissəcikləri və sürtünmə qüvvəsi hissəciklərin çəkisini artırır. Nəticədə katalizator hissəcikləri buxar-qaz faza ilə birlikdə hərəkət edir və reaktordan qaz axını ilə birlikdə çıxır (şəkil 2.5). Katalizatorun əsas hissəsi reaksiya məhsullarından tsiklon seperatorunda (ayırıcıda) ayrılır və katalizator pnevmatik qaldırıcı (4) vasitəsilə regeneratora (1) daxil olur. Regeneratorda katalizator üzərinə yatan kömür hissəcikləri yanır və təmiz katalizator közərməmiş halda xammal buxarları və qaldırıcı (4) vasitəsilə yenidən reaktora (2) qaytarılır.

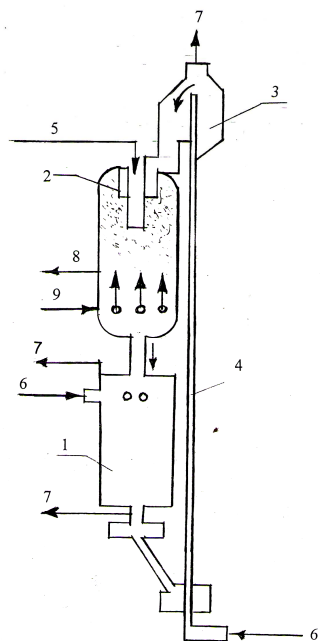
Bu aparatların köməyi ilə kimya zavodlarında fiziki kütlə-mübadilə prosesləri və əməliyyatlarını, fiziki absorbsiya və desorbsiya, buxarlanma, distillə və rektifikasiya proseslərini aparmaq mümkündür. Belə reaktorlarda soda, mineral turşular və bir sıra üzvi maddələr istehsal etmək olur. Göstərilən reaktorlar kimyəvi sorbsiya prosesləri üçün də yararlıdır.

Başlıqlı kalonlar daha çox yayılmış reaktorlardır. Həmin reaktorlar absorbsiya – desorbsiya prosesləri üçün nəzərdə tutulur. Bu kalonlarda sulfat və nitrat turşuları istehsal olunur və koks qazları emal edilir. Belə kalonlar üzvi sintez proseslərində daha çox tətbiq olunur.



Şəkil. 2.4. Qaynaq katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatının sxemi:

- 1 – qaynar katalizator layı; 2 – qazpaylayan tor;
3 – qazpaylayan konus; 4 – soyuducular;
5 – ilkin qazlar; 6 – reaksiya məhsulları.



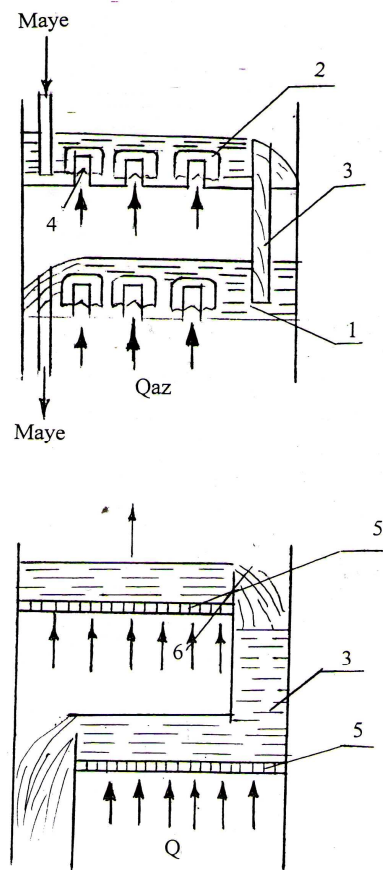
Şəkil 2.5. Hərəkət edən katalizatorla işləyən kontakt aparatının sxemi.

1 – regenerator; 2 – reaktor; 3 – bunker; 4 – qaldırıcı;
5 – xammal; 6 – hava; 7 – üstü qazları; 8 – reaksiya məhsulları; 9 – buxar.

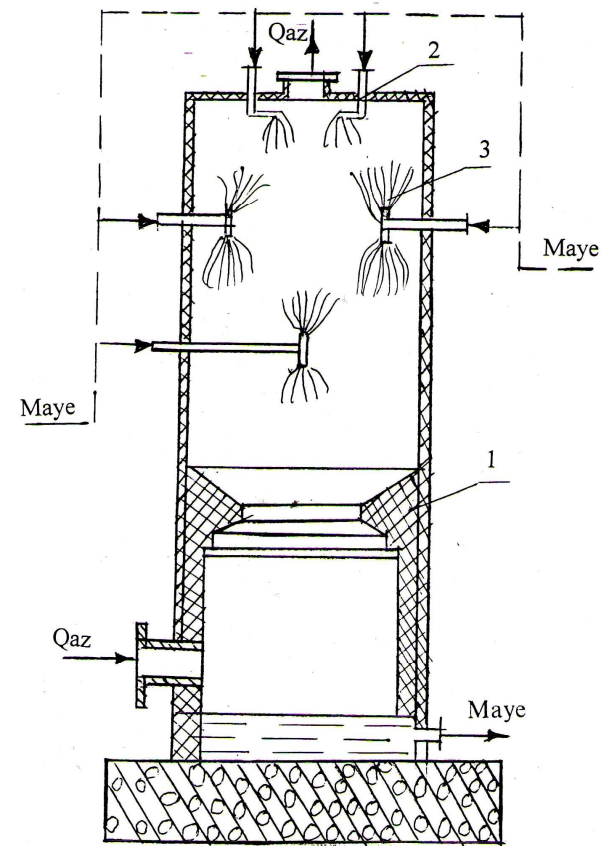
Barbotaj reaktorları (şəkil 2.6) iki cür olur: torlu və kolpak boşqablı reaktorlar. Boşqabların (nimçələrin) torlu və ya kolpaklı olması qaz–maye prosesinin xarakterindən asılı olur. Hər boşqab üzərində barbotaj yolu ilə maye həcmində qazın dispersləşməsi baş verir, yəni qaz qabarcıqları boşqabdan keçən maye təbəqəsindən keçirilir. Boşqabda qaz–maye axını çarpaz,

kalon boyu isə əks axın prinsipi üzrə hərəkət edir. Barbotaj kalonları geniş yayılmışdır. Bu reaktorlardan soda istehsalında, turşuların qatılaşdırılmasında, neftin emalında, xlorlaşma, distilə və rektifikasiya proseslərində, üzvi maddələr texnologiyasında istifadə edilir. Barbotaj kalonları quruluş etibarilə başlıqlı kalonlardan mürəkkəbdir. Onların qurulması, istismarı, təmizlənməsi daha çətindir və xərcləri də böyükdür. Bununla belə, bu aparatlarda çevrilmə əmsalı böyük, intensivlik yüksək olur.

Mayeni səpələyən reaktorlar da çox yayılmışdır. Mayeni səpələyən reaktorlar iki cür olur: səpələyən kalon tipli və tsiklonlu skrubber tipli. Bu tip reaktorlarda maye pnevmatik və ya mexaniki yolla qaz axını və ya qaz həcmində səpələnərək dispersləşir. Maye fazanın səthi bu yolla aktivləşir və genişlənir ki, bu da prosesin sürətlənməsinə səbəb olur. Belə reaktorlar, məsələn, sulfat turşusu istehsalında tətbiq olunur (şəkil 2.7). Belə reaktorlar əks axınlı proseslər üçün yararlıdır. İdeal sıxışdırma prinsipi üzrə işləyir. İş rejimi sabit deyil, mayenin səpələnəlməsinə çoxlu enerji sərf edir. İşin intensivliyi və hidravlik müqaviməti aşağıdır.



Şəkil 2.6. Barbotaj reaktorlarının sxemi:
1 – kolpaklı boşqablar; 2 – qapaq; 3 – mayenin tökülmə borusu; 4 – qaz borusu; 5 – torlu boşqablar; 6 – axın yolu.



Şəkil 2.7. Mayeni səpələyən reaktorun sxemi:
1 – gövdə; 2 – mayenin birqat səpələyicisi;
3 – mayenin ikiqat səpələyicisi.

Köpüklü reaktorlarda qaz aşağıdan yuxarıya doğru hərəkət edir. Qaz reaktordakı tordan və maye layından elə sürətlə keçirilir ki, sürtünmə qüvvəsi (qazın mayeyə sürtünmə

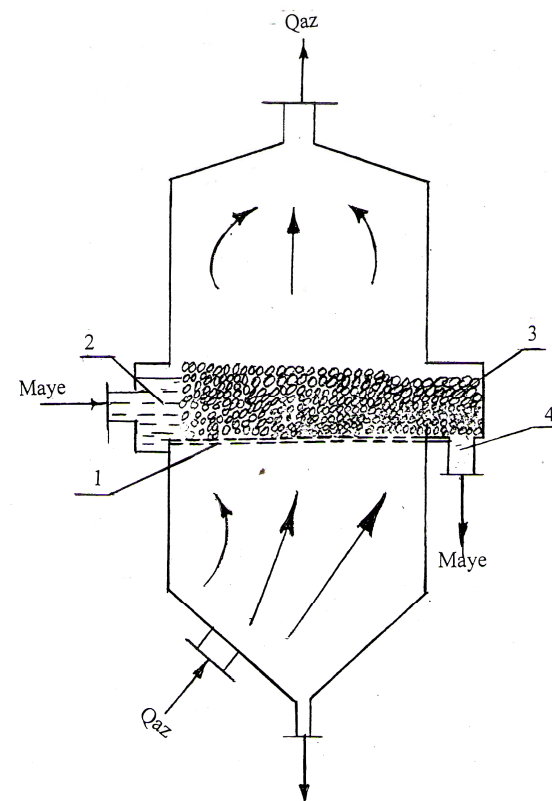
qüvvəsi) mayenin kütləsinə bərabər olur. Nəticədə asılı halda olan köpük təbəqəsi əmələ gəlir ki, o da çox sürətlə hərəkət edir. Bu zaman maye qabarcıqları qaz axını ilə yaxşıca qarışır. Qazın sürəti reaktorun en kəsiyində 1 m/san – dən 3,5 m/san – yə qədər olur. Böyük sürətlərdə köpük təbəqəsi parçalanır və qazla asılqan damcılar şəklində aparılır. Adsorbsiya – desorbsiya proseslərində çoxrəfli köpüklü reaktorlardan istifadə edilir. Bu reaktorlara daxil olan mayenin hamısı torun dəşiklərindən keçərək üstdəki rəfdən qazın hərəkətinə əks istiqamətdə axır və hər rəf üzərində köpük təbəqəsi əmələ gətirir. Lazım olan rəflərin sayı prosesin selektivliyinə və reaktorun faydalı iş əmsalına görə müəyyən edilir. Reaktor çarpaz və əks axın prinsipləri üçün yararlıdır. İntensivliyi yüksəkdir, asan idarə olunur, quruluşu sadədir. Yüksək selektivliyə malik olmaqla enerji sərfi böyük deyil (şəkil 2.8).

Borulu reaktorlar (boru boruda olan reaktorlar) əsas etibarilə yüksəktemperaturlu proseslər üçün nəzərdə tutulur. İdeal sıxışdırma prinsipi üzrə işləyir. Fazalar həm əks, həm də paralel axınla hərəkət edir. Bu reaktorun intensivliyi aşağıdır. Quruluşca sadədir, idarə etmək və tənzimləmək asandır. Bu tip aparatlar üzvi texnologiyanın piroliz proseslərində tətbiq edilir. Onlar həmçinin absorbsiya–desorbsiya proseslərində də istifadə olunur. Məsələn, hidrogenxlorid qazının absorbsiya prosesi (xlorid turşusu istehsalında) borulu reaktorlarda aparılır.

Kimyəvi reaktorlarda istiliyin verilməsi və xaric edilməsi müxtəlif üsullarla həyata keçirilir. İstilikötürülmə üsulunun seçilməsi ən əvvəl reaksiya istiliyi və kimyəvi prosesin temperatur şəraitindən asılı olaraq müəyyən edilir. Həm də istilikdaşıyıcısının fiziki və kimyəvi xassələrinin nəzərə alınması da vacibdir. Bu əlamətlərə görə bütün reaktorlar iki yerə bölünə bilər:

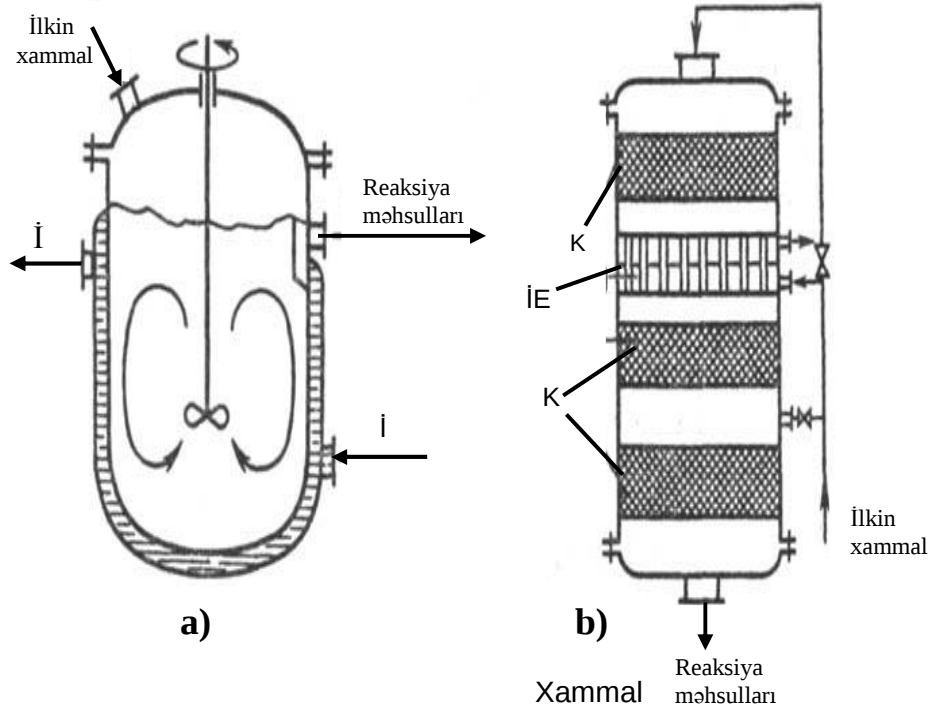
1. Birbaşa istilikmübadiləli reaktorlar;
2. Qismən istilikmübadiləli reaktorlar.

Birbaşa istilikmübadiləli reaktorlarda istiliyin ötürülməsi reaksiya qarışığının və istilikdaşıyıcılarının (bu halda istilik reaksiyanın ekzotermiki olması hesabına ayrılı bilər və ya endotermiki reaksiyanın həyata keçirilməsi üçün istiliyin daxil edilməsi lazım olduqda) bilavasitə kontaktı nəticəsində əldə olunur.



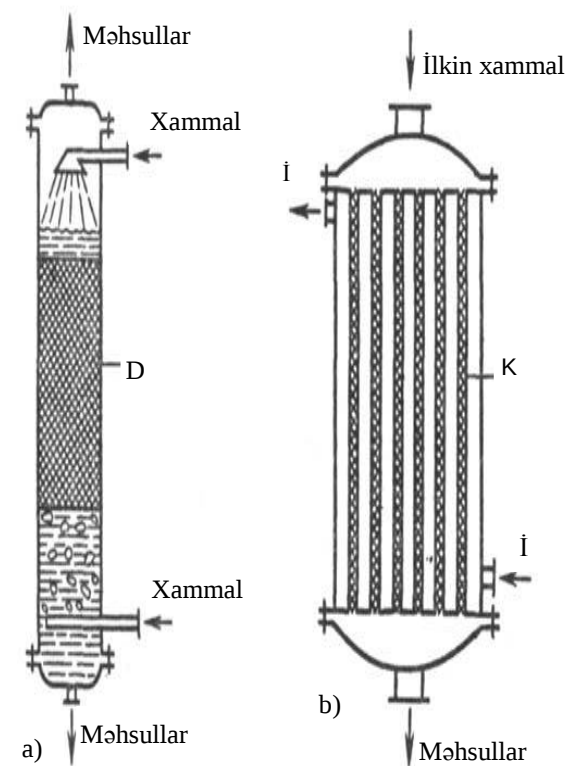
Şəkil. 2.8. Köpüklü reaktorun sxemi:
1 – tor; 2 – qəbul qutusu; 3 – axın yolu;
4 – köpüyün parçalanma qutusu.

Şəkil 2.9 və 2.10-da kimyəvi reaktorların əsas tipləri, o cümlədən, istilik mübadiləli köynəkli və qarışdırıcılı həcmi axarlı reaktorların, ikifazlı proseslər üçün doldurmalı kalon tipli reaktorların, borulu reaktorların, aralıq və istilik mübadiləsi elementləri olan çoxlaylı katalitik reaktorların sxemi göstərilmişdir.



Şəkil. 2.9. Kimyəvi reaktorların əsas tipləri:

a – istilik mübadiləli köynəkli və qarışdırıcılı həcmi axarlı reaktorlar; b – aralıq və istilik mübadilə elementləri olan çoxlaylı katalitik reaktorlar; İ – istilikdaşıyıcı; K – katalizator; İE – istilikmübadilə elementləri.



Şəkil. 2.10. Kimyəvi reaktorların əsas tipləri:

a) - ikifazlı proseslər üçün doldurmalı kalon tipli reaktorlar; b) - borulu reaktorlar; İ – istilikdaşıyıcı; K – katalizator; D – doldurma; İE – istilikmübadilə elementləri.

Hidrodinamiki rejiminə görə reaktorlar 3 yerə bölünür:

1. İdeal çıxarma tipli reaktorlar;
2. Tam qarışma tipli reaktorlar;
3. Tam qarışmalı reaktorlar kaskadı.

Temperatur rejiminə görə reaktorlar 3 cür olur:

1. İzotermiki rejim;
2. Adiatatik rejim;
3. Politermiki rejim.

Reaktorda **izotermiki rejim** bütün reaksiya həcmində temperaturun sabit saxlanması ilə xarakterizə olunur. Bu halda bütün proseslər sabit temperaturda ($t_{orta} = t_k = \text{const}$) baş verir. Belə rejim o halda mümkün olur ki, əgər izotermiki reaksiya zamanı ayrılan istilik qədər istilik xaric edilmiş olsun və ya əksinə endotermiki reaksiyaların aparılması zamanı elə miqdar istilik daxil edilsin ki, o da müxtəlif proseslərin aparılması nəticəsində udulmuş olsun. Temperaturun sabit saxlanması üçün istiliyin daxil edilməsi ilkin xammalın istilik mübadilə səthindən keçirilməklə qızdırılması, reaksiya zonasına su buxarının daxil edilməsi və s., istiliyin çıxarılması isə xammal və reaksiya məhsullarının bir hissəsinin istilikdəyişdirici səthindən keçirilməklə buxarlandırılması və reaksiya zonasına soyudulmuş xammalın verilməsi və s. ilə əldə olunur. Endotermiki baş verən reaksiyaların izotermiki rejimdə aparılması prosesinə misal olaraq etilbenzolun dehidrogenləşdirilməsi ilə stiolun alınmasını göstərmək olar. Bu halda istiliyin bir hissəsi qızdırılmış etilbenzol, qalan hissəsi isə qızdırılmış su buxarı ilə daxil edilir. Digər bir misal; ekzotermiki reaksiya üzrə baş verən alkilbenzolun alınması prosesini göstərmək olar. Bu halda istiliyin əsas hissəsi benzolun bir hissəsinin buxarlandırılması, qalan hissəsi isə istidəyişdirici səthin (reaktor köynəyindən) köməyi ilə çıxarılır. Hidroformilləşmə prosesi də izotermiki rejimdə aparıla bilər. Bu halda istiliyin çıxarılması daxili (məhsulların buxarlandırılması hesabına), xarici və qarışıq yolla həyata keçirilə bilər.

Reaktorda **adiabatik rejim** ətraf mühitlə istilik mübadiləsinin olmaması ilə xarakterizə olunur. Odur ki, ekzotermiki reaksiya üzrə ayrılan istilik sistemin temperaturunu artırır. Bu zaman reaktorun girişində reagentlərin temperaturu çıxışdakı temperatura nəzərən aşağı olur. Endotermiki reaksiyaların

aparılması zamanı əks mənzərə müşahidə olunur, başqa sözlə, sistemin temperaturu aşağı düşür, reaktorun girişində reagentlərin temperaturu çıxışdakı temperaturdan yüksək olur. Sadə $A \longrightarrow B$ reaksiyasının adiabatik rejimdə aparılması üçün xarakterik tənlik aşağıdakı kimidir.

$$t_S = t_B + \frac{q_R \cdot C_{Ao}}{\bar{C}} \dots\dots(2.1)$$

Burada:

t_S və t_B – reaksiya kütləsinin müvafiq olaraq reaktorun çıxışında və girişindəki temperatur, $^{\circ}\text{C}$ ilə;

q_R - reaksiya istiliyi, coul/mol ilə;

C_{Ao}^x - əsas reagentin qatılığı, mol payı ilə;

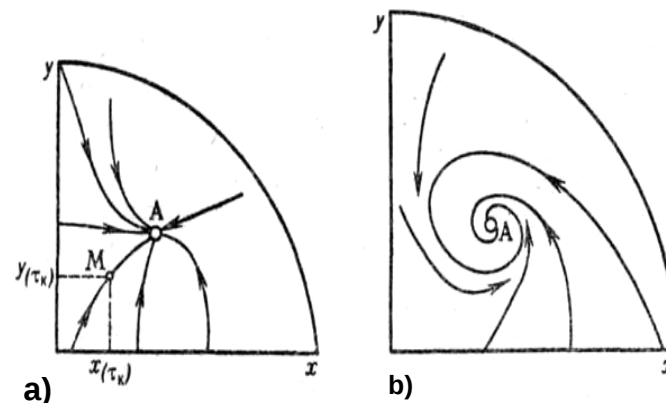
$\bar{C}$ - reaksiya kütləsinin istilik tutumu, coul/mol $\cdot ^{\circ}\text{C}$ ilə.

Nəzərə almaq lazımdır ki, belə proseslərdə ətraf mühitlə istilik mübadiləsi olmur və bütün istilik reaksiya kütləsi ilə xaric edilir və ya ilkin xammalla daxil edilir. Bəzi hallarda istilik əlavə olaraq su buxarı ilə daxil edilə bilər. Adiabatik rejimdə həyata keçirilən proseslərə misal olaraq etilbenzolun dehidrogenləşməsi ilə stiolun alınması prosesini göstərmək olar. Burada reaktora etilbenzol ilə birlikdə müəyyən miqdar su buxarı verilir ki, o da həm istidəyişdirici, həm də durulaşdırıcı və katalizatorun “regeneratoru” rolunu oynayır. Adiabatik rejimlə işləyən reaksiya proseslərinə etilenin birbaşa hidratasiyası prosesini göstərmək olar.

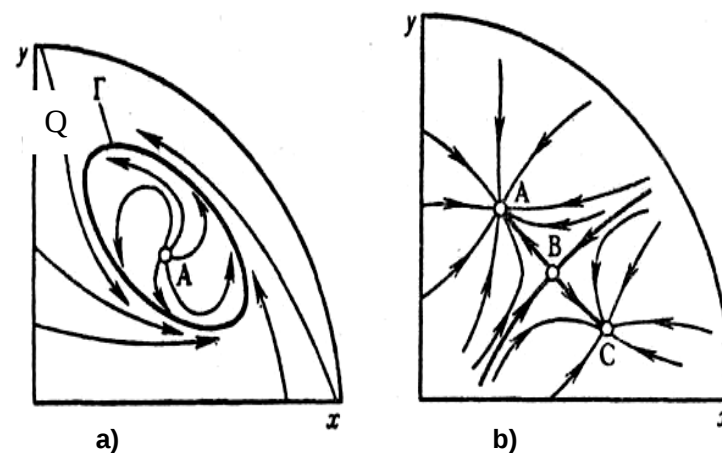
Reaktorda **politermiki rejim** reaksiya istiliyinə mütənasib olmayan xarici istilik mübadiləsi ilə xarakterizə olunur. Bu halda istiliyin daxil edilməsi və ya çıxarılması soyuducu və ya qızdırıcı axınların ayırıcı səthi və ya da onların bilavasitə qarışma səthi vasitəsilə həyata keçirilir və istilik mübadiləsi

istidəyişdirici quruluşlar reaksiya zonasından çıxarılmaqla fasiləsiz və ya pilləli ola bilər. İstidaşıyıcı kimi xammal, inert qazlar və katalizator məhlulundan istifadə olunur. Bəzən reaksiya nəticəsində ayrılan istilik xammalı (ilkin reagentlər) lazım olan temperatura qədər qızdırmağa kifayət edir və xaricdən istiliyin verilməsinə ehtiyac qalmır. Belə proseslər **avtotermiki** proseslər adlanır. Qeyd etmək lazımdır ki, reaktorda baş verən proseslərin istilik rejimi, bir tərəfdən reaksiya istiliyindən, digər tərəfdən də axınların: xammal və reaksiya məhsullarının istilikləmə qabiliyyətindən asılıdır.

Şəkil. 2.11 və 2.12– də kimyəvi reaktorların fəaliyyətinin ən maraqlı dinamik rejimini göstərən sistemin faza təsvirləri göstərilmişdir. Şəkil 2.11a A – nın yalnız möhkəm stasionar halına uyğun gəlir, ondan kənara çıxma zamanı x və y dəyişənləri ona tərəf qayıtmaq istəyir. Şəkil 2.11b – də olan trayektoriyanın spiral xarakteri göstərir ki, A – nın yalnız stasionar halına yaxınlaşma rejimi titrəyişli sönən olur. Şəkil 2.12a – da olan trayektoriya A – nın möhkəm olmayan stasionar halına uyğun olub, ondan uzaqlaşıb qapalı Q trayektoriyasına yaxınlaşmağa can atan son tsikl adlanır. Şəkil 2.12b – də olan Q nöqtəsi x və y – in sönməyən titrəyişini göstərir. Belə rejimlərin (avtotitrəyişli) tədqiqi dinamik rejimlərin öyrənilməsinin daha bir məsələsidir. Şəkil 2.12b üç stasionar hal rejiminə uyğun gəlir ki, bunların da biri davamlı deyildir. Prinsip etibarilə bütün stasionar halları möhkəm olmayan vəziyyətlər də mümkündür. Bu halda onlar son tsikli əhatə edirlər. Dinamik rejimlərin öyrənilməsi kimyəvi reaktorların optimal qurulması və avtomatlaşdırılması problemlərini həll etməyə imkan yaradır.



Şəkil. 2.11. Kimyəvi reaktorların faza təsvirləri:
a – A – nın yalnız stasionar halına monoton yaxınlaşma ilə davamlı rejim; b - A halına titrəyişli yaxınlaşma ilə davamlı rejim;



Şəkil. 2.12. kimyəvi reaktorların faza təsvirləri:
a) - A halına titrəyişli yaxınlaşma ilə davamlı rejim; B – avtotitrəyişli rejim, A stasionar rejimdən Q son dövrünə keçir;
b) – 3 stasionar vəziyyət halı, A və C davamlı, B isə davamsız rejim.

2.3. İstehsal proseslərinin layihələndirilməsi

Yeni istehsal qurğuları və aparatlarının kəşfi və quraşdırılması sənayedə mövcud olan və fəaliyyət göstərən qurğuların iş prinsipinə, yaxud laboratoriyada aparılan tədqiqat işlərinin nəticələrinə əsaslanır. Bu zaman kimyəvi texnologiyanın əsas qanunauyğunluqlarından istifadə edilir. Bu səbəbdən də həmin qanunauyğunluqları bilmək tələb olunur. Yeni bir texnoloji sistem təşkil etmək üçün ilk növbədə layihə tapşırığı lazımdır. Layihə tapşırığının tərkib hissəsini texnoloji qeydlər və sxemlər, əsas aparatların - əksər hallarda reaktorların sxemləri təşkil edir. Layihə tapşırığını layihə təşkilatlarına müvafiq nazirliklərin göstərişi ilə elmi tədqiqat institutları verir. Layihə tapşırığındakı məlumatlarda əsasən aşağıdakı parametrlər göstərilməlidir:

1. İstehsal prosesinin yeri;
2. İstehsal prosesinin texnoloji sxemi;
3. İstehsal gücü;
4. Alınan məhsulun növü;
5. İstifadə olunan xammalın növü və keyfiyyəti;
6. Texnoloji rejimin parametrləri;
7. Texnoloji aparatlar və onlar üçün lazım olan materiallar;
8. Prosesin nəzarət və tənzimlənmə sxemi.

Göstərilən parametrlərin hər biri elə seçilməlidir ki, o yalnız bir qurğunun deyil, bütöv prosesin optimal işləməsinə təmin etsin. Layihənin həyata keçirilməsindən əvvəl ilkin məlumatlar texniki-iqtisadi hesablamalar aparılmaqla layihə təşkilatı tərəfindən yoxlanılır, hesablamalar dəqiqləşdirilir, lazım gəldikdə isə layihənin ilkin məlumatında müəyyən dəyişikliklər edilir. Verilmiş tapşırığa uyğun olaraq layihələndirilmə iki mərhələdə həyata keçirilir. Birinci mərhələ layihə tapşırığı adlanır. Bu mərhələyə istehsalın tikilmə yeri, onun əsaslandırılması, istehsal metodları, enerji və xammal mənbələri, prinsipial tex-

noloji sxem, əsas proses və aparatların hesabatları, istehsal ştatlarının sayı, istehsalın həcmi və məhsulun maya dəyəri daxil olur. Layihə tapşırığının əsasını texnoloji hesablamalar təşkil edir.

Texnoloji sistemləri təşkil etmək üçün əvvəlcə müxtəlif növ hesablamalar aparılır. Bu hesablamaların ən mühümləri aşağıdakılardır:

1. Texnoloji hesablamalar – bu hesablamalar mühəndis – texnoloqlar tərəfindən aparılır və təşkil olunacaq istehsal prosesinin əsas parametrləri bu hesablamalarda öz əksini tapır.

2. Konstruksiya hesablamaları – mühəndis konstruktorlar tərəfindən aparılır.

3. Texniki-iqtisadi hesablamaları mühəndis-iqtisadçılar yerinə yetirirlər.

Prosesin, yaxud bütöv istehsalın optimal göstəricilərini müəyyən etmək üçün müxtəlif istehsal üsullarının texniki-iqtisadi göstəricilərini müxtəlif xammala və enerjiyə görə müqayisə etmək lazımdır. Bu üsul ayrı-ayrı proses və aparatların optimal göstəricilərini də müqayisə etməyə imkan verir. Bu qayda ilə texnoloq istehsalın bir neçə variantının hesabətını aparır. Nəticədə ən yaxşı proses və aparat müəyyən edilmiş olur.

Bundan başqa yeni istehsal prosesini layihələşdirmək üçün digər ixtisasçılar – kimyaçılar (prosesin mahiyyətini, kinetikasını, termodinamikasını və s. bilənlər), çilingərlər (ventilyasiya qurğularını quraşdırırlar və s.), elektriklər (mühəndis energetiklər) iştirak edirlər. Beləliklə, göstərilən müxtəlif növ hesablamalar, çertyojlar, sxemlər və bütöv maketlər toplusu birlikdə yeni istehsal prosesinin layihəsi adlanır. Layihənin birinci mərhələsinin əsasını texnoloji sxemlər təşkil edir. Texnoloji sxemlərdə proses və ya aparatın, həmçinin də kimyəvi-texnoloji prosesin mahiyyəti tam və dəqiq öz əksini tapır. Burada eyni zamanda ayrı-ayrı aparatların forması, həcmi və s.-də göstərilir.

Birinci mərhələ, yəni layihə tapşırığı, ikinci mərhələnin əsasını təşkil edir. Birinci mərhələ hazır olmasa layihənin ikinci mərhələsi mümkün olmur. Layihənin ikinci mərhələsini işçi çertyojlar təşkil edir və layihənin bütün bölmələri üzrə çox dəqiqliklə hazırlanır. Çertyojlar, sxemlər və digər layihə sənədləri hazır olduqdan sonra inşaatçılara verilir. Onlar da həmin sənədlər əsasında göstərilən yerdə tikinti işini yerinə yetirir, texnoloji aparatları yerləşdirir, aparatları bir-birilə əlaqələndirirlər və s. Beləliklə, layihə həyata keçirilir.

2.4. Kimyəvi proseslərin və reaktorların modelləşdirilməsi

Kimya texnoloji sistemlərin və ya istehsalın tədqiqi, layihələndirilməsi və xüsusən də optimallaşdırılması, həmçinin elektron hesablama maşınlarının köməyi ilə idarəetmə sistemlərinin yaradılması üçün modellərin yaradılması vacib məsələlərdən biridir. Ümumi halda modelləşdirmə – konstruksiyası müxtəlif olan, müxtəlif ölçülü aparatlarda baş verən proseslərin nəticələrini əvvəlcədən bilmək üçün həmin proseslərin modellər üzərində öyrənilməsindən ibarətdir.

Modelləşdirmə – layihələndirilmə mərhələsində mövcud olan aparat və qurğuların optimallaşması üçün aparılan tədqiqat işidir. Yeni istehsalın təşkilində modelləşdirmə vasitəsilə tədqiqat işi layihə işi ilə əlaqələndirilir. Bu da prosesin laboratoriyadakı tədqiqat işindən istehsalata keçməsinə imkan verir. Modelləşdirmə əvvəlcə modellərin qurulmasını və onlar əsasında istehsal proseslərinin və reaktorların yaradılmasını özündə birləşdirir. Modellərin xüsusiyyətləri tədqiq olunmaqla reaktorların xassələri öyrənilir.

Kimyəvi texnoloji prosesləri və reaktorları riyazi modelləşdirmək üçün əvvəlcə həmin proseslərin sürətini xarakterizə edən parametrlər (amillər) öyrənilir. Bu amillər

aşağıdakılardır: İlkin maddələrin və reaksiya həcmində qarşılıqlı təsirdə olan reaksiya məhsullarının qatılıqları – C_1, C_2, C_3 ; sistem komponentlərinin effektiv diffuziya əmsalları D_1, D_2, D_3 ; temperatur – t ; təzyiq – P ; qarşılıqlı təsirdə olan fazaların qarışdırılma dərəcəsi – $\omega_q, \omega_m, \omega_b$ (bu amil hərəkət edən fazaların nisbi xətti sürətləri ilə təyin olunur); tətbiq olunan katalizatorun aktivliyi – A_K ; sistem komponentlərinin sıxlığı – ρ_q, ρ_m, ρ_b ; özlülük əmsalları – dinamik əmsal – μ və ya kinematik əmsal – ν ; faza sərhəddində səthi gərilmə və ya adgeziya qüvvələri – σ ; qarşılıqlı təsirdə olan sistemin həndəsi xarakteristikası; reaksiya həcmnin hündürlüyü – H ; aparatın en kəsiyinin əsas ölçüsü, məsələn, diametr – D_a və ya çarpazaxınlı proseslərdə mayenin, yaxud qazın hərəkət yolunun uzunluğu – L və s.

Beləliklə, modelləşdirmənin birinci məqsədi prosesin sürətinin, yaxud sürət sabitinin – K , yaxud da məhsul çıxımının – X yuxarıda sadalanan əsas parametrlərlə funksional əlaqəsini riyazi yolla həll etməkdir. Məsələn, reaksiya sürəti (U) üçün bu əlaqəni belə yazmaq olar:

$$U = f(C_1, C_2, C_3, \dots, D_1, D_2, D_3, \dots, t, P, \omega_q, \omega_m, \omega_b, A_K, \rho_q, \rho_m, \rho_b, \mu, \delta, H, D_a) \dots\dots\dots(2.2)$$

Kimyəvi texnoloji sistemləri və aparatları (reaktorları) üç əsas metodla modelləşdirmək olar:

1. riyazi modelləşdirmə;
2. fiziki modelləşdirmə;
3. miqyas keçidi üsulu ilə modelləşdirmə.

Riyazi modelləşdirmə iki mərhələdə həyata keçirilir. **Birinci** mərhələdə prosesə təsir edən əsas parametrlərin əlaqələndirilməsi riyazi tənliklər vasitəsilə verilir, sonra parametrlər arasındakı əlaqəni əks etdirən yekun tənlikləri

almaq üçün lazım olan alqoritm, yəni həmin tənliklərin həll proqramı tərtib olunur.

İkinci mərhələnin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, alqoritmın köməyi ilə müxtəlif parametrlər lazım olan istiqamətdə dəyişdirilə bilər, optimal şərait seçilir, modelin öyrənilən nümunəyə (prototipə) adekvatlığı (uyğunluğu) müəyyən olunur. Riyazi modelləşmə hesablama maşınlarında aparılır. Ona görə də deyirlər ki, maşın riyazi modelləşdirmə vasitəsidir.

Kimyəvi texnoloji proseslərin tam riyazi modelləşdirilməsi çox mürəkkəb bir problemdir. Elektron hesablama maşınları tətbiq etdikdə belə, riyazi modelləşdirmə asanlıqla həll edilmir. Tam riyazi model qurmaq problemi hələlik bütün dünyada bir neçə dəqiq öyrənilmiş proses üçün mümkün olmuşdur. Məsələn, Kanada və Yaponiyada sulfat turşusunun kükürddən alınması prosesini tam modelləşdirmək təşəbbüsü göstərilmişdir. Belə bir riyazi model yaratmaq üçün 500 tənlik sistemi həll edilməlidir ki, onlara da minə yaxın dəyişən və ikiyüzdən çox parametr daxil olur. Belə nəhəng sistemlərin həlli hətta ən müasir elektron hesablama maşınlarında yerinə yetirildikdə belə böyük xərc tələb edir və bəzən də özünü doğrultmur. Odur ki, məsələnin həllini asanlaşdırmaq üçün əvvəlcədən hər bir parametrin prosesin effektivliyinə təsir dərəcəsi müəyyən edilir. Effektivliyə az təsir edən parametrlər tənlikdən çıxarılır. Lakin onu da nəzərə almaq lazımdır ki, hər cür sadələşdirmə alınan qiymətlərin dəqiqliyini azaldır.

Kimyəvi – texnoloji prosesləri və reaktorları riyazi modelləşdirmə zamanı elə hesablama maşınları tətbiq edilir ki, maşının blok – sxemində ondakı (maşındakı) elektron prosesləri və modelləşən obyektin kimyəvi prosesləri oxşar tənliklərlə ifadə olunur. Beləliklə, differensial tənliklər sistemi kimyəvi – texnoloji prosesləri tamamilə ifadə etmiş olur. Həmin tənliklər elektron hesablama maşınları ilə birlikdə

prosesin riyazi modelini təşkil edir. Belə riyazi model laboratoriya təcrübələri əsasında istehsal prosesinin optimal parametrlərini tapmağa imkan verir. Modelləşməni oxşar elektron maşınlarının köməyi ilə aparmaq daha əlverişlidir. Bu yolla prosesə təsir göstərən parametrləri daha tez müəyyən etmək olur. Bu məqsədlə müxtəlif növ hadisələrə aid olan müxtəlif, lakin oxşar differensial tənliklər oxşar maşınlarda modelləşdirilir.

Kimyəvi – texnoloji proseslərin modelləşdirilmə və optimallaşmasını elektron hesablama maşınlarında hesablamaq üçün kinetik tənliklərdən istifadə olunur. Bu tənliklər texnoloji rejimin bir çox parametrlərinin dəyişməsinə nəzərdə tutur. Məsələn, qaz – bərk sistemi üçün bir neçə tənliyin ümumiləşmiş forması olan (2.3) tənliyindən istifadə edilir:

$$U = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot S_{xbs} \cdot \vartheta \cdot \Delta C \cdot P \cdot \beta \dots\dots\dots (2.3)$$

Burada: U – reaksiyanın sürəti; K_0 – sürət sabiti; T – temperatur; E – aktivləşmə enerjisi; S – məsaməli bərk reagentin səthi; ϑ – reaktorun həcmi; ΔC – reagentlərin qatılığı; β – reaktorun doldurma əmsalı, $\beta = 0,7 \div 0,8$ köpüklənməyən mayelər üçün, $\beta = 0,4 \div 0,6$ köpüklənən mayelər üçün, P – təzyiqdir. Göstərilən parametrlərdən hər birinin dəyişməsi reaksiyanın sürətinə təsir göstərir ki, (2.3) tənliyi də bu təsiri ifadə edir.

Modelləşdirmə təxminən aşağıdakı ardıcılıqla aparılır: kimyəvi – texnoloji proses tədqiq edilərək riyazi cəhətdən ifadə olunur; funksional bloklar yığımı təyin edən sistemin blok – sxemi tərtib olunur, funksional blok bir neçə əməliyyatı (differensiallama, integrallama, vurma, toplama və s.) əhatə edir. Nəticədə texnoloji prosesi ifadə edən ilkin tənliklər sistemi cərəyanı ifadə edən tənliklər sisteminə çevrilir. Cərəyan

gərginliyi reaksiya həcmində texnoloji rejimin parametrlərinin dəyişməsinə modeləşdirir. Beləliklə, yığılmış elektron sxemi prosesin (reaktorun) riyazi modeli hesab edilir. Prosesin (reaktorun) tam modeləşdirilməsi zamanı onu xarakterizə edən kəmiyyətlərin (U, K və ya X) hidrodinamik və kinetik parametrlərdən asılılığını müəyyən etmək lazımdır.

Hidrodinamik parametrlər ($\omega, \rho, \mu, \delta, H, h, D_a, d, P, t$ və başqaları) üç qrup tənliklə ifadə olunur.

Birinci qrup tənliklər özlü mayenin X, Y və ya Z oxları boyunca hərəkət tənlikləridir. Məsələn, X – oxu üçün bu tənlik aşağıdakı kimi yazılır:

$$\rho \cdot \left(-\frac{d\omega_x}{d\tau} + \frac{d\omega_x}{dx} \cdot \omega_x + \frac{d\omega_x}{dy} \cdot \omega_y + \frac{d\omega_x}{dz} \cdot \omega_z \right) = -\frac{dP}{dx} + \mu \left[\omega_x \left(\frac{d^2\omega_x}{dx^2} + \frac{d^2\omega_x}{dy^2} + \frac{d^2\omega_x}{dz^2} \right) + \frac{1}{3} \cdot \frac{d\theta}{dx} \right] \quad \text{.....(2.4)}$$

Burada: $d\omega_x/dx, d\omega_y/dy, d\omega_z/dz$ - reaktorda müvafiq koordinat oxu istiqamətində axının orta sürətinin dəyişməsi; $d\theta/dx$ - x oxu boyunca hərəkət sürətinin dəyişməsidir; θ - x - oxu boyunca özlü mayenin axınına xarakterizə edən mürəkkəb parametrdir. Bu dəyişmə mayədə baş verən sıxılma və genişlənmə prosesləri ilə əlaqədardır.

İkinci qrup tənliklər axının kəsilməzlik tənlikləridir:

$$\frac{d(\rho\omega_x)}{dx} + \frac{d(\rho\omega_y)}{dy} + \frac{d(\rho\omega_z)}{dz} = 0 \quad \text{.....(2.5)}$$

Üçüncü qrup tənliklər kənar şərtlərin təsirini ifadə edən tənliklərdir. Bu tənliklər reaktora girişdə (H=0), çıxışda,

aparatın divarlarında, fazalar sərhəddində (h, d, δ - nın təsirini təyin edən tənliklər) gedən proseslərin təsirini ifadə edir. Bu tənliklərin dəqiq ifadəsini vermək çətindir. Məsələn, belə tənliklərdən biri əsas məhsulun ilkin qatılığını və ya çevrilmə dərəcəsini bu cür ifadə edir:

$$H = 0; \quad X_{ilk} = 0 \quad \text{.....(2.6)}$$

Sirkulyasiya proseslərində bu tənliklər daha mürəkkəb olur. Məsələn, ammoniyak istehsalında onun ilkin çıxımı belə tapılır:

$$x_{ilk} = f(t_k \cdot P_k \cdot v_t / \vartheta_c) \quad \text{.....(2.7)}$$

Burada: t_k və P_k kondensatordakı temperatur və təzyiq; v_i / v_c - yeni daxil olan qaz qarışığının həcmnin sirkulyasiya olunan qarışığın həcminə nisbətidir.

Fiziki modelləşdirmə kriterial tənliklərin tərtib olunması ilə həyata keçirilir. Bu modelləşdirmə prosesin tam və ya qismən riyazi modelləşməsindən asılıdır. Kriterial tənlikləri ona daxil olan parametrlərin funksional əlaqəsi kimi müəyyən etmək lazımdır. Bu əlaqə (2.2) tənliyində öz əksini tapır.

Kimyəvi – texnoloji əməliyyatların və reaktorların xarakteristikasını vermək üçün aşağıdakı kriteriyalar tətbiq olunur:

1. Kinetik kriteriya;
2. Diffuziya kriteriyası;
3. Həndəsi kriteriya;
4. Hidrodinamik kriteriya.

Kinetik kriteriya kimyəvi – texnoloji prosesin aparılma şəraitindən asılı olaraq müxtəlif ola bilər. Bu kriteriyanı təyin etmək üçün prosesin sürətini xarakterizə edən əsas parametrlər kompleks formada tətbiq olunur. Kinetik kriteriya üçün Damkeler tənliyi daha çox rol oynayır. Damkeler tənliyi:

$$D_a = \frac{u \cdot \tau}{C} \dots\dots\dots(2.8)$$

Bu tənlik homogen sistemlər üçün:

$$D_{a^I} = \frac{u \cdot H}{\omega \cdot C} \dots\dots\dots(2.9)$$

Heterogen sistemlər üçün:

$$L_{a^{II}} = \frac{u}{V \cdot C} \dots\dots\dots(2.10)$$

Burada: H – reaksiya fazasının uzunluğu və ya hündürlüyü; V – həcmi sürət (bir saatda 1 m³ reaksiya qarışığının 1 m³ reaksiya həcminə nisbəti ilə ölçülür). Kinetik kriteriyanı başqa tənliklərlə də ifadə etmək olar. Bunlar aşağıdakılardır:

Marqulis tənliyi:

$$M_{a^I} = \frac{k}{\omega} \dots\dots\dots(2.11)$$

Burada: k – reaksiyanın sürət sabitidir.

Dyakonov tənliyi:

$$P_{a^I} = \frac{K}{C_A^m \cdot C_B^n / C_D^p} \dots\dots\dots(2.12)$$

Bu tənlik $mA + nB \rightleftharpoons pD$ (2.13) ümumi reaksiya tənliyi üçün nəzərdə tutulur və tarazlıq kriteriyası da adlanır. Burada: K – tarazlıq sabiti, C_A, C_B, C_D – maddələrin (2.13) tənliyindəki uyğun qatılıqlarıdır.

Kütləötürmə üçün bu kriteriyanı aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$P_{a^{II}} = \frac{1}{1 - x} \dots\dots\dots(2.14)$$

Burada: x – vahid hissədə faza keçid dərəcəsidir.

Diffuziya kriteriyası reaktorları xarakterizə etmək üçün daha çox işlədilən kriteriyadır və aşağıdakı tənliklərlə təyin olunur:

Nusselt tənliyi ətraf mühitdə istiliyin yayılmasını xarakterizə edir:

$$N_U = \frac{k \cdot l}{D} \dots\dots\dots(2.15)$$

Mühitin fiziki xassələrini xarakterizə edən Prandl tənliyi:

$$P_R = \frac{P_e}{R_e} = \frac{\omega \cdot l / D}{\omega \cdot l / \nu} = \frac{D}{\nu} \dots\dots\dots(2.16)$$

Deməli, Pekle kriteriyasını Reynolds kriteriyasına böldükdə Prandl kriteriyası alınır.

Pekle tənliyi konvektiv istilik mübadilə konveksiyası ilə istilikötürmə nisbətini xarakterizə edir:

$$P_e = \frac{\omega \cdot t / l}{D \cdot t / l^2} = \frac{\omega \cdot l}{D} \dots\dots\dots(2.17)$$

Nusselt kriteriyası müəyyənədicidir kriteriyadır. Ümumi sürəti daxil edən digər kriteriyalar da təklif edilmişdir. Məsələn, diffuziya zonasında təbiiq olunan tənlik:

$$K_D = \frac{u \cdot t^2}{D \cdot C} \dots\dots\dots(2.18)$$

Burada: C – məhsulun, yaxud ilkin maddələrin qatılığıdır, kq/m³ və ya q-mol/m³, u – prosesin sürəti olub kq/m²·saat və ya q-mol/m³ kimi ölçülür. Homogen sistemlər üçün həmin kriteriya:

$$K_D^I = \frac{u \cdot d^2 \cdot a}{D \cdot C} \dots\dots\dots(2.19)$$

Heterogen sistemlər üçün isə:

$$K_D^{\text{II}} = \frac{u \cdot d^2}{D \cdot C} \dots\dots\dots(2.20) \quad \text{kimi ifadə olunur.}$$

Burada: d – bərk reagent parçasının, katalizator dənəsinin, damcının, qaz qabarcığının və s. diametridir.

Həndəsi kriteriya elə simplekslər ilə ifadə olunur ki, məsələn, onlar torlu boşqablardakı dəşiklərin diametrini, qaynar layda katalizator dənəciyinin ölçüsünü, bərk maddə parçasının böyüklüyünü, maye damcısının, yaxud qaz qabarcıqlarının diametrini və s. ifadə edir. Həndəsi kriteriyanın əsas simpleksləri aşağıdakılardır:

$$\frac{D \cdot a}{H} \text{ və ya } \frac{L}{H}; \quad \frac{d}{D \cdot a}; \quad \frac{h}{D \cdot a}; \quad \frac{h}{d}; \quad \frac{\Sigma d^2}{D^2 \cdot a}; \dots\dots\dots(2.21)$$

Burada: d və h – yuxarıda göstərilən parametrləri ifadə edir və müxtəlif qiymətlər ala bilər. Elementar aktlarda reaksiyanın sürəti aparatın, diametr(d) və hündürlüyünün(h) qiymət və ölçülərindən asılı olmur və sabit texnoloji parametrlərdə reaktorun istənilən elementar həcmində eyni olur. Qarışdırmanın güclənməsi prosesin hərəkətverici qüvvəsini aşağı salır. Ona görə də ümumi sürət də azala bilər. Verilmiş şəraitdə proses yalnız kinetik sahədə getdikdə onun ümumi sürəti azalır.

Reaksiya həcmində temperaturun bərabərləşmə dərəcəsi də reaksiya kütləsinin qarışdırılma dərəcəsinin funksiyası kimi müəyyən olunur. Belə olan halda aparatın həcmi tam qarışdırma müddətində onun işinin intensivliyinə təsir etmir.

Hidrodinamiki kriteriya aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur:

Reynolds tənliyi :

$$R_e = \frac{\omega}{\nu} \dots\dots\dots(2.22)$$

Bu kriteriya maye axınının hidrodinamik rejimini xarakterizə edir.

Frud tənliyi:

$$F_r = \frac{\omega^2}{g \cdot l} \dots\dots\dots(2.23)$$

Ətalət və ağırlıq qüvvələrinin nisbətindən ibarət olan bu tənlik daha çox tətbiq olunur.

Arximed tənliyi:

$$A_r = \frac{gl^3 \nu}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2} \dots\dots\dots(2.24)$$

Arximed tənliyi qaldırıcı qüvvənin ətalət qüvvəsinə nisbətini xarakterizə edir.

Eyler tənliyi:

$$E_u = \frac{\Delta P}{\rho \cdot \omega^2} \dots\dots\dots(2.25)$$

Maddələr axınının kanalda hərəkəti zamanı sürtünmə nəticəsində müəyyən itki baş verir. Həmin sürtünmə itkisi Eyler tənliyi ilə hesablanır. Burada: g – ağırlıq qüvvəsi təcili (sabit kəmiyyətdir), ρ_1 - ağır fazanın (bərk, maye) sıxlığı, ρ_2 - yüngül fazanın (maye, qaz) sıxlığı, ΔP - reaktorun istənilən hissəsində təzyiqin aşağı düşməsidir.

Reaktorların hidrodinamik modelləşdirilməsi kinetik modelləşdirmədən ayrıca da həyata keçirilə bilər. Onda Eyler və Reynolds kriteriyaları həlledici hesab edilir. Eyler kriteriyası

axına göstərilən müqaviməti xarakterizə etdiyindən sadə halda aşağıdakı kimi yazılır:

$$E_u = c \cdot R_e^m \cdot Q^n \dots\dots\dots(2.26)$$

Burada Q - (4.20) tənliyində göstərilən simplekslərdən biridir.

Reynolds kriteriyası reaksiya kütləsinin qarışdırılma dərəcəsini xarakterizə edir və aşağıdakı çox da mürəkkəb olmayan tənliklə müəyyən olunur:

$$R_e = c \cdot Ar^m \cdot Fr^n \cdot Q^p \dots\dots\dots(2.27)$$

Burada: m, n, p və s. bərabər qiymətli qüvvət göstəriciləri, c - əmsaldır.

Fiziki metodlarla yeni prosesi modelləşdirmək üçün əvvəlcə müvafiq diferensial tənliklərin çevrilməsi ilə (4.27) tipli ümumi kriteriya tənliyi alınır:

$$Ma = c \cdot Re^l \cdot Pr^m \cdot Ar^n \cdot S^p \cdot Q^q \dots\dots\dots(2.28)$$

Burada: Re – prosesin kinetika və hidrodinamikasına qarışdırılma dərəcəsinin təsirini xarakterizə edir; Pr^m - diffuziya kriteriyası; Ar^n və S kinetik kriteriyalar; Q – həndəsi ölçülərin simpleksidir.

Tənliyə daxil olan Ar^n və S kriteriyaları aşağıdakı kimi tərtib olunur. Ar^n - Arrenius kriteriyası olub, aktivləşmə enerjisinin və temperaturun bir-birinə nisbətini xarakterizə edir:

$$Ar^n = \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(2.29)$$

Prosesdə katalizator iştirak etdikdə onun aktivliyi A_k həmin prosesin sürət sabitinin K_K , katalizatorsuz prosesin sürət sabitinə K nisbəti kimi tapılır:

$$A_k = \frac{K_K}{K} \dots\dots\dots(2.30)$$

Qaz fazada iştirak edən sistemlər üçün absorbsiya, adsorbsiya və desorbsiya prosesləri xüsusi rol oynayaraq reaksiyanın sürətinə böyük təsir göstərir. Bu təsir S – simpleksləri ilə ifadə olunur:

$$S_1 = \frac{p}{P}; \quad S_2 = \frac{\Delta p}{P} = \frac{P-p}{P}; \quad S_3 = \frac{p}{P_m}; \quad S_4 = \frac{P_c}{P_m}; \dots\dots\dots(2.31)$$

Burada: P – bir fazadan başqa fazaya keçən reagentin parsial təzyiqi yaxud qatılığı, p – reagent və ya komponentin prosesin əvvəlindəki parsial təzyiqi, P_c – prosesin sonundakı parsial təzyiq, P_m – tarazlıq halındakı parsial təzyiqdir.

Qaz qarışığında tədqiq olunan komponentin qatılığı sıfırdan 100% -ə qədər dəyişdikdə S_1 xətti olaraq sıfırdan 1 -ə qədər, S_2 birdən sıfıra qədər, S_3 və S_4 sıfırdan sonsuzluğa qədər dəyişə bilər. Bu simpleksləri mayelər üçün də tətbiq etmək olar:

$$S_5 = \frac{C_a}{C_i}; \quad S_6 = \frac{C_i - C_a}{C_i}; \quad S_7 = \frac{100 - C_a}{100}; \quad \dots\dots\dots(2.32)$$

Burada: C_a – aktiv komponentin qatılığı, C_i – inert qazların, yaxud məhluldakı həlledicinin qatılığıdır. C_a sıfırdan 100% -ə qədər dəyişdikdə simplekslərin qiyməti: S_5 – sıfırdan sonsuzluğa qədər; S_6 – birdən minus sonsuzluğa ($-\infty$) qədər; S_7 – birdən sıfıra qədər (S_6 - ya oxşar olaraq) dəyişir.

Beləliklə, fiziki modelləşmə üçün ümumi tənliklər tapıldıqdan sonra təcrübə yolu ilə prosesin əmsal və tərtibi (qüvvət dərəcəsi) müəyyən olunur. Parametrlər böyüdülmüş qurğularda yoxlandıqdan sonra istehsal prosesinin modelləşdirilməsi həyata keçirilir.

Prosesin hidrodinamik və kinetik xarakteristikasını ayrılıqda yazdıqda çox sadə kinetik tənlik alınır. Məsələn, yaxşı həll olan qazların (HCl, NH₃, SO₂) və C₂H₅OH –ın su ilə absorpsiyası 20⁰C – də köpük təbəqəsində aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$M_a = 2,76 \cdot \sqrt[3]{H_{xbs.} \cdot P_r \cdot Q} \dots\dots\dots(2.33)$$

Burada: H_{xüs.} – hidrodinamik kriteriya olub, köpük təbəqəsinin hündürlüyünün maye təbəqəsinin ilkin hündürlüyünə nisbəti kimi tapılır. H_{xüs.} mürəkkəb funksiyadır və verilmiş məsələ üçün aşağıdakı formulla ifadə olunur:

$$H_{xbs.} = a \cdot Re_q^{0,5} \cdot Re_m^{0,25} \cdot We^{-1,3} \cdot Q_1^{3,9} \cdot Q_2^{0,5} \dots\dots\dots(2.34)$$

Burada: We – Veber kriteriyasıdır və mayenin verilmiş hündürlüyündə (h) və sıxlığında (ρ) səthi gərilmənin (σ) təsirini xarakterizə edir:

$$We = \sigma \cdot \rho \cdot h^2 \dots\dots\dots(2.35)$$

Analiz nəticəsində məlum olur ki, modelləşdirmə üçün riyazi metodlar fiziki metodlardan daha dəqiqdir. Bunun da bir sıra səbəbləri vardır.

Fiziki modelləşdirmədə:

1. Kriterial tənliklərdə axtarılan kriteriya bir həddə görə təyin olunur, halbuki prosesin və ya hadisənin kriteriyası çoxhədli differensial tənliklərlə ifadə olunur;
2. Tənliyə təcrübə yolu ilə təyin olunan qeyri – dəqiq göstəricilər daxil edilir;
3. Kriterial tənliklər parametrlərin dəyişməsinə model qurğuları miqyasında nəzərə alır.

Əgər prosesin nə riyazi, nə də fiziki modeli yoxdursa, modelləşdirmə **miqyas keçidi üsulu ilə** həyata keçirilir. Bu zaman eyni, yaxud oxşar proseslərin qrafiki və cədvəl məlumatları müqayisə edilir və onların ayrı-ayrı parametrlərinin bir-birinə nisbəti müəyyən olunur. Məsələn,

modelin reaksiya kütləsinin sürətinin nümunənin reaksiya kütləsinin sürətinə nisbəti V_m / V_0 tapılır, yaxud aparata daxil olan material axınlarının – qazların G və mayələrin L bir-birinə nisbəti G/L və s. hesablanır. Bu üsul daha bəla başa gəlir. Əgər layihəçinin təcrübəsi az olarsa, reaksiya həcmının ehtiyat əmsallarını iki dəfə artıq götürmək lazım gəlir. Bu da məhsulun maya dəyərini artırır.

Beləliklə, prosesin və reaktorların riyazi və fiziki modelləşməsi xalq təsərrüfatı problemi kimi qarşıya qoyulur və bu problemin həlli yeni istehsal tikintisinə lazım olan xərci və məhsulun maya dəyərini azaldır.

3. Kimya sənayesinin xammal mənbələri

Kimya məhsulları istehsalında xammal kimi təbii materiallar, yarımməhsullar (yarımfabrikatlar) və istehsalat tullantılarından istifadə edilir. Təbii materiallar sənayedə və məişətdə istifadə olunan minerallar, külçələr və dağ süxurlarından ibarətdir.

Müxtəlif tərkibli bu cür faydalı qazıntılar sənayenin əsasını təşkil etməklə, ölkənin iqtisadiyyatında böyük əhəmiyyətə malikdir.

Yarımməhsullar müxtəlif istehsal sahələrinin xammalı hesab edilir və yeni istehsal emalına məruz qalırlar. İstehsal prosesi zamanı qalıq məhsullar alınır. Qalıqın tərkibində olan faydalı maddələr təkrar istifadə olunmaq üçün bəzən yenidən istehsalata, yaxud prosesə qaytarılır. Belə hallarda qalıq dövr edən məhsul adlanır. Əgər qalıqdan başqa bir məqsəd üçün istifadə edilsə belə qalığa əlavə məhsul, tamamilə istifadə olunmazsa ona tullantı deyilir.

Tullantılar istehsalatda tətbiq və istifadə olunmayan, lakin başqa müəssisələrdə xammal kimi istifadə olunan əlavə məhsullara deyilir.

Kimya sənayesində istifadə olunan xammal müxtəlif əlamətlərinə görə bir neçə qrupa bölünür:

1.Mənşəyinə görə: mineral xammal, bitki mənşəli xammal, heyvani xammal.

2.Aqreqat halına görə: bərk, maye və qaz halında olan xammallar.

3.Tərkibinə görə: qeyri üzvi xammal, üzvi xammal.

Mineral xammal yerin dərin qatlarından çıxarılan faydalı qazıntılardır. Bunlar 3 qrupa bölünür: a) filizlər, b) qeyri-filizlər, v) yana bilən xammal.

Filizlər dağ süxurlarıdır. Onlardan əksər hallarda metallar alınır. Bu məqsədlə dağ süxurlarından külçələr ayrılır. Bu külçələr qara metallar: Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Mg, Ca, Co; nadir

metallar: Sn, V, W, Bi, As, Hg, Mo, və s.; qiymətli metallar: Au, Ag, Pt, Ir, Os, Pd; radioaktiv metallar: U, Ra, Th almaq üçün əsas xammal mənbəyini təşkil edir.

Bəzi filiz emalı zamanı metallarla yanaşı bir sıra kimyəvi məhsullar da alınır. Məsələn, Cu, Zn və Ni alınan zaman eyni vaxtda sulfat turşusu da istehsal olunur.

Qeyri – filiz xammalı metalların alınması üçün yaramır. Odur ki, belə filizlərdən kimyəvi, inşaat və başqa qeyri – metallik materiallar alınır. Belə filizlərə kükürd, fosfor (fosfatlar), apatitlər, təbii kalium duzları, xörək duzu, qum, gil ilə zəngin süxurlar aid edilir. Bunlar təbiətdə külli miqdarda tapılan müxtəlif xammal olduqlarına görə sənaye və kənd təsərrüfatının müxtəlif sahələrində geniş istifadə edilir. NaCl, FeS₂, BaSO₄, kalium duzları, talk(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), kaolin(Al₂O₃*2SiO₂*2H₂O), təbaşir, qrafit, rəngli gillər, almaz, korund (α-Al₂O₃), kvars qumu və bunlara oxşar materiallar, asbest, slyuda, diatomit kimi təbii xammallar xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur.

Bunlardan başqa bu qrupa daxil olan xammallardan zərgərlik işlərində işlənən qiymətli və rəngli bəzək daşları, oda və turşuya davamlı maddələr və müxtəlif inşaat materialları istehsalında istifadə edilir. Belə xammallar həmçinin müxtəlif gübrələr, qələvilər, sement, şüşə və saxsı istehsalında da istifadə olunur.

Yana bilən mineral xammallara daş kömür, neft, torf, yanan şistlər, təbii qazlar və s. aid edilir. Göstərilən xammallar müxtəlif növ kimyəvi məhsulların alınması üçün ilkin mənbədir. Məsələn, daş kömürün emalı nəticəsində müxtəlif boyalar, dərman preparatları, kimyəvi liflər, plastik kütlələr, gübrələr, yarımqeçirici materiallar alınır. Yana bilən xammallardan biri də neftdir. Neftdən və onun emal məhsullarından

müxtəlif yanacaq növləri, liflər, sintetik kauçuk, plastik kütlələr, yuyucu maddələr və s. alınır.

Ölkəmiz təbii qaz yataqları ilə də zəngindir. Qaz halında olan xammal təkcə yanacaq kimi sərf olunmur. Təbii və digər qazlardan gübrələr, plastik kütlələr, sintetik kauçuklar, kimyəvi liflər, laklar, əczaçılıq preparatları və s. alınır.

Bitki və heyvan mənşəli xammal öz tətbiqinə görə qida xammallarına və texniki xammala bölünür.

Qida xammallarına kənd təsərrüfatı məhsulları, meşə və balıq təsərrüfatı məhsulları (kartof, şəkər çuğunduru, taxıl, piylər və s.) aid edilir. Texniki xammallar qida maddələri kimi yaramayan xammallardır. Bu növ xammallara misal olaraq pambığı, küləşi, dərinə, yunu, müxtəlif balıq piylərini, heyvan sümüklərini və s. göstərmək olar.

Sənaye əhəmiyyətli xammallardan biri də hava və sudur. Hava azot və oksigen almaq üçün tükənməz xammaldır. Havadan alınan azot və oksigen müxtəlif maddələrin – gübrələrin, plastik kütlələrin, liflərin, nitrat turşusu və onun duzlarının istehsalı üçün ilkin maddələr hesab edilir.

Su ən ucuz və tükənməz xammaldır. Sudan bilavasitə hidrogen və oksigen alınır. Bundan əlavə sudan bir sıra kimyəvi proseslərdə də istifadə olunur. Kimyəvi reaksiyalarda su əsas reagentlərdən biri hesab edilir. Sudan sulfat və nitrat turşularının, bir çox gübrələrin, qələvilərin və s. istehsalında istifadə olunur. Ümumiyyətlə elə bir kimya sənayesi tapılmaz ki, orada sudan istifadə olunmasın. Su bir sıra bərk, maye və qaz halında olan maddələrin həlledicisi hesab edilir. Böyük kimya müəssisələrində gün ərzində sərf olunan suyun həcmi milyon kub metrə qədər ölçülür.

Xammaldan istifadə edərkən nəzərə almaq lazımdır ki, onun ehtiyatlarını tam qurtarmaq olmaz. Çalışmaq lazımdır ki, ucuz və keyfiyyətli məhsul almaq üçün xammal ehtiyatlarından səmərəli istifadə olunsun. Qiymətli xammal hesab edilən ayrı-ayrı elementlərin yer qabığına yayılması müxtəlifdir.

Yer qabığı kütləsinin 50% - ə qədərini oksigen, 26% - ə qədərini isə silisium təşkil edir. Üçüncü yeri alüminium (7,45%), dördüncü yeri dəmir (4,2%) tutur. Doqquz element: O₂, Si, Al, Fe, K, Na, Mg, Ca, və H₂ birlikdə yer qabığı kütləsinin 98% - ini , qalan elementlər isə yalnız 2% - ini təşkil edir. Həyat üçün çox lazımlı olan karbon elementi 0,35%, 76 element, o cümlədən geniş tətbiq olunan qurğuşun, civə, arsen və başqaları birlikdə 0,06% təşkil edir.

Xammaldan səmərəli istifadə etmək məqsədilə ucuz xammal axtarmaq, ondan səmərəli və kompleks şəkildə istifadə etmək, zənginləşmiş xammal əldə etmək və tərkibində qida maddələri olan xammalı qida maddələri olmayan xammalla əvəz etmək lazımdır. Ucuz xammalın axtarılması və onun tətbiqi müxtəlif üsullarla həyata keçirilir. Hər şeydən əvvəl yerli xammaldan istifadə etmək daha əlverişlidir. Belə olduqda xammalı uzaq məsafələrə daşımaq lazım gəlmir və alınan məhsulun maya dəyəri aşağı olur. Bəzi hallarda ilkin xammal kimi istehsalat tullantılarından istifadə edilir. İstehsalat üçün ucuz və asan əldə edilən xammal daha əlverişlidir. Uzun illər daş kömür bir yanacaq kimi, neft və qaz yanacaqlarından əlverişli hesab edilirdi. Sonralar məlum oldu ki, neft və qaz qalıqsız yanır, onları borular vasitəsilə bir yerdən başqa yerə daşımaq bir neçə dəfə asan və ucuz başa gəlir. Digər tərəfdən neftin istilik törətmə qabiliyyəti daş kömürünkündən 3,5 dəfə, təbii qazınkı isə təxminən 12 dəfə çoxdur. Daş kömürün bir yerdən başqa yerə daşınması çətindir və baha başa gəlir. Daş kömür yandıqda neft və təbii qazlardan fərqli olaraq külli miqdarda qalıq (şlak) qalır.

Hər hansı yanacaqdan istifadə etmək onun hansı rayonda olmasından asılıdır. Neft və qazla zəngin olan rayonlarda əsas xammal kimi neft və qaz, ucuz daş kömürə zəngin olan rayonlarda isə daş kömürdən istifadə etmək daha məqsədəuyğundur. Texnikanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq indi

istehsalat tullantıları və yarımməhsullarından daha geniş istifadə olunur. Bu, məhsulun maya dəyərini aşağı salır.

Xammaldan kompleks formada istifadə olunması ucuz məhsul əldə etməyə imkan verir. Xammaldan kompleks şəkildə istifadə etdikdə istehsalat tullantısı olmur, yəni xammalın tərkibində olan faydalı materialın hamısından istifadə edilir. Buna misal olaraq neftin, daş kömürün təbii qazların, havanın, xörək duzunun, kükürdün, filizlərin, fosforit və apatitlərin emalını göstərmək olar. Kompleks istifadə zamanı xammalın sərfi azalır. Məsələn, gübrə istehsalı üçün emal olunan təbii qazdan eyni zamanda kauçuk, sirkə turşusu, plastik kütlələr, kimyəvi liflər və başqa məhsullar alınır ki, bunların hər biri üçün əlavə xammal tələb olunardı. Xammalın kompleks emal olunması böyük xalq təsərrüfatı əhəmiyyətinə malik olduğundan indi çox geniş miqyasda tətbiq olunur.

Xammalın kompleks emal olunmasına baxmayaraq, yenə də müəyyən miqdar sənaye tullantıları alınır. Həmin tullantılar müəssisələrdən çıxarılarq ətrafdakı su tutumlarını, havanı, ətraf mühiti və s. zəhərləyir. Tullantıları zərərsizləşdirmək üçün xüsusi təmizləyici qurğular tikilir. Kimyaçılar qarşısında tullantıları təkcə zərərsizləşdirmək məsələsi deyil, həm də onun tərkibində olan faydalı komponentləri ayıraraq təkrar istehsalata qaytarmaq problemi dayanır. Bəzi tullantılar gübrə kimi işlədilə bilər. Məsələn, sulfat turşusu istehsalı zamanı alınan kolçedan yanıq torpağa verildikdə arpanın məhsuldarlığı artır. Polad istehsal edən və mis əridən zavodlardan alınan şlak, sement zavodlarının tozları və s. də gübrə kimi tətbiq olunur.

Bir neçə komponentlə zəngin olan xammaldan istifadə etmək də böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə xammaldan istifadə etmək onu ucuzlaşdırır və emalını sadələşdirir. Bu halda alınan məhsulun keyfiyyəti daha yüksək olur. Kimya sənayesində tətbiq olunan xammal həmişə zənginləşmiş olmur. Ona görə də xammal emal edilməzdən qabaq zənginləşdirilir. Qida maddələrindən alınan xammalı qeyri-qida maddələrindən

alınan xammalla əvəz etmək böyük əhəmiyyətə malikdir. Son zamanlara qədər bir şox kimya məhsulları qida maddələrindən alındığından milyon tonlarla taxıl, kartof, bitki yağı, heyvan piyləri və s. sərf olunurdu. Məsələn, sintetik kauçuk istehsal etmək üçün xammal kimi etil spirti lazımdır. Bir ton etil spirti almaq üçün 10-11 ton kartof, yaxud 4 ton taxıl sərf olunur. Hazırda etil spirti etilendən alınır.

Beləliklə, bir sıra qiymətli maddələr istehsalında bitki və heyvani xammallar sintetik maddələrlə tamamilə sıxışdırılmışdır. Belə olduqda məhsulun maya dəyəri aşağı düşür, çünki qida maddələrindən alınan məhsulun maya dəyəri daha yüksək olur.

Əgər 20-30 il bundan əvvəl xalq təsərrüfatının mator yanacaqlarına, sürtkü materiallarına və kimya xammallarına olan tələbatı neftin emal həcminin artırılması hesabına ödənilirdisə, hal-hazırda neft hasilatının maya dəyərinin artması yanaşmanın rəasional olmadığını göstərir. Bu səbəbdən də qiymətli açıq neft məhsulları çıxımının yüksəldilməsi və ağır neft qalıqları–mazut, qudrun, vakuüm–qalıq və s. çıxımının azaldılmasına imkan yaradan daha təkmilləşdirilmiş neft emalı texnologiyalarının işlənilib hazırlanması nəzərdə tutulur. Müasir dövrdə bu ən əlverişli istiqamətdir. Belə ağır qalıqların hidrokrekinq, hidrogenləşdirmə və kokslaşma kimi destruktiv proseslərlə dərin kimyəvi emalı maye yanacaqların çıxımını artırmaqla və həmçinin də neft hasilatını artırmadan neft-kimya sənayesinin xammal ehtiyatlarının artırılmasına imkan yaradar. Neftin emal dərinliyi göstəricisinin artırılması üçün destruktiv hidrogenləşdirici emal prosesləri gücünün artırılması və tədricən də neftin əsaslı və dərin emal texnologiyalarının tətbiq olunması vacibdir.

3.1. Üzvi ehtiyatlardan səmərəli istifadə, tullantisız və aztullantılı texnologiya.

Tullantisız texnologiya – məhsulun elə bir istehsal üsuludur ki, burada xammal ehtiyatları tsiklində enerji və xammal ehtiyatlarından səmərəli və kompleksli istifadə olunur və hər hansı bir təsirlə ətraf mühitin normal fəaliyyəti pozulmur. Bu təyinatda üç əsas müddəni ayırmaq olar:

- Tullantisız istehsalın əsasını istehsalın düşünülmüş təşkil edilməsi və maddələrin texnologen dövrünün insan tərəfindən tənzim olunması tutur;

- Xammalın bütün komponentlərindən mütləq səmərəli istifadə olunması, enerji ehtiyatlarından mümkün qədər maksimal və itkisiz istifadə (termodinamikanın 2-ci qanunu ilə məhdudlaşan);

- Tullantisız texnologiya əsasında istehsal ətraf mühitə istər-istəməz təsir göstərərək onun normal fəaliyyətini pozmur və beləliklə də, ona ziyan gətirmir.

“Tullantisız texnologiya” termini nisbi xarakter daşıyır. Belə ki, termodinamiki olaraq enerji itkisindən tam azad olmaq və xammalı hazır məhsula tamamilə çevirib emal etmək mümkün deyil.

Az tullantılı texnologiya – bu məhsul istehsalının elə bir üsuludur ki, burada ətraf mühitə ziyanlı təsir yol verilən sanitariya – gigiyena normaları səviyyəsini aşmır, texniki, iqtisadi, təşkilatı və digər səbəblərdən xammal və materialların bir hissəsi istifadə olunmayan tullantı halına keçir və uzunmüddətli saxlanılmaya, ya da basdırılmaya göndərilir. Az tullantılı istehsalın həyata keçirilməsinin başlıca şərtləri istifadə olunmayan tullantıların, ilk növbədə toksiki xarakterli tullantıların zərərsizləşdirilməsi sistemlərinin tətbiqidir. Bu halda tullantıların ətraf mühitə təsiri yolverilə bilən qatılıq həddindən artıq olmamalıdır. Tullantisız və az tullantılı

texnologiya məvhumu təbii ehtiyatlar, xammalın kompleks emalı, təbii ehtiyatlardan səmərəli istifadə, yan məhsullar, istehsal tullantıları və istehlak, təkrar material ehtiyatları, təkrar enerji ehtiyatları, iqtisadi ziyan kimi məvhumlarla qırılmaz sürətdə bağlıdır.

3.2. Təbii ehtiyatlar və xammaldan kompleks istifadə.

Təbii ehtiyatlar – günəş enerjisi, yer səthinin daxili istiliyi, su, torpaq, mineral ehtiyatları, heyvan və bitki aləminin ehtiyatları və s. hesab olunur.

Xammaldan kompleks istifadə – xammaldan və istehsal tullantılarının tərkibində olan bütün qiymətli komponentlərin daha tam və iqtisadi cəhətdən daha doğru istifadəsi deməkdir. Xammalın tərkibində olan qiymətli komponentlərin çıxarılma dərəcəsi və istifadəsi cəmiyyətin bu cür komponentlərə olan tələbatından və texnikanın inkişafından asılıdır. Xammaldan kompleks istifadə istehsalın effektivliyini artırır, məhsulun çeşidinin və həcmının artırılmasını təmin edir, məhsulun maya dəyərini aşağı salaraq xammal bazasının yaradılmasına sərf olunan xərclərin azaldılmasına şərait yaradır, istehsal tullantıları ilə ətraf mühitin çirklənməsinin qarşısını alır.

Xammalın fiziki – kimyəvi emalı prosesində əsas məhsullarla yanaşı yan məhsullar da alınır ki, bunlar da istehsal prosesinin məqsədli məhsulu olmadığından onlardan bir qayda olaraq hazır xammal kimi istifadə olunur. Əgər yan məhsullardan xammal kimi istifadə olunması və ya emalı istehsalatda iqtisadi cəhətdən məqsədəuyğun olmazsa, onda ondan yanacaq kimi istifadə olunur.

İstehsalat tullantıları – məqsədli məhsul istehsalı prosesində əmələ gələn xammal qalıqları, materiallar və yarımfabrikatlardır ki, onlar da tədricən və ya tamamilə öz keyfiyyətlərini itirmiş olurlar və standartlara uyğun gəlmirlər.

Bu tullantılar əvvəlcədən işləndikdən sonra, bəzən isə birbaşa, istehsal və ya istehlak sferasında işlədilmir.

İstehlak tullantıları – bərpa olunması iqtisadi cəhətdən məqsəduyğun olmayan məhsulların istehlak prosesində işlənmiş və ya köhnəlmiş məmulatlarıdır. İstehlak tullantıları xammal və ya ona əlavə kimi istifadə oluna bilər.

3.3. Təkrar material və təkrar enerji ehtiyatları.

Təkrar material ehtiyatları – məhsul buraxılışı üçün istifadə oluna bilən istehsal tullantıları cəmindən ibarətdir. Bunlara şərti olaraq həm də yan və yolüstü məhsullar da aid edilir.

Təkrar enerji ehtiyatları – müəssisənin özündə və ya ondan kənarda olan digər istehlakçıların enerji təchizatunda istifadə olunan texnoloji qurğularda alınan tullantıların, yan və aralıq məhsulların enerji potensialıdır.

Təkrar enerji ehtiyatları yanacaq, istilik və mexaniki olmaqla 3 yerə ayrılır:

1) Yanacaq təkrar enerji ehtiyatları – yanacaq kimi istifadə oluna bilən tullantılar və yan məhsullardır;

2) İstilikli təkrar enerji ehtiyatları – texnoloji sobalardan çıxan tüstü qazları ilə çıxan istilik, məhsul axınlarının fiziki istiliyi, istidəyişdirici aparatdan çıxan soyuducu suyun istiliyi və s.

3) Mexaniki təkrar enerji ehtiyatları – texnoloji proseslərdə alınan sıxılmış qazların enerjisidir.

Tullantisız istehsal prinsipləri: – sistemlilik, enerji və xammal ehtiyatlarından kompleks istifadə, xammal və məhsul axınlarının dövriliyi, istehsalın ətraf mühitə təsirinin məhdudlaşdırılması.

Sistemlilik istehsal, sosial və təbii proseslərin qarşılıqlı əlaqəsi və qarşılıqlı asılılığının ifadəsidir. Enerji və xammal ehtiyatlarından kompleks istifadə istehsal komplekslərinin sahə

daxilində kombinə olunması və sahələr arası kooperativlərin yaradılması üçün imkan yaradır. Bu halda digər bir sahə üçün xammal mənbəyi də yarana bilər. Material axınlarının dövriliyi (hər şeydən əvvəl qapalı su və qaz dövriliyi tsiklləri) və istehsalın ətraf mühitə təsirinin məhdudlaşdırılması sayəsində pres suyu, hava və həmçinin yer səthi, bitki və heyvanat aləmi kimi təbii ehtiyatların irəlicədən qorunması təmin edilir.

Mövcud olan müəssisələrdə ilk növbədə təmizləyici qurğular tikilməlidir. Alınan tullantılar ətraf mühitdən mütləq surətdə basdırılmaq yolu ilə təcrid edilməlidir. Neft kimya sənayesində tətbiq olunan müxtəlif proseslər içərisində ən aparıcısı eyni zamanda bir neçə məqsədli məhsul alınmasına imkan verən kompleks proseslərdir. Bu halda sintetik materialların istehsalına sərf olunan xərclərin də azalması təmin olunur. Məsələn kumol metodu ilə 80% çıxımla fenolun alınması zamanı, eyni zamanda digər bir qiymətli məhsul olan asetonun da alınmasına imkan yaranır. Bu prosesdə fenol və asetona sərf olunan xərclər onların ayrı-ayrılıqda istehsalı zamanı sərf olunan xərclərdən xeyli aşağıdır. Hesablamalar göstərmişdir ki, fenolun asetonla birgə kumol metodu ilə alınması zamanı maya dəyəri onun benzol – sulfoturşu vasitəsilə alınması üsulu ilə müqayisədə 15% aşağıdır. Bu halda həm də xüsusi kapital qoyuluşu da xeyli aşağı düşür.

Son zamanlarda parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsinin yeni sxemi işlənib hazırlanmışdır ki, burada eyni zamanda həm asetaldehid, həm formaldehid və həm də metanol alınır. Bu istehsalın kombinə olunması hesabına məhsulun maya dəyəri və xüsusi kapital qoyuluşu azalmışdır. Maye parafinlərin oksidləşməsi zamanı yağ turşuları və spirtlər alınır. Yağ turşuları yağların əvəzləyicisi kimi sabunbişirmədə, spirtlər isə plastifikatorlar istehsalında istifadə olunur.

Əvvəllər sulfat turşusu, inkişaf etmiş əlvan metallurgiya və tərkibində kükürd olan xammalların hasil edildiyi rayonlarda istehsal edilirdi. Hal-hazırda neft distillatlarının hidrotəmizləmə

proseslərinin tətbiq olunması kükürd və sulfat turşusu istehsalını neft-emalı zavodlarında təşkil etməyə imkan yaratmışdır.

Sintetik materialların əsasən neft – kimya sənayesi məhsullarından alınması oduncağa xeyli qənaət edir. Neft – kimya xammalları ən mühüm kimya məhsullarının istehsalı üçün əsas mənbə hesab olunur. ABŞ-da neft – kimya ümumi istehsal olunan kimya materiallarının çəkicə 40%-ini, qiymətcə 70% -ini təşkil edir.

Kimya sənayesi yeni materiallar, plastik kütlələr, sintetik kauçuklar, sintetik liflər və s. istehsalına görə ən inkişaf etmiş sənaye sahələrindəndir. Bu neft – kimya sənayesinin durmadan inkişaf etməsi və xammal kimi təbii, yolüstü və neft – zavod qazlarından, neft distillatlarından və neft emalı tullantılarından istifadə olunması sayəsində mümkün olmuşdur.

Neft – kimya xammallarından ABŞ-da metanol, akrilonitril, polietilen, divinil, izopropil spirti, sirkə turşusu, ksilollar və s. istehsal olunur. Sintetik etil spirti istehsal edən ilk qurğu Sumqayıt şəhərində yerləşən “Sintetik kauçuk” zavodunda 1952-ci ildə işə buraxılmışdır. Bu vaxta qədər üzvi sintez üçün xammal mənbəyi koks-kimya və yeyinti məhsulları olmuşdur.

Neft və qazın kimyəvi emalının təşkili nəticəsində 1964-cü ildən yeyinti məhsullarından alınan etil spirtinin sintetik kauçuk üçün emalı prosesi dayandırılmışdır. Məsələn, sintetik yolla alınan etil spirtinin maya dəyəri yeyinti məhsullarından alınan spirtin maya dəyərindən 2-2,5 dəfə aşağı olmuşdur. Eyni zamanda çoxlu miqdarda qiymətli yeyinti məhsullarına qənaət olunmuşdur. Bir mln dkl spirtin alınması üçün 35 min tondan çox taxıl və ya 25 min tondan çox kartof və ya da 5,5 min ton etilen və ya 15 min ton butan və ya propan sərf olunur. Sintetik yolla etanolun alınması milyon tonlarla taxıla qənaət etməyə imkan verir.

Təbii qazdan alınan amonyakın maya dəyəri koks və kömürdən alınan amonyakın dəyərindən iki dəfə aşağıdır. Təbii qazdan alınan metanolun maya dəyəri daş kömürün qazlaşdırılması məhsullarından ayrılan sintez qazdan alınan metanolun maya dəyərindən 35-40% aşağıdır. Daş kömürdən təbii qaza keçdikdə 1 ton metanolun alınmasına sərf olunan kapital qoyuluşu 25-30% azalır.

Təbii qazın termooksidləşdirici pirolizi yolu ilə asetilenin alınması onun maya dəyərinin karbid üsulu ilə alınan asetilenin maya dəyərindən 40% aşağı düşməsinə şərait yaradır. Asetilen, metanol və amonyakın təbii qazdan alınması iqtisadi cəhətdən ən əlverişli üsul hesab olunur. Sintetik etanolun ən səmərəli alınma üsulu onun neft hasili və emalı qazlarından alınması hesab olunur.

Əsas neft – kimya sənayesinin istehsal məhsulları – müxtəlif monomerlərin: asetilen, etilen, propilen, butilen, izobutilen, divinil, izopren, stirol, α -metilstirol, akrilonitril, kaprolaktam və digər məhsulların alınmasından ibarətdir. Neftin katalitik və termiki krekinq proseslərinin köməyiylə bir sıra açıq neft məhsulları almaq mümkündür. Hesablamalar göstərmişdir ki, neft – kimya sənayesində kimyəvi emal olunan xammalın payına 3-3,5% neft və təbii qaz düşür. Yolüstü qaz komponentləri olan butan və izopentanın emalı təbii kauçuku əvəz edən poliizopren və polidivinil sintetik kauçukunu almağa imkan verir. Bu növ sintetik kauçuklardan istifadə olunması şinlərin işləmə müddətini 1,5 dəfə artırır ki, bu da şin istehsalını nisbətən ixtisar edir və yeni şin zavodlarına kapital qoyuluşunun həcmi azaldır.

Neft – kimya sənayesi sintetik liflərin alınması üçün xammal olan kaprolaktamin istehsalına sərf olunan benzolun çox hissəsini verir, lafsanın istehsalı üçün xammal mənbəyi rolunu oynayır. Bu lifin maya dəyəri yuyulmuş təbii yundan alınan lifin maya dəyərindən üç dəfə aşağı olur. Belə ki, ildə 6 min ton lafsan istehsal edən zavod milyon qoyundan alınan

məhsul qədər məhsul verir. Neft – kimya sənayesi digər yun əvəzləyicisi olan nitron lifinin alınması üçün xammal verən yeganə bir sahədir. Neft – kimya sənayesi meşə – kimya sənayesi ilə birlikdə yanmayan plyonka və təbii ipəyi əvəz edən asetat ipəyini istehsal edir.

3.4. Neft – kimya xammallarının əsas növləri.

Neft – kimya sənayesi geniş xammal bazasına malikdir. Bunlara təbii və yolüstü qazlar, neft emalı və stabilləşdirmə qazları, yüngül və ağır neft distillatları və neft daxildir. Təbii və yolüstü qazlardan, neft emalı qazlarından, neft distillatlarından, neft məhsullarının kükürdsüzləşdirilməsi qazlarından, maye və bərk parafinlərdən və digər üzvi yarımməhsullardan, plastmas məmulatları və sintetik qətranlar, sintetik kauçuklar və sintetik liflər üçün xammallar, yuyucu maddələr və yağ əvəzləyiciləri alınır.

Təbii qaz – amonyak, sidik cöhrəi və digər azotlu gübrələrin, metil spirtinin və formalinin, asetilenin, xlormetanların və qrum qazlarının alınmasında istifadə olunur. Amonyak, formalin əsasında karbamid qətranları, asetilen əsasında isə polixlorvinil qətranları, akrilonitril, sintetik kauçuk və sintetik liflər alınır.

Təbii qazlardan asetilen vasitəsilə asetaldehid, sirkə turşusu, sirkə anhidridi, vinilasetat və onlar əsasında polimer məhsulları alınır.

Təbii qaz – tərkibində 90-98% metan olan qazdır. Onun tərkibində daha ağır komponentlər çox məhduddur. Təbii qazın istiliktərətmə qabiliyyəti 1 m³ -ə görə 8600 kkal təşkil edir.

Yolüstü qazlar – təbii qazdan tərkibində metanla yanaşı etan, propan, butanlar, pentanlar və heksanların olması ilə fərqlənir.

Yolüstü qazlardan etilen, propilen, butilenlər, divinil, izopren və benzol alınır. Yolüstü qazların komponentləri spirtlərin, etilen və propilen oksidlərinin, etilenqlikolların,

etanolaminlərin, qliserinin və digər məhsulların istehsalında başlıca xammal mənbəyi hesab olunur.

Yolüstü qazların komponentlərindən olan propan, normal butan əsas piroliz xammalı hesab olunur ki, bunun da əsasında etilen və propilen alınır. Bundan başqa butan və izopentan divinil və izoprenin alınması üçün əsas xammal mənbəyi hesab olunur. Yolüstü qazlar – neft mədənlərində 6-10% həcmdə, və ya bir ton neftə görə 60-100 m³ alınır. Bir ton neftin istismarı zamanı ayrılan qazın miqdarı qaz faktoru adlanır və neftli layların dərinliyindən, neftin və yolüstü qazların xassəsindən, yataqların qazsızlaşdırılma dərəcəsindən və s. asılı olur.

Qaz benzin zavodlarında yolüstü qazlar qurudulur, bərk asılı hissəciklərdən, kükürddən və CO₂ -dən azad olduqdan sonra quru qaza (əsasən metandan ibarət olan) və əsasən etan, propan, butan, pentan və daha ağır karbohidrogenlərdən ibarət olan qeyristabil benzin fraksiyasına ayrılır.

Neftin stabilləşmə qazları yolüstü qazlardan onunla fərqlənir ki, onların tərkibi əsasən propan, butan, pentan və izopentandan ibarət olur. Bunlar da sintetik kauçuk monomerləri olan divinil və izoprenin alınması üçün ən qatı xammal mənbəyi hesab olunur. Neft-kimya sənayesi üçün əsas karbohidrogenlər xammalı mənbəyi neft emalı zavodlarıdır. Neft-emalı zavodları metan-hidrogen fraksiyasını verir ki, bundan da neft-kimya zavodlarında amonyak, metil spirti, asetilen alınır. Neft-emalı zavodlarının verdiyi metan-etan fraksiyasından etilen, propan-butan-pentanlar fraksiyasından divinil, dar benzin fraksiyasından benzol, toluol və ksilollar, parafinlərdən zülallar, yağ turşuları və spirtlər, H₂S-dən isə sulfat turşusu və kükürd alınır. Neftin emalı zavodlarında karbohidrogen qazları birbaşa qovma, termiki və katalitik kreqinq, koklaşma, katalitik riforminq və hidrotəmizləmə proseslərində alına bilər.

Katalitik riforminqin yüngül qazları CH₄-H₂ fraksiyasından ibarətdir. Bu fraksiya NH₃, CH₃OH və

kaprolaktam alınmasına gedir. Katalitik və termiki krekinq və həmçinin də kokslaşma prosesi ən çox çıxımla karbohidrogenlər almağa imkan verir. Katalitik krekinq zamanı qazların çıxımı 15%, termiki krekinq zamanı qazların çıxımı 7,7%, kokslaşma qazlarının miqdarı prosesə verilən xammala görə 10% olur.

Neft emalı zavodlarında qazlar əsasən 3 fraksiyaya ayrılırlar:

1) Quru qaz fraksiyası əsasən tərkibində xeyli miqdar etan və etilen olan $\text{CH}_4\text{-H}_2$ fraksiyası;

2) Propan - propilen fraksiyası;

3) Butan - butilen fraksiyası.

İndividual olaraq karbohidrogenlər (C_3H_8 və qatı C_4H_8) polimerləşmə və alkilləşmə proseslərinin tullantıları kimi də alınır.

Hidrotəmizlənmə qazları əsasən H_2S -dən ibarətdir ki, o da kükürd və sulfat turşusunun alınmasına gedir.

Bütün proseslərdən alınan qazlar ayrılmaya verilir. Burada bir axında katalitik və termiki krekinq, kokslaşma proseslərinin tərkibində doymamış karbohidrogenlər olan yüngül uçucu məhsulları, digər axında birbaşa qovma və platforminq proseslərindən alınan tərkibində əsasən parafin karbohidrogenləri olan məhsullar ayrılır.

Neft emalı qazlarının ümumi ehtiyatları təkrar proseslərin rolundan, daha doğrusu neftin emal dərinliyindən asılıdır. Qazların çıxımının açıq neft məhsullarından asılılığı cədvəl 3.1-də göstərilmişdir.

Qazların çıxımının açıq neft məhsullarından asılılığı.

Cədvəl 3.1

Açıq neft məhsullarının çıxımı, % ilə	50	55	60	65
Qazın ümumi çıxımı, o cümlədən:				
C_3H_8 –fraksiyası	0,5	0,5	0,5	0,5
C_4H_{10} –fraksiyası	0,7	0,7	0,7	0,7
C_3H_6 – C_3H_8 fraksiyası	0,3	0,5	0,7	0,8
C_4H_8 – C_4H_{10} fraksiyası	0,7	1,1	1,6	1,9
Quru doymuş qaz	1,0	1,1	1,1	1,1
Quru doymamış qaz	0,3	0,5	2,4	4,0

Neftə görə açıq məhsulların çıxımı 55% olan halda alınan qazlar: etilen, propilen, divinil, izobutilen bir sıra məhsulların alınmasında xammal mənbəyi kimi yararlıdır. İl ərzində 12 mln ton neft emal edən neft emalı zavodlarında propan və butandan 60 min ton etilen və 30 min ton propilen almaq olur.

65% açıq neft məhsulları emal edən böyük neftayırma zavodları güclü xammal mənbəyi hesab olunur. Hər bir belə zavodlarda 190 min ton etilen, 100 min ton propilen və 125 min ton divinil almaq olur.

Platforminq qurğularında aşağı benzin fraksiyasından aromatik karbohidrogenlər – benzol, toluol və ksilollar alınır. 62-85⁰C-də qaynayan fraksiyadan benzol, 85-110⁰C-də qaynayan fraksiyadan toluol, 110-140⁰C-də qaynayan fraksiyadan ksilollar alınır.

Katalitik riforminq qurğularında avtomobil benzini komponentləri alınır. Riforminq məhsullarının emalı zamanı

yan məhsul kimi oktan ədədi 45-50-dən artıq olmayan rafinatlar alınır.

Neft – kimya sənayesi sahələrinin çox perspektiv xammal mənbələrindən biri də parafinlər və tərkibində H_2S olan qazlardır.

Parafinlər sintetik yağ turşularının, spirtlərin və sintetik yuyucu vasitələrin istehsalında da istifadə olunur. Bu məhsullar qışda istifadə olunan dizel yanacaqlarının istehsalında orta distillatların deparafinsizləşdirilməsi prosesində tullantı məhsulları hesab olunur.

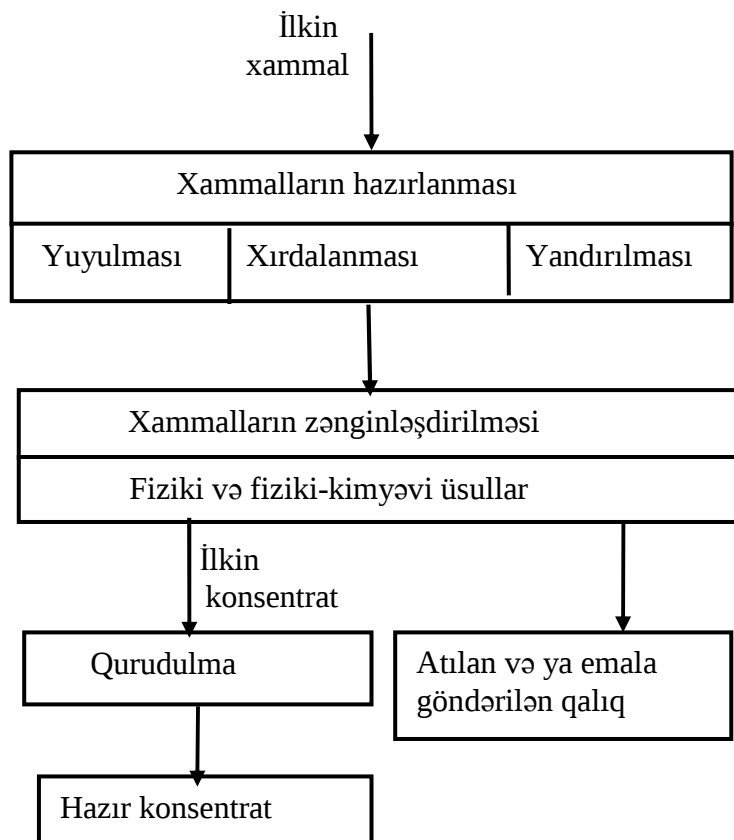
Neftayırma zavodlarının maye parafin ehtiyatları sintetik yuyucu vasitələrin alınması üçün lazım olan ehtiyacı da ödəyir. Yağ turşuları yuyucu vasitələrin alınması üçün əsas xammaldır. Yağ turşularını isə neftayırma zavodlarında dizel yanacağının deparafinsizləşdirilməsi qurğularında istehsal etmək olar. Kerosin və dizel distillatlarının hidrotəmizləmə qurğularında alınan qazların tərkibində olan hidrogen sulfid, dizel və kerosin distillatlarının kükürddən təmizlənməsi üçün həyata keçirilən hidrogenləşdirici emal prosesləri nəticəsində yaranır.

4. Xammalların zənginləşdirilməsi üsulları

Xammalın tərkibində faydalı komponentlərlə yanaşı faydasız, lazımsız komponentlər də olur. Belə komponentlər boş süxur adlanır. Xammalı zənginləşdirməkdə məqsəd, faydalı süxuru, yəni külçəni boş süxurdan azad etmək və onu emal üçün əlverişli olan bir və ya bir neçə məhsula ayırmaqdır. Xammalı zənginləşdirdikdə onda olan faydalı komponentin faizlə miqdarı artdığından aparatların istehsalı və məhsulun keyfiyyəti yüksəlir, prosesin enerji sərfi azalır. Xammalın zənginləşdirilməsi sənaye üçün xammal ehtiyatını artırır. Belə ki, faydalı komponenti az olan xammalı zənginləşdirməklə, onun sənaye əhəmiyyətini artırır, emala yararlı hala salırlar. Bunun nəticəsində xammalın emalı prosesinin texniki və iqtisadi effekti artır, xammaldan alınan hazır məhsulun keyfiyyəti yaxşılaşır. Xammalı çıxarıldığı yerdə zənginləşdirmək daha əlverişlidir. Belə olduqda boş filizin daşınması üçün lazım olan enerji və nəqliyyat sərfi aradan qalxır. Zənginləşdirmə kombinatlarında həm bərk, həm də maye və qaz materiallar zənginləşdirilir. Ona görə də xammalı zənginləşdirmə üsulları da müxtəlifdir. Zənginləşdirmə yolu ilə boş süxurdan azad edilmiş məhsula konsentrat deyilir. Konsentrat çəkisinin ilkin xammalın çəkisinə olan nisbətində konsentratın çıxımı deyilir.

Konsentratdakı faydalı maddə miqdarının emal edilmiş xammaldakı faydalı maddə miqdarına olan nisbətində çıxarılma dərəcəsi deyilir. Konsentratdakı faydalı maddə faizinin başlanğıc xammaldakı faydalı maddə faizinə olan nisbətində zənginləşdirmə dərəcəsi deyilir. Zənginləşdirmə prosesi mineralların fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrinin fərqlənməsi əsasında aparılır. Bu xassələr mineralın forması, rəngi, parıltısı, xüsusi çəkisi, sürtünmə əmsalı, mühitə həssaslığı, elektrikkeçirmə qabiliyyəti, bəzi məhsullarda islanması və s.-dən ibarətdir.

Şəkil 4.1-də mineral xammalların zənginləşdirilmə sxemi göstərilmişdir.



Şəkil 4.1. Mineral xammalların zənginləşdirilməsi sxemi.

Zənginləşdirmə texnikasında əsasən aşağıdakı üsullardan istifadə olunur:

4.1. Xəlbirləmə üsulu ilə zənginləşdirmə.

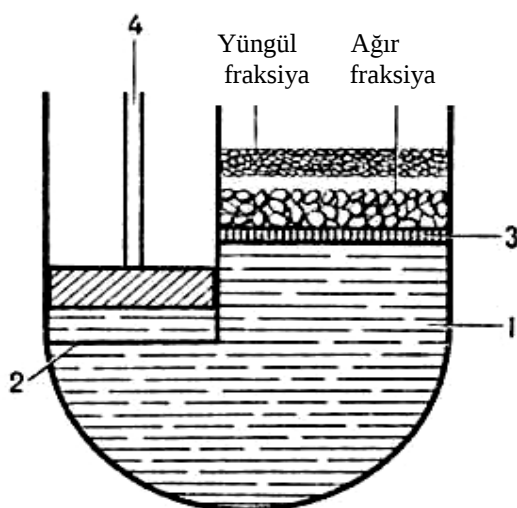
Bu üsul xammalın tərkibinə daxil olan mineralların müxtəlif möhkəmliyə malik olmasına əsaslanır. Belə mineralları xırdalayan zaman nisbətən kövrək minerallar daha xırda hissəciklərə parçalanır. Odur ki, müxtəlif ölçülü dəşikləri olan xəlbirdən keçirdikdə kiçik hissələr xəlbirdən keçir, iriləri isə xəlbirdə qalır. Bu yolla eyni tərkibli xammalı bir yerə toplamaq olur. Xəlbirlər çox zaman maili vəziyyətdə yerləşdirilir və silkələyici, yırgalayıcı və vibrasiya edən mexanizmlərlə təchiz olunur.

4.2.Qravitasiya üsulu ilə zənginləşdirmə.

Bu üsul mineralların xüsusi çəkirlərinin və onların parçalarının müxtəlif mühitdə (ən çox suda) hərəkət sürətinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Qravitasiya üsulu ilə qara və əlvan metal mineralları, daş kömür və s. faydalı qazıntılar zənginləşdirilir. Bu üsul xüsusi çökdürücü maşınlardan, qatıladsırıcı stollardan, yuyucu maşınlardan istifadə etməklə həyata keçirilir. Zənginləşdirmə maye mühitdə aparıldıqda ya qravitasiya üsulu ilə zənginləşdirmə, hava, yaxud inert qaz mühitində aparıldıqda isə quru qravitasiya üsulu ilə zənginləşdirmə adlanır.

Qravitasiya üsulu ilə zənginləşdirmə – mineralların sıxlıqlarına görə ayrılmasına əsaslanır. Bu üsulun su və ya hava mühitində qravitasiya və ya mərkəzdənqaçma qüvvəsi təsirindən hərəkət edən hissəciklərin sürətinin müxtəlifliyinə əsaslanan bir çox növləri məlumdur. Zənginləşdirilən faydalı qazıntıların ümumi miqdarının yarısı qravitasiya üsulu ilə emal olunur. Xəlbirdə yerləşdirilən mineral hissəciklər layının mühitin turbulent axınında çökdürmə ilə ayrılma zamanı müxtəlif sıxlığa malik olan hissəciklər mühit axınının təsiri

altında ardıcıl olaraq yumşalır və sıxlaşır. Bu zaman sıxlığı az olan hissəciklər yuxarı laya doğru, sıxlığı yüksək olan hissəciklər isə aşağı laya doğru hərəkət edir. Əmələ gələn müxtəlif sıxlıqlara malik laylar ayrı-ayrılıqda konsentratlar və digər qalıqlar şəklində kənar edilir. Hidravlik çökdürücü maşınlarda (şəkil 4.2) sulu məhlul mühitində zənginləşdirmə zamanı axının dəyişməsi xəlbirin, porşenin və diafraqmanın hərəkəti və ya suyun vurulması üsulu ilə əldə olunur. Bu zaman ayrılan mineralların yüngül fraksiyası su axını ilə aparılır, ağır fraksiya isə xırda hissəciklər halında olarsa xəlbirdən keçərək maşının rezervuarında, və ya iri hissəciklər olduğu halda isə bilavasitə xəlbirdə toplanır (zənginləşdirilmiş ağır materialdan ibarət olan təbii yuvalar əldə olunur).



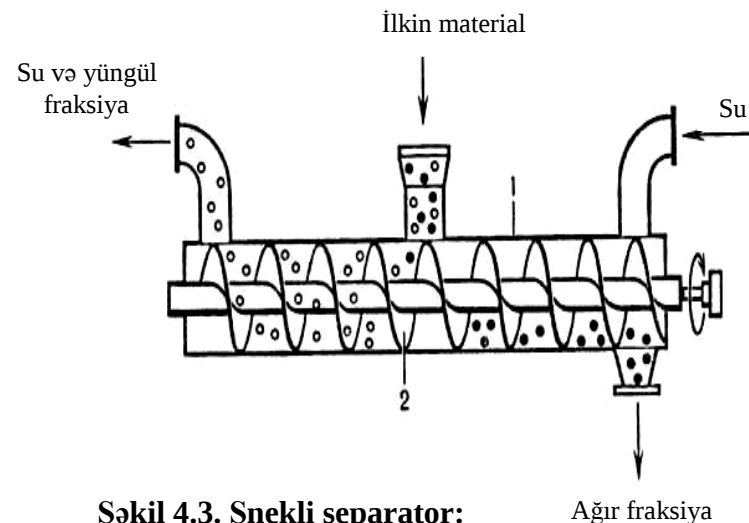
Şəkil 4.2. Hidravlik çökdürücü maşın:

1 - rezervuar (kamera); 2 – arakəsmə; 3 – qəlbir;
4 – porşenli ştok.

a) Yaş qravitasiya üsulu ilə zənginləşdirmə aşağıdakı kimi aparılır: xırdalanmış xammal xüsusi çənlərdə su ilə qarışdırılır və çökdürücü kameralara (üç kamera) verilir. Kameraların dibi konusvari olur. Belə kameralara bunkerlər də deyilir. Kameranın eni tədricən artdığı üçün bərk hissəciklərin sürəti də tədricən azalır. Bu da onların dibə çökməsinə imkan verir. Birinci kamerada ən ağır, ikinci kamerada orta ağır, üçüncü kamerada isə yüngül parçalar çökür. Kameraların sayı xammalın tərkibindən asılı olaraq seçilir. Xammalı çoxlu fraksiyalara ayırmaq lazım gəldikdə kameraların sayı da çox olur. fraksiyalar kameralardan xüsusi boşaltma yolları ilə boşaldılır.

b) Quru qravitasiya üsulu ilə zənginləşdirmə prosesində mərkəzdənqaçma prinsipi üzrə işləyən hava separatorlarından istifadə edilir. Xammalların vintşəkilli separatorlarda zənginləşdirilməsi vintşəkilli novçanın mail səthində axan su axınında baş verir. Müxtəlif sıxlıqlı mineral hissəciklər mərkəzdənqaçma, ağırlıq, axının hidrodinamik, sürtünmə və ya müqavimət qüvvəsinin təsiri altında ayrılırlar. Yüngül hissəciklər böyük sürətlə hərəkət edir və su axını ilə sıxılaraq novçanın xarici kənarında toplanır; ağır hissəciklər xüsusi zolaq şəklində novçanın daxili kənarında sürüşərək onun dibinə doğru hərəkət edir. Ayırıcının köməyi ilə ilk iki-üç burumdan konsentrat götürülür, sonra aralıq məhsul (faydalı komponentlə boş süxur və ya onların mexaniki qarışığı), novçanın sonuncu aşağı burumundan isə qalıq ayrılır. Belə separatorlarda parçalarının ölçüləri 0,15-16 mm olan filizlər zənginləşdirilir. Xammalların konusvari və axınlı separatorlarda zənginləşdirilməsi 60-cı illərdən sonrakı dövrlərdə sənayedə tətbiq olumuşdur və mineral xammalların qravitasiya üsulu ilə ayrılmasına əsaslanmışdır. Separatorların əsas elementi səth ilə müəyyən bucaq altında olan novçadan ibarətdir. Səthə 15-20° bucaq altında yerləşdirilən novçaya daxil olan pulpa (xalis metal əldə etmək üçün su və ya həlledici maye ilə işlənən

xırdalanmış filiz) hərəkət zamanı hissəciklərin ölçülərinə və sıxlıqlarına görə laylara ayrılır. Ağır hissəciklər yavaş axan pulpa layında - aşağı hissədə qatılaşdırılır, yüngül hissəciklər isə böyük sürətlə hərəkət edən yuxarı layla aparılır. Novçanın sonunda onun divarının daralması hesabına axının hündürlüyü artır. Bu da hündürlük boyunca təbəqələşmiş hissəciklərin ağır mineralların tərkibinə görə bir-birindən xeyli fərqlənən bir sıra məhsullara ayrılmasına imkan verir. Əyrixətli axınlarda zənginləşdirmə müxtəlif sıxlıqlara malik olan mineral hissəciklərin qravitasiya üsulu ilə ayrılması prosesinin yeni istiqamətidir. Ayrılma mərkəzdənqaçma qüvvəsinin köməyi ilə əyrixətli axınlarda ayrılan su və hava, həmçinin hər hansı maye və qaz halında olan mühit və hissəciklərin sürət vektorlarının uyğun gəlmədiyi halda baş verir. Xammalın zənginləşdirilməsi əməliyyatı şnekli (səpələnən şeyləri və ya tayları kiçik məsafəyə nəql etmək üçün navalçaşəkilli konveyer) separatorlarda (şəkil 3.3) həyata keçirilir, bu zaman əyrixətli axın aparatın gövdəsi və fırlanan şnek vasitəsilə əmələ gələn spiralşəkilli kanalda yaradılır. Mühit, məsələn maye elə verilir ki, axının bucaq sürəti və şnekin fırlanma sürətləri vektorlarının istiqamətləri eyni olsun. Belə separatorlarda ayrılan material hissəcikləri mühiti ayıran axına nəzərən az mərkəzdənqaçma qüvvəsinə malik olduğuna görə "ağırlaşır". Nəticədə sıxlığı mühiti ayıran axının sıxlığına nəzərən az olan hissəciklər suyun üzərinə çıxır və mühiti ayıran axınla yüngül fraksiyanın boşaldılması üçün istifadə olunan novçaya verilir. Sıxlığı mühiti ayıran axının sıxlığına nəzərən böyük olan hissəciklər şnek vasitəsilə ağır fraksiyaları boşaldan novçaya nəql edilir. Şnekli separatorlar əsasən kömürün zənginləşdirilməsində istifadə olunur.



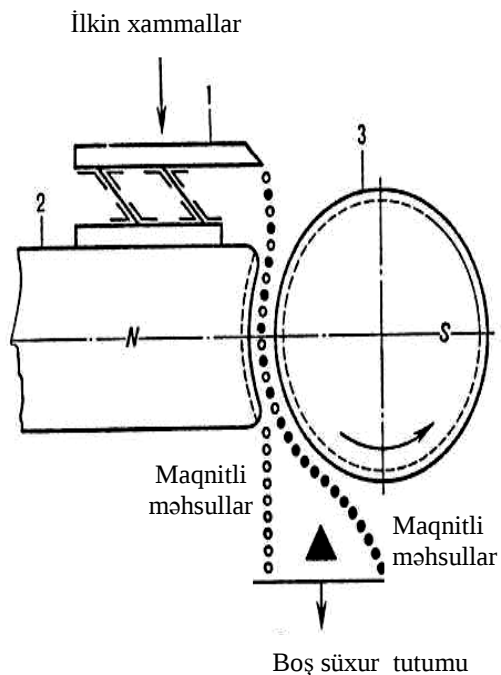
Şəkil 4.3. Şnekli separator:

1 – gövdə; 2 – şnek.

4.3. Maqnitlə zənginləşdirmə (maqnitli separasiya) üsulu.

Bu üsul hissəciklərinin ölçüləri 100, bəzən də 150 mm olan maqnitləşə bilən filizləri maqnitləşməyən filizlərdən sabit və ya dəyişən maqnit sahəsində ayırmaq üçün tətbiq olunur. Bu yolla filizləri boş süxurlardan təmizləmək mümkün olur. Proses sulu və ya hava mühitində vallı, barabanlı, rotorlu və digər maqnit separatorlarında həyata keçirilir (şəkil 4.4). Separatorun maqnit sahəsində materialın tərkibində olan maqnit hissəcikləri maqnitləşərək maqnit qütbünə (elektromaqnit) doğru cəzb olunur; qeyrimaqnit hissəcikləri maqnitləşə bilmədiyinə görə aparatdan sərbəst xaric edilir. Maqnit separasiyası dəmirli, manqanlı, mis-nikelli filizlərin zənginləşdirilməsində geniş tətbiq olunur. Dəmirli filizlərin zənginləşdirilməsi bəzən zəif maqnitli mineralların qaynar qatda reduksiyaedici qazların iştirakı ilə maqnitləşdirici yandırılma prosesindən sonra həyata

keçirilir. Bu halda gematit (dəmir filizi) Fe_2O_3 , siderit FeCO_3 boz dəmir filizi $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ daha maqnitli dəmir oksidinə çevrilir (II, III) Fe_3O_4 .



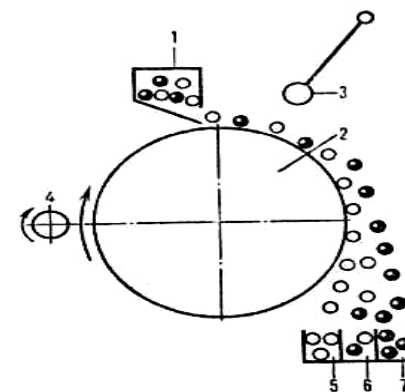
Şəkil 4.4. Barabanlı maqnit separatoru:

1 – vibrasiyalı bəsləyici; 2 – maqnit;
3 – maqnitli baraban (val).

4.4. Elektrostatik zənginləşdirmə üsulu.

Bu üsul faydalı qazıntının tərkibində olan komponentlərin elektrikkeçiriciliyinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Proses zamanı metal külçələr qeyri-metal külçələrdən ayrılır. Bu zaman nadir metal filizləri də zənginləşir. Separatorda faydalı qazıntıya

yüksək potensiallar fərqiə malik elektrodlar tərəfindən yaradılan elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində müxtəlif elektrik yükünə malik mineral hissəcikləri yaranır. Elektrikkeçiriciliyinə görə separasiya zamanı elektrik cərəyanını yaxşı keçirən hissəciklər elektrodlarla toqquşaraq eyniadlı yük əmələ gətirir və ondan uzaqlaşır. Qalan digər hissəciklər isə praktiki olaraq yüklənmirlər. Əgər mineral qarışıq komponentlərinin elektrik keçiricilikləri bir-birindən kəskin fərqlənirsə elektrostatik zənginləşdirmə çox müvəffəqiyyətlə həyata keçirilir (şəkil 4.5). Məsələn, keçiricilər (antrasit, qalenit, maqnetit və s.) çox asanlıqla yarımkəçiricilərdən (boksit, kassiterit, sfalerit və s.) və elektrik keçirməyən materiallardan (almaz, apatit, kvarts və s.) ayrılırlar.



Şəkil 4.5. Barabanlı elektrostatik separator:

1 – ilkin xammal bunker; 2 – elektrik sahəsinə qoşulmuş baraban; 3 – silindrik elektrod; 4 – barabanın təmizlənməsi üçün quruluş; 5, 6, 7 – müvafiq olaraq elektrik keçirməyən materiallar, yarımkəçiricilər və keçiricilərin qəbuledicisi.

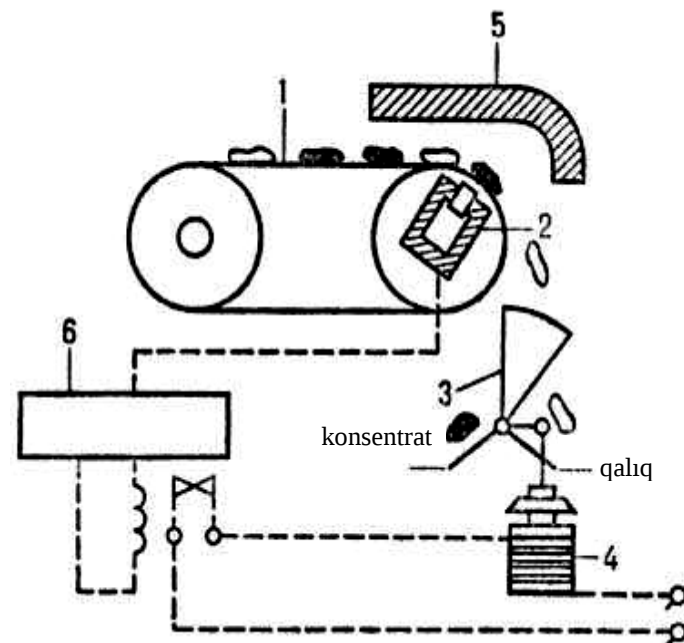
Mineralların dielektrik separasiyası müxtəlif dielektrik keçiriciliyinə malik olan hissəciklərin müxtəlifcinsli elektrik

sahəsində hərəkət trayektoriyalarının müxtəlifliyinə əsaslanır. Müxtəlifcinsli hissəciklər kəmiyyətcə eyni, işarəcə müxtəlif yüklənirlər. Bundan başqa digər elektrostatik zənginləşdirmə üsulu da məlumdur. Bu üsulların köməyi ilə kollektiv konsentratların ayrılması (məsələn, titan – sirkon, qalay – volfram və b.), monomineral, həmçinin də bir çox hallarda filizlərin (məsələn, kaliumlu filizlərin) və ya da digər proseslərlə birlikdə (məsələn, maqnit separasiyası ilə) dəmir filizlərinin və müxtəlif istehsal sahələri tullantılarının zənginləşdirilməsi həyata keçirilir.

4.5. Radiometrik zənginləşdirmə

Xammalların radiometrik zənginləşdirilməsi üsulu mineralların radioaktiv şüaları udma, buraxma və əks etdirmə xassələrinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Hal – hazırda xammalların radiometrik zənginləşdirilməsinin 20-dən artıq üsulu məlumdur ki, onlardan da yarıdan çoxu sənaye miqyasında tətbiq olunmuşdur. Bu üsul ilə qara, əlvan, nadir və nəcib metal filizləri, almaz dağıntıları və digər qeyri–metal faydalı qazıntıları emal olunur. Beləliklə, təbii radioaktivlik əsasında tərkibində uran olan filiz parçaları ayrılır. Hissəciklərinin ölçüləri 0,5–dən 200-250mm olan xammalların zənginləşdirilməsi üçün radiometrik separatorlardan (şəkil 3.6) istifadə olunur. Bu halda verici şüalanmanı qeyd edir və onu elektrik impulsuna çevirir. Vericidən impulslar radiometrə göndərilir və burada onların daxil olma tezliyi əvvəlcədən verilən "hədd" qiyməti ilə tutuşdurulur. Əgər impulsların daxil olma tezliyi verilən hədd qiymətindən artıq olarsa, o halda lentşəkilli konveyerə daxil olan faydalı qazıntı xammallarını konsentrat və qalıq fraksiyaya ayıran icraedici mexanizmə komanda verilir. Şəkil 4.6. – da göstərilən separatorada adətən ölçüləri 20-25mm olan materiallar zənginləşdirilir. Digər üsullardan avto-radiometrik zənginləşdirmə maraqlıdır. Belə zənginləşdirmə

üsulu tərkibində uran olan filizlərin və həmçinin də tərkibində qiymətli komponentlərlə yanaşı radioaktiv elementlər olan mineralların zənginləşdirilməsində tətbiq olunur. Xammalların radiometrik zənginləşdirilmə üsulu maqnitli, qravitasiyalı, elektrostatik və digər zənginləşdirmə üsullarından ucuz başa gəlir.



Şəkil 4.6. Radiometrik separator:

1 – lentşəkilli konveyer; 2 – radiometrin vericisi; 3 – ayırıcı şiber mexanizmi; 4 – şiberi döndərən elektromaqnit; 5 – ekran; 6 – radiometr .

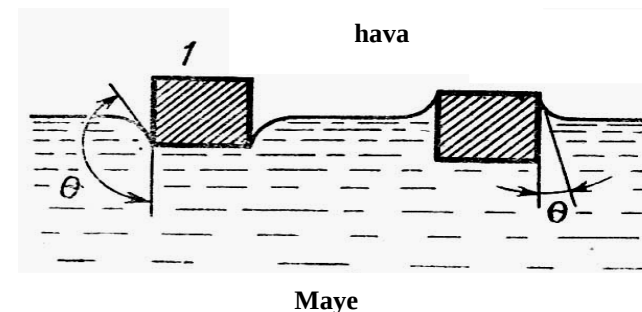
Göstərilən zənginləşdirmə üsullardan başqa materialların ərimə temperaturunun müxtəlifliyinə əsaslanan termiki zənginləşdirmə, həllolmalarının müxtəlifliyinə, kimyəvi reagentlərlə parçalanmalarına və qarışığa daxil olan materialın

yanmasına əsaslanan kimyəvi zənginləşdirmə üsulları da geniş yayılmışdır. Maye xammal məhlul halında olur. Məhlulların qatılıqlarını artırmaq üçün həlledicini buxarlandırmaq, məhlulu faydalı komponentlərlə doyurmaq və onu dondurmaqla qarışıqlardan ayırmaq kimi üsullardan istifadə edilir. Məsələn, məhlullardan suyu buxarlandırmaqla müxtəlif mineral duzlar, qələvilər, turşular, əlvan metallar və s. almaq olur. Qaz qarışıqlarını ayrı-ayrı komponentlərə ayırmaq üçün onları soyudur və yüksək təzyiq altında sıxırlar. Bu üsul qaz qarışığı komponentlərinin kondensləşmə temperaturlarının müxtəlifliyinə əsaslanır. Bəzi hallarda qaz qarışığı əvvəlcə mayeləşdirilir, sonra isə ardıcıl buxarlandırılma yolu ilə komponentlərinə ayrılır. Havadan azot və oksigen bu yolla alınır. Bundan başqa qaz qarışığını mayelərlə absorbsiya etməklə də tərkib komponentlərinə ayırmaq mümkündür. Bu məqsədlə müxtəlif növ absorbent və adsorbentlər seçilir.

4.6. Flotasiya üsulu ilə zənginləşdirmə.

Flotasiya üsulundan zənginləşdirici fabriklərdə oksidləşdirilmiş əlvan metal, bir sıra nadir metal, apatit, təbii kükürd, daş kömür və sulfidli süxurların və digər xammalların qatılaşdırılmasında geniş istifadə olunur. Bu onunla izah edilir ki, müxtəlif xassələrə malik olan flotoreagentlərdən istifadə etməklə mürəkkəb tərkibli dağ süxurlarını həm ayırmaq, həm də zənginləşdirmək mümkündür. Digər üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, flotoreagentin çox az miqdarı ilə tonlarla xammalı zənginləşdirmək və ayırmaq mümkün olur. Məsələn, 100 qram flotoreagent sərf etməklə bir ton süxur zənginləşdirmək mümkündür. Flotasiya üsulu ilə xammalın zənginləşdirilməsi prosesi mineral hissəciklərin su ilə islanmasının müxtəlifliyinə əsaslanır. İslanmayan hissəciklər suyun səthinə, islanan hissəciklər isə aparatın dibinə yatır. Proses flotasiya maşınlarında aparılır.

Materialların islanma dərəcəsi bərk cisim – maye – hava səthlərini ayıran sərhəd xətti boyunca əmələ gələn islanmanın kənar bucağı ilə müəyyən edilir (Şəkil 4.7).



Şəkil 4.7. İslanma qabiliyyətinin təsiri

Su islanmayan (hidrofob) hissəciklərlə 1 küt kənar bucaq, islanan (hidrofil) hissəciklərlə iti bucaq əmələ gətirir. Səthi gərilmə qüvvəsi maye səviyyəsini bərabərləşdirməyə cəhd edir və bunun da nəticəsində hidrofob hissəciklər maye içərisindən sıxışdırılıb çıxarılaraq onun üzərində üzür, hidrofil hissəciklər isə maye içərisinə batır. Bu hadisə mineralın sıxlığından asılı olmur və çox vaxt daha ağır hidrofob hissəciklər maye səthində üzür, daha yüngül hidrofob hissəciklər isə maye içərisinə batır.

Flotasiya prosesi pulpa içərisindən xırda hava qabarcıqlarının buraxılması ilə sürətlənir. Ona görə ki, hava qabarcıqları maye içərisindən keçərkən hidrofob material hissəciklərini də özü ilə bilikdə aparır. Nəticədə maye səthində hidrofob material hissəciklərindən ibarət olan köpük layı əmələ gəlir ki, onu da asanlıqla ayırmaq olur. Yaxşı islanan hissəciklər tədricən maşının dibinə yığılır. Qrafit, təbii kükürd və daş kömürün bir çox növləri yüksək hidrofob xassəsinə görə fərqlənilir. Materialların əksəriyyəti islanma xassələrinə görə ya birlərindən az fərqlənilir, ya da yüksək hidrofil xassəsinə ma-

lik olurlar. Belə hallarda flotasiya reagentlərindən istifadə etmək lazımdır. Flotasiya reagentləri mineral hissəciklərinin səth qatında fiziki-kimyəvi xassələrinin geniş həddə dəyişməsinə imkan yaradır. Bütün flotasiya agentləri 3 qrupa bölünür:

- köpükəmələgətiricilər;
- toplayıcılar;
- nizamlayıcılar.

Köpükəmələgətiricilər üzvi səthi aktiv maddələrdən (SAM) ibarət olub, hava qabarcıqlarının dispersliyini mühafizə etməklə köpüyün möhkəmliyinin artmasına imkan yaradır.

Toplayıcılar və ya kollektorlar – molekulası qeyri-polyar (karbohidrogen) hissədən və polyar (karboksil, amin, hidroksil, sulfhidril) qruplardan ibarət olan üzvi maddələrdən ibarət olur. Belə maddələr bərk (yükli) hissəciklər səthində polyar qruplarla adsorbsiya olunaraq onların yükünü neytrallaşdırırlar və bununla da onların hidrofobluğunu yüksəldirlər. Nəticədə belə hissəciklər hava qabarcıqları səthində qatılışır və maye üzərinə çıxır.

Nizamlayıcılar köpükəmələgətiricilərin və toplayıcıların təsirinin seçiciliyin artırılmasına, məsələn, toplayıcıların mineral hissəciklərə təsiri və bu təsir qüvvəsinin tənzimlənməsinə xidmət edir. Ayrılacaq süxurun tərkibində olan mineralların hidrofilliyinin artırılması üçün pulpaya suyun üzünə çıxma qabiliyyətini azaldan dağıdıcılar əlavə edirlər. Məsələn, maye şüşə silikat materiallarının flotasiyasının qarşısını alır. Nizamlayıcılara bəzi mineralların flotasiya prosesinə əlverişli, digərlərinə isə əlverişsiz şərait yaradan maddələr aiddir. Beləliklə, flotasiya reagentlərinin tətbiqi ilə ilkin xammalın çoxdəfəli selektiv flotasiyası həm faydalı komponentləri boş süxurlardan ayırmağa, həm də faydalı komponentlərin bir-birindən ayrılmasına imkan verir. Bu halda flotasiya reagentlərinin sərfi yüksək olmur və adətən bir ton süxurun emal olunmasına 100 qr flotasiya reagenti tələb olunur.

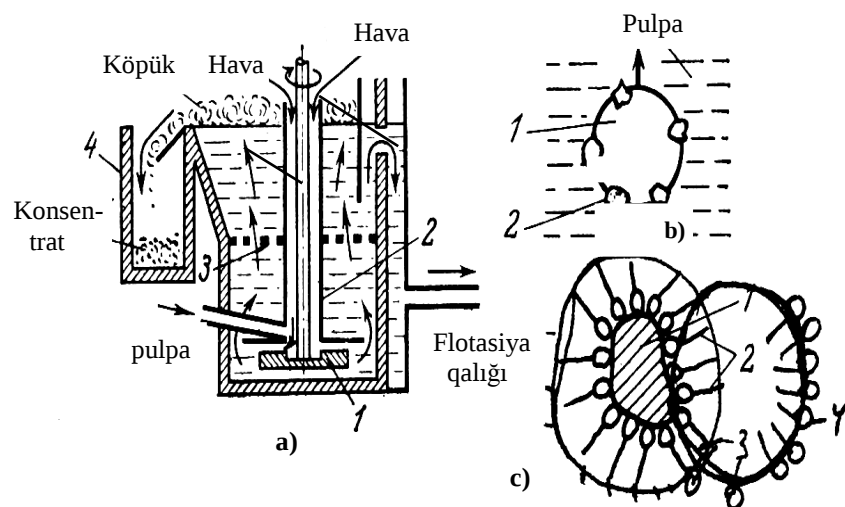
Xammalların zənginləşdirilməsi üçün iki tip flotasiya maşınlarından istifadə olunur:

1. Kameralı – pulpanın (xalis metal əldə etmək üçün su və ya həlledici maye ilə işlənən xırdalanmış filiz) mexaniki qarışdırılması ilə işləyən – flotasiya maşını;

2. Pulpanın pnevmotik qarışdırılması ilə işləyən flotasiya maşını.

Mexaniki flotasiya maşını ardıcıl yerləşdirilmiş kameralardan ibarətdir ki, onların birinin kəsiyi şəkil 3.8-də göstərilmişdir. Xırdalanmış material flotoreagentlə birlikdə maşına verilir. Maşın kamera-rezervuardan, onun daxilində yerləşdirilmiş üfqi tor və onların arasında yerləşdirilmiş borulardan ibarətdir. Borularla, kollektordan kameraya təzyiq altında köpük əmələ gəlməsi üçün hava və flotasiya üçün reagentlərlə birlikdə təzə pulpa verilir. Hava, qarışığı qarışdırır və islanmayan hissəcikləri (hidrofob hissəcikləri) köpüklə birlikdə suyun səthinə qaldırır. Hava həm də suspenziyanın kamera həcmində sirkulyasiyasını təmin edir. Suyun səthinə qalxan hissəcikləri səthdə saxlamaq üçün suya köpük əmələgətirici reagentlər (şam yağı, ağac şirəsi) əlavə edilir. Köpük xammal hissəcikləri ilə birlikdə novlar vasitəsilə xaric olaraq qatılaşdırılmağa və süzülməyə göndərilir. Kamera 3 ocaq qəfəslili üfqi tor vasitəsilə aşağı qarışdırıcı və yuxarı ayırıcı hissəyə bölünür. Ayırıcı kameranın yuxarı hissəsindən fasiləsiz olaraq tərkibində konsentrat saxlayan minerallaşdırılmış köpük çıxarılır. Ayırıcı kameranın aşağı hissəsindən aralıq kamera vasitəsilə pulpa şəklində flotasiya prosesində yaranan qalıq – kameranın dibinə yatan hissəciklər boş süxur kimi çıxarılır. Əgər bu tullantının tərkibində qiymətli komponentlər olarsa, o halda qalıq pulpa yenidən flotasiya reagentləri ilə birlikdə sonrakı zənginləşdirmə prosesinə verilir. Konsentrat çökdürücü və filtrlərdə ayrılır və qurudulur. Əgər flotasiya qalığının tərkibi boş süxurdan ibarət olarsa, o halda onu xaric edirlər. Təbii minerallar əsasən yaxşı islanır. Onların ayrılması üçün suspenziyaya xüsusi maddələr – yıgıcılar, reagent-kollektorlar əlavə edilir. Bu reagentlər onların islanma qabiliyyətini azaldır. Belə maddələrə misal olaraq olein

və naften turşularını misal göstərmək olar. Lazım gəldikdə suspenziyaya elə flotoreagentlər əlavə edilir ki, filizlərin birgə flotasiyasını təmin edir. Bu zaman flotasiya olunan xammalın tərkibində bir neçə faydalı material olur. Elə flotoreagentlər də vardır ki, əksinə, flotasiya zamanı onlardan istifadə olunarkən konsentratda yalnız bir faydalı element qalır, qalan faydalı elementlər boş süxurla birgə ayrılır. Belə flotasiya selektiv flotasiya adlanır.



Şəkil 4.8 Flotasiya maşınlarının növləri

a – flotasiya maşını: 1 - qarışdırıcı; 2 – havanın verilməsi üçün boru; 3 – tor; 4 – konsentrat üçün navalça;
b – su ilə islanmayan hidrofob hissəciklərin hava qabarcıqları vasitəsilə flotasiyası: 1 – hava qabarcıqları; 2 – hissəciklər;
c – flotasiya olunan material hissəcikləri səthində toplayıcının adsorbsiyası: 1 – hissəciklər; 2 – toplayıcı SAM₁ (səthi aktiv maddə) molekulu və ya ionları; 3 – hava, 4 – SAM₂ (səthi aktiv maddə).

5. Qeyri – üzvi maddələrin kimyəvi texnologiyası

5.1. Ammonyakın istehsal texnologiyası

Hal – hazırda sənayecə inkişaf etmiş bütün ölkələrdə nitrat turşusu istehsalı əsas aparıcı sahələrdən hesab olunur. Belə ki, bütün dünya üzrə 1955-ci ildə 8 mln.ton, 1965-ci ildə 20 mln.ton, 1975-ci ildə 66 mln.ton, 1980-cı ildə 100 mln.ton, 1985-ci ildə 120 mln.ton və s. ammonyak istehsal olunmuşdur. Ammonyakın orta illik artımı son 20 il ərzində 10-19% təşkil etmişdir.

Ammonyak istehsalı, məlum olduğu kimi, böyük enerji tutumu ilə fərqlənir. Ammonyak istehsalının ilk qurğularında f.i.ə. 10 -11% - dən artıq olmurdu. Ammonyak istehsalında təbii qazdan istifadə etməklə ümumi energetik f.i.ə. – nı 40% - ə qədər artırmaq mümkün olmuşdur. Müasir ammonyak enerji texnologiyası aqreqatları praktik olaraq müstəqil istehsal sahəsi olub məhsuldarlığı 450 – 500 min ton/il və ümumi energetik f.i.ə. 50 - 52% təşkil edir.

Ammonyakın azot və hidrogendən sintez prosesi dönmə prosedir. Bu reaksiya həcmi azalması və istiliyin ayrılması ilə gedir. Ona görə də Le-Şatlye prinsipinə uyğun olaraq temperaturun azalması və təzyiqin artması tarazlığı sağa yönəldir:



Qeyd etmək lazımdır ki, azot molekulunda çox davamlı üçqat rabitə mövcuddur. Ona görə də azot yüksək temperaturda belə hidrogenlə çox zəif birləşir. Ammonyakın çıxımı əsasən təzyiqin artmasından asılı olur. Bunları nəzərə alaraq prosesi sürətləndirmək üçün yüksək temperaturdan (400–450°C), yüksək təzyiqdən ($3 \cdot 10^7 N/m^2$), həm də katalizatordan istifadə edilir. Katalizator kimi Fe₃O₄ – dən reduksiya yolu ilə alınan dəmirdən istifadə olunur. Bu katalizator öz aktivliyini çox tez

itirdiyi üçün ona promotor kimi A_2O_3 , K_2O , CaO və s. əlavə edilir. Göstərilən promotorlar əlavə edildikdə dəmir katalizatoru öz aktivliyini ən azı iki il müddətində itirmir. Qaz qarışığında 0,1% kükürlü birləşmələr olanda katalizatorun aktivliyi dərhal 50% azalır. 1% kükürlü birləşmələr olduqda isə katalizator tamamilə zəhərlənir və yenidən öz aktivliyini bərpa etmir. Dəmir əsasında hazırlanan katalizatoru oksigen və oksigenli birləşmələr (H_2O , CO_2 , CO) də zəhərləyir. Lakin belə zəhərlənmədən sonra onun aktivliyini bərpa etmək mümkündür.

Ammonyakın sintez prosesi heterogen – katalitik prosesdir və bir neçə ardıcıl mərhələdən ibarətdir. Bu mərhələlər aşağıdakılardır:

1. Azot – hidrogen qarışığının katalizator səthinə, oradan da məsamələrə diffuziyası;

2. Katalizator səthində qaz qarışığının kimyəvi adsorbsiyası;

3. Azot və hidrogenin katalizator səthində kimyəvi qarşılıqlı təsiri;

4. Əmələ gələn ammonyakın katalizator məsamələrindən desorbsiyası və onun qaz fazaya diffuziyası.

Göstərilən mərhələlərdən ən yavaş mərhələ azotun kimyəvi adsorbsiyasıdır ki, bu da prosesin sürətini müəyyən etməyə imkan verir. Ammonyakın sintez prosesinin sürəti temperaturdan, təzyiqdən, həcmi sürətdən, habelə azot, hidrogen və ammonyakın qaz qarışığındakı qatılıqlarından asılıdır. Aktivləşmiş dəmir katalizatorundan istifadə olunduqda prosesin sürəti M.İ. Tyomkin formulu ilə hesablanır:

$$\omega = K_1 \cdot P_{N_2} \cdot \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \cdot \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \dots\dots\dots(5.2)$$

Burada: K_1 – ammonyakın sintezinin sürət sabiti;

K_2 – ammonyakın parçalanmasının sürət sabiti;

P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} - müvafiq olaraq azotun, hidrogenin və ammonyakın parsial təzyiqləridir;

α - sabit kəmiyyət olub dəmir katalizatoru üçün 0,5 - ə bərabərdir.

K_1 və K_2 sabitləri ammonyakın sintez reaksiyasının tarazlıq sabitini müəyyən edir. $\frac{K_1}{K_2} = K_{tar}$. Bu sabitlərdən biri

məlum olduqda digərini hesablamaq mümkündür. Ammonyakın sintezi prosesində təzyiq $1 \cdot 10^7 N/m^2$ -ə qədər dəyişdirilə bilər. Tətbiq olunan təzyiqdən asılı olaraq ammonyak istehsalı üç şəraitdə həyata keçirilir:

1) Aşağı təzyiqdə: $1 \cdot 10^7 - 15 \cdot 10^6 N/m^2$.

2) Orta təzyiqdə: $25 \cdot 10^6 - 60 \cdot 10^6 N/m^2$.

3) Yüksək təzyiqdə: $60 \cdot 10^6 - 100 \cdot 10^6 N/m^2$.

Orta təzyiqdə işləyən aparatlar daha çox yayılmışdır. Azotun və hidrogenin fiziki sabitləri müvafiq olaraq cədvəl 5.1 və 5.2 -də göstərilmişdir.

Cədvəl 5.1

Azotun fiziki sabitləri

Molekula çəkisi	Mol həcmi ($0^\circ C$, 760 mm cv.süt.)	760 mm. cv.süt.		Kritik sabitləri		
		$T_{\text{ər.}}$	T_{qay}	$T_{\text{kr}}, ^\circ C$	$P_{\text{kr}}, \text{atm}$	$V_{\text{kr}}, \text{sm}^3/\text{mol}$
28,0134	22403	-210	-195	-47,0	33,5	90,1

Cədvəl 5.2

Hidrogenin fiziki sabitləri

Molekula çəkisi	Mol həcmi (0°C, 760 mm cv.süt.)	760 mm cv.süt.		Kritik sabitləri		
		T _{ərimə}	T _{qay}	T _{kr} , °C	P _{kr} , atm	V _{kr} , sm ³ /mol
2,0149	22412	-259,2	-252,5	239,9	12,8	65,0

5.1.1. Məqsədli məhsulun xarakteristikası

Ammonyak adi şəraitdə kəskin iyə malik rəngsiz qazdır. Suda və digər həlledicilərdə yaxşı həll olur, hemi- və monohidratlar əmələ gətirir. Maye halda ammonyak rəngsiz çevik assosiasiya olunmuş vəziyyətdə olur ki, o da praktiki olaraq elektrik cərəyanını keçirmir. Ammonyakın fiziki sabitləri cədvəl 5.3- də göstərilmişdir.

Cədvəl 5.3

Ammonyakın fiziki sabitləri.

Molekula çəkisi	Mol həcmi (0°C, 760 mm cv.süt.)	760 mm cv.süt.		Kritik sabitləri		
		T _{ərimə}	T _{qay}	T _{kr} , °C	P _{kr} , atm	V _{kr} , sm ³ /mol
17,0306	22049	-77,8	-33,5	132,4	111,5	72,5

Ammonyakın tərkibində olan ən tipik qatışıqlar: su, sürtgü yağı, katalizator tozu, yanıq dəmir, ammonium karbonat, həll olmuş qazlardan (hidrogen, azot, metan) ibarətdir. Sintetik maye ammonyaka qoyulan əsas tələblər cədvəl 5.4-də göstərilmişdir.

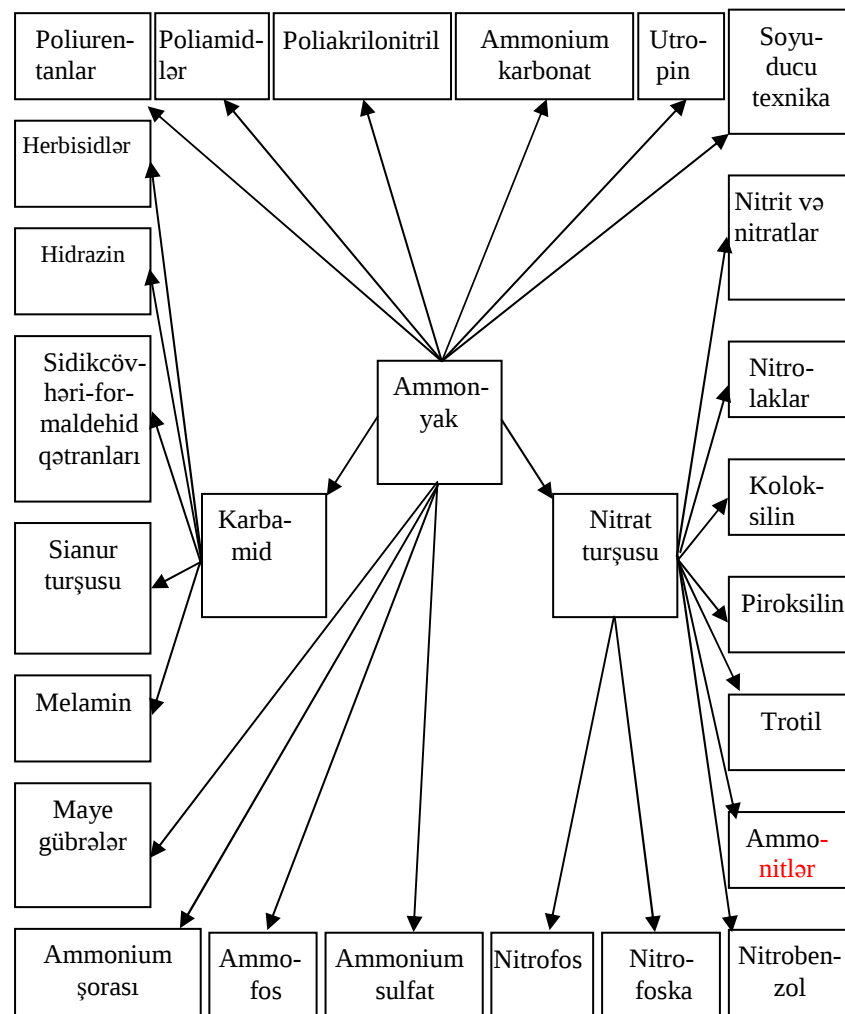
Cədvəl 5.4

Sintetik maye ammonyaka qoyulan əsas tələblər.

Tərkibi, %	1-ci növ	2-ci növ
Ammonyak	> 99,9	>99,6
Nəmlilik	< 0,1	< 0,4
Qatışıqlar, mq/l,		
Yağ	< 10,0	< 35,0
Dəmir	2,0	normalaşdırılmır

Müəyyən olunmuşdur ki, eyni temperaturda təzyiq yüksəldikcə çıxımın artmasına baxmayaraq sintez prosesi axıra qədər getmir. Təxminən 200°C- də və $1 \cdot 10^8$ N/m² təzyiqdə aparılan sintez prosesi nəticəsində çıxım 98% olur. Bu temperaturda reaksiyanın sürəti çox azdır. Ona görə də proses yüksək temperaturda (450-500°C) aparılır. Ammonyakın çıxımı bu temperaturda nisbətən az olsa da proses sürətli gedir. Ammonyakın çıxımını artırmaq üçün sirkulyasiya prosesindən istifadə edilir. Göstərilən şəraitdə bir aktda, yəni qaz qarışığının katalizator kütləsindən bir dəfə keçirilməsində onun ammonyaka çevrilməsi 19-20% təşkil edir. Reaksiyada iştirak etməyən azot – hidrogen qarışığı təkrar-təkrar prosese qaytatılanda, yəni prosesdə sirkulyasiya olunduqda, ammonyakın çıxımı yenə də 98% -ə çatır.

Katalizatora əlavə olunan promotorla (aktivatorlar) katalizatorun keyfiyyətinə və ammonyakın çıxımına böyük təsir göstərir. Təcrübələr göstərmişdir ki, dəmir əsasında hazırlanan katalizatorlara əlavə olunan Al₂O₃ və K₂O aktivatorlarının çəki nisbətləri 1:2 nisbətində olduqda şərait optimal hesab olunur. Ammonyakın əsas istifadə istiqamətləri şəkil 5.1-də, temperatur və aktivatorun ammonyakın çıxımına təsiri cədvəl 5.5- də göstərilmişdir.



Şəkil 5.1. Ammonyakın əsas istifadə istiqamətləri

Cədvəl 5.5
Temperatur və aktivatorun ammonyakın çıxımına təsiri

Promotorlar	Ammonyak sintezi prosesində əmələ gələn qaz qarışığında ammonyakın miqdarı, % ilə						
	400 ⁰ C	425 ⁰ C	450 ⁰ C	475 ⁰ C	500 ⁰ C	25 ⁰ C	550 ⁰ C
Al ₂ O ₃ + K ₂ O	13,1	15,8	18,3	18,2	17,7	16,5	14,1
Al ₂ O ₃ +K ₂ O+ +CaO	15,7	18,9	20,3	20,6	18,8	16,9	14,7
Al ₂ O ₃ + K ₂ O+ + CaO + SiO ₂	16,0	18,6	20,3	19,6	18,1	16,6	14,3

Cədvəl 5.5-dən göründüyü kimi ən yaxşı promotor (aktivator) Al₂O₃+K₂O+CaO hesab edilir və 450-475⁰C temperaturda ammonyakın çıxımı daha yüksək olur. Katalizator hazırlamaq üçün metal dəmirdən, ya da dəmir filizindən (Fe₃O₄) istifadə olunur. Metal dəmirdən istifadə olunduqda o əvvəlcə oksigenlə oksidləşdirilir, sonra isə elektrik sobalarında lazımi miqdarda aktivatorla birlikdə əridilir.

Dəmir filizi götürdükdə filiz əvvəlcə zənginləşdirilir, katalizatorun aktivliyinə mənfi təsir göstərə bilən qarışıqlardan təmizlənir, sonra isə aktivatorla birlikdə əridilir. Hər iki yolla alınan ərinti xırdalanır, ələkdən keçirilir, 4-10 mm-lik dənəciklər şəklində kontakt aparatına doldurulur. Üzərindən azot - hidrogen qarışığı buraxıldıqda dəmir oksidi hidrogenlə reduksiya olunur və dəmirə çevrilir. Bu katalizator ammonyakın sintez prosesini 460–600⁰C – də aparmağa imkan verir.

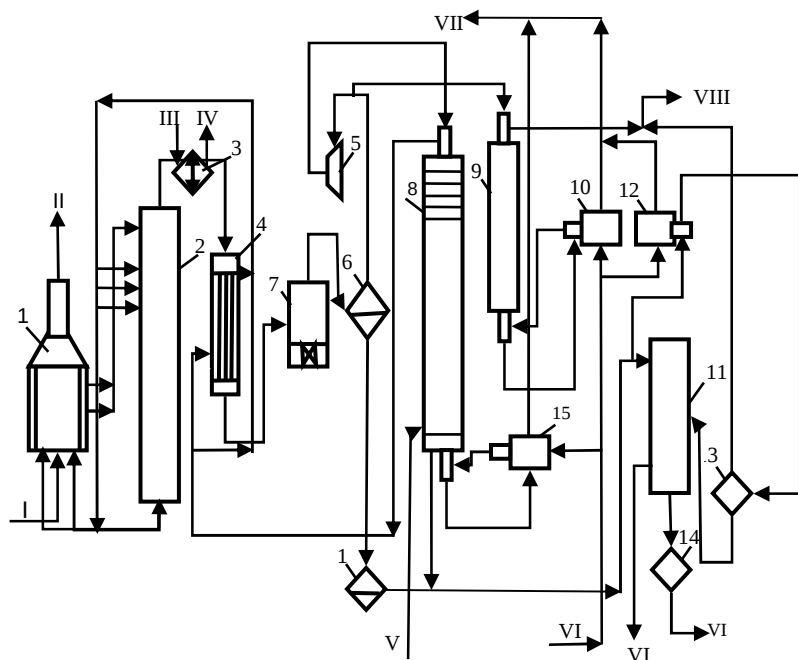
Hazırda əksər sənaye sahələrində ammonyak orta təzyiqdə (25·10⁶ – 60·10⁶ N/m²) istehsal olunur. Bu şəraitdə ammonyakın çıxımı nisbətən yüksək olur, proses sürətlə gedir, həm də bu təzyiqə aparatlar uzun müddət dözə bilər.

5.1.2. Amonyak sintezi prosesinin texnoloji tərtibatı

Ammonyak istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 5.2 –də göstərilmişdir. Təzə azot – hidrogen qarışığı təmizləndikdən sonra mərkəzdənqaçma kompressorunun köməyi ilə 32 MPa təzyiqə qədər sıxılır və hava soyuducusunda (sxemdə göstərilməmişdir) soyudulduqdan sonra 8 kondensasiya kalonunun aşağı hissəsinə daxil olur. Burada azot – hidrogen qarışığı su, karbonatlar və yağ izlərinin qalıq qatışıqlarından təmizlənir. Təzə qaz kondensləşdirilmiş maye ammonyak içərisindən barbotaj edilir və bu zaman su buxarından, yağ və karbon qazı izlərindən azad olur, 3-5% ammonyakla doydurulur və sirkulyasiya qazları ilə qarışdırılır. Alınan qarışıq kondensasiya kalonunun istidəyişdirici boruları içərisindən keçməklə 4 yan istidəyişdiricisinin borulararası fəzasına verilir. 4 yan istidəyişdiricisində sintez kalonundan çıxan qazların istiliyi hesabına qaz qarışığı 185-195⁰C –yə qədər qızdırılır. Sonra sirkulyasiya qazları 2 sintez kalonuna daxil olur. Sintez kalonunda qaz kalonun gövdəsi ilə doldurma örtüyü arasındakı dövrəvi yarıqlardan keçərək aşağıdan yuxarıya doğru hərəkət edir və sintez kalonunun boğazında yerləşən daxili istidəyişdiricinin borulararası fəzasına daxil olur. İstidəyişdiricidə sirkulyasiya qazları konversiya edilmiş qazların istiliyi hesabına reaksiyanın başlanğıc – 400–440°C temperaturuna qədər qızdırılır və sonra ardıcıl olaraq dörd katalizator layından keçir, nəticədə qazın tərkibində ammonyakın qatılığı 15% – ə qədər artır. Azot – hidrogen – ammonyak qarışığı 500–515°C temperaturda daxili istidəyişdiricini keçərək 330°C–yə qədər soyudulur. Qaz qarışığının sonrakı 215°C–yə qədər soyudulması 3 bəsləyici su soyuducusunda, 65°C–yə qədər soyudulması 4 yan istidəyişdiricisində sirkulyasiya olunan soyuq qazla həyata keçirilir. 4 yan istidəyişdiricisindən çıxan qaz qarışığı sonra 7 hava soyuducu aparat blokunda 40°C – yə qədər soyudulur və bu halda ammonyakın bir hissəsi kondensləşdirilir. Soyudulma

zamanı kondensləşdirilmiş maye ammonyak 6 separatorunda ayrılır və sonra tərkibində 10-12% ammonyak olan qaz qarışığı 5 kompressorunun sirkulyasiya çarxına göndərilir. Burada azot – hidrogen qarışığı 32 MPa təzyiqə qədər sıxılır. Sirkulyasiya qazları 50°C temperatur ilə 8 kondensasiya kalonu və 15 maye ammonyak buxarlandırıcısından ibarət olan təkrar kondensləşmə sisteminə daxil olur. 8 kondensasiya kalonunda qazlar 18°C temperatura qədər, 15 maye ammonyak buxarlandırıcısında isə – 5°C-yə qədər soyudulur. 15 maye ammonyak buxarlandırıcısının borulararası fəzasında soyudulmuş sirkulyasiya qazları və mayeləşdirilmiş ammonyak kondensasiya kalonunun separasiya hissəsinə daxil edilir və burada maye ammonyakın qaz qarışığından ayrılması və təzə azot – hidrogen qarışığının sirkulyasiya qazları ilə qarışması prosesi gedir. Sonra qaz qarışığı 4 yan istidəyişdirici aparatı keçməklə yenidən 2 sintez kalonuna verilir. 6 separatorundan çıxan maye ammonyak 16 maqnit filtrini keçərək tərkibində olan katalizator tozlarından təmizlənir və 8 kalonundan gələn maye ammonyakla qarışdırılaraq 4 MPa təzyiqə qədər drosselləşdirilir və 11 maye ammonyak çəninə toplanır. Maye ammonyakın 4 MPa təzyiqə qədər drosselləşdirilməsi nəticəsində onda həll olmuş H₂, N₂, O₂, CH₄ qazlarının ayrılması baş verir. Tank qazları adlanan bu qazların tərkibində 16-18% ammonyak qazı olur. Odur ki, ammonyakın –25°C temperaturda kondensləşdirilməsi ilə utilizasiya olunması məqsədilə tank qazları 12 buxarlandırıcısına göndərilir. 12 buxarlandırıcısından çıxan tank qazları və kondensləşdirilmiş ammonyak 13 separatoruna daxil olur ki, burada da maye ammonyakın ayrılması prosesi gedir. 13 separatorundan ayrılan maye ammonyak 11 çəninə göndərilir. Sirkulyasiya qazlarının tərkibində inert qazların miqdarı 10%-dən artıq olmamalıdır. Bunun üçün 6 separatorundan sonra qazların üfürülmə prosesi aparılır. Üfürülmə qazları tərkibində 8-9% NH₃ olur ki, onu da 9 kondensasiya və 10 buxarlandırıcı kalonlarında –25... –30°C temperatur həddində kondensləşdir-

məklə ayrılır. Tank və üfürülmə qazları tərkibindən ammon-
yakı ayırdıqdan sonra onlardan yanacaq qazı kimi istifadə
edirlər.



Şəkil 5.2. Ammonyak istehsalı prosesinin texnoloji sxemi:

1 – qaz qızdırıcısı; 2 – ammonyak sintezi kalonu; 3 – su qızdırıcısı;
4 – yandan qoşulan istidəyişdirici; 5 – kompressorun sirkulyasiya
çarxı; 6 – maye ammonyak separatoru; 7 – hava soyuducu aparat
bloku; 8 – kondensasiya kalonu; 9 – yelçəkən qazların
kondensasiya kalonu; 10 – yelçəkən qazlar xəttinə maye
ammonyak buxarlandırıcısı; 13 – separator; 14 – aralıq drenaj
tutumu; 15 – maye ammonyak buxarlandırıcısı; 16 – maqnit filtri;
I – təbii qaz; II – tüstü qazları; III – su; IV – kondensat; V – təzə
ammonyak – hidrogen qarışığı; VI – maye ammonyak; VII –
üfürülmə qazları; VIII – üfürülən yanacaq qazları.

5.2. Nitrat turşusunun istehsal texnologiyası

Nitrat turşusu – çox böyük əhəmiyyəti olan mineral
turşulardan biridir. Kimya sənayesində istehsal həcminə görə
nitrat turşusu sulfat turşusundan sonra ikinci yerdə durur. Nitrat
turşusu sənayedə və kənd təsərrüfatında istifadə olunan bir çox
məhsulların istehsalında istifadə olunur:

Ümumi istehsal olunan nitrat turşusunun 40% -i
mürəkkəb və azotlu mineral gübrələrin alınmasına sərf olunur;

Nitrat turşusu sintetik boyalar, partlayıcı maddələr,
nitrolaklar, plastik kütlələr, sintetik dərman maddələri və s.
alınmasında geniş istifadə olunur.

Qatılaşdırılmış nitrat turşusu (xüsusilə 10% H_2SO_4 əlavə
edilməklə) adətən polad sistemlərdə (bir sıra mayeləri saxlamaq
və daşımaq üçün böyük çən, vaqon və ya avtomobil) daşınır.
Laboratoriya təcrübələrində adətən 65%-li nitrat turşusundan
istifadə olunur. Sənayedə nitrat turşusunun iki növündən
istifadə olunur: durulaşdırılmış 50–60% -li və qatılaşdırılmış
96–98% -li nitrat turşusu.

Əvvəllər nitrat turşusunu Çili şorasına sulfat turşusu təsir
etməklə alırdılar. Hal-hazırda nitrat turşusu sintetik amonyak-
dan alınır və əsasən də azotlu gübrələrin emalına sərf olunur.

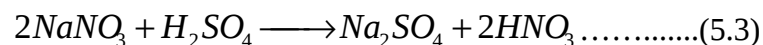
5.2.1. Nitrat turşusunun istehsal üsulları:

Nitrat turşusu sənayedə üç üsulla istehsal olunur:

1. Sulfat üsulu;
2. Ammonyakın katalitik oksidləşməsi üsulu;
3. Qövs üsulu.

Sulfat üsulu ilə nitrat turşusunun alınması – Bu üsulla
nitrat turşusu almaq üçün natrium şorası ($NaNO_3$) qatı sulfat
turşusu ilə çuqundan hazırlanmış retortlarda qarışdırılaraq
qızdırılır. Alınan nitrat turşusu buxarları soyuduculardan

keçdikdə mayeləşir və qəbuledicilərə toplanır. Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

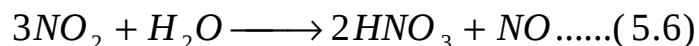
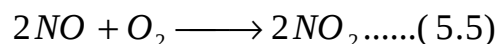
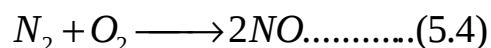


Alınan turşunun qatılığı 96 – 98% olur. Bu üsulla alınan turşu təmiz olur. Lakin natrium şorasının ehtiyat mənbələrinin məhdudluğunu və sənayenin əksər sahələrində tətbiq olunan sulfat turşusunun çox işləndiyini nəzərə alaraq XX əsrin əvvəllərindən başlayaraq bu üsulla nitrat turşusu almırlar.

Ammonyakın katalitik oksidləşməsi üsulu ilə nitrat turşusunun alınması.

Bu üsul çox əlverişli üsuldur. Bu üsulla nitrat turşusunun alınması prosesinin xammalları: ammonyak, hava və sudan ibarətdir. Hazırda ən çox tətbiq olunan üsul nitrat turşusunun ammonyakdan alınması üsuludur.

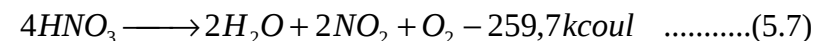
Qövs üsulu. Bu üsulda nitrat turşusu almaq üçün hava azotundan istifadə edilir. Bu məqsədlə hava azotu elektrik qövsündə oksidləşdirilir. Elektrik qövsünün temperaturu 3000°C -dən çox olur. Bu temperaturda azot oksidləşərək əvvəlcə azot 2-oksidi(NO) əmələ gətirir. Havada öz-özünə oksidləşən azot 2-oksidi absorbsiya olunduqda aşağıdakı reaksiyalar üzrə nitrat turşusuna çevrilir:



Bu zaman ayrılan azot 2-oksidi yenidən oksidləşərək prosesi davam etdirir.

5.2.2. Məqsədli məhsulun xarakteristikası

Susuz nitrat turşusu donma temperaturu – 41, qaynama temperaturu 86°C olan ağır rəngsiz mayedir. Nitrat turşusunun qaynaması turşunun qismən parçalanması ilə müşayiət olunur:

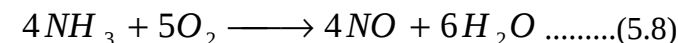


Ayrılan azotdioksidi turşuda həll olaraq onu sarı və ya qırmızı (azotdioksidinin miqdarından asılı olaraq) rəngə boyayır. Nitrat turşusu güclü oksidləşdiricidir. Metallar (Pt, Rh, Ir, Au metalları istisna olmaqla) qatı nitrat turşusunun təsiri ilə müvafiq oksidlərə çevrilirlər, əgər bu oksidlər nitrat turşusunda həll olarsa onda nitratlar əmələ gətirirlər.

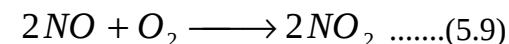
5.2.3. Ammonyakın katalitik oksidləşməsi üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı prosesinin kimyəvi konsepsiyası

Duru nitrat turşusunun ammonyakın katalitik oksidləşməsi üsulu ilə istehsalı prosesi üç mərhələdən ibarətdir:

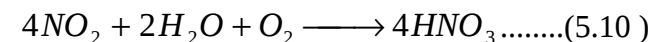
1. Ammonyakın konversiyası ilə azot 2-oksidi alınması:



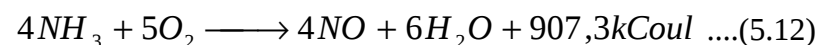
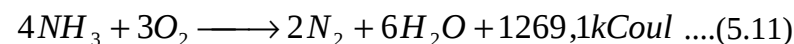
2. Azot 2-oksidi azot 4 – oksidinə oksidləşməsi:

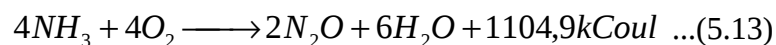


3. Azotdioksidin su ilə absorbsiyası:

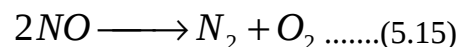
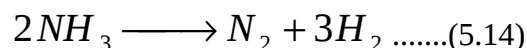


Ammonyakın havanın oksigeni ilə katalizatorsuz oksidləşməsi zamanı ancaq N_2 alınır. Ammonyakın katalitik oksidləşməsi ekzotermik prosesdir. Prosesin aparılma şəraitindən asılı olaraq ammonyakın oksidləşməsi müxtəlif istiqamətlərdə gedir:





Proses kontakt aparatında katalizator üzərində getdiyindən ayrılan istilik prosesin getməsinə kifayət edir. Temperaturun 800–900°C-dən yüksək olması ammoniyakın və alınan azot 2 – oksidinin parçalanması ilə nəticələnir.



Ammoniyakın oksidləşməsi prosesində istifadə olunan katalizatorlar platin və onun ərintiləri əsasında hazırlanır. Bu katalizator iştirakında ammoniyakın çevrilmə dərəcəsi ən yüksək olur. Platin, palladium və rodium metallarının ərintisindən (Pt + 4 % Pd + 3,5 % Rh) hazırlanan nazik telin diametri 0,06 – 0,09 mm olur və həmin teldən tor hazırlanır. Ammoniyakın oksidləşmə dərəcəsi torda olan düyünlərin hər sm² –dəki sayından asılıdır. NO–nun ən yüksək çıxımı 1sm² tordakı düyünlərin sayı 1024 – 1030 olduqda əldə edilir. Əgər oksidləşmə prosesi təzyiq altında (8–10 atm) aparılırsa platin – rodium katalizatorundan (Pt + 7,5 % RH) istifadə edilir. Platina rodium və palladiumun əlavə edilməsində məqsəd katalizator torunun möhkəmliyini artırmaq və platinin sərfini azaltmaqdır.

Platin katalizatoru üzərində ammoniyakın oksidləşməsi mürəkkəb heterogen proses olduğu üçün bu proses bir neçə ardıcıl mərhələdən ibarətdir:

- 1) Reaksiyaya daxil olan maddələrin katalizator səthinə diffuziyası;
- 2) Oksigenin aktiv adsorbsiyası;
- 3) Katalizator səthində molekulların qarşılıqlı təsiri;
- 4) Reaksiya məhsullarının katalizator səthindən desorbsiyası.

Göstərilən mərhələlərdən ən az sürətli ammoniyakın katalizator səthinə diffuziya etməsidir. Bu mərhələdə ammoniyakın oksidləşmə sürəti təyin olunur. Oksidləşmə məhsulu olan

azot 2–oksidin çıxımına bir sıra amillər təsir göstərir: temperatur, kontakt müddəti, hava – ammoniyak qarışığının təmizliyi, NH₃:O₂ qarışığı nisbəti.

a) Temperaturun təsiri.

Temperaturun artırılması ammoniyakın qarışıqdakı diffuziya əmsalı və reaksiya sürətinin artmasına səbəb olur, ona görə də əsasən diffuziya sahəsində baş verən reaksiyalar sürətinin artırılması üçün temperatur ən effektiv vasitə hesab olunur. Bunu cədvəl 5.6- da göstərilən termodinamiki dəlillər də sübut edir.

Cədvəl 5.6.

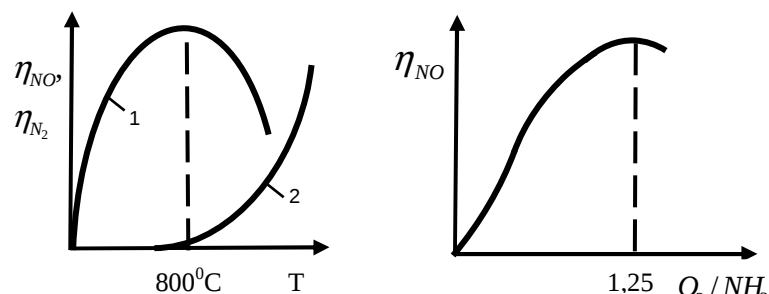
Ammoniyakın oksidləşməsi reaksiyasının termodinamiki xarakteristikası

Reaksiya	ΔH , Coul/mol	ΔG , kCoul/mol	
		298°K	1173°K
$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$	– 226,0	– 246,2	– 441,6
$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$	– 317,2	– 326,9	– 335,2

Cədvəl 5.6–dan göründüyü kimi ammoniyakın azot oksidinə oksidləşməsi reaksiyasının sürəti temperatur artdıqca iki dəfəyədək artdığı halda, ammoniyakın azota qədər oksidləşmə reaksiyasının sürəti isə demək olar ki, dəyişmir. Elementar azot və azot oksidinin çıxımının temperaturdan asılılığı şəkil 5.3-də göstərilmişdir.

Qaz qarışığında ammoniyak və oksigen nisbəti prosesin temperatur rejimi və ümumi sürətinə o halda təsir göstərir ki, əgər limitləşdirici mərhələ kimyəvi reaksiya olsun, başqa sözlə proses kinetik sahədə baş versin. Ammoniyak–hava qarışığı tərkibində komponentlər stexiometrik nisbətdə olduqda ammoniyakın azot (II) oksidinə çevrilmə dərəcəsi 0,65 kütlə

vahidini aşmır. Azot oksidi çıxımını artırmaq üçün prosesi $O_2:NH_3=1,8—2,0$ nisbətində aparırlar ki, bu da ammonyak–hava qarışığı tərkibində 0,095—0,105 həcm payı ilə ammonyaka və 0,18—0,19 həcm payı ilə oksigenə uyğun gəlir. Azot oksidi çıxımının ammonyak–hava qarışığı tərkibindən asılılığı şəkil 5.4. – də göstərilmişdir.



Şəkil 5.3. NO və N_2 çıxımının temperaturdan asılılığı
1 – NO; 2 – N_2 .

Şəkil.5.4. NO çıxımının ammonyak – hava qarışığı tərkibindən asılılığı

b) Təzyiqin təsiri.

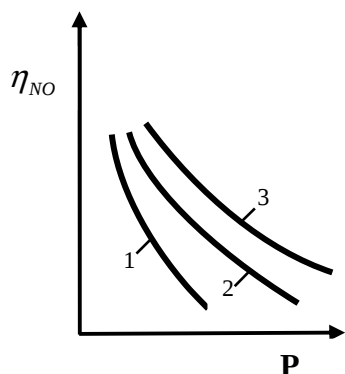
Təzyiqin artırılması reagentlərin qatılığının və katalizatorun məhsuldarlığının artmasına səbəb olur ki, bu da ammonyakın oksidləşmə prosesini sürətləndirir. Lakin bu halda azot oksidinin çıxımı azalır, eroziya və katalizatorun itkisi artır ki, nəticədə məhsulun maya dəyəri də aşağı düşür. Məsələn, əgər proses atmosfer təzyiqində (10^5 Pa) aparılırsa katalizator itkisi bir ton nitrat turşusuna görə 0,05 qr. – dan artıq olmur, onda 0,8 MPa təzyiqdə katalizator itkisi 0,4 qr./tona çatır. Müxtəlif temperaturalarda azot oksidi çıxımının təzyiqdən asılılığı şəkil 5.5 –də göstərilmişdir.

c) Kontakt müddətinin təsiri.

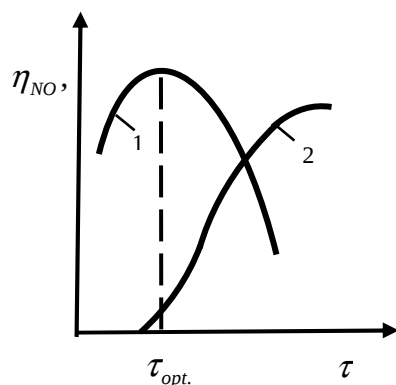
Ammonyakın azot oksidinə katalitik oksidləşmə sürəti çox yüksəkdir. Saniyənin onmində bir hissəsi müddətində ammonyakın azot oksidinə çevrilmə dərəcəsi atmosfer təzyiqində 97—98%, 0,8—1,0 MPa təzyiqdə isə 98 — 96% olur. Bu halda kontakt müddəti aşağıdakı tənlik üzrə hesablanır:

$$\tau_k = \frac{V_k}{W} \dots\dots\dots(5.16)$$

Burada: V_k — platin katalizatorundan istifadə edərkən paketdəki torların sayı ilə müəyyən edilən katalizatorun həcmi, W — ammonyak-hava qarışığının həcmi sürəti. Reaksiyanın kontakt müddəti katalizatorun təbiətindən asılıdır və platin katalizatorları üçün 10^{-4} – 10^{-5} san, oksid katalizatorları üçün 10^{-2} san. təşkil edir. Kontakt müddətinin artırılması, yəni ammonyak–hava qarışığının həcmi sürətinin azaldılması ammonyakın elementar azota qədər oksidləşməsi reaksiyasını sürətləndirir (şəkil. 5.6.).



Şəkil 5.5. Azot oksidi çıxımının təzyiqdən asılılığı ($T_1 < T_2 < T_3$):
1 – T_1 ; 2 – T_2 ; 3 – T_3 .



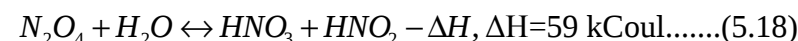
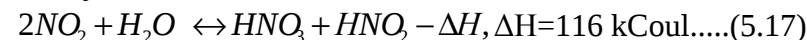
Şəkil 5.6. Azot və azot-2 oksidi çıxımının kontakt müddətindən asılılığı:
1 – NO; 2 – N_2O .

Bu mərhələdə prosesin optimal rejimi amonyakın oksidləşmə selektivliyini, katalizator itkisinin minimum olmasını, prosesin avtotermikliyini təmin etməlidir. Bu tələbatları aşağıda göstərilən optimal şərait təmin edir: temperatur 800°C , təzyiq 0,1—1,0 MPa, $O_2:NH_3=1,8-2,0$ molyar nisbəti, kontakt müddəti – $1-2 \cdot 10^{-4}$ san. Bu şəraitin yerinə yetirilməsi üçün ilkin ammonyak–hava qarışığı həcm payı ilə aşağıdakı tərkibdə olmalıdır: ammonyak 0,10—0,115, oksigen 0,18—0,19, azot 0,70—0,72. Belə tərkibli ammonyak–hava qarışığından istifadə edərkən kontakt aparatından çıxan nitroz qazları tərkibində azot oksidinin həcm payı ilə miqdarı 0,08 – dən 0,11 -ə qədər ola bilər.

d) Azotdioksidinin absorbsiyası

Absorbsiya prosesinə daxil olan nitroz qazları müxtəlif azot oksidləri (NO_2 , N_2O_4 , NO, N_2O), elementar azot, oksigen və su buxarından ibarət mürəkkəb qarışıqdır. Nitroz qazlarının tərkibi oksidləşmə şəraitindən, yəni 5.17-5.19 reaksiya

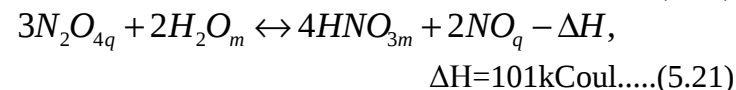
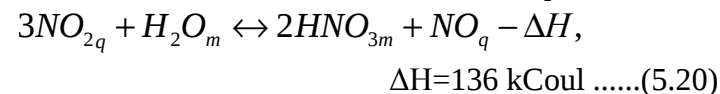
tənlikləri ilə göstərilən sistemin vəziyyətindən asılıdır. Nitroz qazlarının tərkibində olan azot 4–oksidindən başqa digər oksidlər su ilə reaksiyaya girmir. Azot dioksidi su ilə aşağıdakı reaksiyalar üzrə təsirdə olur:



Alınan zəif nitrit turşusu aşağıdakı reaksiya üzrə parçalanır:



5.17, 5.18 və 5.19 tənliklərini cəm şəklində yazsaq azot oksidlərinin su ilə udulma tənliklərini alırıq:



Bu tənliklər göstərir ki, absorbsiya zamanı üç mol azot 4–oksidindən iki mol nitrat turşusu və bir mol azot 2–oksid əmələ gəlir. Əmələ gələn azot 2–oksid yenidən tsiklə qaytarılaraq azot 4–oksidinə qədər oksidləşdirilir. Azot 4–oksid qazın sərhəd layından maye səthinə keçərək onda absorbsiya olunur. Bu halda azot 4–oksidinin su ilə reaksiyaya girmə (reaksiya 5.17) sürəti diffuziya və nitrit turşusunun parçalanma sürətindən çox olur (reaksiya 5.19).

Əmələ gələn azot 2–oksid qaz fazaya ayrılır və orada oksigenlə azot–4 oksidinə qədər oksidləşir. Azot 4–oksidinin su ilə absorbsiya prosesinin sürəti heterogen proseslər üçün aşağıdakı tənliklə ifadə edilir:

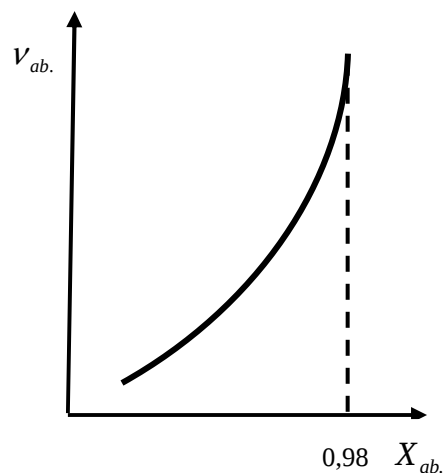
$$U = k_M \cdot F \cdot \Delta p = k_M \cdot F (p_{NO_2} - p_{NO_2}^*) \dots (5.22)$$

Burada, Δp — absorbsiyanın hərəkətverici qüvvəsi;

p_{NO_2} — qaz fazada NO_2 –nin parsial təzyiqi;

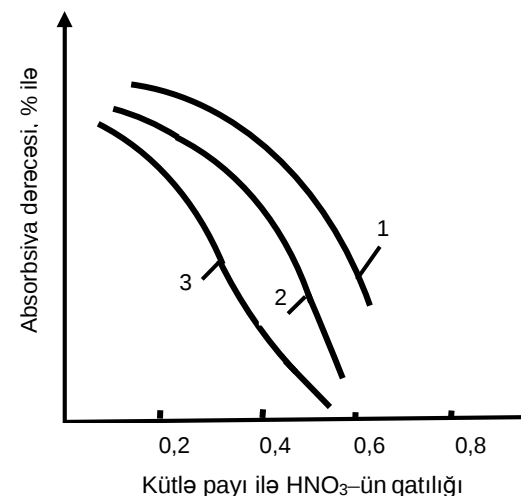
$P_{NO_2}^*$ — nitrat turşusunun sulu məhlulu səthində NO_2 – nin tarazlıq təzyiqi.

Absorbsiya prosesində turşunun qatılığının artması ilə azot 4 – oksidinin tarazlıq təzyiqi artır və prosesin hərəkətverici qüvvəsi azalır. Bunun nəticəsində absorbsiya prosesi ləngiyir.



Şək. 5.7. Absorbsiya həcmnin absorbsiya dərəcəsindən asılılığı.

« $NO_2-HNO_3-H_2O$ » sisteminin vəziyyəti və deməli alınan nitrat turşusunun qatılığı temperatur, təzyiq, udulan qaz qarışığında azot dioksidinin parsial təzyiqi və əmələ gələn nitrat turşusunun qatılığından asılıdır. Temperatur və turşunun qatılığının azaldılması və təzyiqin artırılması azot 4–oksidinin nitrat turşusunun sulu məhlulunda absorbsiya dərəcəsini artırır. Atmosfer təzyiqində və $25^\circ C$ temperaturda azot oksidinin absorbsiyası praktik olaraq dayanır, bu zaman turşunun qatılığı 65% -ə çatır (şəkil 5.8).



Şəkil 5.8. Azotdioksidinin absorbsiya dərəcəsinin nitrat turşusu qatılığından asılılığı.

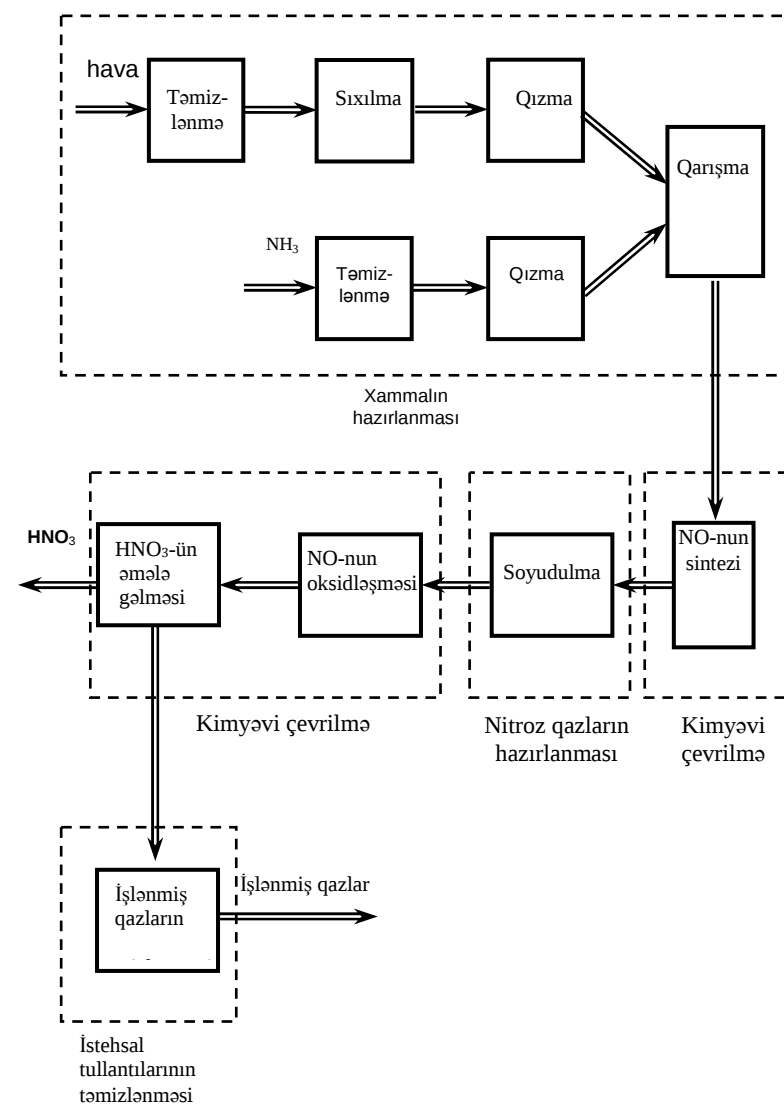
1 - $C_{NO_2}^I$; 2 - $C_{NO_2}^{II}$; 3 - $C_{NO_2}^{III}$;

5.2.4. Təqdim olunan texnologiyanın əsaslandırılması

Xammal kimi ucuz, əlverişli və etibarlı sintetik ammoniyakdan istifadə olunur. Bu zaman seçilən optimal reaksiya şəraitində götürülən ammoniyakın praktiki olaraq hamısı azot 2–oksidinə çevrilir; reaksiya dönməyən olub tez başa çatır və retsikl tələb olunmur. Yüksək təzyiqdən istifadə etməklə aparatların ölçülərini kiçiltmək və məhsuldarlığı artırmaq mümkün olur, lakin bu halda temperatur və katalizator torlarının sayı artır. Azot oksidi çıxımının 0,41–0,71 MPa təzyiqdə 98% – dən artıq olmasını təmin etmək üçün temperaturun $950^\circ C$ – dən artıq olması lazımdır. Buna müqabil kontakt müddəti 1,1 – 10 san. – dən az, qazın verilmə sürəti isə

160 litr/dəqiqədən artıq olmalıdır. Ümumiyyətlə, temperaturun artması çıxımın artmasına səbəb olur, lakin bu baha qiymətli katalizatorun birbaşa, böyük miqdarda itməsinə səbəb olur.

Azot 2 – oksidinin oksidləşməsi aşağı temperaturlarda baş verdiyinə görə qarışıq su ilə soyudulur, alınan su buxarı texnoloji ehtiyaclar üçün sərf olunur və bu da iqtisadi baxımdan əlverişli olur. Azotdioksidinin absorbsiyası təmizlənmiş su ilə kalon tipli aparatlarda aparılır, bu zaman azotdioksidinin absorbsiya dərəcəsi 99%, işlənmiş qazların tərkibində azot oksidlərinin miqdarı isə 0,11%-ə qədər olur. Nitrat turşusu istehsalının funksional sxemi şəkil 5.9 – da göstərilmişdir.



Şəkil 5.9. Nitrat turşusu istehsalının funksional sxemi.

5.2.5. Texnoloji parametrlərin seçilməsinin əsaslandırılması

Ammonyakın oksidləşməsi reaksiyası üçün 1 mol ammonyaka 1,25 mol oksigen lazım olur. Azot 2–oksidin çıxımı o vaxt maksimum olur ki, verilən ammonyak–hava qarışığında ammonyakla oksigenin mol nisbətləri 2,01:1,7 kimi olsun. Belə qarışıqda ammonyakın miqdarı 9,5 – 11,5% olur. Ammonyak – hava qarışığı müəyyən faiz nisbətində partlayıcı olur. Müəyyən olunmuşdur ki, ammonyak–hava qarışığında ammonyakın miqdarı 16% – dən az, 26% – dən çox olduqda qarışıq partlayıcı olur. İstehsalat şəraitində hava–ammonyak qarışığının partlama intervalına uyğun gəlməyən tərkibindən istifadə edilir. Ammonyakın oksidləşmə prosesi ekzotermiki olduğu üçün qurğuya verilən nə hava, nə də ammonyak əvvəlcədən kənarda qızdırılmır. Qarışıq yalnız prosesdən alınan nitroz qazlarının istiliyi hesabına qurğunun hava qızdırıcısında 300°C – yə qədər qızır.

Azotmonooksidinin azotdioksidinə oksidləşməsi prosesi 170°C temperaturda aparılır. Reaksiya istiliyi hesabına temperatur 300°C–yə qədər yüksələ bilər. Prosesin oksidləşmə dərəcəsi 85% təşkil edir. Azotdioksidinin absorbsiyası 35 – 40°C temperaturda aparılır, çünki bu halda tarazlıq sağa doğru yönəlir, turşunun qatılığı 55 – 58% təşkil edir.

5.2.6. Texnoloji sxemin izahı

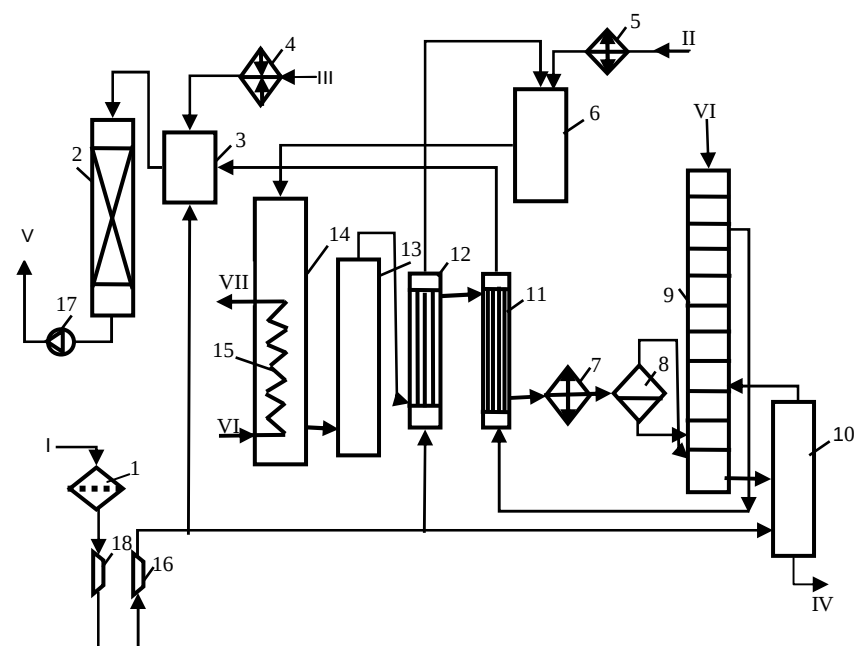
0,716 MPa təzyiq altında nitrat turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 5.10 – da göstərilmişdir. Atmosfer havası 1 ikipilləli filtrində əsaslı təmizlənmə mərhələsini keçir. Təmizlənmiş hava ikipilləli hava kompressorunda sıxılır. 18 turbokompressorunun birinci pilləsində hava 0,35 MPa təzyiqə qədər sıxılır, bu halda o, adiabatik sıxılma nəticəsində 165–175°C temperatura qədər qızır. Hava soyudulduqdan sonra 16 ikinci sıxılma pilləsinə

verilir ki, burada da onun təzyiqi 0,716 MPa təzyiqə qədər artırılır. Sıxıldıqdan sonra havanın əsas axını 12 hava qızdırıcısında nitroz qazlarının istiliyi hesabına 250–270°C –yə qədər qızdırılır və ammonyakla qarışdırılmaq üçün 6 qarışdırıcısına verilir.

Maye ammonyakın buxarlandırılması ilə alınan qazşəkilli ammonyak nəmlikdən, yağlardan və katalizator tozlarından təmizləndikdən sonra 5 qızdırıcısını keçməklə 150°C–yə qədər qızdırılaraq həmçinin 6 qarışdırıcısına daxil edilir. Təmizləndikdən sonra tərkibində 10%-ə qədər ammonyak olan ammonyak–hava qarışığı konversiya olunmaq üçün 14 kontakt aparatına verilir. Ammonyakın konversiyası platin–rədiüm katalizatoru torları üzərində 870–900°C temperaturda aparılır, bu halda konversiya dərəcəsi 96% –ə çatır. Nitroz qazları 890–910°C temperatur ilə kontakt aparatının altında yerləşdirilən 15 utilizasiya qazanına verilir. 15 utilizasiya qazanında nitroz qazlarının 170°C – yə qədər soyudulması hesabına kimyəvi təmizlənmiş bəsləyici suyun buxarlanması baş verir. Bu halda 1,5MPa təzyiqli və 230°C temperaturlu buxar alınır. Utilizasiya qazanından sonra nitroz qazları 13 oksidləşdirici kalona verilir. Bu kalon boş aparat olub yuxarı hissəsinə platin katalizatorunu tutmaq üçün şüşə lifdən hazırlanmış filtr quraşdırılır. Nitroz qazlarının qismən oksidləşməsi artıq utilizasiya qazanında baş verir (40%–ə qədər). 13 oksidləşdiricisində oksidləşmə dərəcəsi 85% – ə qədər artır. Oksidləşmə reaksiyaları hesabına nitroz qazları 300–335°C –yə qədər qızır. Bu istilik 12 hava soyuducusunda istifadə olunur. 12 istidəyişdiricisində soyudulan nitroz qazları sonrakı soyudulma üçün 11 istidəyişdiricisinə daxil olur ki, burada da onların temperaturu 150°C –yə qədər soyudulur və işlənmiş qazların temperaturu da 110–125°C – yə qədər qızdırılır. Sonra nitroz qazları dövrə su ilə soyudulan 7 soyuducu – kondensatora göndərilir. Bu halda su buxarı kondensləşir və zəif nitrat turşusu alınır. Kondensləşmiş nitrat turşusundan nitroz qazları 8

separatorunda ayrılır. 8 separatorundan ayrılan nitrat turşusu 9 absorbsiya kalonunun 6–7-ci boşqabına, nitroz qazları isə absorbsiya kalonunun aşağı boşqabına göndərilir. Kalonun yuxarı hissəsinə soyudulmuş buxar kondensatı verilir. Kalonun yuxarı hissəsində əmələ gələn aşağı qatılıqlı nitrat turşusu aşağıda yerləşən boşqablara axır. Azot oksidlərinin həll olması hesabına turşunun qatılığı tədricən artır və çıxışda ~1%–ə çatır. Odur ki, turşu 10 üfürücü kalona verilir ki, burada da qızdırılmış hava ilə onun tərkibində olan azot oksidləri üfürülür və ağardılmış nitrat turşusu anbara göndərilir. Üfürücü kalondan çıxan hava 9 absorbsiya kalonunun aşağı hissəsinə verilir.

Azot oksidlərinin absorbsiya dərəcəsi 99% – ə çatır. Kalondan çıxan son qazlar 35°C temperatur ilə, tərkibində azot oksidlərinin miqdarı 0,11% olmaqla 11 qızdırıcısını keçir və burada 110–145°C –yə qədər qızdırılaraq 3 odluqlu quruluşa daxil edilir. Burada qazlar əvvəlcə 4 qızdırıcısında qızdırılan təbii qazların yanması hesabına 390–450°C –yə qədər qızdırılır və ikilaylı katalitik təmizləmə reaktoru 2 – yə verilir. Katalizatorun birinci layı alüminium oksid üzərinə hopdurulmuş palladium, ikinci layı isə alüminium oksiddən ibarət olur. Təmizlənmə prosesi 760°C temperaturda aparılır. Təmizlənmiş qazlar 690–700°C temperatur ilə 17 qazturbininə daxil olur. Son qazların istiliyi hesabına turbin tərəfindən hasil olan enerji 18 turbokompressorunun ötürücüsünü hərəkətə gətirmək üçün istifadə olunur. Sonra qazlar utilizasiya qazanı və ekonomayzeri (sxemdə göstərilməyib) keçməklə atmosfərə atılır. Təmizlənmiş işlənmiş qazların tərkiblərində azot oksidlərinin miqdarı 0,005–0,008%, CO₂ – nin miqdarı isə 0,23% olur.



Şəkil 5.10. 0,716 MPa təzyiq altında nitrat turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi:

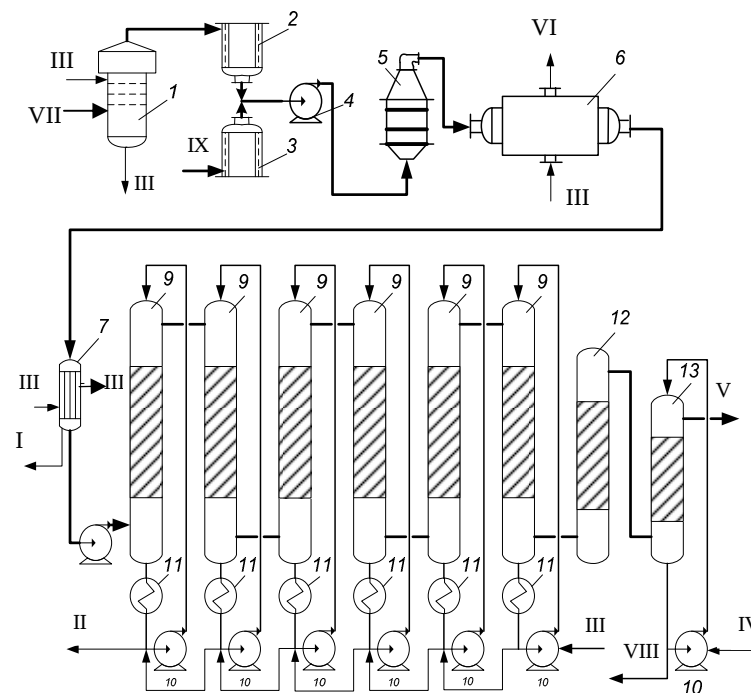
1 – hava filtri; 2 – katalitik təmizləmə reaktoru; 3 – odluq quruluşu; 4 – qızdırıcı; 5 – ammonyak qızdırıcısı; 6 – tökmə filtrli hava və ammonyak qarışdırıcısı; 7 – soyuducu-kondensator; 8 – separator; 9 – absorbsiya kalonu; 10 – üfürücü kalon; 11 – çıxan qazların qızdırıcısı; 12 – hava qızdırıcısı; 13 – nitroz qazların oksidləşməsi üçün boru; 14 – kontakt aparatu; 15 – utilizasiya qazanı; 16,18 – ikipilləli turbokompressor; 17 – qaz turbinini; I – hava; II – ammonyak; III – metan; IV – əmtəə turşu anbara; V – çıxan qazlar; VI – su; VII – buxar.

5.2.7. Atmosfer təzyiqi altında duru nitrat turşusunun istehsalı

Atmosfer təzyiqi altında duru nitrat turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 5.11 – də göstərilmişdir.

Hava mexaniki və kimyəvi qatışıqlardan təmizlənmək üçün 1 köpüklü yuma aparatını və 2 karton filtrini keçir. Anbardan gələn ammonyak da qatışıqlardan 3 karton filtrində təmizlənir. Sistemə qaz axınlarının nəql edilməsi 4 ammonyak – hava ventilyatorunun köməyi ilə həyata keçirilir. Sonra qaz qarışığı 5 kontakt aparatına göndərilir. 5 kontakt aparatından çıxan qaynar nitroz qazları 800°C ilə 6 utilizasiya qazanını keçir və 250°C temperatura qədər soyudulur. 6 utilizasiya qazanında qaynar nitroz qazlarının istiliyi hesabına su buxarı istehsal olunur. Sonra qaz qarışığı 7 gövdəborulu soyuducularda (sxemdə biri göstərilmişdir) su ilə 30°C temperatura qədər soyudulur. Bu halda su buxarının kondensləşməsi və azot oksidinin az bir hissəsinin azot dioksidinə oksidləşmə prosesi gedir ki, o da qismən kondensatda udularaq duru nitrat turşusu əmələ gətirir. Bundan sonra nitroz qazları 8 qazüfürücüsünün köməyi ilə 9 turşuya davamlı həlqəvari doldurmalarla doldurulmuş absorbsiya qüllələrində verilir. Qüllələr su ilə suvarılır. Birinci qüllədən xammal turşu ayrılır. Sistemdə turşunun sirkulyasiyası 10 nasoslarının köməyi ilə həyata keçirilir. Qüllələrdən axan qızdırılmış turşunun soyudulması üçün 11 su soyuducularından istifadə olunur. Uducu qüllələrdə azot oksidlərinin 92%-ə qədər emal olunur. Bundan başqa, absorbsiya prosesində NO ayrılır. Buna görə də absorbsiya qülləsinin arxasında 12 oksidləşdirici qüllə quraşdırılır ki, orada NO - nun qismən NO_2 -yə oksidləşməsi prosesi baş verir. Sonra qazlar 13 qülləsinə (adətən 2 ədəd quraşdırılır) daxil edilir. Burada NO və NO_2 - nin soda məhlulu ilə udulması və natriumnitrit – natriumnitratın alınması prosesi gedir. Soda məhlulu əvəzinə natrium hidroksid

(NaOH) və ya kalsium hidroksiddən ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) də istifadə etmək olar. Beləliklə, zərərsizləşdirilmiş işlənmiş qazlar atmosfərə buraxılır.



Şəkil 5.11. Atmosfer təzyiqi altında nitrat turşusu istehsalı prosesinin texnoloji sxemi:

1 – köpüklü yuma aparatı; 2, 3 – karton filtrlər; 4 – ammonyak–hava ventilyatoru; 5 – kontakt aparatı; 6 – utilizasiya qazanı; 7 – borulu soyuducu; 8 – qazüfürücüsü; 9 – absorbsiya qülləsi; 10 – sirkulyasiya nasosları; 11 – su soyuducusu; 12 – oksidləşdirici qüllə; 13 – sanitar qülləsi; I – 30% - li HNO_3 ; II – 50% - li HNO_3 ; III – su; IV – soda məhlulu; V – atmosfərə atılan qazlar; VI – buxar; VII – hava; VIII – qələvi məhlulu; IX – ammonyak.

5.3. Sulfat turşusunun istehsal texnologiyası

5.3.1 Sulfat turşusunun xassələri və istifadə sahələri.

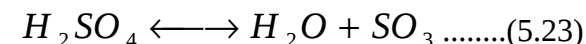
Sulfat turşusu kimya sənayesinin əsas çoxtonnajlı məhsullarından biridir. Sənayenin müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunduğuna görə sulfat turşusu istehsalı çox böyük xalq təsərrüfatı əhəmiyyətinə malikdir. Texnikada sulfat turşusu dedikdə müxtəlif tərkibli SO_3 və sudan ibarət olan sistemlər nəzərdə tutulur: $n\text{SO}_3 \cdot t\text{H}_2\text{O}$. Əgər $n = t = 1$ olarsa bu sulfat turşusunun monohidratı (100% – li sulfat turşusu), $t > n$ olduqda monohidratın sulu məhlulu, $t < n$ olduqda isə SO_3 –ün monohidratdakı məhlulu (oleum) alınır.

Sulfat turşusunun monohidratı ağır, yağvarı mayedir. O, su və kükürd 6-oksidlə istənilən nisbətdə qarışır, aşağıdakı tərkibli hidratlar $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ və kükürd–6 oksidlə $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ və $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ tərkibli birləşmələr əmələ gətirir. Sulfat turşusu suda həll olduqda çoxlu istilik ayrılır, $296,2^\circ\text{C}$ – də qaynayır, $10,37^\circ\text{C}$ – də kristallaşır və sıxlığı $1,85 \text{ t/m}^3$ -dir. Sənayenin xüsusiyyətindən asılı olaraq sulfat turşusu müxtəlif qatılıqda işlənir. Məsələn, mineral gübrələr istehsalında 75–78% – li, neft məhsullarının təmizlənməsində 95–97% – li, polimerlər (sintetik kauçuk) istehsalında oleum (1:1 nisbətində olan $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ qarışığı oleum adlanır) və s. işlənir.

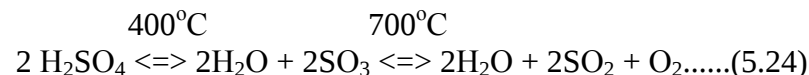
Təmiz sulfat turşusu rəngsiz, texniki sulfat turşusu isə onda olan qatışıqların hesabına tünd rəngdə olur.

Bu hidratlar və kükürd–6 oksidlə əmələ gələn birləşmələr müxtəlif kristallaşma temperaturuna malik olur və bir sıra evtektik qarışıqlar əmələ gətirə bilər. Bu evtektiklərin bəziləri sıfır dərəcəyə yaxın və ya ondan aşağı kristallaşma dərəcəsinə malik olur. Sulfat turşusunun bu xassəsindən onun əmtəə növlərinin seçilməsində istifadə olunur.

Sulfat turşusunun qaynama temperaturu da onun qatılığından, daha doğrusu « SO_3 – su » sisteminin tərkibindən asılıdır. Sulu sulfat turşusunun qatılığı artdıqca onun qaynama temperaturu artır və 98,3% qatılıqda maksimuma, $336,5^\circ\text{C}$ -yə çatır ki, bu da azeotrop tərkibə uyğun olur, sonra isə temperatur azalır. Oleumun qaynama temperaturu onun tərkibində olan sərbəst SO_3 – ün miqdarının artması ilə $296,2^\circ\text{C}$ -dən (monohidratın qaynama temperaturu) $44,7^\circ\text{C}$ -yə qədər azalır ki, bu da 100%-li kükürd-6 oksidin qaynama temperaturuna uyğun gəlir. 80 %-li sulfat turşusunun qaynama temperaturu 200°C -dən aşağıdır. Bu halda yalnız turşunun tərkibindəki su buxarlanır. Turşunun qatılığı 93%-dən yuxarı olduqda buxar fazada sulfat turşusunun miqdarı artmağa başlayır. Temperaturun artması ilə sulfat turşusunun dissosiasiyası başlanır:



Sulfat turşusu buxarlarını 400°C -dən yuxarı temperatura qədər qızdırdıqda qarışıqda SO_3 molekullarının sayı H_2SO_4 molekullarından çox olur. Sonrakı qızdırma SO_3 molekullarının dissosiasiyasına gətirib çıxarır və o, aşağıdakı sxem üzrə termiki dissosiasiya prosesinə uğrayır:



Temperatur 700°C -dən yüksək olduqda buxar fazada SO_2 -nin miqdarı daha da artır və SO_3 molekullarının sayından çox olur, 1000°C -dən yüksək temperaturda isə SO_3 molekulları tamamilə $2\text{SO}_3 <=> 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \dots\dots\dots(5.25)$ tənliyi üzrə dissosiasiya edir. SO_3 – dəki suyun miqdarından asılı olaraq turşunun donma temperaturu da müxtəlif olur. Sulfat turşusu çox aktiv birləşmədir. O metal oksidlərini və metalların çoxunu həll edir, yüksək temperaturda başqa turşuları onların

duzlarından sıxışdırıb çıxarır. Sulfat turşusu müxtəlif tərkibli hidratlar əmələ gətirdiyindən su ilə çox hərisliklə birləşir. O, başqa turşulardan və duzların kristalhidratlarından da suyu ayıraraq özünə birləşdirir. Sulfat turşusunun bu xassəsindən qazların qurudulması və duru nitrat turşusunun qatılaşdırılmasında istifadə olunur. Sulfat turşusu dəriyə düşdükdə yanıqlar əmələ gətirir. Orqanizm daxilinə hər hansı yolla az miqdarda sulfat turşusu düşdükdə ağır ölümə nəticələnir. Sulfat turşusu ilə işlədikdə xüsusi geyimdən, rezin əlcək və çəkmələrdən, qoruyucu eynəklərdən istifadə etmək lazımdır.

Sulfat turşusu qatılığından asılı olaraq, metallara müxtəlif cür təsir göstərir. Qatılığı 75% -dən çox olan sulfat turşusunun daşınması üçün turşuyadavamlı polad sistemlərdən istifadə edilir. Qatılığı bundan az olduqda sistemlərin içərisinə qurğuşundan, turşu daha zəif olduqda isə rezindən üz çəkilir. Az miqdarda turşunun daşınması və saxlanması üçün həcmi 30-45 litr olan şüşə qablardan istifadə olunur.

Son 25 il ərzində dünyada sulfat turşusu istehsalı 3 dəfədən də çox artmışdır və hal-hazırda il ərzində 160 mln ton sulfat turşusu istehsal olunur.

Sulfat turşusu və oleumun tətbiq sahəsi olduqca müxtəlifdir. Sulfat turşusunun xeyli hissəsi (30 – dan 60% – ə qədər) mineral gübrələrin, boyaqların (2– dan 16%–ə qədər), kimyəvi liflərin (5–dən 15%–ə qədər) istehsalında və həmçinin də metallurgiya sənayesində (2%–dən 3% – ə qədər) istifadə olunur. Sulfat turşusundan həm də toxuculuq, yeyinti və digər sənaye sahələrində müxtəlif texnoloji məqsədlər üçün istifadə edirlər.

5.3.2. Sulfat turşusu istehsalının xammal mənbələri.

Sənayedə sulfat turşusu almaq üçün xammal kimi elementar kükürddən və kükürd və ya bilavasitə SO_2 – nin alınmasına imkan verən müxtəlif kükürdlü birləşmələrdən istifadə edilir. SO_2 -nin özünü istehsal etmək üçün işlədilən

xammallar çoxdur. Bunlardan elementar kükürd, sulfid birləşmələri (FeS_2 , FeS , ZnS , CuS , CuFeS_2), sulfatlar (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), tərkibində kükürd qazı olan metallurgiya qazları, hidrogen sulfid və s. daha çox işlədilir.

Hazırda kükürd qazı almaq üçün 47%–li kükürd kolçedənindən, 20%–li kükürddən, tərkibində 25% kükürd qazı olan metallurgiya qazlarından və tərkibində 8% hidrogen sulfid olan digər tullantı qazlarından istifadə olunur. Göstərilən xammallardan kükürd daha əlverişli hesab edilir. Belə ki, kükürddən alınan kükürd qazı nisbətən təmiz olur. Bu da həm katalizatorun uzun ömürlü olmasını, həm də alınan turşunun təmiz olmasını təmin edir.

Kükürd – sarı rəngli bərk maddədir. Onun kristallarının müxtəlif allotropik şəkildəyişmələri vardır. Təmiz kükürd 119°C –də əriyir, 445°C –də qaynayır. Elektriki və istiliyi pis keçirir, suda həll olmur. Kükürd təbiətdə həm sərbəst, həm də birləşmələr halında tapılır. Külçədə kükürdün miqdarı 10% –dən 75% – ə qədər olur. Sərbəst kükürdün əmələ gətirdiyi yataqların dərinliyindən asılı olaraq o həm açıq, həm də qazma üsulu ilə çıxarılır. Sərbəst kükürd həm də mis istehsal edən zavodlarda əlavə məhsul kimi alınır. Kükürd təkcə kükürd oksidi almaq üçün deyil, həm də barıt, kibrit, rezin, müxtəlif boyalar, kənd təsərrüfatı zərərvericilərinə qarşı mübarizə vasitəsi və dərman maddələri hazırlamaq üçün istifadə olunur.

Elementar kükürdü kükürdlü filizlərdən əritməklə, yaxud filizi flotasiya etməklə ayrırırlar. Orta Asiyada tapılan kükürd yataqlarındakı kükürd filizində 40%, Qafqaz filizində isə isə 20–30% kükürd olur. Kükürd yataqlarının dərinliyi bəzən 125–130 metrə çatır. Daha dərin yataqlardan kükürd çıxarmaq üçün kükürd filizi yer altında əridilir. Bu məqsədlə bir-birinin içərisində olan üçborulu aparat quraşdırılır.

Beləliklə, sulfat turşusu istehsalının xammal mənbələri olduqca müxtəlifdir. Lakin buna baxmayaraq indiyə qədər

sulfat turşusu istehsalında əsasən elementar kükürd və dəmir kolçedanından istifadə olunur.

İstilik elektrik stansiyalarının odluq qazları və mis əritmə istehsalında alınan qazlardan məhdud istifadə olunmasına səbəb həmin qazların tərkibində kükürd–4 oksidin qatılığının az olmasıdır. Bu halda xammal balansında dəmir kolçedanının payı azalır, kükürdün payı isə artmağa başlayır. Sulfat turşusu istehsalının ümumi sxemində ilk mərhələ xammalın hazırlanması və onun yandırılmasıdır. Sulfat turşusunun tərkibi və istehsalın aparat tərtibatı xammalın təbiətindən çox əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Bununla da sulfat turşusunun istehsal texnologiyasını mürəkkəbliyini müəyyən etmək olur.

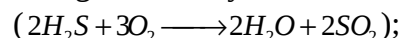
5.3.3. Sulfat turşusu istehsalının mütərəqqi üsulları və inkişaf perspektivləri.

Əgər kükürd oksidinin alınması zamanı xammal kimi tərkibində qaynar qazlar və neft məhsullarının təmizlənməsi zamanı alınan arsen və hidrogensulfid olmayan kükürddən istifadə olunarsa, o halda sulfat turşusunun kontakt üsulu ilə alınması xeyli sadələşər.

Xammal kimi əridilmiş kükürddən istifadə olunduqda sulfat turşusunun istehsalı prosesi üç mərhələdən ibarət olur: kükürdün forsunkalı sobalarda yandırılması; kontakt aparatlarında kükürd–4 oksidin kükürd–6 oksidə oksidləşdirilməsi; kükürd–6 oksidin absorbsiyası.

Sulfat turşusunun hidrogensulfiddən alınması üsulu yaş kataliz adlanır və aşağıdakı əsas etaplardan ibarətdir.

1) hidrogensulfidin yandırılması:



2) vanadium katalizatoru və su buxarının iştirakı ilə SO_2 -nin SO_3 -ə qədər oksidləşdirilməsi, bu halda sulfat turşusu buxar şəklində alınır;

3) buxarların soyudulması ilə sulfat turşusunun kondensləşdirilməsi.

Yaş kataliz üsulu ilə sulfat turşusunun alınması qurğusu hidrogensulfidin yandırılması sobası, SO_2 -nin SO_3 -ə oksidləşdirilməsi üçün kontakt aparatı və əmələ gələn turşu buxarlarının kondensləşdirilməsi üçün doldurulmalı qüllədən ibarətdir. Belə qurğular neft emalı zavodlarında və eyni zamanda tullantılarının tərkibində hidrogensulfid olan müəssisələrdə tikilir. Sənayedə texniki, akkumulyator və reaktiv sulfat turşuları istehsal olunur. Bu turşular təyinatlarına və tərkiblərində olan əsas komponentə və qarışıqlara görə bir-birlərindən fərqlənirlər. Hal-hazırda kontakt üsulu ilə sulfat turşusu istehsal edən tipik qurğuların məhsuldarlıqları il ərzində 180 min ton təşkil edir. Belə qurğuların istehsal gücü 360 min ton/il olan qurğularla əvəz olunması sulfat turşusunun istehsalına kapital qoyuluşunun 30%, məhsulun maya dəyərinin isə 20% azalmasına imkan yaradır. Sulfat turşusu istehsalına xüsusi kapital xərcləri xammalın növündən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır: əgər xammal kimi təbii kükürddən istifadə olunduğu halda xüsusi kapital xərcləri 100% qəbul edilərsə, onda xammal kimi hidrogensulfiddən istifadə olunduqda bu qiymət 108%, xammal kimi tərkibində kükürd qazları olan tullantı qazlarından istifadə olunarsa 167%, kolçedandan istifadə olunarsa 208% təşkil edər. Xüsusi kapital qoyuluşunun artımı əsasən təmizləyici qurğulara çəkilən xərclərdən asılıdır. Təmizləyici qurğuların sonrakı təkmilləşdirilməsi avadanlıqların material tutumunun və əmçinin də sulfat turşusunun istehsalına çəkilən kapital xərclərinin azaldılmasına imkan yaradır. Sulfat turşusu istehsalının iqtisadi–texniki göstəricilərinin yaxşılaşdırılmasında qazların quru təmizlənməsi sisteminin yaradılması perspektiv hesab olunur. Sulfat turşusunun klassik kontakt üsulu ilə istehsalı bir sıra əks proseslərlə müşayiət olunur: qaynar yanma qazları təmizlənmə şöbəsinə soyudulur, sonra yenidən kontakt şöbəsinə qızdırılır.

lır; yuma qüllələrində qaz nəmləşdirilir, quruducularda isə tam qurudulur. Bəzi istehsal sahələrində qazların quru təmizlənməsi ilə sulfat turşusu istehsal olunur. Bu prosesin əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, qaynar yanma qazları tozlardan təmizləndikdən sonra soyudulmadan, yuyulmadan və qurudulmadan bilavasitə kontakt aparatına göndərilir. Beləliklə də, klassik 4 mərhələ 3 mərhələ ilə əvəz olunur ki, bunun da nəticəsində xüsusi kapital qoyuluşu 15...25%, sulfat turşusunun maya dəyəri 10...15% azalır.

Sulfat turşusunun istehsalı prosesinin təkmilləşdirilməsi məqsədi ilə paralel katalizator layı olan kontakt aparatları (onun metal tutumu 25% azalmışdır) işlənilib hazırlanmışdır. Anod qoruyuculu gövdəborulu soyuduculardan istifadə etməklə onların işləmə müddətini 10 ilə qədər uzatmaq olar.

Nitroz üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı qüllə sisteminin təkmilləşdirilməsi hesabına təzələnilir. Hesablamalar göstərir ki, kolçedanın hava iştirakı ilə yandırılmasından alınan qazların kontakt üsulu ilə emal olunması ilə müqayisədə anoloji gücə malik olan qurğularda (180 min ton/il) və nitroz üsulunda kapital xərcləri 43,6%, kükürlü qazların emalının maya dəyəri 45,5%, gətirilmiş xərclər 44,7% və əmək tutumu 20,2% azalır. Sulfat turşusunun böyük istehlakçıları onu öz müəssisələrində aidiyyətindən asılı olmayaraq istehsal etməlidirlər; bu dəmir yolu nəqliyyatının işini 3 dəfəyə qədər azaldar və sulfat turşusunun uzaq məsafələrə daşınması üçün tələb olunan sistemlərə də ehtiyac qalmaz.

Mineral gübrələrin istehsalında da təmizlənmiş və regenerasiya olunmuş işlənmiş sulfat turşusundan istifadə olunması artacaqdır.

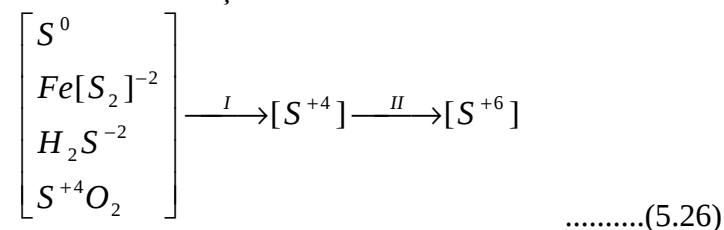
5.3.4. Sulfat turşusunun müasir alınma üsulları.

Hələ XIII əsrdə sulfat turşusunu dəmir kuporosunun (FeSO_4) parçalanmasından alırdılar. Elə buna görə indi də sulfat turşusunun növlərindən biri kuporos yağı adlanır. Lakin

hal-hazırda kuporosdan sulfat turşusu alınmır. Hazırda sulfat turşusu sənayedə iki üsulla istehsal olunur:

1. Nitroz üsulu (qüllə üsulu);
2. Kontakt üsulu;

Nitroz üsulu 200 ildən atırıqdır ki, mövcuddur. Kontakt üsulu isə XIX əsrin axırlarında, XX əsrin əvvəllərində işlənilib hazırlanmışdır. Hər iki üsulun birinci mərhələsini kükürlü xammallardan kükürd qazının (SO_2) alınması təşkil edir. İkinci kükürd qazı təmizləndikdən sonra kükürd–6 oksidə qədər (xüsusilə kontakt üsulunda) oksidləşdirilir. SO_2 -nin SO_3 -ə adi şəraitdə oksidləşməsi çox yavaş getdiyi üçün katalizator tətbiq edilir. Üçüncü mərhələdə SO_3 su ilə udularaq sulfat turşusuna çevrilir. Kükürdtərkibli xammallardan sulfat turşusunun istehsalı bir neçə kimyəvi prosesləri əhatə edir. Bu proseslər aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



Burada I – mərhələ soba yağının alınması (SO_2), II – mərhələ SO_2 -nin SO_3 -ə katalitik oksidləşməsi və onun da absorbsiyası ilə sulfat turşusunun alınması.

Ümumi halda sulfat turşusunun istehsalı prosesini aşağıdakı şəkildə təsvir etmək olar:

Xammal $\longrightarrow$ xammalın hazırlanması $\longrightarrow$ xammalın yandırılması $\longrightarrow$ Soba yağının təmizlənməsi $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ kontaktlaşma $\longrightarrow$ kontaktlaşdırılmış qazların absorbsiyası $\longrightarrow$ SULFAT TURŞUSU

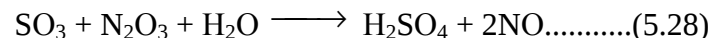
Sulfat turşusu istehsalının konkret texnoloji sxemi xammalın növündən, kükürd–4 oksidin katalitik oksidləşdirilmə

xüsusiyyətindən, kükürd-6 oksidin absorbsiya mərhələsindən asılıdır.

SO₂-nin SO₃-ə oksidləşmə prosesinin necə aparılmasından asılı olaraq sulfat turşusunun alınmasının iki əsas üsulu vardır: kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun alınması zamanı SO₂-nin SO₃-ə oksidləşmə prosesini bərk katalizatorların iştirakı ilə aparırlar. Son mərhələdə SO₃-ün absorbsiyası qısa şəkildə aşağıdakı reaksiya üzrə gedir:



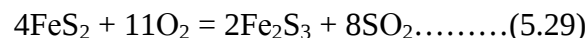
Proses nitroz üsulu (qüllə üsulu) ilə aparılarkən oksigen keçiricisi kimi azot oksidindən istifadə olunur. Kükürd-6 oksidin oksidləşdirilməsi maye fazada aparılır və son məhsul kimi sulfat turşusu alınır:



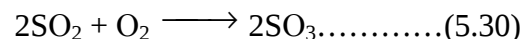
Hal-hazırda sulfat turşusu sənayedə əsasən yüksək intensivliyə malik olan aparatlardan istifadə etməyə imkan verən kontakt üsulu ilə alınır. Sulfat turşusunun iki növ xammaldan: pirit və kükürddən kontakt üsulu ilə alınması proseslərini nəzərdən keçirək.

1) Dəmir kolçedanından (pirit) sulfat turşusunun alınması üç mərhələdə baş verir:

- pirit konsentratının havanın oksigeni ilə oksidləşdirilməsi:



- soba qazının artıq oksigeni ilə kükürd 4-oksidin katalitik oksidləşdirilməsi:

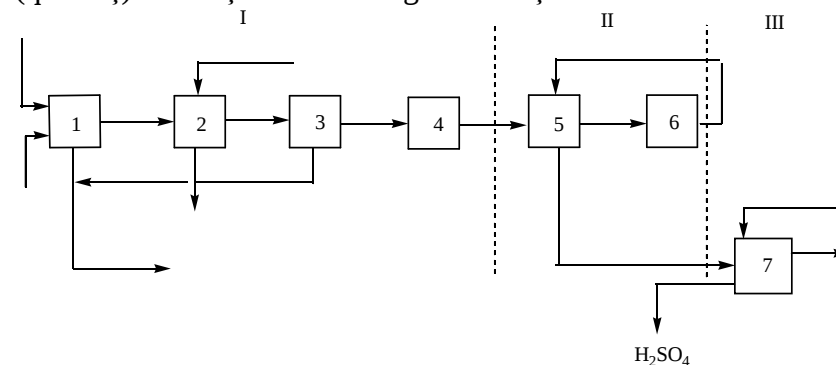


- kükürd-4 oksidin absorbsiyası ilə sulfat turşusunun alınması:



Sulfat turşusunun dəmir kolçedanından istehsalının texnoloji tərtibatı çox mürəkkəb bir prosesdir və ardıcıl aparılan

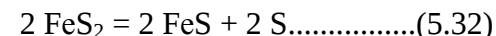
bir neçə mərhələdən ibarətdir. Bu istehsal prosesinin prinsiplial (quruluş) sxemi şəkil 5.12-də göstərilmişdir:



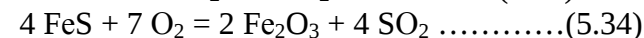
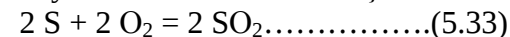
Şəkil. 5.12. Flotasiya kolçedanından birdəfəli kontaktlaşma üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı prosesinin struktur sxemi.

I – yanma qazlarının alınması: 1 – piritin yandırılması; 2 – qazın utilizasiya qazanında soyudulması; 3 – qazın ümumi təmizlənməsi; 4 – qazın xüsusi təmizlənməsi; II – kontaktlaşdırma: 5 – qazın istidəyişdiricidə qızdırılması; 6 – kontaktlaşdırma; III – absorbsiya: 7 – kükürd-6 oksidin absorbsiyası və sulfat turşusunun alınması.

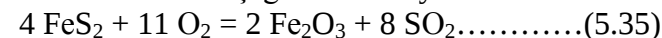
Katalizatorun iştirakı olmadan kolçedanın hava axınında yandırılması dönməyən heterogen proses olub istiliyin ayrılması ilə dəmir disulfidin termiki dissosiasiyası mərhələsini keçməklə gedir:



və dissosiasiya məhsullarının oksidləşməsi:



ümumi halda tənlik aşağıdakı kimi yazılar:



burada, $\Delta H = 3400 \text{ kCoul}$.

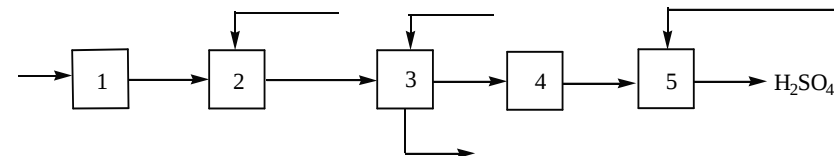
Praktikada kolçedanın yandırılması 1000°C-dən yüksək olmayan temperaturda aparılır. Belə ki, bu temperatur həddindən yüksək temperaturda yandırılan xammal hissəcikləri bitməyə başlayır ki, bu da onların səth sahəsinin kiçilməsinə səbəb olur və hissəciklərinin hava axını ilə yuyulmasını çətinləşdirir. Kolçedanın yandırılması prosesini aparmaq üçün reaktor kimi müxtəlif konstruksiyalı sobalardan istifadə olunur: mexaniki, toz halında yandırma, qaynar layda yandırma. Qaynar laylı sobalar yüksək intensivliyi ilə fərqlənilir (10000kq/m²·gün-ə qədər), dəmir disulfidin daha tam yanmasını və temperatura nəzarəti təmin edir, yanma reaksiyası istiliyinin utilizasiya prosesini asanlaşdırır. Qaynar laylı sobaların çatışmayan cəhəti yanma qazlarının tərkibində toz hissəciklərinin yüksək olmasıdır ki, bu da onların təmizlənməsini çətinləşdirir. Hal-hazırda kolçedandan sulfat turşusunun istehsalı prosesində qaynar laylı sobalar digər növ sobaları sıxışdırıb çıxarmışdır.

2) Sulfat turşusunun elementar kükürddən kontakt üsulu ilə istehsalının texnoloji prosesi sulfat turşusunun kolçedandan istehsalı prosesindən bir sıra xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Bu xüsusiyyətlərə aşağıdakılar aiddir:

- soba qazının alınması üçün istifadə olunan sobalar xüsusi konstruksiyaya malik olur;
- soba qazının tərkibində kükürd-4 oksidin yüksək olması;
- soba qazının qabaqcadan təmizlənməsi mərhələsinin olmaması.

Kükürd-4 oksidin sonrakı kontaktlaşdırma prosesinin fiziki – kimyəvi əsasları və aparat tərtibatı kolçedan əsasında və adətən ikiqat kontaktlaşma və ikiqat absorbsiya sxemi üzrə aparılan proseslərdən heç də fərqlənmir. Bu üsulda qazın kontakt aparatında termostabilləşməsi adətən soyuq havanın katalizator layları arasına verməklə həyata keçirilir. Sulfat turşu-

sunun kükürddən istehsalı prosesinin prinsiplial sxemi şəkil 5.13-də göstərilmişdir:

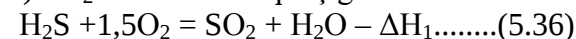


Şəkil 5.13. Kükürddən sulfat turşusu istehsalının struktur sxemi:

1 – havanın qurudulması; 2 – kükürdün yandırılması; 3 – qazın soyudulması, 4 – kontaktlaşma; 5 – kükürd-4 oksidin absorbsiyası və sulfat turşusunun əmələ gəlməsi.

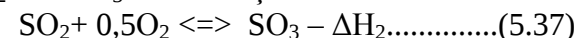
Sulfat turşusunun hidrogen sulfiddən alınması üsulu da mövcuddur. Bu üsul «yaş» kataliz adlandırılır. Bu üsuldə hidrogensulfidin hava axınında yandırılması ilə alınan SO₂ və su qarışığı ayrılmadan kontaktlaşmaya göndərilir. Kontaktlaşma zamanı bərk vanadium katalizatoru üzərində SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi prosesi baş verir. Sonra qaz qarışığı kondensatorda soyudulur və əmələ gələn sulfat turşusu buxarları maye məhsula çevrilir. Beləliklə, sulfat turşusunun kolçedan və kükürddən alınma üsullarından fərqli olaraq «yaş» kataliz üsulu ilə sulfat turşusunun alınması prosesində xüsusi mərhələ – SO₃-ün absorbsiyası mərhələsi olmur və bütün proses üç ardıcıl mərhələdən ibarət olur:

1. Hidrogensulfidin yandırılması və ekvimolekulyar miqdarda(1:1) SO₂ və su buxarı qarışığının alınması:



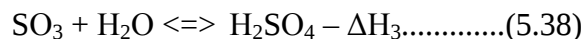
Burada, $\Delta H_1 = 519 \text{ kCoul}$

2. SO₂-nin SO₃-ə oksidləşdirilməsi:



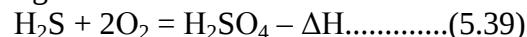
Burada, $\Delta H_2 = 96 \text{ kCoul}$,

3. Alınan buxarların kondensləşdirilməsi ilə sulfat turşusunun alınması:



Burada, $\Delta H_3 = 92 \text{ kCoul}$

Beləliklə, «yaş» kataliz prosesini cəm şəkildə aşağıdakı tənlik vasitəsilə göstərmək olar:



Burada, $\Delta H = 707 \text{ kCoul}$.

Sulfat turşusunun böyük miqyasda istehsalı onun son dərəcədə təkmilləşdirilməsini tələb edir. Burada aşağıdakı əsas istiqamətləri göstərmək olar:

1. Müxtəlif istehsal sahələrinin və istilikelektrik mərkəzlərinin qazanxana qazlarından istifadə edərək xammal bazasının genişləndirilməsi;

2. Qurğunun vahid gücünün artırılması. Qurğunun gücünün 2-3 dəfə artırılması məhsulun maya dəyərini 25 – 30% artırır;

3. Oksigen və ya oksigenlə zənginləşdirilmiş havadan istifadə etməklə xammalın yandırılma prosesinin intensivləşdirilməsi. Bu aparatdan keçən qazın həcmi azaldır və onun məhsuldarlığını artırır;

4. Prosesdə təzyiqin artırılması əsas aparatların işləmə intensivliyinin artırılmasına səbəb olur;

5. Yüksək aktivliyə və aşağı yanma temperaturuna malik olan yeni katalizatorların tətbiqi;

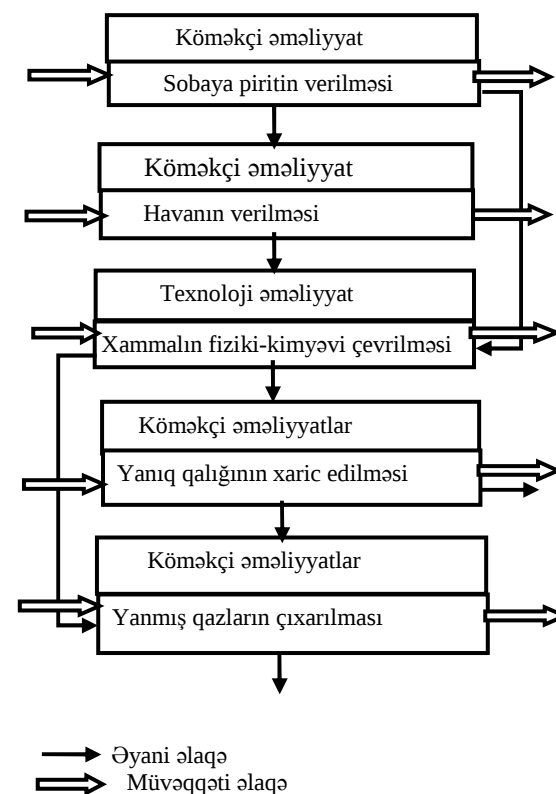
6. Kontaktlaşmaya verilən soba qazının tərkibində kükürd 4-oksidi qatılığının artırılması;

7. Kontaktlaşma və xammalın yandırılma mərhələsində qaynar laylı reaktorların tətbiq edilməsi;

8. İstehsalın bütün mərhələlərində, o cümlədən də su buxarının istehsalı üçün kimyəvi reaksiyaların istilik effektindən istifadə olunması;

Sulfat turşusu istehsalının mühüm məsələlərindən biri SO_2 -nin SO_3 -ə çevrilmə dərəcəsinin yüksəldilməsindən

ibarətdir. Sulfat turşusuna görə məhsuldarlığın artırılması ilə yanaşı bu məsələnin həlli həm də SO_2 kimi zərərli maddənin ətraf mühitə atılmasının qarşısını almaqla ekoloji vəziyyətin də yaxşılaşmasına imkan yaradır. SO_2 -nin SO_3 -ə çevrilmə dərəcəsinin yüksəldilməsi müxtəlif üsullarla həyata keçirilir. Bu üsullardan ən geniş yayılmışı ikiqat kontaktlaşma və ikiqat absorbsiya sxemlərinin yaradılmasıdır. Sulfat turşusu istehsalı prosesinin quruluşu şəkil 5.14-də göstərilmişdir.

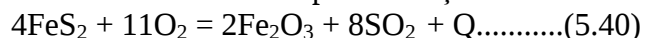


Şəkil 5.14. Sulfat turşusu istehsalı prosesinin quruluşu

5.3.5. Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun istehsal texnologiyası

Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı prosesi dörd mərhələdən ibarətdir: SO₂-nin alınması; SO₂-nin qatışıqlardan təmizlənməsi; SO₃-ün alınması; SO₃-ün absorbsiyası.

Birinci mərhələdə dəmir kolçedanının xüsusi sobalarda yandırılması ilə aşağıda göstərilən dönməyən reaksiya tənliyi üzrə kükürd 4-oksidiyin alınması prosesi baş verir:



Xırdalanmış pirit rəfli mexaniki, piritin asılqan (qaynar) laylı və tozşəkilli yandırma sobalarında həyata keçirilir (şəkil 5.16). Piritin yanması zamanı alınan yanq məhsullarının tərkibində dəmirin miqdarı 50% -ə çatır və bəzi müvafiq hazırlıqların aparılmasından sonra ondan çuqunun istehsalında istifadə olunur. Bir ton kolçedandan 0,72...0,75 ton yanq qalıq alınır.

Kolçedanın yandırılması zamanı alınan soba qazlarının tərkibində çoxlu miqdarda toz hissəcikləri olur ki, onların tutulması üçün tsiklonlardan və elektrik filtrlərindən istifadə olunur. Tsiklonlarda tozlar mərkəzdənqaçma qüvvəsinin təsiri altında çökdürülür. Elektrik filtrləri yüksəkgərginlikli kondensatorlardan ibarətdir (60000... 70000 V). Elektrik filtrlərində təmizlənən qazların tərkibində 0,2 q/m³ toz qalır ki, bu da kükürlü qazların sulfat turşusuna emalı prosesi üçün kifayət edir.

Yandırılan qazlar elektrik filtrlərində tozlardan təmizləndikdən sonra 350°C temperatura malik olur və tərkibində toz qalıqları, həmçinin də katalizatorun aktivliyini azaldan arsen (As₂O₃), selen (SeO₂) və digər element oksidlərindən ibarət qatışıqlar olur.

Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 5.15-də göstərilmişdir. Yandırma qazları 300°C-də elektrik filtrində tozlardan ilkin təmizləndikdən sonra

1 içiboş yuyucu qülləyə daxil olur. 1 içiboş yuyucu qülləyə soyuq sulfat turşusu səpələnir (~75 %-li sulfat turşusu). Qazın soyudulması zamanı onun tərkibində olan SO₃ və su buxarları xırda damcılar şəklində kondensləşdirilir. Bu damcılarda arsen oksidi həll olur və arsenat turşusu dumanı əmələ gəlir ki, o da qismən birinci qüllədə və keramik doldurmalı ikinci qüllədə udulur. Eyni zamanda toz qalıqları, selen və digər qatışıqlar da tutulur. Bu zaman çirkli sulfat turşusu (ümumi istehsal olunan sulfat turşusunun 8% - i qədər) alınır ki, onu da qeyri standart məhsul kimi qəbul edirlər. Çətin tutulan arsenat turşusu dumanından qazın tamamilə təmizlənməsi üç yaş elektrofıltrlərində həyata keçirilir. Bu elektrofıltrlər iki və ya üç ədəd ardıcıl quraşdırılır. Yaş elektrofıltrlərin təsir prinsipi quru elektrofıltrlərdə olduğu kimidir. Qazın su buxarından təmizlənməsi 4 doldurmalı quruducu qüllədə kuporos yağı ilə qurudulmaqla başa çatır. Adətən, ardıcıl olaraq iki quruducu qüllə quraşdırılır. Təmizlənmə mərhələsində qüllələr, qazların axın boruları və turşu tutumları adətən poladdan hazırlanır və daxildən turşuya davamlı kərpic və ya diabaz plitkalarla hörülmüş olur. Quru susuz SO₂ və SO₃ turş mühit yaratmadığına görə sonrakı mərhələdə quraşdırılan aparatlar adi karbonlu poladdan hazırlanır və onların korroziyadan mühafizə olunmalarına da ehtiyac qalmır. 4 quruducu qüllədə təmizlənməmiş qaz qarışığı 5 turbokompressorunun vasitəsilə 6 borulu istidəyişdiriciyə daxil edilir. Burada tərkibində SO₂ olan təzə qaz reaksiya istiliyi hesabına 440–450°C – yə qədər qızdırılır və sonra 7 kontakt aparatına verilir. 7 kontakt aparatı dördqatlı aparatdır. Aparat yüksək məhsuldarlığa malik olan mürəkkəb quruluşlu bir qurğudur. Bu aparat ona görə mürəkkəb hesab edilir ki, dörd kontakt qatını və üç istilikdəyişdiricini özündə birləşdirir. Aparat aşağı tərəfdən genişlənməmiş silindrik formada hazırlanır. Kontakt aparatının aşağıdan genişləndirilməsində əsas məqsəd III və IV katalizator layının hidravlik müqavimətini azaltmaqdan ibarətdir.

İstilikdəyişdiricilərdən ikisi (1 və 2) şəbəkələrə bərkidilmiş bütöv borulardan, üçüncü istilikdəyişdirici isə ya ilanvarı, ya da lövhə formasında hazırlanır. Təmizlənmiş soba qazı 50°C-də 6 borulu istilikdəyişdiricinin borulararası sahəsinə daxil olaraq, aparatın boruları ilə hərəkət edən, kontakt aparatından çıxmış isti qazların hesabına 230–240°C-yə qədər qızır və ardıcıl olaraq daxili istidəyişdiricilərin (1, 2, 3) borulararası sahəsinə keçir. Birinci istilikdəyişdiricidən qaz 440–420°C-də katalizatorun birinci qatına daxil olur. Oksidləşmənin ekzotermik reaksiyası nəticəsində qaz 590°C-yə qədər qızır. Buna görə də istilikdəyişdiricinin (1) boruları içərisində soyuyaraq katalizatorun II qatına daxil edilir. Beləliklə, qaz ardıcıl olaraq bütün katalizator qatlarını keçir və aralıq soyuducuların boruları ilə hərəkət edərək tam oksidləşir. Katalizator qatlarına daxil olan qazın temperaturu siyirtmələrin köməyi ilə tənzimlənir. Bu siyirtmələrin köməyi ilə kükürd qazının miqdarını azaltmaq, yaxud artırmaq olar. Dördqatlı kontakt aparatlarında kontakt dərəcəsi yüksək, aparatın idarə olunması isə sadədir. 7 kontakt aparatında katalitik proses zamanı temperatur əvvəlcə 600°C-yə qədər artır, sonra da temperaturun azalması baş verir. 7 kontakt aparatında əmələ gələn istilik fasiləsiz olaraq 6 borulu istidəyişdiricinin köməyi ilə xaric edilir. Nəticədə 97–98% kükürd-4 oksidi SO₃-ə çevrilir. 7 kontakt aparatından çıxan oksidləşmiş qaz 400...430°C temperatur ilə 6 istilikdəyişdiricidə 200°C-yə qədər soyudulur, sonra 8 soyuducusunda daha 60...80°C-yə qədər soyudulur. SO₂-nin SO₃-ə oksidləşmə prosesinin avtotermiki olması reaksiya zamanı ayrılan istiliyin effektiv istifadə olunmasına imkan yaradır.

Sulfat turşusunun istehsalı prosesinin dördüncü mərhələsində oksidləşdirilmiş və soyudulmuş qaz absorbsiyalı ayrılma mərhələsinə göndərilir. Kükürd-4 oksidin su ilə absorbsiyası məqsədəuyğun hesab olunmur. Ona görə ki,

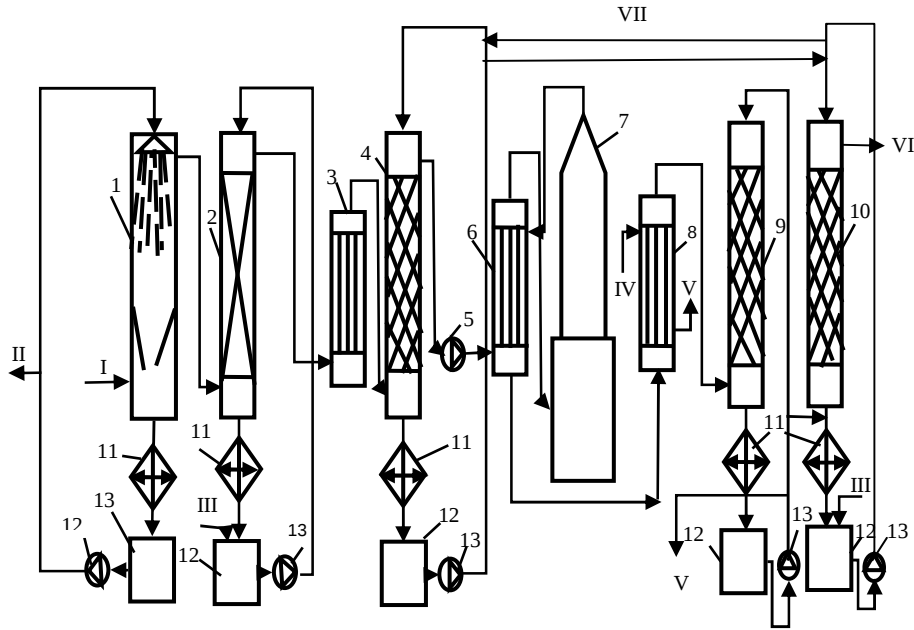
SO₃ + H₂O → H₂SO₄ + Q reaksiyası, ayrılan reaksiya istiliyi hesabına, qaz fazada xırda turşu damcılarının (dumanı) əmələ gəlməsi ilə baş verir ki, onların da tutulması çox çətin olur. Odur ki, SO₃ iki mərhələdə qatı sulfat turşusu ilə udulur.

Kolçedanın yandırılması zamanı alınan qazların təmizlənməsi üçün yuma qüllələri, elektrik filtrləri və quruducu qüllələr sistemi nəzərdə tutulur. Sulfat turşusunun istehsalı prosesində üçüncü mərhələ əsas hesab olunur. Quru təmizlənmiş qazlar döner ekzotermiki reaksiya üzrə baş verən SO₂-nin SO₃-ə oksidləşdirilməsi kalonuna verilir. Oksidləşmə prosesi həcmə azalması ilə müşayiət olunur.

SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi reaksiyasında tarazlığı SO₃-ün alınması istiqamətinə yönəltmək üçün temperaturun azaldılması və qaz sisteminin təzyiqinin artırılması vacibdir. Lakin, yandırılan qazların tərkibində SO₂ və O₂-nin qatılığı yüksək olmadığına görə (qazın tərkibində ballast qazlarının miqdarı 80%-dən artıq olur), sulfat turşusu istehsalında təzyiqin yüksəldilməsi məqsədəuyğun deyildir. Bununla əlaqədar olaraq SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi reaksiyasında tarazlığın tənzimləyicisi temperatur olur.

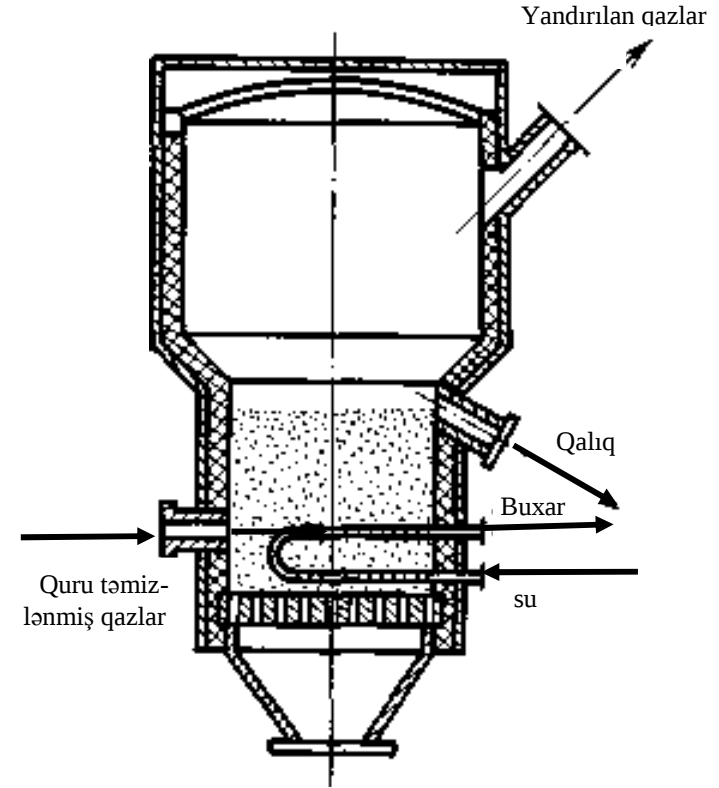
SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi katalizatorun iştirakı olmadan aparılarsa reaksiyasının sürəti yüksək temperaturda belə zəif olur. Sulfat turşusunun istehsalı prosesində SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi reaksiyası vanadium əsasında hazırlanmış katalizator sistemlərinin iştirakı ilə aparılır. Katalizator kimi tərkibində təqribən 7% V₂O₅, həmçinin də qələvi metal oksidləri və daşıyıcı kimi böyükməsaməli alyumosilikatlar olan kontakt sistemlərindən istifadə olunur. SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi prosesinin maksimal sürətini əldə etmək üçün prosesi 600°C-yə yaxın temperaturda başlamaq və 400°C-də başa çatdırmaq lazımdır. Müasir içiboş kontakt aparatlarının konstruksiyaları bu şəraiti təmin edir. Qazın tam təmizlənməsi zamanı kontakt kütləsi öz aktivliyini bir neçə il saxlaya bilər.

Katalizatorun ən yüksək aktivliyi və kataliz prosesinin optimal temperatur şəraiti asılqan (qaynar) katalizator laylı kontakt aparatlarında (şəkil 5.16) əldə olunur.



Şəkil 5.15. Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi:

1 – birinci içiboş yuyucu qüllə; 2 – ikinci doldurmalı yuyucu qüllə; 3 – yaş elektrofilyr; 4 – doldurmalı quruducu qüllə; 5 – turbokompresor; 6 – borulu istidəyişdirici; 7 – kontakt aparatı; 8 – borulu qaz soyuducusu; 9, 10 – doldurmalı absorpsiya qüllələri; 11 – turşu soyuducuları; 12 – turşu tutumları; 13 – mərkəzdənqaçma nasosları; I – yandırma qazları; II – 70% -li H_2SO_4 ; III – su; IV – hava; V – əmtəə oleum; VI – tullantı qazlar; VII – anbara gedən 92% -li sulfat turşusu.

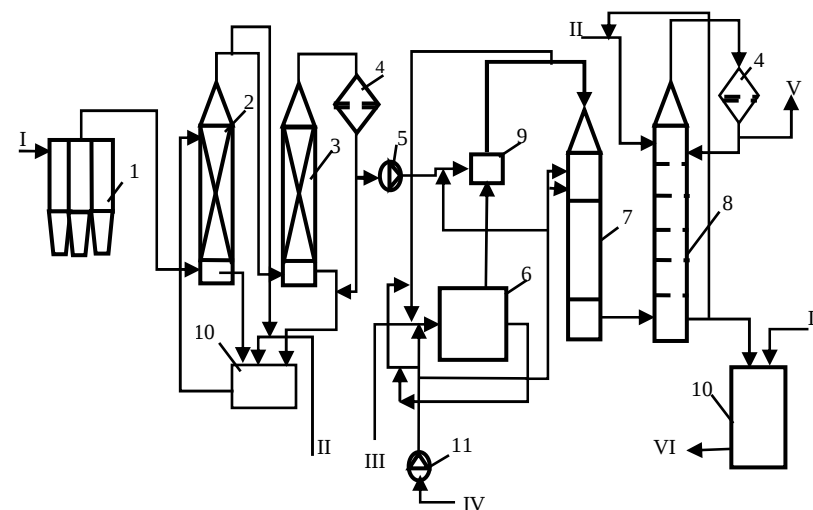


Şəkil 5.16. Qaynar layda kolçedanın yandırılması üçün soba

5.4. Tullantı qazlarının tərkibində olan SO_2 –nin oksidləşməsi və neytrallaşdırılması ilə sulfat turşusunun alınması.

Son illərdə zəif qatılıqlı tullantı qazlarından istifadə etməklə sulfat turşusunun istehsalı üsulu işlənib hazırlanmış və sınaqdan keçirilir. Bu üsul həm sənaye tullantı qazlarının sanitar normasına qədər təmizlənməsinə və həmçinin də qiymətli kimyəvi məhsulun alınmasına imkan yaradır. Şəkil 5.17 – də zəif qatılıqlı tullantı qazlarından sulfat turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi göstərilmişdir. Sənaye istehsal sahələrində yaranan tullantı qazlar 1 filtrində tozlardan, sulfat turşusu ilə suvarılan 2 və 3 yuyucu qüllələrində katalizator zəhərlərindən (As_2O_3 və SeO_2) təmizlənir. Yuyucu qüllələrdə sulfat turşusu dumanının udulması 4 lifli elektrik filtrlərində həyata keçirilir. Qatışıqlardan təmizlənmiş sulfidli qazlar 5 qazüfürücünün köməyi ilə 7 kontakt aparatına göndərilir. Amma bundan əvvəl sulfidli qaz $420\text{--}440^\circ\text{C}$ temperatura qədər qızdırılmalıdır. Qatılaşdırılmış qazlarla işləyən mövcud sulfat turşusu istehsalı sistemlərində qazların qızdırılması SO_2 –nin SO_3 –ə oksidləşmə reaksiyasının istiliyi hesabına baş verir. Əgər qazın tərkibində SO_2 –nin miqdarı az olarsa, oksidləşmə reaksiyasının istiliyi kifayət etmir və ona görə də qazın kontaktlaşma temperaturuna qədər qızdırılması üçün onun tərkibinə 6 odluğunda qızdırılan qaz və ya maye şəkilli yanacaq əlavə olunur. Bu səbəbdən də kontaktlaşma şöbəsində istidəyişdirici quraşdırılmır, lakin kontakt kütləsi layları arasında temperaturun azaldılması qazın tərkibinə havanın əlavə olunması ilə əldə edilir. Kontakt aparatunda alınan SO_3 8 qülləsində udulur. 8 qülləsinin yuxarisından çıxan təmizlənmiş tullantı qazları 4 lifli elektrik filtrində təmizləndikdən sonra atmosfərə atılır. 8 qülləsinin aşağısından duru sulfat turşusu da 10 çəninə toplanır və oradan da anbara göndərilir. Tullantı qazlarının tərkibində olan SO_2 –nin su ilə udulması məqsəduyğundur. SO_2 – nin su üzərindəki parsial

təzyiqi aşağı olduğuna görə onun praktiki olaraq tam udulması mümkündür. Lakin praktikada qazların SO_2 –dən su vasitəsilə təmizlənməsi prosesi böyük miqdarda suyun sərf olunması və çoxlu çirkli suların alınması ilə müşayət olunduğuna görə geniş tətbiq sahəsi tapmamışdır. Sulfidli qazların qələvi məhlulları ilə yuyulması zamanı SO_2 –nin su ilə udularaq sulfit turşusunun, onun da qələvi ilə reaksiyasından sulfit turşusunun duzlarının alınması baş verir.



Şəkil 5.17. Zəif qatılıqlı tullantı qazlarından sulfat turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi.

1- filtr; 2, 3 – yuyucu qüllələr; 4 – elektrik filtri; 5 – qazüfürücü; 6 – odluq; 7 – kontakt aparatı; 8 – uducu qüllə; 9 – qarışdırıcı; 10 – tutumlar; 11 – havaüfürücü nasos; I – tullantı qazları; 2 – su; III – yanacaq; IV – hava; V – təmizlənmiş qazlar; VI – sulfat turşusu məhlulu.

5.5. Xlorid turşusu istehsalı, tətbiqi və emal istiqamətləri

5.5.1. Xlorid turşusunun istehsal üsulları

İstehsal həcminə görə xlorid turşusu sulfat və nitrat turşularından sonra üçüncü yeri tutur. Bunun da əsas səbəbi xlorid turşusunun sənayenin bir çox sahələrində geniş tətbiq olunmasıdır. Xlorid turşusu sink, barium və s. metalların qeyri – üzvi birləşmələrini almaq üçün, əlvan metallurgiyanın bir çox sahələrində müxtəlif məqsədlər üçün, monovinilasetilenin hidroxlorlaşması üçün (xlorpren alınır) və s. işlədilir. Asetilendən vinilxlorid alınmasında, anilin boyalarının istehsalında, nişastanın hidrolizində (spirt alınır) və s. çoxlu xlorid turşusu tələb olunur. Hidrogen xlorid qazı bir çox üzvi həlledicilərin alınmasında əsas komponent hesab edilir. Məsələn, etileni hidroxlorlaşdırmaqla etilxlorid, etilen oksidini hidroxlorlaşdırmaqla etilenxlorhidrin alınır.

Xlorid turşusu sənayedə iki mərhələdə istehsal olunur:

1) *hidrogenxlorid qazının alınması*;

2) *hidrogenxlorid qazının su ilə absorbsiyası*.

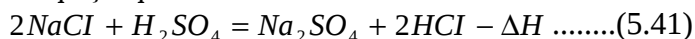
Bu qazı istehsal etmək üçün iki üsuldən istifadə edilir:

1) *sulfat üsulu*;

2) *sintetik üsul*.

1. *Sulfat üsulu ilə hidrogenxloridin alınması*.

Bu üsul qədim üsul olub, sulfat turşusu ilə natrium xloridin qarşılıqlı təsirinə əsaslanır:



Reaksiya endotermiki olduğu üçün 500–550°C temperaturda mufel sobalarında aparılır. Bu üsulun bir sıra çatışmayan cəhətləri vardır:

1) alınan qaz qarışığında yalnız 30-40% hidrogen xlorid olur ki, bu da alınan turşunun həm çirkli, həm də duru olması ilə nəticələnir;

2) sulfat turşusu sərf olunur;

3) mufel sobasını qızdırmaq üçün yanacaq sərf olunur.

2. *Sintetik üsul ilə hidrogenxloridin alınması*.

Bu üsulun çox böyük üstünlükləri vardır:

1) Alınan qaz qarışığının 80–90%-i hidrogenxloriddən ibarət olur;

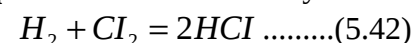
2) Alınan xlorid turşusu çox təmiz olur;

3) Sulfat turşusu tələb olunmur;

4) Əlavə yanacaq sərf olunmur;

5) Alınan turşu nisbətən qatı olur (31–33 %-li).

Göstərilən səbəblərə görə sintetik üsul sulfat üsulunu sıxışdırıb çıxarmışdır. Hazırda bir sıra üzvi sintez müəssisələrində də hidrogenxlorid qazı əlavə məhsul kimi alınır. Sintetik üsulla xlorid turşusunun alınması zamanı hidrogen və xlor qazları xüsusi sobalarda yandırılır:



Alınan hidrogenxlorid qazı su ilə absorbsiya olunur. Absorbsiya prosesi ekzotermiki proses olduğuna görə son zamanlar həmin proses adiabatik qurğularda aparılır. Sintez üçün lazım olan H_2 və Cl_2 qazları natrium xlorid məhlulunun elektrolizi nəticəsində alınır. Natrium xlorid elektrolizə verilməzdən əvvəl mexaniki qatışıqlardan, habelə Ca və Mg duzlarından təmizlənir. Təmizlənmə əhəng-soda üsulu ilə aparılır. Elektroliz prosesi anodla katod zonaları arasında diafraqma yerləşdirilmiş bərk katodlu vannalarda aparılır. Bərk katod dəmirdən, anod isə qrafitdən hazırlanır. Anod və katod zonaları diafraqma ilə bir-birindən ayrılır. Diafraqma qələvi və turşuya davamlı yarımkeçirici materialdan hazırlanır. Diafraqma katoda birləşdirilir, anod isə bunlardan tamamilə ayrı yerləşdirilir. Natrium xlorid məhlulu kənarda qızdırıldıqdan sonra vannanın anod zonasına verilir. Elektroliz prosesində məhlulun səviyyəsini daim sabit saxlamaq üçün

vannaya arasıkəsilmədən natrium xlorid məhlulu əlavə olunur. Sistemə verilən sabit cərəyanın təsiri ilə anod zonasından xlor, katod zonasından hidrogen qazı və natrium hidrokسيد məhlulu ayrılır. Natrium hidrokسيد məhlulu vannanın aşağısından xüsusi sifon vasitəsilə xaric olunur. Bu prosesdə əsas məqsəd xlor qazı almaqdır. Bu tip qurğularda natrium xlorid ərintisini də elektroliz etməklə xlor alırlar. Natrium xloridin sulu məhlulunun elektrolizi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Beləliklə, katoddan hidrogen, anoddan xlor, məhlulda isə NaOH əmələ gəlir.

Hidrogenxloridin sintezi üçün lazım olan hidrogen sənayedə bir neçə üsulla alınır:

- 1) metan və onun homoloqlarının konversiyası ilə;
- 2) karbon-2 oksidin, su buxarının və su qazının konversiyası ilə;
- 3) mayeləşdirməklə koks qazının ayrılması;
- 4) suyun elektrolizi ilə;
- 5) neft və neft məhsullarının emalı ilə;
- 6) təbii qazlardan;
- 7) yolüstü qazlardan.

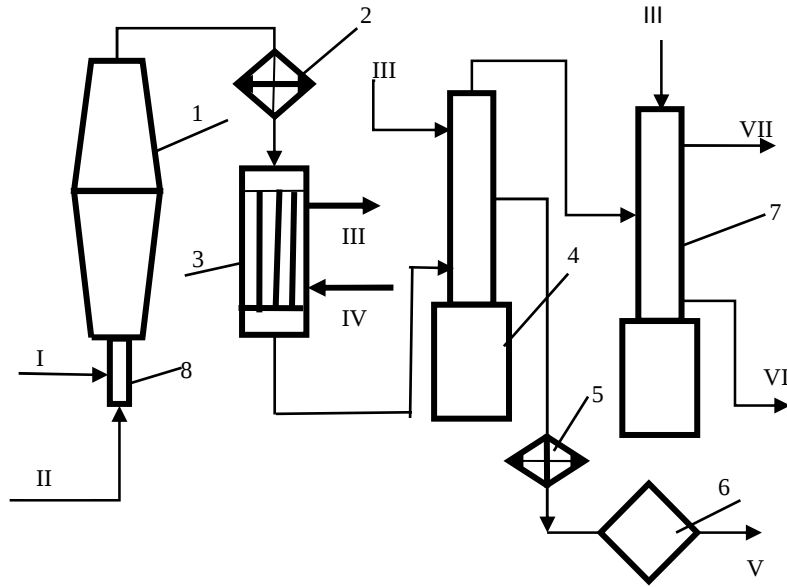
Son zamanlar hidrogen almaq üçün əsas xammallar təbii qaz, yolüstü qaz və koks qazı hesab edilir.

Hidrogenxloridin ən çox yayılan üsulu sintez üsuludur. Hidrogen və xlor qarışığından hidrogenxlorid qazı almaq üçün iki konuslu sobalardan istifadə olunur. Sobanın aşağı konusu daxildən odadavamlı kərpiclə hörülür. Gövdə isə temperatura davamlı poladdan hazırlanır. Sobanın hündürlüyü 3 m – ə yaxın, geniş yerdə diametri 1,2 m – dir. Bu qurğuda (sobada) alınan hidrogenxlorid qazı iki üsulla udularaq xlorid turşusuna çevrilir:

1. Silindr şəkilli kamera – uducularda udulma;
2. Adiabatik udulma.

Ən çox yayılmış üsul adiabatik üsuldur. Bu halda proses hidrogenxlorid qazı udularkən ayrılan istiliyin hesabına gedir. Uducuların sayını çox götürdükdə hidrogenxloriddən istifadə əmsalı 80–85%, alınan turşunun qatılığı isə 39%–ə qədər olur. Adiabatik prosesin üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, proses sistemdəki daxili enerjinin hesabına gedir və təhlükəsizdir. Hidrogenxlorid qazının adiabatik sistemdə udulması ilə xlorid turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 5.18-də göstərilmişdir. 1 ikikonuslu sobaya 11 lampasının daxili borusundan hidrogen qazı verilir. Qaz qarışığı sobada qarışdırılır və alışıdırıldıqdan sonra mavi alovla yanır. Alınan hidrogenxlorid qazının temperaturu sobada 1100–1200°C-yə çatır. Soyumaq üçün əvvəlcə 2 borulu hava soyuducusundan keçir və temperaturunu 500–700°C-yə qədər azaldır. Yenidən soyumaq üçün hidrogenxlorid qazı və reaksiyaya daxil olmayan hidrogen–xlor qarışığı birlikdə 3 su soyuducusuna daxil olur. Burada qaz qarışığının temperaturu 150°C-yə qədər aşağı düşür. Həmin temperaturda qaz qarışığı 4 adiabatik qülləsinə daxil olur. Yuxarıdan su ilə suvarılan qüllənin içərisi gil, şüşə və qrafit parçaları ilə doldurulur. Bu qaz qarışığının su ilə toxunma səthini artırır. Suda həll olan hidrogenxlorid qazı xlorid turşusuna çevrilir. Qazın suda həll olması nəticəsində adiabatik qüllədə temperatur 300°C-yə qədər yüksəlir. Bu temperaturda su qaynayaq buxarlanır və beləliklə də həm turşunun temperaturu buxarlanmaya sərf olunan enerji hesabına aşağı düşür, həm də buxarlanma nəticəsində turşunun qatılığı artır. 31–33%-li xlorid turşusu 5 qrafit soyuducusundan keçərək 50–60°C-yə qədər soyuyur. Turşu bu temperaturda 6 turşu yığıcısına toplanır və oradan da hazır məhsul kimi istehsalata göndərilir. Tam absorbsiya olunmayan hidrogenxlorid, hidrogen, xlor qazları və su buxarı zərərsizləşdirilmək üçün absorbsiya qülləsinin yuxarisından xaric olur və 8 sanitari qülləsinə daxil olur. Bu qüllədə absorbsiya olunmayan hidrogenxlorid qazı su ilə udularaq 1–1,5%-li xlorid turşusu

əmələ gətirir ki, onu da kanalizasiyaya axıdırlar. Həll olmayan digər qaz qarışığı artıq zərərsiz olduğundan atmosfərə atılır. Belə qurğuların gücünü uducuların sayını çox götürməklə 10 t/günə çatdırmaq olur.



Şəkil 5.18. Xlorid turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi:

1 – ikikonuslu soba; 2 – borulu hava soyuducusu; 3 – su soyuducusu; 4 – adiabatik absorbsiya qülləsi; 5 – qrafit soyuducu; 6 – tutum; 7 – sanitar qülləsi; 8 – lampa; I – hidrogen; II – xlor; III – su; IV – buxar; V – hazır məhsul, 31% - li xlorid turşusu; VI – 1-1,5% - li xlorid turşusu; VII – atmosfərə atılan qazlar.

5.5.2. Hidrogenxloridin ən ixtisaslaşmış tətbiqi və emal istiqamətləri

Xlor kimya sənayesində qiymətli bir xammaldır. Ondan müxtəlif növ kimya məhsullarının alınmasında istifadə olunur. Lakin eyni zamanda xlor və onun birləşmələri güclü toksiki xassəyə malikdirlər. Odur ki, onların ətraf mühitə atılması ciddi rəqləmləndirilməlidir. Sintetik xlorid turşusu quru hidrogenxloridin su ilə absorbsiyasından alınır. Qazların təmizlənməsi, yaxud sənaye tullantılarından hidrogen xloridin ayrılması və utilizasiyasının dəqiq istiqamətinin seçilməsi konkret variantların texniki-iqtisadi cəhətdən müqayisəsi ilə həll edilir. Bir çox istehsal prosesləri üçün xarakterik olan sənaye tullantıları kimi çıxan qazların və ventilyasiya tullantılarının hidrogenxloriddən təmizlənməsi üçün mövcud olan texnoloji proseslərdən əksəriyyəti absorbsiya və adsorbsiya üsullarına əsaslanır.

Ümumiyyətlə götürdükdə bütün xlorlaşma proseslərində çoxlu miqdarda hidrogenxlorid ayrılır. Xlor üzvi sintez proseslərinin əsas xüsusiyyətlərindən biri ondan ibarətdir ki, burada istifadə olunan xlorun 50%-i hidrogenxloridə çevrilir. Bu proseslərə metanın və onun törəmələrinin əvəzedici xlorlaşması prosesləri daxildir. Polixloralkanların dehidroxlorlaşması və ya onların tamamilə xlorkarbonlara xlorlaşması prosesləri də hidrogenxloridin əmələ gəlmə mənbəyinə aiddir. Digər tərəfdən qliserinin xlorüzvi yarımməhsullarının iştirakı ilə bir sıra detergentlərin və digər flüor və silisium üzvi birləşmələrin alınmasında da çoxlu miqdarda hidrogenxlorid ayrılır. Burada demək olar ki, bütün ilkin xlor və xammal hidrogenxloridə çevrilir. Buradan görünür ki, əlavə alınan hidrogenxloridin sənaye qazlarının tərkibindən ayrılması və onun səmərəli istifadə olunması problemi çox aktual və vacib məsələlərdəndir. Bu problemin birinci həlli onun məqsədyönlü emalı ilə yenidən xlorun alınması prosesində istifadəsindən ibarətdir. Bu halda

defisit olan xlorə qənaət edilir. Digər tərəfdən yan məhsul kimi alınan hidrogenxloridin səmərəli istifadəsi ümumilikdə xlor sənayesinin inkişafına təkan ola bilər. Hidrogenxloridin xlorid turşusu kimi xalq təsərrüfatında və digər kimya sənaye sahələrində tətbiqi çox məhduddur.

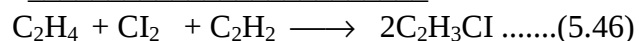
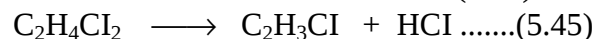
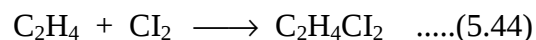
Beləliklə, yan məhsul kimi alınan hidrogenxloridə tələbat o qədər də böyük deyildir. Bu da onun asan daşınla bilən olmaması ilə izah olunur, həm də tara və avadanlıqların korroziyadan mühafizəsi də nəzərə alınmalıdır. Xlorid turşusu bəzi hallarda, məsələn, oduncağın hidrolizi və metalların kimyəvi üsulla təmizlənməsi proseslərində sulfat turşusunu əvəz edə bilər. Xlorid turşusunun qatılaşdırılması – mühüm utilizasiya üsullarından hesab olunur, lakin bu halda alınan qatı xlorid turşusu üzvi qarışıqlarla çirklənmiş olduğundan onun tətbiqi məhdudlaşmış olur. Hidrogenxloridin ən ixtisaslaşmış tətbiqi onun kimyəvi emalı ilə aşağıda göstərilən 3 istiqamətdə mümkündür:

1. Hidrogenxloridin oksidləşməsi ilə xlorun alınması;

2. Doymamış birləşmələrin hidroxlorlaşma prosesinin aparılması;

3. Karbohidrogenlərin oksidləşdirici xlorlaşması.

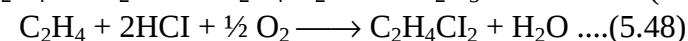
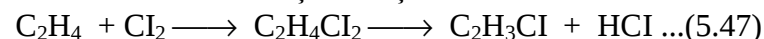
Müasir dövrdə vinilxloridin kombinə olunmuş üsulla alınması prosesi məhz hidrogenxloridin utilizə olunmasına əsaslanır. Bu halda etilenin xlorlaşması ilə dixloretan, sonra dixloretanın pirolizi ilə vinilxlorid və hidrogenxlorid alınır. Alınan hidrogenxloridin asetilen ilə qarşılıqlı təsirdən isə vinilxlorid sintez olunur:



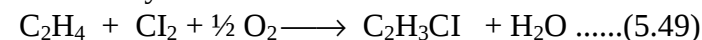
Bu cür proseslərdə ucuz yan məhsul olan hidrogenxloriddən istifadə alınan vinilxlorid qətranının ucuzlaşma-

sına səbəb olur. Hidrogenxloriddən oksidləşdirici xlorlaşma proseslərində istifadə olunması həm hidrogenxloridin oksidləşmə, həm də xlor qazlarının qatılaşdırılması proseslərini ixtisar edir və eyni zamanda da prosesin termodinamiki və kinetiki xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırır.

Vinilxloridin balanslaşdırılmış sxem üzrə alınması:



və ya cəmi:



Bu proses sənayedə çox geniş tətbiq olunur. Son dövrlərdə bir sıra potentlərdə qatı sulu katalizator məhlullarının (CuCl_2 , FeCl_2) iştirakı ilə 180°C – də, 2,0 MPa təzyiq altında aparılan oksidləşdirici xlorlaşdırma prosesləri haqqında məlumatlar verilmişdir. Bu proseslərin üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, burada suyun buxarlanması ilə ekzotermiki reaksiya istiliyi sistemdən çıxarılır, prosesdə tullantı hidrogenxlorid istifadə olunur. Quru hidrogenxloriddən istifadə olduğundan avadanlıqların korroziyası da baş vermir.

Sənaye qazlarının tərkibindən hidrogenxloridin ayrılması əsasən su və ya qələvi məhlullarının absorbsiyası ilə həyata keçirilir. Burada əsas problem avadanlıqların korroziyaya uğramasıdır. Buna görə də avadanlıq və aparatların tez-tez dəyişdirilməsi, yaxud onların daha bahalı materiallardan hazırlanmasının vacibliyi ortaya çıxır. Bu cəhətdən absorbsiya prosesi kaustik soda məhlulu ilə aparılarsa daha məqsədəuyğun olar. Digər tərəfdən hidrogenxloridin tam absorbsiya olunması absorberin quruluşundan da asılıdır. Bunu nəzərə alaraq, absorberlərin düzgün seçilməsi problemini də həll etmək lazımdır. Çıxan qazların tərkibində hidrogenxloridin qalıq miqdarı 30 mq/m^3 – dən artıq olmamalıdır. Bu cür halda atmosferin mühafizəsi tam təmin oluna bilər.

6. Üzvi maddələrin kimyəvi texnologiyası

6.1. İzoprenin istehsal texnologiyası

Sintetik kauçuk istehsalı üçün monomer alınmasının ən geniş yayılmış sənaye üsulları dehidrogenləşmə reaksiyalarına əsaslanır. Bu üsulla divinil, izobutilen, stiro, α -metilstiro, izopren alınır.

İzopren ümumi və xüsusi təyinatlı sintetik kauçuk və plastik kütlələrin istehsalında mühüm əhəmiyyəti olan monomerlərdən biridir. Onun əsasında poliizopren kauçukları alınır ki, o da xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunur.

Hal – hazırda uzun müddətli elmi tədqiqat işləri nəticəsində kimyaçılar izoprenin alınması üçün çox sayda reaksiya işləyib hazırlamışlar. Lakin bunların çox az hissəsi sənaye miqyasında tətbiq sahəsi tapmışdır. İzoprenin alınma üsulunu istifadə olunan xammala görə bir neçə yerə bölmək olar:

- İzoprenin izopentan və izoamilenlərin katalitik dehidrogenləşdirilməsi üsulu ilə alınması;
- İzoprenin propilendən alınması;
- İzoprenin asetilen və asetondan alınması;
- İzoprenin izobutilen və formaldehiddən alınması.

Müasir dövrdə izopreni sənaye miqyasında əsasən neft məhsullarının katalitik krekinqi və pirolizindən alınan izopentanlar və amilenlər fraksiyasından birbaşa və ya 2 mərhələli dehidrogenləşdirilmə yolu ilə alırlar. Bundan başqa izopreni neftin maye məhsullarının C_5 fraksiyasının tərkibindən də ayırmaq olar. Digər tərəfdən səmt qazlarının tərkibindən ayrılan izopentan fraksiyasının dehidrogenləşdirilməsi yolu ilə də izopren almaq olar.

Ümumiyyətlə, izoprenin tətbiq sahəsi çox müxtəlifdir. Sintetik kauçuk və lateks istehsalı sahəsindən başqa izopren

həm də plastik kütlələr və üzvi sintez istehsalı proseslərində də geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Pentan və amilenlərin qeyri məhdud ehtiyatlarının olması sintetik kauçuk sənayesi üçün geniş perspektivlər açır.

İzoprenin aşağı molekullu polimerləri (molekula çəkisi ≈ 1500) özlülü maye olub çox yüksək dielektrik, termiki və nəmliyə qarşı çox davamlı xassələrə malikdir. Sintetik kauçuk və lateks istehsalı sahələrindən başqa izopren, həm də plastik kütlələr istehsalında tətbiq olunaraq, çox geniş çeşiddə plastik kütlələrin alınmasında monomer kimi istifadə edilmişdir. İzoprenin tətbiq sahəsinin yüksək sürətlə artması bu monomerin istehsalı prosesinin daha da təkmilləşdirilərək genişləndirilməsinin vacibliyini bir daha sübut edir.

İzopren kauçukları ümumi təyinatlı kauçuklar sinifinə aid edilir. Dünya miqyasında izopren kauçukları həcminə görə ancaq butadien-stiro kauçuklarından geri qalır.

6.1.1. Xammal və alınan məhsulların seçilib əsaslandırılması

İzopren istehsalı prosesində əsas xammal izopentan – amilen fraksiyası, əsas məhsul isə izopren hesab olunur. Odur ki, xammal və alınan məhsulun seçilib əsaslandırılması vacib məsələlərdən hesab olunur.

İzopentan – izoamilenlərin xassələri və əsas alınma üsulları

İzopren istehsalında xammal kimi əsasən izopentan – amilen fraksiyası istifadə olunur. Pentan metan sırası karbohidrogenlərə aid olub nisbi sıxlığı $0,626 \text{ q/sm}^2$, qaynama temperaturu $36,07^\circ\text{C}$, 20°C temperaturda buxar təzyiqi $420,2 \text{ mm.cv.st.}$, suda həllolması $0,0006 \text{ sm}^3/\text{sm}^3$ (16°C temperaturda), sındırma əmsalı $n_D^{20} = 1,3575$ -dir. Hava ilə partlayış həddi $1,45\text{--}7,5\%$ və ya $41\text{--}240 \text{ q/m}^3$ -dir. Kimyəvi

cəhətdən üzvi birləşmələr içərisində nisbətən inerti, eyni zamanda güclü narkotik xassə daşıyır. Bir sıra parafin karbohidrogenlərinin fiziki xassələri cədvəl 6.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 6.1
Bir sıra doymamış karbohidrogenlərin fiziki xassələri

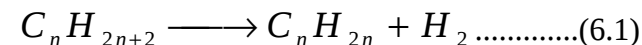
Adı	Nisbi sıxlığı, d_4^{20}	Qaynama temperaturu, °C	Sındırma əmsalı, n_D^t
Butilenlər	0,631 ⁻¹⁰	-6	1,3792
Penten-1	0,641	30-31	1,3748
Penten-2	0,650	36,4	1,3828(sis-)
2-metil buten-2	0,662	28,4	1,3878
2-metil buten-1	0,650	31,5	1,3778
Heksen-1	0,673	63,5	1,3877
2,3 dimetilbuten	0,6817	61,5-62,0	1,4622

Olefin karbohidrogenləri etiləndən butilənə kimi qaz halındadır. Pentan və pentenlərin qaynama temperaturları birləşməsinə çox yaxındır. Odur ki, onların ayrılması üçün adi rektifikasiya prosesi kifayət deyildir. Penten-1-in ($CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$) kondensləşmə temperaturu - 6,3°C, kritik temperaturu 146,2°C, kritik təzyiqi 3,89 MPa olub, hava ilə partlayış təhlükəli qarışığı 1,6÷9,4 (həcm.% ilə) nisbətində yaranır. Penten-2 - ($CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$), kondensləşmə temperaturu +3,7°C, kritik temperaturu 157°C, kritik təzyiqi 4,02 MPa, hava ilə partlayış təhlükəli qarışığı 1,6÷9,4 (həcm.% ilə) nisbətində yaranır. 2 metil buten - 2-nin qaynama temperaturu +28,4°C. İzoprenin istehsalı prosesində istifadə olunan əsas xammal alkenlər sinifinə aid olan izoamilenlərdir. Təbiətdə alkenlər alkanlara nəzərən daha az miqdarda rast gəlinir. Bu alkenlərin yüksək reaksiya qabiliyyəti

ilə əlaqədardır. Odur ki, alkenləri müxtəlif reaksiyalarla alırlar:

1. Alkanların krekinqi ilə:

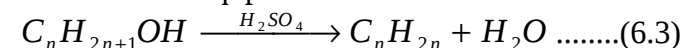
Məsələn:



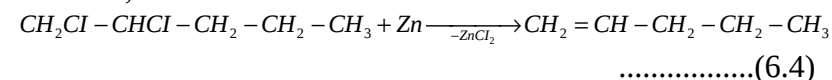
2. Qələvilərin spirtli məhlullarının təsiri ilə monohalogenalkanların dehidrohalogenləşdirilməsi ilə;



3. 150°C temperaturda suuducu reagentlərin iştirakı ilə spirtlərin dehidratasiyası ilə; Dehidrohalogenləşmə və dehidratasiya reaksiyalarında hidrogen atomu ən az hidrogeni olan karbon atomundan qoparılır.



4. Qonşu karbon atomlarında hallogen atomu olan dihalogenalkanların aktiv metalların təsiri ilə dehalogenləşməsi üsulu ilə;



5. Alkanların 500°C temperaturda dehidrogenləşdirilməsi üsulu ilə;

Alkenlər polimer materialların (plastmas, kauçuk və plyonkalar) alınmasında istifadə olunur: *propilen* (propen) $CH_2 = CH - CH_3$ və *butilenlər* (buten-1 və buten-2) əsasən spirtlər və polimerlərin alınmasında istifadə olunur. *İzopentenlər* (2-metilbuten) $CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - CH_3$ sintetik kauçuk monomerlərinin istehsalında istifadə olunur.

6.1.2. İzoprenin xassələri və əsas alınma üsulları

İzopentenlərin dehidrogenləşdirilməsi prosesinin əsas məhsulu 2 - metil butadien -1,3 və ya izoprendir. İzopren butadien -1,3 molekulunda ikinci karbon atomunda olan

hidrogen atomunun metil qrupu ilə əvəz olunmasından alınan butadien homoloqudur. İzopren – $CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$, ümumi formulu C_nH_{2n-2} , molekulunda iki ikiqat rabitəsi olan, doymamış alifatik karbohidrogenlər – alkadienlər sinifinə aiddir, molekul kütləsi 68,09, qaynama temperaturu – (+34,07°C), ərimə temperaturu – (-146,1°C), sıxlığı (maye halda) – 0,681q/sm³, sındırma əmsalı - $n_D^{20} = 1,4206$, buxarlanma istiliyi – 6,7 kkal/q, ərimə istiliyi – 16,8 kal/q, polimerləşmə istiliyi – 17,9 kkal/mol, sıxılma istiliyi – 11089 kkal/q olan adi şəraitdə rəngsiz qazdır, hava ilə partlayış təhlükəli qarışığı 1,66÷11,5% (həcm, % ilə) nisbətində yaranır. İzopren divinildən 2,5 dəfə artıq toksiki xassəli olub narkotik təsirə malikdir. Onun buxarlarının havada buraxıla bilən qatılıq həddi 40 mq/m³ qəbul edilmişdir. Alkadienlərin kimyəvi xassələri ikiqat rabitələrin vəziyyətindən asılıdır. Tərkibində iki ədəd ikiqat rabitəsi olan dien karbohidrogenləri (əsasən divinil, izopren və dimetilbutadien) polimerləşmə xassəsinə malik olub, xassəcə təbii kauçuka oxşar məhsullar əmələ gətirirlər. Bəzi dien karbohidrogenlərinin fiziki xassələri cədvəl 6.2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 6.2
Bəzi dien karbohidrogenlərinin fiziki xassələri.

Adı	Nisbi sıxlığı, d_4^{20}	Qaynama temperaturu, °C
Allen (propadien)	0,662 ^{-34,3}	– 34,0
Butadien -1,3	0,650 ⁻⁶	– 4,5
Piperilen (pentadien 1,3)	0,676–0,691	42,03 – 44,07
İzopren	0,691	34,08
Dimetilbutadien -1,3	0,7262	68,5 – 68,7

Dien karbohidrogenlərinin toksikoloji xassələri: Narkotik xassə təsirinə görə müvafiq olefin karbohidrogenlərinə nəzərən daha güclü təsir göstərir. Molekulunda karbon atomlarının sayı artdıqca narkotik təsiri artır, zəncir şaxələndikcə təsir azalır. Dien karbohidrogenlərinin qaz və ya buxar halında selikli qışaya olan təsiri müvafiq parafin və olefin karbohidrogenlərinə nəzərən daha güclüdür. Xroniki zəhərlənmə zamanı dien karbohidrogenləri parenximatoz orqanların hemodinamiki və distrofizik dəyişikliyə məruz qalmasına səbəb olur. İzoprenin doydurulmuş qatılığı – 2048 mq/l (20°C), iyi 0,01 mq/l miqdarında hiss olunur. İzopren istehsalı qurğusunda çalışan işçilər A markalı filtrləyici sənaye ələqazlarından istifadə etməlidirlər. Dien karbohidrogenlərinin yüksək qatılığında isə izoləedici şlanqlı ələqazlardan istifadə olunmalıdır.

İzoprenin alınma üsulları – İzopren ilk dəfə 1860-cı ildə ingilis kimyaçısı Vilyams tərəfindən təbii kauçukun destruktiv pirolizi ilə alınan parçalanma məhsullarından ayrılmışdır. 1984-cü ildə Tilden izopreni terpentinin yağının pirolizi ilə almış və onun quruluşunu vermişdir. Bundan sonra izoprenin təbii kauçukun əsas strukturuna oxşar olduğu məlum oldu və buna görə də bu sahədə tədqiqat işləri sürətlə aparılmağa başlandı. İkinci dünya müharibəsi dövründə ABŞ-da terpenlərin pirolizi yolu ilə izopren alınmağa başlandı. Xammal kimi şam qətranından alınan, tərkibində 98% $C_{10}H_{16}$ terpen karbohidrogenləri olan izoprenin tsiklik dileri olan skipidardan istifadə olunurdu. Terpenlərin pirolizi zamanı terpenlər depolimerləşərək izoprenə çevrilmişlər. Bu halda izopren nisbətən az çıxım və az qatılıqda alınmışdır. Terpenlərin ehtiyatları çox məhdud olduğuna görə sonralar izoprenin neft xammallarından daha effektiv sintez üsulları işlənib hazırlanmağa başlandı. İzoprenin çoxsaylı alınma üsullarından aşağıda göstərilən 4 üsulu sənaye miqyasında tətbiq olunur:

1) İzobutilenin formaldehidlə kondensləşməsi üsulu ilə izoprenin alınması;

2) İzopentanin ikimərhələli katalitik dehidrogenləşdirilməsi ilə izoprenin alınması;

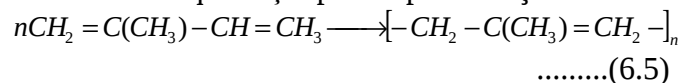
3) İzamilenlərin katalitik dehidrogenləşdirilməsi ilə izoprenin alınması;

4) Propilenin dimerləşməsi və sonra da alınan metilpentənlərin demetanlaşdırılması ilə izoprenin alınması.

Xarici ölkələrdə sənaye miqyasında izoprenin əsasən 2 alınma üsulu tətbiq olunur: izamilenlərin dehidrogenləşdirilməsi və propilenin dimerləşməsi.

İzoprenin kimyəvi xassələri – İzoprenin istehsalı çox aktualdır, ona görə ki, o kauçukların alınmasında xammal kimi istifadə olunur.

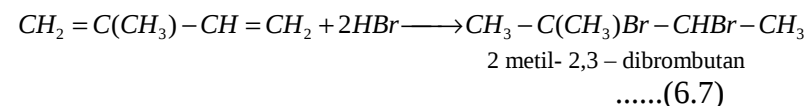
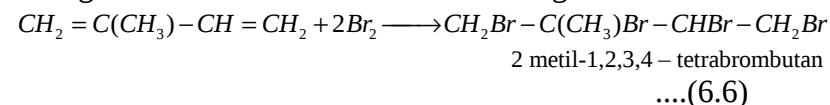
1. *İzopren kauçukları* – 2-metil butadien 1,3 –ün polimerləşmə məhsuludur. Polimerləşmə zamanı 2-metil butadien-1,3 molekulu ikiqat qabıtlərdən birinin və ya hər ikisinin iştirakı ilə birləşərək makromolekulda kimyəvi manqaların müxtəlif konfigurasiyalara malik olan polimerləri əmələ gələ bilər: İzopren izobutilenin müəyyən miqdar izopren ilə qarışığının birgə polimerləşməsi üsulu ilə butilkauçukunun alınmasında geniş istifadə olunur. İzoprenin metal üzvi katalizatorlar iştirakı ilə polimerləşməsi yolu ilə stereomüntəzəm quruluşlu poliizopren kauçuku alınır.



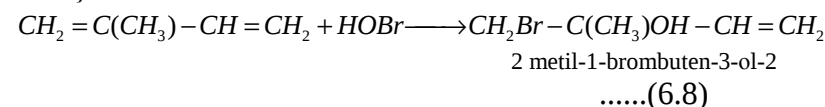
Polimerləşmə şəraiti və katalizatorun təbiətindən asılı olaraq müxtəlif quruluşlu kauçuklar alınır. İzopren çox geniş istifadə olunan çoxtonnajlı məhsuldur.

2. İzoprenin birləşmə reaksiyaları:

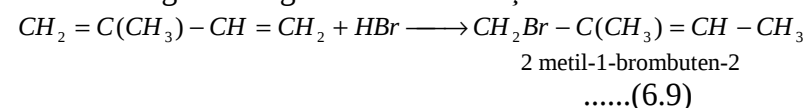
İzopren hallogenlər, hidrogenhallogenidlər və digər birləşmələrlə reaksiyaya girir. Birləşmə hər bir ikiqat rabitə üzrə gedə bilər. Bu halda iki molekula reagent sərf olunur:



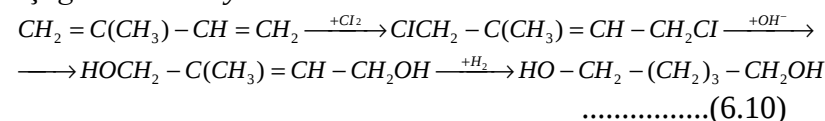
1,2 – və 1,4 – vəziyyətdə birləşmə reaksiyası reagentin xarakterindən və reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Məsələn, peroksid birləşmələrinin iştirakı ilə hidrogenbromid izoprenə 1,4 – vəziyyətində, peroksid birləşmələrinin iştirakı olmadan isə 1,2 – vəziyyətində birləşir. Hipohallogenid turşuları dien karbohidrogenlərinə əsasən 1,2– vəziyyətində birləşir:



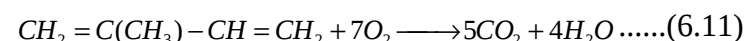
Hidrogen hallogenidlərinin birləşməsi:



3. *2-metil butendiol – 1,4 və 2-metilbutandiol – 1,4 izoprendən aşağıdakı reaksiya üzrə alına bilər:*



4. *İzoprenin yanma reaksiyası nəticəsində CO₂ və H₂O əmələ gəlir:*



6.1.3. Dehidrogenləşmə prosesinin nəzəri əsasları

Dehidrogenləşmə reaksiyası endotermiki olub istiliyin udulması ilə gedir. Yüksək temperaturlarda baş verən, dərin parçalanma və kondensləşmə ilə müşayiət olunan termiki çevrilmələrdən başqa, bütün hidrogenləşmə və dehidrogenləşmə

prosesləri katalizatorların iştirakı ilə baş verir. Katalizatorlardan istifadə nisbətən aşağı temperaturlarda prosesin yüksək sürətlə getməsinə və həm də xoşagəlməyən yan reaksiyaların baş verməməsinə imkan yaradır. Hidrogenləşmə – dehidrogenləşmə reaksiyaları dönər proseslər olduğuna görə hər hansı bir katalizator həm düzünə və həm də əksinə gedən reaksiyanı eyni dərəcədə sürətləndirir. Bu səbəbdən də hər iki reaksiya eyni bir maddə ilə katalizə olunur. Hidrogenləşmə – dehidrogenləşmə reaksiyalarının katalizatorlarını 3 əsas qrupa ayırmaq olar:

1) Dövri sistemin VIII qrup metalları (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) və IB yarımqrup elementləri (Cu, Ag), həmçinin də bu metalların qarışığı (ərintisi);

2) Metal oksidləri (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ və s.);

3) Oksidlər və ya sulfidlər (xromitlər – CuO·Cr₂O₃ və ZnO·Cr₂O₃, molibdatlar və volframatlar – CoO·MoO₃, NiO·WO₃, CoO·WO₃) qarışığından və ya birləşmələrindən ibarət olan mürəkkəb oksid və sulfidli katalizatorlar.

Bu maddələri, xüsusən də metalları, adətən məsaməli daşıyıcılar üzərinə hopdurmaqla və onlara müxtəlif promotorlar – digər metal oksidləri, qələvilər və s. əlavə etməklə hazırlayırlar. Katalizatorlar hər bir konkret prosesdə müxtəlif aktivliyə və selektivliyə malik olurlar.

Pentanların 2 metil-butadien-1,3-ə dehidrogenləşməsi üçün əsasən 3 tip katalizatorlardan istifadə olunur. Bunlara tərkibində 72,4% MgO və 18,4% Fe₂O₃ (promotor kimi CaO və ya K₂O istifadə edilir) olan 1707 katalizatorunu, tərkibində 90% Fe₂O₃ (əlavə olaraq Cr₂O₃ və K₂CO₃ daxil edilməyə) olan “Şell” firmasının katalizatorları və “KNF” katalizatoru (promotor kimi Cr₂O₃ də istifadə olunur) misal göstərilə bilər. MDB ölkələri zavodlarında “K-16” markalı katalizatordan da istifadə olunur. Bu katalizatorların iştirakı ilə izopentan–

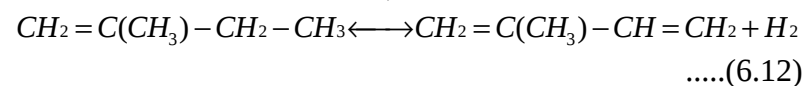
amilenlərin izoprenə dehidrogenləşməsi prosesinin əsas göstəriciləri cədvəl 6.3-də verilmişdir.

Cədvəl 6.3

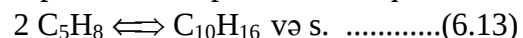
Müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə alkenlərin dehidrogenləşdirilməsi prosesinin əsas göstəriciləri.

Göstəricilər	Katalizatorlar			
	1707	Şell-205	KNF	K-16
Temperatur, °C	630	677	580 -630	585-630
Həcmi sürət, saat ⁻¹	400	500	125-175	600
Su buxarı ilə durulaşma dərəcəsi, mol/mol	10:1	8:1	10:1	11:1
Dehidrogenləşmə tsikli, saat	1,0	24,0	0,25	4-6
Regenerasiya tsikli, saat	1,0	1,0	0,25	1,0
Buraxılan butilenlərə görə divinilin çıxımı, mol. %	20,2	19,5-20,5	35,0	17-19
Selektivlik, mol.%	73,0	85,0	90-94	85,0

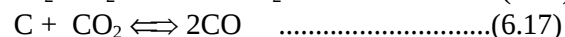
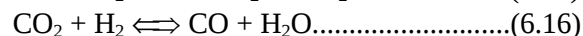
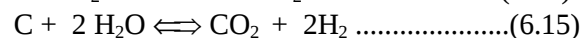
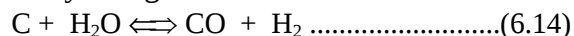
Cədvəldən göründüyü kimi “KNF” katalizatorundan başqa digər qarışıq oksid katalizatorları üçün dehidrogenləşmənin ikinci mərhələsi üçün dien karbohidrogeninin çıxımı yüksək deyil (17-19 kütl.%). KNF katalizatoru üzərində dien karbohidrogeninin çıxımı təxminən iki dəfə çox, prosesin dien karbohidrogeninə görə selektivliyi isə yüksəkdir. Bu katalizator iştirakında qısa dehidrogenləşmə tsikli (15 dəq.), su buxarı ilə böyük durulaşma dərəcəsi (20:1) və kiçik həcmi sürət götürülür. İzopentenin dehidrogenləşməsi prosesində 2 metil-butadien – 1,3 alınır:



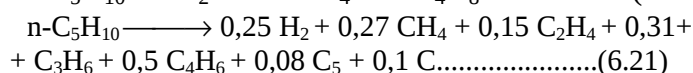
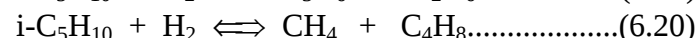
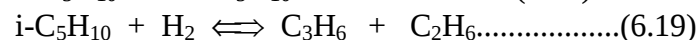
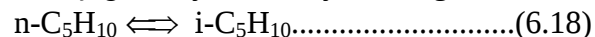
Yan məhsul kimi əsasən izoprenin polimerləşmə məhsulları və izopenten və izoprenin krekinq məhsulları alınır.



Dərin sıxlaşma reaksiyası nəticəsində katalizator üzərində koks toplanır. Koksun su buxarı ilə təsirindən aşağıdakı reaksiyalar gedir:



İzopenten–amilenlərin izoprenə dehidrogenləşməsi prosesində aşağıdakı yan reaksiyalar da gedir:



Dehidrogenləşmə reaksiyalarının sürəti diffuziya və kinetik faktorlardan asılı ola bilər. Bu amillərdən birincisi temperatur aşağı və qarışmanın intensivliyi və axının turbulentliyi yüksək olduqca daha az rol oynayır. Çox vaxt dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetikasi ümumi Ləngmür – Xinselvdə tənliyi ilə xarakterizə edilir. Bu halda limitləşdirici mərhələ kimi katalizator səthində gedən kimyəvi reaksiya başa düşülür. Əgər adsorbsiya əmsallarını b və reagentlərin parsial təzyiqini P ilə işarə etsək, onda döner reaksiya olan dehidrogenləşmə üçün aşağıdakı tənliyi almış olarıq:

$$r = K \cdot \frac{P_{\text{AH}_2} - P_{\text{A}} \cdot P_{\text{H}_2} / K_p}{1 + b_{\text{AH}_2} \cdot P_{\text{AH}_2} + b_{\text{A}} \cdot P_{\text{A}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} \text{(6.22)}$$

Hemosorbsiya olunmuş maddələrin səthin digər aktiv mərkəzləri ilə qarşılıqlı təsiri üçün aşağıdakı tənliyi alarıq:

$$r^1 = K^1 \cdot \frac{P_{\text{AH}_2} - P_{\text{A}} \cdot P_{\text{H}_2} / K_p}{(1 + b_{\text{AH}_2} \cdot P_{\text{AH}_2} + b_{\text{A}} \cdot P_{\text{A}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2} \text{(6.23)}$$

Adsorbsiya əmsallarının qiymətindən asılı olaraq bu tənliklər çox sadələşə bilər. Dehidrogenləşməyə uğramış A məhsulunun hemosorbsiyası doymuş AH_2 və H_2 – dən fərqli olaraq daha böyükdür, onda $b_{\text{A}} \cdot P_{\text{A}}$ – dan başqa tənliyin məxrəcini nəzərə almamaq olar. Onda izopentanların amilenlərə dehidrogenləşməsi üçün təcrübi olaraq aşağıdakı tənlik alınır:

$$r = K \cdot \frac{P_{\text{C}_5\text{H}_{12}} - \frac{P_{\text{C}_5\text{H}_{10}} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_p}}{P_{\text{C}_5\text{H}_{10}}} \text{(6.24)}$$

Bu dəlillər dehidrogenləşmə reaksiyalarının temperaturdan çox asılı olduğunu müəyyən edir. Dehidrogenləşmə prosesinin selektivliyi ardıcıl və paralel gedən reaksiyaların inkişaf istiqamətindən asılıdır. Dehidrogenləşmə prosesində yüksək temperaturun təsirindən dərin çevrilmə reaksiyaları kimi krekinq, hidrogenləşmə, polimerləşmə, tsiklləşmə və dehidrokondensləşmə reaksiyalarını misal göstərmək olar. Bu reaksiyaların məhsulları isə katalizatorun aktivliyinin aşağı düşməsinə səbəb olur. Eyni katalizatorla prosesin selektivliyi bir sıra amillərdən asılıdır; o cümlədən üzvi maddələrin və ayrı-ayrı funksional qrupların nisbi reaksiya qabiliyyətlərindən və onların katalizator səthində adsorbsiya qabiliyyətindən asılıdır. Hər iki amil əsasən paralel təsir göstərir, bəzən isə onlardan birincisi daha böyük rol oynayır.

Katalizatorun müxtəlif maddələrə və funksional qruplara qarşı adsorbsiya qabiliyyəti əsas amillərdən biridir ki, bu da katalizatorun seçilməsi prosesində məqsədli məhsulun selektivliyinə güclü təsir göstərir. 520–550°C temperaturda, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorunun iştirakı ilə izopentanın amilenlərə

dehidrogenləşdirilməsi prosesinin sənaye parsial təzyiq intervalı üçün aşağıdakı empirik tənlikdən istifadə olunur:

$$R = K \frac{P_{C_5H_{12}}}{P_{C_5H_{10}}}, n = 0.4 - 0.5 \dots\dots\dots(6.25)$$

6.1.4. Texnoloji sxemin seçilib əsaslandırılması

İzoprenin əsas alınma üsulları:

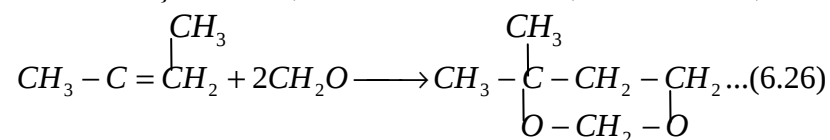
1. Qlikolların dehidratasiyası yolu ilə izoprenin alınması.
2. Neftin piroliz məhsullarından izoprenin ayrılması.

Piroliz: 650–900°C temperaturda buxar fazalı krekinq; Termiki krekinq: neftin emal prosesinin ağır fraksiyalarının və qalıq məhsullarının, həmçinin də yüngül – kerosin, qazoyl fraksiyalarının 470–540°C temperaturda və 3,9–5,9 MPa təzyiqdə mayefazalı emal prosesləri; Qudron, bitum və krekinq qalıqlarının 550–600°C temperaturda, atmosfer təzyiqində buxar fazalı emal prosesləri.

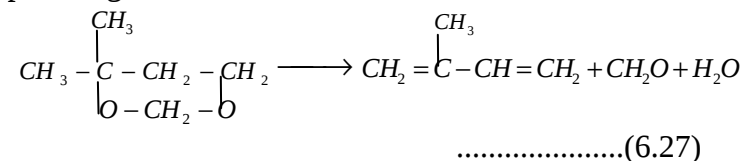
Lakin neftin piroliz məhsullarının tərkibi mürəkkəb olduğundan və onun tərkibindən izoprenin ayrılması xeyli çətinliklər törətdiyindən bu üsul izoprenin alınması üçün əsas üsul kimi seçilə bilməz. Çünki onun istehsal gücü piroliz prosesinin məqsədli məhsulunun istehsal gücündən və ona olan tələbatdan asılıdır. Bu səbəbdən də bu üsul ancaq əlavə miqdar izopren almaq üçün istifadə oluna bilər.

3. Hal – hazırda ümumi istehsal olunan izoprenin 29%-i izobutilenin formaldehidlə kondensləşməsi üsulu ilə alınır. Bu halda izoprenin sintezi 2 mərhələdə keçirilir:

I. Oksalat turşusunun iştirakı ilə izobutilenin formaldehidlə kodensləşməsi və 4,4 – dimetildioksan–1,3-ün alınması;



İkinci mərhələdə 4,4–dimetildioksan–1,3 - ün fosfor katalizatorunun iştirakı ilə izopren və formaldehidə parçalanma prosesi gedir.



Alınan formaldehid yenidən prosesə qaytarılır. Bu üsulla izoprenin istehsalı prosesinin xammal formaldehidin sulu məhlulu (formalin) və tərkibində izobutilen olan C₄ fraksiyasıdır. Bu üsulda əlavə yan reaksiyaların baş verməsi nəticəsində xeyli miqdarda yan məhsullar da yaranır ki, onların da effektiv istifadə sahələrinin tapılması vacib şərtlərdəndir.

4. İzoprenin əsas sənaye alınma üsulu izopentan və ya izoamilenlərin xrom–alüminium katalizatorunun (xrom oksidinin alüminium oksidi üzərinə hopdurulmasından alınan) iştirakı ilə dehidrogenləşdirilməsi prosesinə əsaslanır. İzopentanın ikimərhələli dehidrogenləşdirilməsi üsulu ilə izoprenin alınması prosesinin sənaye miqyasında tətbiqi ilk dəfə Sovet İttifaqında işlənilib hazırlanmış və həyata keçirilmişdir. Bu prosesin mahiyyəti ardıcıl olaraq izopentanın izoamilenlərə, onların da izoprenə çevrilməsinə əsaslanır. Verilən proses üçün xammal kimi qaz benzinlərinin izopentan fraksiyası və ya katalitik krekinq benzininin izopentan-izoamilenlər fraksiyasından istifadə olunur. İzopentan ehtiyatlarını artırmaq məqsədilə katalitik krekinq benzinlərinin yüngül fraksiyasında xeyli miqdarda olan pentanların izomerləşməsi prosesini aparırlar.

İzopentan əsasında izoprenin alınması üsulu əsasən 3 variantda həyata keçirilə bilər: izopentanın izoprenə 2 mərhələdə dehidrogenləşdirilməsi; izopentanın birbaşa dehidrogenləşdirilməsi və izopentenlərin oksidləşdirici dehidrogenləş-

dirilməsi prosesləri.

İzopentanların izoprenə birbaşa dehidrogenləşdirilməsi prosesi vakuum altında bir mərhələdə həyata keçirilir. Bu baxımdan mərhələlərin azlığı və avadanlıqlar sayının az olması birbaşa dehidrogenləşmə prosesinə kapital qoyuluşunu azaldır və məhsulun maya dəyəri aşağı düşür. Bu şəraitdə xammalın çevrilmə dərəcəsi 20–30%, prosesin selektivliyi isə 55% təşkil edir. Kontakt qazlarının tərkibində izoprenin miqdarı 11%, izoamilenlərin miqdarı isə 25–30% təşkil edir. Hər iki dehidrogenləşmə prosesləri qeyri-optimal şəraitdə aparıldığından prosesin selektivliyi aşağı olur. Oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesi gələcək perspektiv üçün ən əlverişli üsul hesab olunur. Bu halda reaksiya mühitinə oksigen əlavə edilir ki, o da hidrogeni özünə birləşdirərək su əmələ gətirir. Bununla da dehidrogenləşmə reaksiyasının dönrəliyi aradan qaldırılır və olefinlərin çevrilmə dərəcəsinin termodinamiki məhdudluğu aradan qaldırılır, proses isə adiabatikdən izotermiki prosesə çevrilir və həm də koks əmələ gəlməsinin qarşısı alınır, katalizator uzun müddət regenerasiyasız işləyə bilər. Bu prosesdə xammalın çevrilmə dərəcəsi 70–80%, izoprenə görə seçicilik isə 90–95% təşkil edir. Lakin bu üsul sənaye miqyasında geniş tətbiq sahəsi tapmamışdır. Belə ki, proses hələ ki, əsasən təcrübi və yarımənaye miqyasında mənimsənilmişdir.

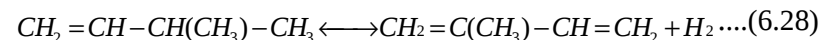
Hal-hazırda izoprenin alınması üçün ən geniş yayılmış sənaye üsulu izopentanların ikimərhələli dehidrogenləşdirilməsi üsuludur. Bu halda birinci mərhələdə izopentanın izopentənə dehidrogenləşdirilməsi prosesi gedir. Proses İM-2201 tipli Al-Cr katalizatorunun iştirakı ilə aparılır. İzopentanın izoamilenlərə dehidrogenləşdirilməsi prosesinin şəraiti və əsas göstəriciləri: temperatur – 530–555°C, verilən izopentana görə izoamilenlərin çıxımı – 30–32% (küt.), selektivlik – 72–76%(küt.).

İkinci mərhələdə İzoamilenlərin izoprenə dehidrogenləş-

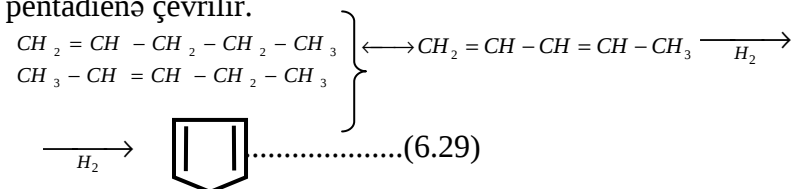
dirilməsi prosesi həyata keçirilir. İzoamilenlərin dehidrogenləşdirilməsi ilə izoprenin istehsalı qurğusu 2 eyni tipli reaktordan ibarətdir. Reaktorlardan biri dehidrogenləşmə, digəri isə regenerasiya prosesi üçün nəzərdə tutulur. Bu proses İM-2204 və ya İM-2206 xrom–kalsium–nikel–fosfat katalizatorunun stasionar layında 600–650°C temperaturda, kontaktlaşma və katalizatorun regenerasiyası tsikllərinin növbə ilə bir-birlərini əvəz etməsi ilə aparılır. Bu halda izoamilenlərin su buxarına molyar nisbəti 1:20, buraxılan izoamilenlərə görə izoprenin çıxımı 32–33% (küt.), selektivlik – 76% (küt.), konversiya dərəcəsi – 40–43% (küt.), bir tsiklin davamiyyət müddəti 30 dəqiqədir: dehidrogenləşmə – 15 dəqiqə, buxarla üfürülmə – 2 dəqiqə, katalizatorun regenerasiyası – 11 dəqiqə, buxarla üfürülmə – 2 dəqiqə təşkil edir.

6.1.5. İzoamilenlərin dehidrogenləşdirilməsi ilə izoprenin istehsalı prosesinin texnologiyası.

İzoamilenlərin izoprenə dehidrogenləşdirilməsi reaksiyası tarazlıqda olan bir prosesdir:

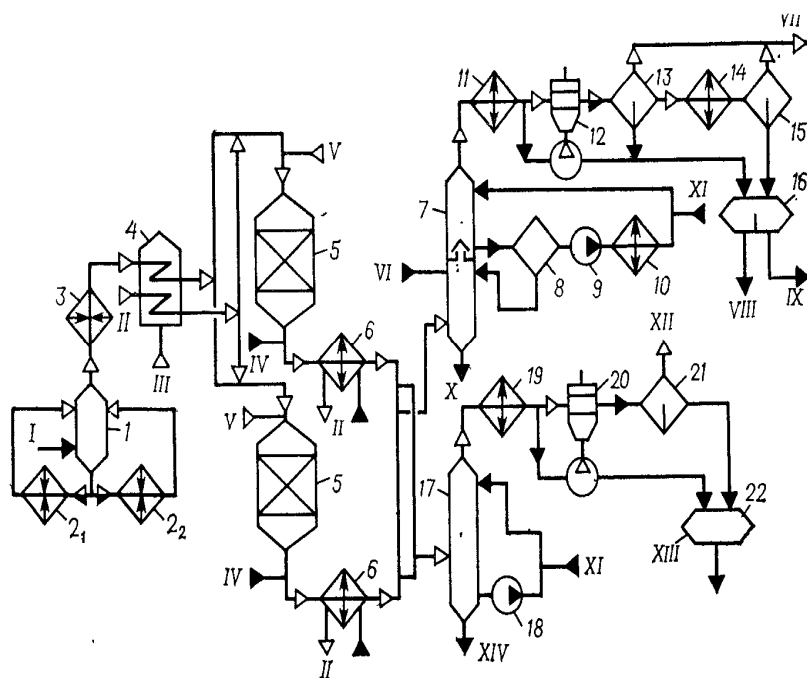


Əsas dehidrogenləşmə reaksiyası ilə yanaşı əlavə reaksiyalar da gedir. C₁–C₄, C₆, CO₂ və koksun alınması ilə izopren və izoamilenlərin parçalanması prosesi də baş verir. İzoamilenlərin izomerləşməsi ilə amilenlər əmələ gəlir ki, onların da dehidrogenləşməsi piperilenin yaranmasına səbəb olur. Sonra piperilen də qismən dehidrotsiklləşərək tsiklopentadienə çevrilir.



İzoamilenlərin dehidrogenləşdirilməsi ilə izoprenin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 6.1 – də verilmişdir. İlkin xammal – təzə və qayıdan amilenlər fraksiyası 1 separatorunu keçməklə 2 buxarlandırıcısına daxil olur. Xammalın buxarlandırılması 0,5 MPa təzyiqdə və 95⁰C–də baş verir. İzoamilenlər fraksiyasının buxarları 1 separatorundan sonra 3 qızdırıcısında 105⁰C–yə qədər qızdırılır və 4 sobasına göndərilir. Burada izoamilenlər fraksiyası 450–500⁰C–yə qədər qızdırılır. İzoamilenlərin termiki parçalanmasının qarşısının alınması məqsədilə xammalın 500⁰C–dən artıq qızdırılması məqsədəuyğun deyildir. Temperaturun artması halında amilenlərin 158⁰C temperaturu su buxarı ilə doyurulması lazım olur. İzoamilenlərin dehidrogenləşdirilməsi prosesi su buxarının iştirakı ilə aparılır. 5 reaktoruna verilməzdən əvvəl xammal buxarları 700–750⁰C temperaturu su buxarı ilə qarışdırılır. Termiki parçalanma reaksiyalarının baş verməməsi üçün reaktordan çıxan kontakt qazlarının temperaturu buxar kondensatının vurulması ilə 530⁰C həddində saxlanılır. Hər bir reaktor 6 utilizasiya kalonu ilə təchiz olunmuşdur ki, burada da kontakt qazlarının 250⁰C–yə qədər soyudulması prosesi baş verir. Bundan sonra kontakt qazları 7 skrubberinə daxil edilir. Skrubberin aşağı hissəsində kontakt qazları onlarla gedən katalizator tozlarından, ağır məhsullardan təmizlənir və həmçinin də sirkulyasiya olunan dizel yanacağı ilə 120⁰C–yə qədər soyudulur. Skrubberin aşağı hissəsindən işlənmiş dizel yanacağı təmizlənməyə göndərilir. Skrubberin yuxarı hissəsində kontakt qazlarının 115⁰C–yə qədər soyudulması və sirkulyasiya olunan kondensat hesabına su buxarının qismən kondensləşməsi prosesi gedir. 7 skrubberindən çıxan kontakt qazları 11 kondensatoruna daxil olur, burada kontakt qazlarının onların tərkibində olan su buxarı və dizel yanacağının qismən kondensləşməsi hesabına 95–98⁰C–yə qədər soyudulması prosesi baş verir. Su buxarının son soyudulması və kondensləş-

dirilməsi 12 hava soyuducusu və 14 kondensatorunda baş verir. 13 və 15 separatorunu keçən kontakt qazları 65⁰C temperatur ilə izoamilen–izopren fraksiyasının ayrılması mərhələsinə göndərilir. Dehidrogenləşmə prosesi başa çatandan sonra 5 reaktoru regenerasiya prosesinə qoşulur. Katalizatorun regenerasiyası buxar-hava qarışığının köməyi ilə 630–650⁰C–də aparılır. Regenerasiya zamanı sistemə verilən qızmış su buxarının miqdarı kontaktlaşma prosesinə verilən su buxarının üçdə bir hissəsi qədər olur. Regenerasiya qazları 6 utilizasiya qazanını keçərək 250⁰C–yə qədər soyudulur və 17 skrubberinə daxil olur ki, burada da regenerasiya qazları 115⁰C–yə qədər soyudulur. 17 skrubberi 18 nasosu ilə sirkulyasiya olunan kondensat ilə suvarılır. Sonra regenerasiya qazları 19 kondensatorunda və 20 hava soyuducusunda soyudulur və atmosfərə atılır. Regenerasiya qazlarının tərkibində olan kondensat 22 tutumuna yığılır və oradan da karbon dioksidinin təmizlənməsi şöbəsinə göndərilir.



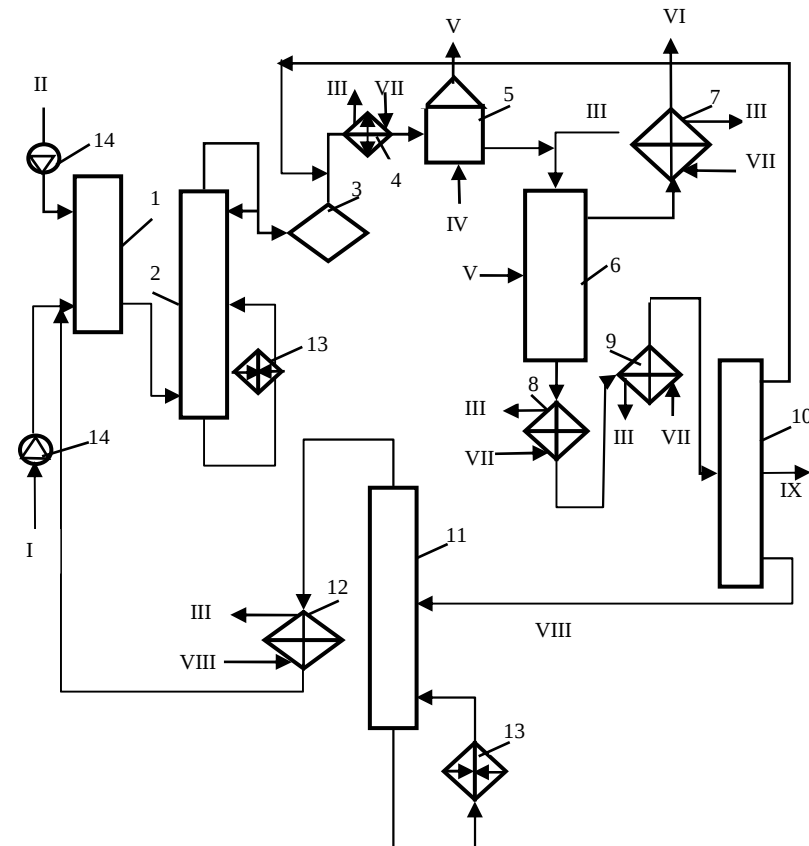
Şəkil 6.1. İzomilenlərin dehidrogenləşdirilməsi üsulu ilə izoprenin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi.

1 – separator; 2, 2₁ – buxarlandırıcılar; 3 – qızdırıcı; 4 – borulu soba; 5 – reaktorlar; 6 – utilizasiya qazanı; 7, 17 – skrubberlər; 8 – tutum; 9, 18 – nasoslar; 10 – soyuducu; 11, 14, 19 – kondensatorlar; 12, 20 – hava soyuducuları; 13, 15, 21 – separatorlar; 16, 22 – tutumlar; I – xammal; II – su buxarı; III – yanacaq qazı; IV – buxar kondensatı təbirlənməyə; V – hava regenerasiyaya; VI – dizel yanacağı; VII – kontakt qazları; VIII, IX – skrubber suvarmaya gedən dizel yanacağı; X – dizel yanacağı təmizlənməyə; XI – su; XII – regenerasiya qazları; XIII – kondensat deqazlaşmaya; XIV – su təmizlənməyə.

6.1.6. İzobutilenin formaldehidlə kondensləşməsi üsulu ilə izoprenin istehsalı prosesinin texnologiyası.

İzobutilenin formaldehidlə kondensləşdirilməsi üsulu ilə izoprenin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 6.2 – də göstərilmişdir. Butilen–izobutilen, izobutan–izobutilen və formaldehidin sulu məhlulu ayrı-ayrılıqda 1 katalitik reaktoruna verilir. Burada onlar turş katalizator üzərində təzyiq altında 100°C –yə yaxın temperaturda görüşürlər. 1 reaktorunda alınan kondensləşmə məhsulları 2 rektifikasiya kalonuna verilir. Burada reaksiya məhsulları tərkibindən 4,4–dimetildioksan–1,3 ayrılır və 4 qızdırıcısında 140°C –yə qədər, 5 sobasında 400°C –yə qədər qızdırılaraq dimetildioksanın termiki parçalanmasının qarşısının alınması məqsədilə su buxarı ilə 1:2,2 nisbətində qarışdırılır, 4,4–dimetildioksan–1,3–ün parçalanması və izoprenin alınması üçün altı laylı 6 reaktorunun birinci seksiyasına daxil edilir. 6 reaktorunda dimetildioksanın parçalanması katalizatorun işləmə müddətindən asılı olaraq $270\text{--}400^{\circ}\text{C}$ –də aparılır. 6 reaktorundan çıxan kontakt qazları əvvəlcə 8 utilizasiya qazanında 250°C –yə qədər və sonra da 9 kondensatorunda 115°C –yə soyudulur. Bu halda su və üzvi məhsulların bir hissəsinin qismən kondensləşməsi prosesi də gedir. 9 kondensatorundan çıxan kontakt qazları 10 rektifikasiya kalonuna verilir. 10 kalonunun yuxarı hissəsindən reaksiyaya girməyən dimetildioksan ayrılır və yenidən prosesə qaytarılır. Kondensləşmə məhsullarının tərkibində olan izopren 10 rektifikasiya kalonunun orta boşqabından ayrılaraq sonrakı dərin ayrılma mərhələsinə göndərilir. 10 kalonunun aşağısından sulu formaldehid qatılaşdırılmaq məqsədilə 11 kalonuna verilir və qatılaşdırılan formaldehid suyu 12 utilizasiya qazanını keçərək 14 nasosu vasitəsilə yenidən 1 reaktoruna qaytarılır. Dimetildioksanın parçalanması katalizatorunun regenerasiyası 400°C –yə qədər qızdırılmış hava və tüstü qazları qarışığının köməyi ilə həyata keçirilir. İşlənmiş regenerasiya qazları 7

utilizasiya qazanında 250°C -yə qədər soyudulur və yanacaq xəttinə verilir. Dimetildioksanın parçalanma məhsullarının tərkibi (çək.% ilə): İzopren – 86,13; izobutilen – 7,66; amilenlər – 0,11; heksadienlər – 0,93; doymamış spirtlər – 3,57; metilentetrahidropiran – 0,4; izopren oliqomerləri – 0,67; CO və CO_2 – 0,02; koks – 1,0.



Şəkil 6.2. İzobutilenin formaldehidlə kondensləşməsi üsulu ilə izoprenin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi

Aparatlar: 1 – reaktor; 2, 11 – rektifikasiya kalonları; 3 – aralıq tutum; 4 – qızdırıcı; 5 – soba; 6 – reaktor; 7, 8; 12 – utilizasiya qazanları; 9 – kondensator; 10 – ayırma kalonu; 13 – qaynadıcılar; 14 – nasoslar; Axınlar: I – formaldehid; II – izobutilen; III – buxar; IV – qaz; V – hava, tüstü qazları; VI – regenerasiya qazları; VII – kondensat; VIII – formaldehid suyu; IX – izopren.

6.2. α -Metilstirolun istehsal texnologiyası

6.2.1. İstehsal üsulunun xammal və məhsullarının seçilib əsaslandırılması.

α -Metilstirol (izopropenilbenzol) – $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ — özünəməxsus kəskin iyə malik şəffaf mayedir; suda praktiki olaraq həll olmur, üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur, hallogenlərlə birləşmə reaksiyasına daxil olur, polimerlərin yaxşı həlledicisi hesab olunur. α -Metilstirolun buxarlanma istiliyi 96,66 kkal/mol, xüsusi istilik tutumu 0,49 kkal/(q·°C), polimerləşmə entropiyası – 26 kkal/(mol·°C), kritik temperaturu 384°C–dir. α -Metilstirolun suda həll olması həcmcə 0,01%, suyun α -metilstirola həll olması – 0,056%.

α -Metilstirolun aseton, CCl_4 , benzol, n-heptan və etanolla istənilən nisbətdə qarışır. 25°C–də səthi gərilməsi 32,8 dina/sm, 20°C–də dinamiki özlülüyü 0,940mn·san/m²; alışma temperaturu 58°C. BBQH 5mq/m³.

α -Metilstirol asanlıqla oksidləşir, az miqdar havanın iştirakı və yüksək temperaturda güclü oksidləşməyə məruz qalaraq asetofenon və digər oksidləşmə məhsulları əmələ gətirir, hallogenləri birləşdirir, polimerləşir və şüşəyəoxşar bərk kütlə – polistirol əmələ gətirir, müxtəlif monomerlərlə sopolimerləşmə reaksiyasına daxil olur. Baxmayaraq ki, α -metilstirol stirola nəzərən az polimerləşmə sürətinə malikdir, lakin onun tərkibində az miqdarda qatışıqların olması onun polimerləşməsinə katalitik təsir göstərir. Butadien – metilstirol kauçuklarının alınmasında α -metilstirola istifadə olunması göstərir ki, α -metilstirol öz keyfiyyətinə görə praktiki olaraq butadien – stirol kauçukundan fərqlənir. Cədvəl 6.4 – də bir sıra arenlərin fiziki xassələri, cədvəl 6.5 – də α -metilstirolun fiziki xassələri göstərilmişdir.

Cədvəl 6.4
Bəzi arenlərin fiziki xassələri

Adları	Quruluşu	$t_{qr}, ^\circ C$	$t_{qay}, ^\circ C$	d_4^{20}
Benzol	C_6H_6	+5,5	80,1	0,8790
Toluol(Metilbenzol)	$C_6H_5CH_3$	-95,0	110,6	0,8669
Etilbenzol	$C_6H_5C_2H_5$	-95,0	136,2	0,8670
Ksilol(dimetilbenzol):	$C_6H_4(CH_3)_2$			
orto-		-25,18	144,41	0,8802
meta-		-47,87	139,10	0,8642
para-		13,26	138,35	0,8611
Propilbenzol	$C_6H_5(CH_2)_2CH_3$	-99,0	159,20	0,8610
Kumol (izopropilbenzol)	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	-96,0	152,39	0,8618
α -metilstirol	$C_6H_5C(CH_3)=CH_2$	-22	162	0,9080

Cədvəl 6.5.
 α -Metilstirolun fiziki xassələri

20°C də sıxlığı, q/sm ³	0,9106
Ərimə temperaturu, °C	– 23,4
Qaynama temperaturu, °C	165,4
Alışma temperaturu, °C	34
Kritik sıxlığı, q/sm ³	0,307
Kritik təzyiqi, kqq/sm ²	43,2
Şüasındırma əmsalı	1,53586
Polimerləşmə istiliyi, kkal/mol	8,4
Hava ilə qarışığının alovlanma həddi, həcm % ilə:	
Aşağı həddi	0,9
Yuxarı həddi	3,4
İşçi zonasının havasında buraxıla bilən qatılıq həddi, mq/m ³	5,0

Benzolun istehsal texnologiyası və onun istifadə sahələri

Benzol (C_6H_6 , PhH) — Aromatik karbohidrogenlər sinfinə aid olub benzinin tərkibində olur, sənayedə geniş istifadə olunur. Benzol dərman preparatları, etilbenzol, müxtəlif plastik kütlələrin, sintetik rezin və boyaqların alınmasında ilkin xammal kimi geniş istifadə olunur. Benzol ən geniş yayılmış aromatik birləşmədir. Benzol xam neftin tərkibində olur, amma böyük hissəsi onun digər komponentlərindən sintez olunur.

Benzol – özünəməxsus kəskin olmayan iyə malik olan şəffaf bir mayedir. Ərimə temperaturu — $5,5^{\circ}C$, qaynama temperaturu — $80,1^{\circ}C$, sıxlığı — $0,879 \text{ q/sm}^3$, molekula çəkisi — $78,11 \text{ q/mol}$. Hava ilə partlayış təhlükəli qarışıq əmələ gətirir. Efir, benzin və digər üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur, su ilə $69,25^{\circ}C$ qaynayan qarışıq əmələ gətirir. Suda həll olması $1,79 \text{ q/l}$ ($25^{\circ}C$ -də). Toksik və yanğın təhlükəli bir maddə olub, ətraf mühitə zərərli təsir göstərir. Benzol C_nH_{2n-6} tərkibli doymamış karbohidrogenlərə aid olub əvəzetmə reaksiyalarına daha meyillidir. İstehsal texnologiyasından asılı olaraq benzolun müxtəlif markaları alınır. Benzol benzin fraksiyasının katalitik riforminqi, toluol və ksilolların katalitik hidrodealkilləşməsi və həmçinin də neft xammallarının pirolizi proseslərindən alınır. İstehsal texnologiyası və təyinatına görə neft əsasında alınan benzolun aşağıdakı markaları vardır: yüksək təmizlikli və sintez üçün təmizlənmiş benzol. Daş kömür qətranından alınan xam benzol tərkibində 81–85% benzol, 10–16% toluol, 1–4% ksilol olan qarışıqdan ibarət olur. Benzolun əsas hissəsi $62\text{--}85^{\circ}C$ temperaturda qaynayan neft fraksiyalarının katalitik riforminqi ($470\text{--}550^{\circ}C$) üsulu ilə alınır. Benzol yüksək təmizlikdə dimetilformamid iştirakı ilə ekstraktiv distillə yolu ilə ayrılır. Benzol etilen və propilen istehsalı prosesində yaranan maye piroliz məhsullarından da ayrılır. Bu üsul iqtisadi cəhətdən əlverişli hesab olunur, belə ki, alınan reaksiya məhsulları tərkibində benzolun payı riforminq

prosesində olan 3% -ə qarşı 40% təşkil edir. Lakin bu üsul üçün xammal mənbəyi məhdud olduğuna görə benzolun böyük bir hissəsi riforminq prosesi ilə alınır. Koks-kimya sənaye sahəsində alınan benzolun payı ümumi balansda çox da böyük deyildir.

Benzolun istifadə sahələri: Benzolun əsas hissəsi etilbenzol, kumol, tsikloheksan və anilinin alınmasına sərf olunur. Etilbenzol mühüm neft-kimya məhsullarından biridir. Ümumi istehsal olunan etilbenzolun əsas həcmi stiroil istehsalına sərf olunur. İstehsal olunan α -metilstirolun 60% -ə qədər də öz növbəsində polimer maddələrin istehsalında istifadə olunur. Yerdə qalan hissəsi isə akrilonitril – butadien – α -metilstirolun və α -metilstirol – akrilonitril sopolimerlərinin, doymamış poliefirlərin və α -metilstirol-butadien kauçuklarının alınmasına sərf olunur.

Propilen – C_3H_6 – rəngsiz, zəif xoş iyə malik qazdır, suda nisbətən yaxşı həll olur. Onun qaynama temperaturu – $47,7^{\circ}C$, kritik temperaturu $91,8^{\circ}C$, kritik təzyiqi $4,47 \text{ MPa}$. Havada zəif işıq saçaraq yanır. Propilen bir sıra sintetik maddələrin alınması üçün çox əhəmiyyətli bir xammaldır. Məsələn, izopropilbenzol, izopropilspirti, propilen oksidi, propilenqlikol və polipropilenin alınmasında xammal kimi əsasən propiləndən istifadə olunur. Propilenin əsas alınma mənbəyi neftin emal prosesləridir.

α -Metilstirolun alınması üçün propilen tələb olunur, onu da asetilen və hidrogen əsasında asanlıqla almaq olar. Propilen əsasən krekinq və piroliz qazlarından ayrılır. Termiki və katalitik krekinq qazlarının tərkibində əsasən C_3 və C_4 karbohidrogenləri olur. Onların tərkibindən əsasən propilen və butilenlər ayrılır, digər komponentlər isə yenidən piroliz prosesinə göndərilir. Qazşəkilli karbohidrogenlərin piroliz qazları da etilen və propilen ilə zəngin olur. Cədvəl 6.6-da krekinq və piroliz qazlarının tərkibi göstərilmişdir, cədvəldə göstərilən dəlillərə əsasən demək olar ki, maye neft

məhsullarının piroliz qazları C_2-C_3 karbohidrogenləri ilə zəngindir.

Cədvəl 6.6.

Krekinq və piroliz qazlarının tərkibi

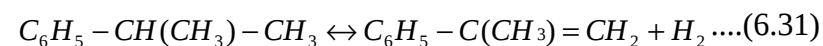
Komponentlər	Katalitik krekinq	Etan və propan qarışığının pirolizi	Benzinin pirolizi
CH_4	6 – 7	16 – 18	14 – 15
C_2H_4	2,5 – 3,5	36 – 38	25 – 40
C_2H_6	6 – 7	26 – 28	5 – 7
C_3H_6	14 – 17	10 – 12	15 – 20
C_3H_8	13 – 15	5 – 6	2 – 4
C_4H_8	19 – 22	2 – 4	10 – 20
C_4H_{10}	20 – 32	–	2 – 6
C_4H_6	–	1 – 3	5 – 7
H_2	0,7 – 0,9	1,5 – 2	0,4 – 0,6

İzopropilbenzol (kumol) – $C_6H_5-CH(CH_3)-CH_3$ qaynama temperaturu $152,50^\circ C$ olan şəffaf mayedir. Texnikada izopropilbenzol almaq üçün benzolu alüminium xlorid, sulfat və fosfat turşuları və seolit katalizatorlarının iştirakı ilə propilen vasitəsilə alkilləşdirirlər. Bu reaksiyanın məqsədli məhsulu izopropilbenzoldur:



$AlCl_3$ katalizatorunun iştirakı ilə benzolun propilenlə alkilləşmə prosesi benzol:propilen nisbəti 2,5:1, qalıq təzyiqi 1-5 MPa, reaksiya temperaturu $70-90^\circ C$, bir ton izopropilbenzol almaq üçün 20 kq $AlCl_3$ sərf etməklə aparılır. Prosesi optimal şəraitdə apardıqda izopropilbenzola görə selektivlik 99% olur.

α - Metilstirol – $C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$ yan zəncirli doymamış aromatik karbohidrogenlərdən olub, izopropilbenzolun dehidrogenləşdirilməsi ilə alınır:

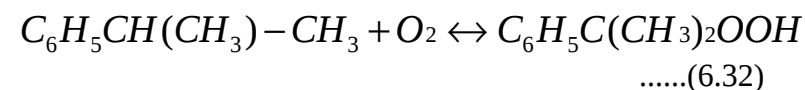


Bu zaman α – metilstirola yanaşı yan məhsullar – benzol, toluol, etilbenzol, stirol, qazşəkilli karbohidrogenlər və s. də alınır. İzopropilbenzola su buxarının əlavə olunması onun α -metilstirola dehidrogenləşmə prosesini sürətləndirir. İzopropilbenzolun dehidrogenləşmə prosesinin optimal şəraiti: temperaturu $590-640^\circ C$, izopropilbenzolun verilməsinin həcmi sürəti $0,50 \text{ saat}^{-1}$, izopropilbenzolun konversiyası 50–55%(kütlə), soba yağında α -metilstirolun miqdarı 39–40%, selektivlik 90–96% (kütlə), buraxılan izopropilbenzola görə α -metilstirolun çıxımı 37–39% (kütlə). α -Metilstirol doymamış karbohidrogenlərə xas olan bütün reaksiyalara qabil, asan polimerləşən maddədir. O qızdırıldıqda tədricən özü-özünə polimerləşir və şəffaf bərk polimer əmələ gətirir. Həllədicilərin əksəriyyəti ilə, məsələn, kiçik molekululu spirtlər, aseton, efir və karbonsulfid ilə qarışır; çoxatomlu spirtlərdə həllolması məhduddur.

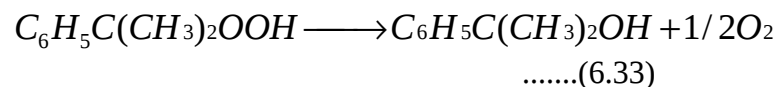
α - Metilstirol bir çox monomerlərlə radikal zəncir və ion mexanizmi ilə asanlıqla polimerləşir və sopolimerləşir. Texnikada α -metilstirolun ayrılması və təmizlənməsi üçün vakuum altında 4 mərhələli rektifikasiya prosesindən istifadə olunur. İzopropilbenzol və α -metilstirolun qaynama temperaturları arasında temperatur fərqi (110 $^\circ C$) yüksək olması onların ayrılması və təmizlənməsi prosesini asanlaşdırır.

α -metilstirolu izopropilbenzoldan digər üsul – oksidləşdirmə ilə də almaq olur. α - Metilstirolun oksidləşdirici üsulla alınması 3 mərhələdə baş verir:

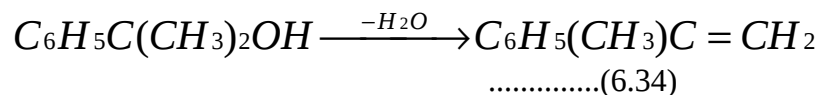
1. İzopropilbenzolun oksidləşməsi ilə izopropilbenzol-peroksidinin əmələ gəlməsi



2. İzopropilbenzolperoksidinin qələvi iştirakı ilə parçalanması və dimetilfenilkarbinolun alınması



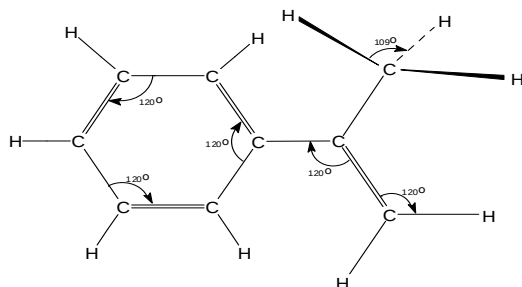
3. Dimetilfenilkarbinolun katalitik dehidratasiyası ilə α - metilstirolun alınması



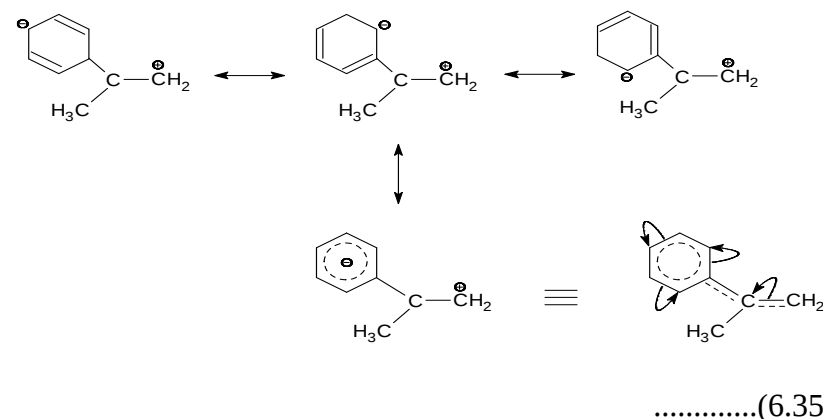
α - metilstirolun oksidləşdirici üsulla alınması yanğın və partlayış təhlükəsi yaradır. Bundan başqa oksidləşdirici üsul texniki-iqtisadi effektivliyinə görə izopropilbenzolun dehidrogenləşməsi ilə alınma üsulundan geri qalır. Ona görə də α - metilstirolun oksidləşdirici üsulla alınması geniş sənaye tətbiq sahəsi tapmamışdır.

6.2.2. İzopropilbenzolun dehidrogenləşmə prosesinin elmi əsasları

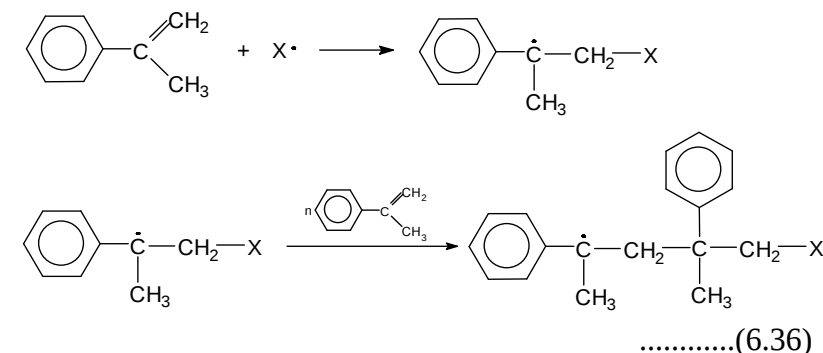
α-Metilstirol molekulasının karbon skeleti benzol həlqəsinin səthində yerləşir:



α-Metilstirolun möhkəmliyi benzol həlqəsi ilə ikiqat rabitənin bağlayıcı enerjisi hesabına yaranır və onun üçün 3 rezonans quruluşu yazmaq olar:

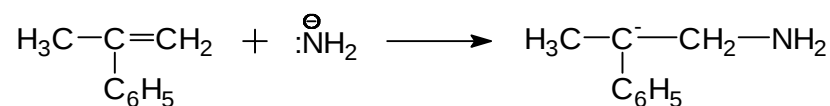


Saxlandıqda α-metilstirol havada asetonona və formaldehidə qədər oksidləşir. α-Metilstirol üçün polimerləşmə reaksiyası praktiki əhəmiyyət kəsb edir. α-Metilstirol öz-özünə polimerləşmir, oksigenlə peroksid əmələ gətirir. Hidroksion, kükürd və s. α-metilstirolun oksidləşməsinə inhibitorlayır. Radikal polimerləşmə zamanı dimer və aşağımolekullu oliqomerlər əmələ gətirir, stirol və digər doymamış karbohidrogen monomerləri ilə sopolimerləşir. α-Metilstirol radikal polimerləşməyə məruz qalır.

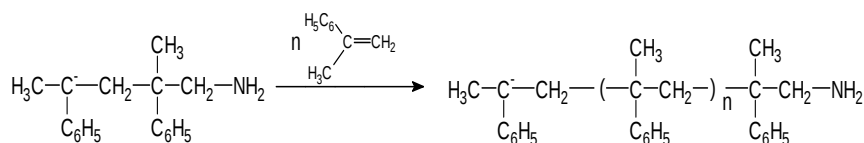
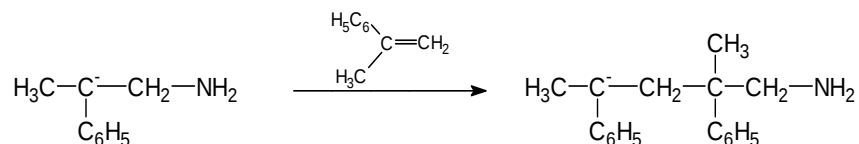


α-Metilstirol anion mexanizmi ilə, məsələn, natrium amidin iştirakı ilə polimerləşə bilər:

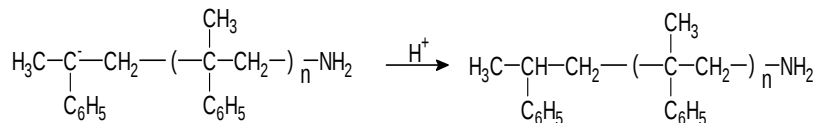
Zəncirin əmələ gəlməsi:



Zəncirin böyüməsi:



Zəncirin qırılması:

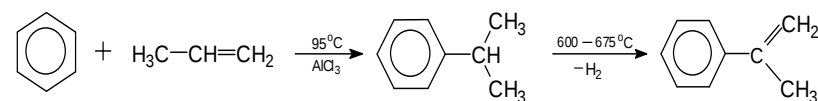


Yüksək temperaturlarda baş verən, dərin parçalanma və kondensləşmə ilə müşayiət olunan termiki çevrilmələrdən başqa, bütün hidrogenləşmə və dehidrogenləşmə prosesləri katalizatorların iştirakı ilə baş verir. Katalizatorlardan istifadə nisbətən aşağı temperaturlarda prosesin yüksək sürətlə getməsinə və həm də xoşagəlməyən yan reaksiyaların baş verməməsinə imkan yaradır.

6.2.3. α-Metilstirolun sənaye alınma üsulları.

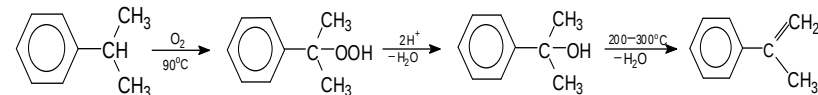
Sənayedə α-metilstirol əsasən 2 üsulla alınır:

1. Benzolun propilenlə alkiləşməsi ilə izopropilbenzolun, sonra da izopropilbenzolun palladium–nikel katalizatorunun iştirakı ilə dehidrogenləşməsi ilə α-metilstirolun alınması.



.....(6.37)

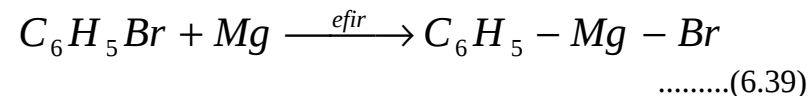
2. Kumolun avtooksidləşdirilməsi ilə hidrogenperoksidi-nin alınması, mineral turşuların iştirakı ilə hidroperoksidin də metilfenilkarbinola parçalanması, metilfenilkarbinolun da dehidratasiyası ilə α-metilstirolun alınması.

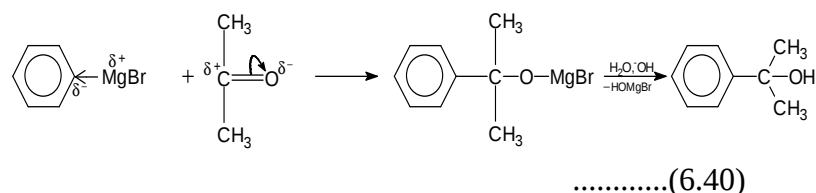


.....(6.38)

α-Metilstirol yan məhsul kimi fenol və asetonun birgə alınması prosesində də əmələ gəlir. Bu reaksiya məhsulları içərisində olan α-metilstirol rektifikasiya yolu ilə 99,5% təmizlikdə ayrılır.

Müxtəlif ədəbiyyatlarda α-metilstirolun bir neçə laboratoriya alınma üsulu verilmişdir. Bu reaksiyaların hamısı Qrinyar reaktivləri ilə asetonun qarşılıqlı təsirində əsaslanır. Bu halda karbonil atomu benzolla yeni C–C rabitəsi əmələ gətirir, eyni zamanda elektromüsbət qrup olan –MgBr daha yüksək elektromənfiyyətə malik olan (benzol həlqəsində olan karbon atomuna nəzərən) oksigen atomu ilə qabirə yaradır. Müvafiq olaraq CO – da olan π-rabitəsi qırılır və fenil–izo–propilat maqnezium bromid əmələ gəlir. Sonuncu qələvi və ya turş mühitdə dimetilfenilkarbinola qədər hidrolizə uğrayır ki, o da öz növbəsində son məhsula qədər dehidratasiyaya məruz qalır.





6.2.4. İzopropilbenzolun dehidrogenləşdirilməsi ilə α-metilstirolun istehsalı prosesinin texnologiyası.

α-Metilstirolun müasir alınma üsulu izopropilbenzolun katalitik dehidrogenləşməsinə əsaslanır. İzopropilbenzolun dehidrogenləşdirilməsi ilə α-metilstirolun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 6.3 – də göstərilmişdir. İzopropilbenzol şıxtası – təzə və qayıdan izopropilbenzol qarışığından ibarət olmaqla 1 qızdırıcısında qızdırıldıqdan sonra 2 buxarlandırıcı aparatının qarışdırıcı kamerasına verilir. Buxarlandırma su buxarı axınında aparılır ki, bu da izopropilbenzolun qaynama temperaturunu 153°C-dən 120°C-yə qədər azaldır. 2 buxarlandırıcısından şıxta buxarları 3 qızdırıcısına daxil olur və burada da 450–500°C-yə qədər qızdırılır. Şıxtanın buxarlandırılması və qızdırılması 4 reaktorundan daxil olan kontakt qazlarının istiliyi hesabına baş verir. Qızdırılmış şıxta buxarları reaktorun qarışdırıcı kamerasına göndərilir. Burada 700°C-yə qədər qızdırılmış su buxarı ilə qarışdırılır. İzopropilbenzolun α-metilstirola dehidrogenləşdirilməsi 590–640°C temperaturda Fe oksidləri əsasında hazırlanan katalizator iştirakı ilə həyata keçirilir. Reaktordan çıxan kontakt qazları əvvəlcə 3 qızdırıcısına verilir. Burada kontakt qazları 350–450°C-yə qədər soyudulur və sonra 2 buxarlandırıcısına verilir. 2 buxarlandırıcısında 300–350°C-yə qədər soyudulan kontakt qazları 6 utilizasiya qazanına daxil olur. 6 utilizasiya qazanından kontakt qazları 160–200°C temperatur ilə 7 kondensatoruna verilir. Kondensləşməyən qazlar soyudulduqdan və sıxıldıqdan sonra yanacaq xəttinə göndərilir. Əmələ gələn kon-

densat 9 çökdürücüsünə toplanır. Burada iki lay – su və karbohidrogen layı əmələ gəlir. Aşağı su layı 10 tutumuna toplanır və oradan da tərkibində olan karbohidrogenlərin buxarlandırılaraq ayrılması və sonra da təmizlənməsi qovşağına göndərilir. Yuxarı karbohidrogen layı 12 tutumuna toplanır, 13 nasosu ilə əlavə sudan çökdürülmək üçün 14 tutumuna verilir, inqibitor əlavə olunaraq (hidroksinon, tioidifenilamin, n – difenilamin) α-metilstirolun ayrılması və təmizlənməsi şöbəsinə göndərilir.

İzopropilbenzolun α-metilstirola dehidrogenləşdirilməsi prosesinin göstəriciləri və şəraiti:

Prosesin temperaturu - 580°C

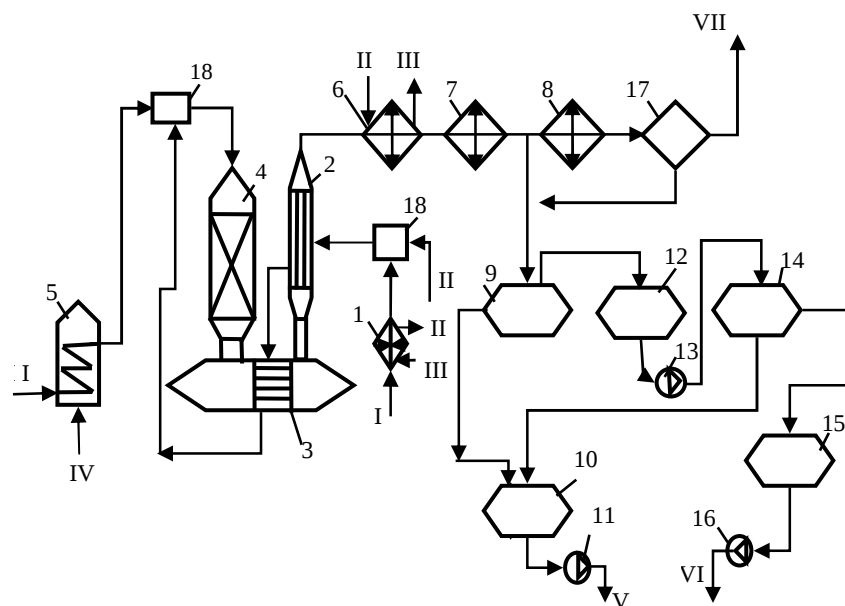
İzopropilbenzolun verilmə sürəti - 0,3 saat⁻¹

İzopropilbenzolun konversiyası - 44,9 – 46,5 %

Soba yağının tərkibində α-metilstirolun miqdarı – 39 – 40 %

Etilbenzol : su buxarının kütlə nisbəti – 1 : (2,8 ÷ 3,5)

Parçalanan izopropilbenzola görə α-metilstirolun çıxımı – 82,4 – 86,4 çək.%.



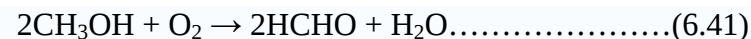
Şəkil. 6.3. İzopropilbenzolun dehidrogenləşdirilməsi ilə α- metilstirolun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi:

1 – qızdırıcı; 2 – buxarlandırıcı; 3 – istidəyişdirici; 4 – reaktor; 5 – buxarqızdırıcı soba; 6 – utilizasiya qazanı; 7,8 – kondensatorlar; 9 – çökdürücü; 10, 12, 14 – tutumlar; 11, 13, 16 – nasoslar; 15 – tutum; 17 – damcıtutucu; 18 – qarışdırıcı; I – izopropilbenzol sıxtası; II – su buxarı; III – kondensat; IV – yanacaq qazı; V – karbohidrogenlərin buxarlan-dırılıb qovulması üçün verilən su; VI – soba yağı; VII – yanacaq xəttinə üfürülən qazlar.

6.3. Formaldehidin istehsal texnologiyası

6.3.1. Formaldehidin əsas alınma üsulları

Sənayedə formaldehid buxar fazada havanın oksigeni və Ag iştirakı ilə 680–720°C temperaturda (metanolun konversiyası 97–98%), Ag və ya gümüş tor üzərində 600–650°C (metanolun konversiyası 77–87%) temperaturda, reaksiyaya girməyən metanolun resirkulyasiya olunması ilə metanolun oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi üsulu ilə alınır. Prosesi artıq hava şəraitində metal oksidlərinin (Fe–Mo–V) iştirakı ilə nisbətən aşağı (250–400°C) (konversiya 98–99%) temperaturda da aparmaq olar. Formaldehid metan, propan, butan və etilenin oksidləşməsi, CO – nun hidrogenləşməsi üsulları ilə də alınır, lakin bu üsullar iqtisadi cəhətdən effektiv olmadığından sənaye miqyasında tətbiq sahəsi tapmamışdır. Laboratoriya şəraitində formaldehid, mis üzərində metanolun dehidrogenləşdirilməsi, sinkformiatın termiki parçalanması və paraformun depolimerləşməsi yolu ilə alınır. Formaldehidin dünya miqyaslı istehsalı il ərzində 5 mln ton (1980) təşkil edir ki, bunun da 28%-i ABŞ – ın, 17%-i Almaniyanın, 12%-i Yaponiyanın payına düşür. Formaldehidin əsas alınma üsulu metanolun oksidləşməsi prosesinə əsaslanır:



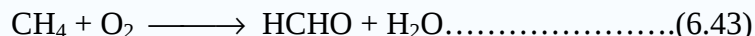
Metanolun formaldehidə oksidləşdirilməsi prosesi gümüş katalizatorunun iştirakı ilə 650°C temperaturda və atmosfer təzyiqində həyata keçirilir. Bu yaxşı mənimsənilən texnoloji üsulda 80% -li çıxımla formaldehid alınır.

Son zamanlarda Fe, Mo katalizatorlarından istifadə olunan daha perspektiv üsul işlənib hazırlanmışdır. Bu halda proses 300°C temperaturda aparılmışdır. Hər iki üsulda metanolun çevrilmə dərəcəsi 99% -ə çatmışdır.

Metanolun Zn–Cu katalizatorunun iştirakı ilə dehidrogenləşmə prosesi 600°C –də həyata keçirilmişdir, lakin bu üsul çox perspektiv hesab olunsada, hələ çox geniş yayılmamışdır, çünki bu üsulda alınan formaldehidin tərkibində su olur.



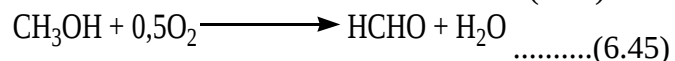
Metanın oksidləşdirilməsi ilə formaldehidin sənaye alınma üsulu da mövcuddur:



Proses 450°C temperaturda və 1—2 MPa təzyiqdə aparılır və katalizator kimi alüminium fosfatdan (AlPO_4) istifadə olunur.

Metanolun birgə oksidləşməsi və dehidrogenləşməsi.

Birli spirtlərin, o cümlədən də metanolun dehidrogenləşməsi prosesi tarazlıq şəraitinə və reaksiyanın selektivliyinə görə müqayisədə ikili spirtlərə nəzərən daha az əlverişli hesab olunur. Bu səbəbdən, həmçinin də endotermiki prosesi aradan qaldırmaq məqsədilə metanolun oksidləşmə və dehidrogenləşmə prosesləri birgə həyata keçirilir:



Bu reaksiyaların nisbətini elə həddə götürmək olar ki, cəmi reaksiyaların istilik effektləri azacıq müsbət olsun və ilkin xammalların lazımi dərəcədə qızdırılmasına kifayət etsin. Əgər proses 55% oksidləşmə və 45% isə dehidrogenləşmə mərhələsində aparılırsa, deyilən nisbət əldə oluna bilər və o zaman prosesi səth istidəyişdirməsi olmayan adiabatik reaktorlarda aparmağa imkan yaranar. Bu halda ilkin buxar – hava qarışığında 45% (həcm) metanol olmalıdır. Bu qiymət metanolun hava ilə yuxarı partlayış [34,7% (həcm)] həddindən çoxdur.

Formaldehidin alınmasında əsas reaksiyalarla yanaşı həm də dərin oksidləşmə, dehidrogenləşmə və hidrogenləşmə reak-

siyaları nəticəsində karbon oksidləri, qarışqa turşusu, su və metanın alınması ilə gedən əlavə, yan reaksiyalar da baş verir.

Oksidləşdirici dehidrogenləşmə proseslərini oksigenin çatışmamazlığı şəraitində aparırlar, odur ki, bu halda dərin oksidləşmə proseslərinin baş verməsinə imkan yaranmır. Eyni zamanda da oksigen ilə inisiatorlaşdırılan dehidrogenləşmə prosesi tez baş verir və birli spirtlərin əvvəldə göstərilən dehidrogenləşmə prosesində baş verən bütün yan reaksiyalar burada bir o qədər nəzərə çarpmır. Belə şəraitdə proses daha yüksək temperaturda (500—600°C), 0,01—0,03 saniyə kontakt müddətində və yüksək sürətlə baş verir. Metanolun konversiya dərəcəsinin 85-90% qiymətində, buraxılan xammala görə formaldehidin çıxımı 80-85% təşkil edir.

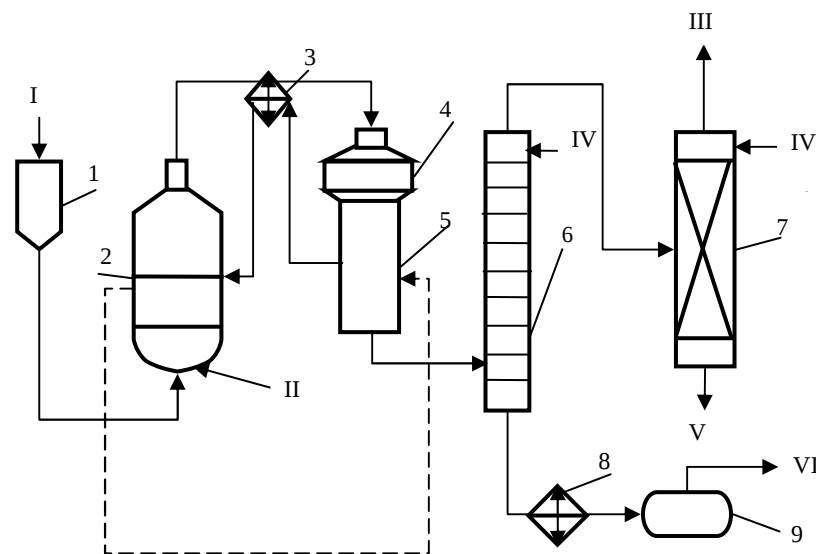
6.3.2. Metanolun oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi ilə formaldehidin istehsal texnologiyası

Metil spirtinin oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi ilə formaldehidin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 6.4 – də göstərilmişdir. Tərkibində 10-12% su olan metanol 1 bakından 2 buxarlandırıcısına verilir. Oraya paylayıcı quruluş vasitəsilə tozlardan və digər çirkləndiricilərdən təmizlənmiş hava da verilir. Hava buxarlandırıcının aşağı hissəsindən metanolun sulu məhlulu içərisindən barbotaj olunaraq metanol buxarları ilə doydurulur. Bu zaman bir litr buxar–hava qarışığının tərkibində 0,5 qram metanol olmalıdır. Qarışığın belə tərkibdə saxlanması prosesin partlayış təhlükəsi yaratmadan normal şəraitdə aparılmasına imkan yaradır. Ona görə də buxarlandırıcı sistemin işi tam avtomatlaşdırılmışdır: buxarlandırıcıda mayenin səviyyəsi, temperaturu (48—50°C) və havanın verilmə sürəti sabit saxlanılır ki, bunun da hesabına reaktorda yaranan adiabatik rejimdə lazım olan temperatur və konversiya dərəcəsi əldə olunur.

Buxar – hava qarışığı buxarlandırıcının yuxarı hissəsində yerləşən damcıtutana, sonra da 3 qızdırıcısını keçərək 4

reaktorunun katalizator yerləşən orta hissəsinə daxil olur. Reaksiya qazları dərhal 5 kontaktaltı soyuducuya (reaktorla birlikdə quraşdırılır) düşür ki, burada qarışığın tez soyudulması baş verir və formaldehidin parçalanmasının qarşısı alınır. 5 soyuducusunda reaksiya məhsulları su ilə soyudulur, bu halda alınan su buxarından daxil olan qarışığın 3 istidəyişdirici və 2 buxarlandırıcıda qızdırılması üçün istifadə olunur. Soyudulmuş reaksiya qazları boşqablı kalon tipli 6 absorberinə daxil olur. Boşqablarda maye səviyyəsi çıxardıla bilən və ya daxili soyuducuların köməyi ilə soyudulur (sxemdə göstərməyib). Absorber elə miqdar su ilə soyudulur ki, kalonun kubunda 36—37%-li formalin məhlulu alına bilsin. Reaksiya məhsullarının absorbsiyası və ayrılması prosesi 2 müxtəlif üsulla həyata keçirilir. Onlardan birində absorberdə həm formaldehid, həm də reaksiya məhsulları içərisində qalan, reaksiyaya girməyən metanol udulur. Bu halda absorberin yuxarı boşqabını duzlu su ilə soyudurlar, 7 kalonu isə qazın sanitar təmizlənməsinə xidmət edir və metanolsuz formaldehidin alınması üçün qarışıq əlavə rektifikasiya kalonunda qovularaq metanoldan azad olunmalıdır. İkinci üsulda absorberdə daha çox formaldehid udulur və o halda 7 kalonunda isə metanolun absorbsiyası gedir, ondan da suyu ayıraraq metanolu yenidən prosesə qaytarırlar.

Hər iki halda 6 absorberinin kubundan çıxan formalin 8 soyuducusunda soyudulur və 9 tutumuna toplanır.



Şəkil 6.4. Formaldehidin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi.

1 – basqı çəni; 2 – buxarlandırıcı; 3 – qızdırıcı; 4 – reaktor; 5, 8 – soyuducular; 6 – absorber; 7 – skrubber; 8 – tutum; I – metanol; II – hava; III – çıxan qazlar; IV – su; V – tullantı sular; VI – formalin.

6.4. Etilen oksidinin istehsalı.

Etilen oksidi üzvi sintezin etilen əsasında istehsal olunan ən böyüktonnajlı məhsullarından biridir. Etilen oksidinin törəmələri (qlikollar və onların efirləri, etanolaminlər, səthi aktivoksietilləmiş məhsullar) antifrizlərin, sintetik liflərin, sintetik kauçukların, plastik kütlələrin, partlayıcı maddələrin istehsalı, neftin hasili və emalı proseslərində, təbii qazların və neft emalı qazlarının təmizlənməsində geniş istifadə olunur.

Etilen oksidinin belə böyük həcmdə istifadə olunması onun böyük miqdarda istehsalını tələb edir.

Müasir dövrdə etilen oksidinin istehsal həcmi 5 mln.ton təşkil edir və onun istehsal miqyası getdikcə artmaqdadır. Odur ki, müasir kimya sənayesinin qarşısında etilen oksidinin istehsalı prosesinin intensivləşdirilməsi üsullarının, məhsulun keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması, onun istehsalına sərf olunan xərclərin azaldılması yollarının işlənilib hazırlanması kimi mühüm vəzifələr durur.

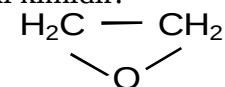
Etilen oksidi ən reaksiya qabiliyyətli üzvi maddələrdən biri olub, kimya sənayesində mühüm maddələrin – etilenqlikol, polietilenqlikol, etanol, formaldehid və çoxlu sayda digər çoxtonnajlı kimyəvi məhsulların alınmasında geniş istifadə olunur. Müasir kimya sənayesində etilen oksidinin alınmasında üç əsas üsuldan istifadə olunur: etilenin katalitik oksidləşməsi, etilenin katalizatorsuz oksidləşməsi və etilenxlorhidrin üsulu ilə etilen oksidinin alınması. Bu üsulların əsas göstəricilərinin müqayisəsi göstərir ki, etilenxlorhidrin üsulu iqtisadi baxımdan ən əlverişli üsuldur. Lakin etilenxlorhidrin üsulunda xammal kimi xlorlardan istifadə olunduğuna görə xlorla davamlı materiallardan və futerlənmiş xüsusi konstruksiyaya malik reaktorlardan istifadə olunması lazım gəlir, həmçinin də xlor ilə iş zamanı bir sıra təhlükəsizlik texnikası qaydalarına da ciddi nəzarət olunmalıdır. Etilen oksidinin katalitik üsulla alınması zamanı bu tələblər lazım olmur, lakin böyük miqdarda elektrik enerjisi və proses üçün etilenin yüksək təmizlikdə olması tələb olunur. Katalizatorsuz üsulla etilenin oksidləşməsi ilə etilen oksidinin alınması ən perspektiv üsul hesab olunur, lakin bu üsul da hələ ki yarımənaye tətbiq sahəsi mərhələsindədir.

6.4.1. Etilen oksidinin fiziki və kimyəvi xassələri.

Etilen oksidini ilk dəfə 1859-cu ildə fransız kimyaçısı Adolf Şarl Vürs almış və onun əsas xassələri haqqında məlumat vermişdir. Etilenqlikol törəmələrinin tədqiqi ilə məşğul

olan Vürs kalium hidroksid məhlulu ilə etilenxlorhidrinə təsir etməklə etilen oksidi almış və müəyyən etmişdir ki, yeni birləşmənin qaynama temperaturu $+13,5^{\circ}$ - dir və bu birləşmə su ilə bütün nisbətlərdə qarışır, natrium sulfat ilə reaksiyaya girib tərəvətləndirici iyə malik olan kristallik maddə əmələ gətirir, gümüş nitratin sulu məhlulunu reduksiya edir, amma ammoniyakın efir məhlulunun təsiri ilə kristallik çöküntü əmələ gətirmir.

Etilen oksidi C_2H_4O tsiklik sadə efirlərə aiddir və quruluş formulu aşağıdakı kimidir:



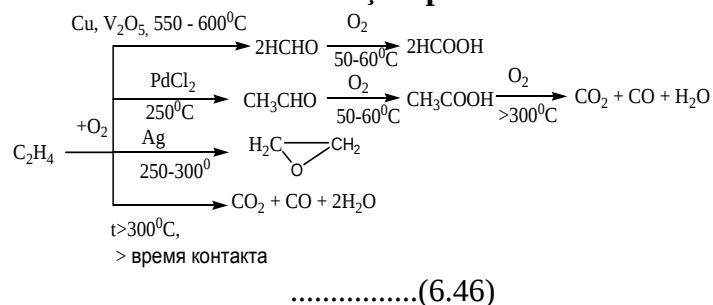
Üçüzvlü epoksid tsiklinin əmələ gətirdiyi gərginlik hesabına etilen oksidi və digər ona oxşar birləşmələr yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olurlar. Adi temperaturda və təzyiqdə etilen oksidi qaz şəklində olur. Aşağı temperaturalarda etilen oksidi spesifik efir iyinə malik asanuçucu rəngsiz mayedir (qaynama temperaturu $10,7^{\circ}C$; donma temperaturu $-113,3^{\circ}C$); 7 molekula su ilə hidrat əmələ gətirir (ərimə temperaturu $12,8^{\circ}C$). Etilen oksidinin molekula çəkisi 44,054 q/mol. Etilen oksidi su ilə istənilən nisbətdə qarışır və hava ilə partlayış törədən qarışıq əmələ gətirir. Etilen oksidi insektisid və bakterisid xassələrə malikdir.

Təmiz etilen oksidi elektrik cərəyanını keçirmir, lakin duzları özündə həll edərək (məsələn, natrium xlorid və xüsusən də kalium nitrati) elektrik cərəyanını keçirən məhlul əmələ gətirir. Bir sıra tədqiqatçılar hesab edirlər ki, etilen oksidinin sulu məhlulu elektrik cərəyanını keçirmir. Digər tədqiqatçıların dəlillərinə əsasən, etilen oksidinin sulu məhlulu zəif elektrik keçiriciliyinə malikdir, hərçənd ki, bu müəlliflər belə məhlulların elektrik keçiriciliklərini ikinci səbəblərlə, adətən az miqdarda turşu qlikollarının əmələ gəlməsi ilə izah edirlər.

Etilen oksidinin dielektrik keçiriciliyi -1°C -də 13,9, dipol momenti 1,88 – 1,91 D – dir.

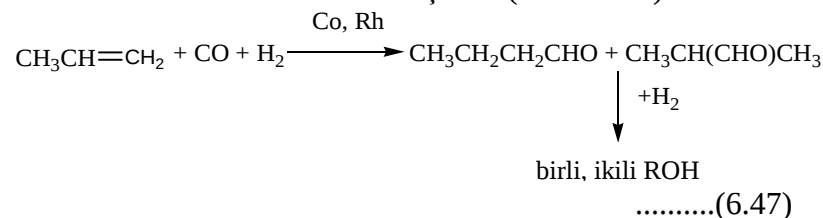
Etilen oksidi ən yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olan üzvi birləşmələrdən biridir. Üçüzvlü epoksid tsiklinin əmələ gətirdiyi gərginlik hesabına etilen oksidi tərkibində çevik hidrogen atomu olan maddələri özünə birləşdirərək β -oksietiltörəmələri, həmçinin də polimerləşmə prosesinə də düşər olaraq polimer maddələri əmələ gətirə bilər. Etilen oksidi katalizator iştirakı olmadan 500°C temperatura qədər və ya bir sıra katalizatorların (aktiv alüminium oksidi, xlorid və fosfat turşuları, fosfatlar) iştirakı ilə 150–300°C temperatura qədər qızdırıldıqda böyük miqdarda istiliyin ayrılması ilə dönməyən izomerləşmə prosesinə məruz qalaraq asetaldehidə çevrilir. Etilen oksidinin hidratasiyası ilə etilenqlikol alınır. Etilen oksidi üçlü aminlərin, qalay xloridlərin və bir sıra digər katalizatorların təsiri ilə polimerləşərək $[-CH_2 - O - CH_2 -]_n$ tərkibli polimer maddəsi – bərk ağ rəngli kütlə əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdir. Polimerləşmə zamanı çox böyük miqdarda istilik ayrılır və proses partlayışla da gedə bilər. Yüksək molekullu polioksietilen suda həll olur və buna görə də ondan emulqator və qatılaşdırıcı kimi istifadə olunur. Etilen oksidi həm də digər maddələrlə bir çox reaksiyalara girə bilər. İndi isə etilen oksidinin təcrübi əhəmiyyət kəsb edən reaksiyalarını nəzərdən keçirək.

Etilenin oksidləşmə prosesləri.

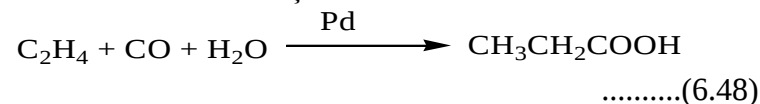


Xammala olan tələbat: Yüksək qatılıqda olmalı, qatışıqlardan təmizlənməli, qurudulmalı, partlayış həddi intervallarından kənarda olmalı (3–30% C_2H_4 etilen üçün; 3–80% oksidlər üçün). Konversiya aşağı olduğuna görə əmtəə məhsulunun ayrılması ilə bağlı problemin yaranması.

Olefinlərin hidroformilləşməsi (oksosintez)



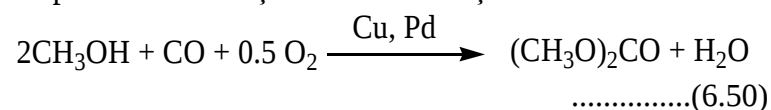
Etilenin hidroformilləşməsi:



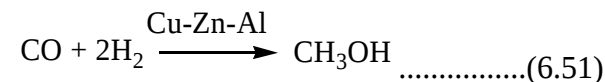
Spirtlərin hidroformilləşməsi



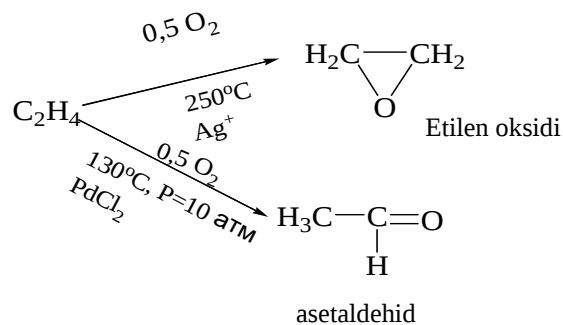
Spirtlərin oksidləşdirici karbonilləşməsi



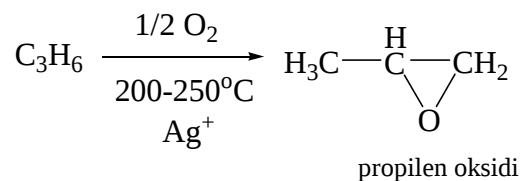
Metanolun sintezi



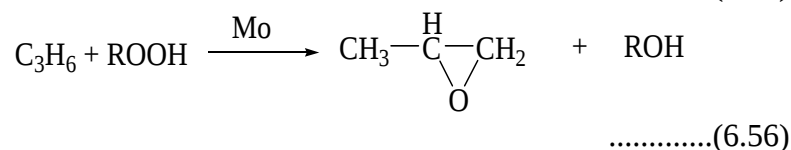
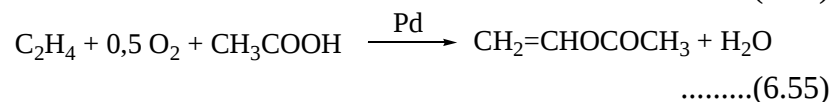
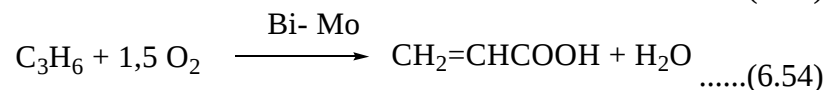
Olefinlərin sənaye oksidləşmə reaksiyalarının əsas tipləri və onların aparılma şəraiti, proseslərin katalizatorları:



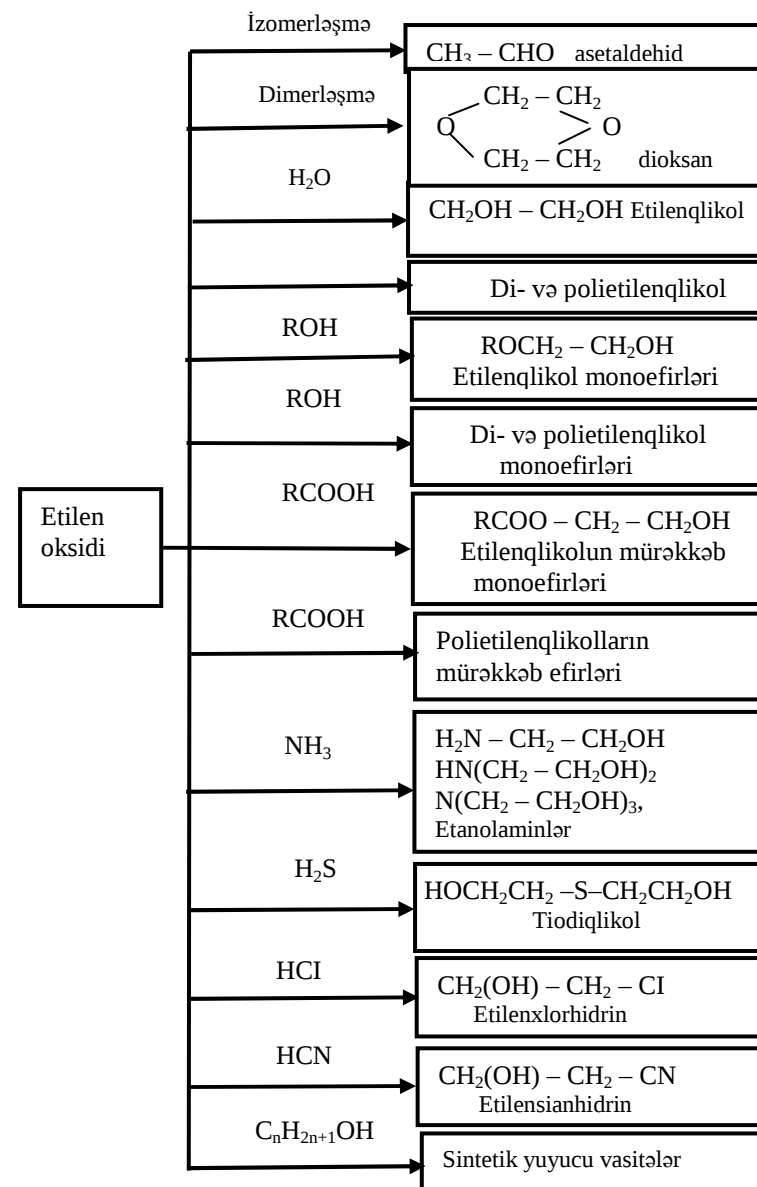
.....(6.52)



.....(6.53)



Qaz fazalı katalitik proseslər: 150–300°C temperatur intervalında və 10–20 atm. təzyiq altında aparılır. Şəkil 6.5-də ümumi halda etilen oksidi əsasında kimyəvi məhsullar sintezinin istiqamətləri göstərilmişdir.



Şəkil 6.5. Etilen oksidi əsasında sintezlər.

6.4.2. Etilen oksidinin istehsal üsulları.

Etilen oksidinin alınmasının etilenxlorhidrin üsulu çox əvvəllərdən kimya sənayesində tətbiq olunmuşdur və uzun zaman etilen oksidinin təcrübi əhəmiyyət kəsb edən yeganə alınma üsulu hesab olunurdu. Lakin çox toksiki xassəyə malik olan xlor ilə istehsal üsulu etilen oksidinin daha təhlükəsiz digər alınma üsullarının axtarışının vacib olduğunu göstərdi. Keçən əsrin 30-cu illərindən başlayaraq etilenin katalitik oksidləşmə proseslərinin tədqiqinə başlandı. Hal-hazırda etilen və etanın etilen oksidinə katalizatorsuz oksidləşmə prosesləri işlənilib hazırlanır.

Etilenxlorhidrin vasitəsilə etilen oksidinin sintezi

Etilen oksidinin xlorhidrin üsulu ilə istehsalı prosesi 3 mərhələdə aparılır:

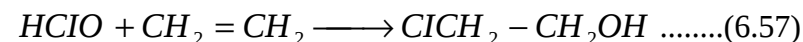
- 1) Etilenxlorhidrinin alınması;
- 2) Etilenxlorhidrinin qələvi ilə təsirindən etilen oksidinin alınması;
- 3) Etilen oksidinin təmizlənməsi.

Prosesin birinci mərhələsində xlor və etilen su içərisindən buraxılır. Bu halda xlor hidrolizə uğrayır:

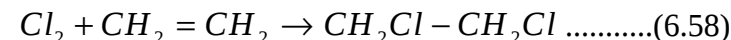


Beləliklə, xlorun su içərisindən buraxılması zamanı tərkibində xlorid, hipoxlorit turşuları və molekulyar xlor olan xlorlu su alınır ki, onun da nisbi miqdarı xlorun suda udulma dərəcəsi ilə asılı olaraq artır. Əgər suda az miqdarda xlor həll olarsa onda o tamamilə hidrolizə uğrayar, xlorun suda qatılığının artması ilə onun hidroliz olunma dərəcəsi azalır. Əmələ gələn hipoxlorit turşusu etilenə birləşərək etilenxlorhidrin əmələ gətirir. Etileni xlorlu suya buraxdıqda həmişə eyni zamanda 2 reaksiya gedir:

1. Etilenin hipoxlorit turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən etilenxlorhidrinin əmələ gəlməsi;

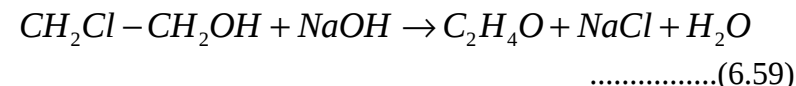


2. Etilenin həll olmuş molekulyar xlorla qarşılıqlı təsirindən dixlorethanın əmələ gəlməsi:

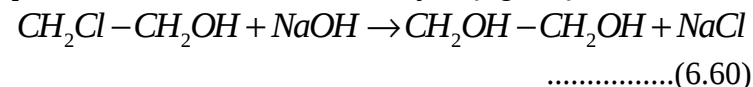


Suda etilenxlorhidrinin qatılığının artması ilə əmələ gələn dixlorethanın nisbi miqdarı artır, belə ki, eyni zamanda hidrogenxloridin qatılığı da artır, ona görə də etilen ilə reaksiyaya daxil olub dixlorethan əmələ gətirən, dissosiasiya olunmayan xlorun miqdarı da artır. Yüksək qatılıqlı etilenxlorhidrinin duru məhlullardan ayrılması bir çox çətinliklərlə bağlıdır. Etilenxlorhidrin (qaynama temperaturu 129°C) və suyun qaynama temperaturları arasında xeyli fərq olmasına baxmayaraq onları adi rektifikasiya üsulu ilə ayırmaq mümkün deyil, çünki, onlar tərkibində 41% etilenxlorhidrin olan və 98°C-də qaynayan azetrop qarışıq əmələ gətirirlər. Ona görə də rektifikasiya üsulu ilə ən yaxşı halda etilenxlorhidrinin 41%-li sulu məhlulunu ayırmaq mümkündür. Təcrübədə etilen oksidinin alınması prosesinin ikinci mərhələsində bilavasitə etilenxlorhidrinin durulaşdırılmış məhlulundan istifadə olunur.

Etilenxlorhidrinin qələvi ilə təsirindən etilen oksidi əmələ gəlir :



Etilen oksidinin çıxımı yan məhsulların – durulaşdırılmış qələvi məhlulu ilə etilenxlorhidrinin sabunlaşma reaksiyası ilə etilenqlikolun alınması nəticəsində xeyli aşağı düşür:



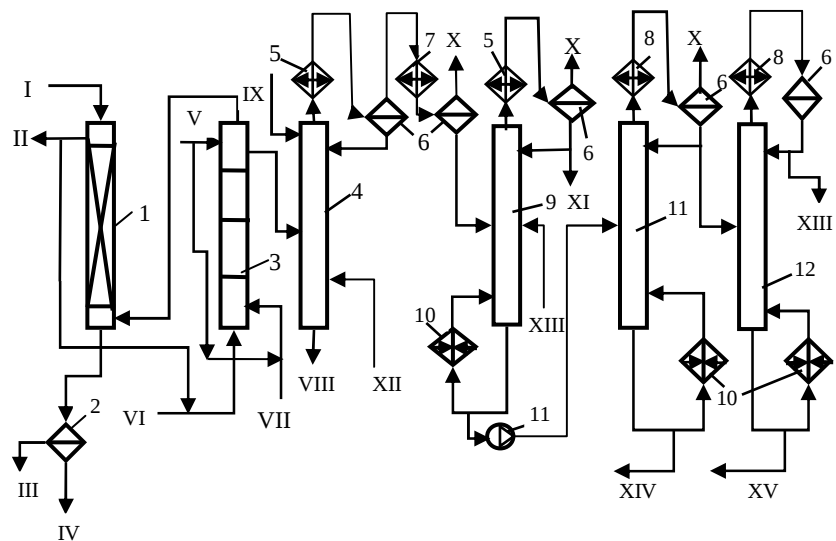
Reaksiyaya girən komponentlərin qatılıqları nə qədər aşağı olarsa bir o qədər çox etilenqlikol əmələ gələr və etilen oksidinin çıxımı da bir o qədər aşağı olar. Daha əlverişli şərait

yaratmaq üçün etilenxlorhidrinin qələvi ilə emalı prosesinin aparıldığı reaktorun aşağısına su buxarı daxil edilir və etilenxlorhidrinin 4–6% –li məhlulu etilenxlorhidrinin su ilə əmələ gətirdiyi azeotrop qarışığın qaynama temperaturuna qədər qızdırılır. Bu halda buxarın tərkibində etilenxlorhidrinin miqdarı 41% –ə çatır və qələvi ilə emal zamanı kalona suvarma kimi durulaşdırılmış deyil qatılaşdırılmış etilenxlorhidrin verilir. İstifadə olunan qələvinin qatılığı da yetəri qədər yüksək olmalıdır (40%–li NaOH və ya 30%–li əhəng südü məhlulu). Beləliklə, reaksiya faktiki olaraq qatılaşdırılmış etilenxlorhidrin ilə qələvi arasında gedir və etilenqlikolun əmələ gəlməsi minimum həddə düşür. Şəkil 6.6–da fasiləsiz üsulla etilenxlorhidrin vasitəsilə etilen oksidinin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi göstərilmişdir. Poladdan hazırlanmış və içərisi turşuyadavamlı kərpiclə hörülmüş 3 reaksiya kalonunda etilenin hipoxlorlaşdırılması prosesi həyata keçirilir. Kalon yan tərəfdən iki (yuxarı və aşağı hissələrdə) birləşdirici ştuserlə təchiz olunmuşdur. Qazşəkilli xlor diffuzor vasitəsilə aşağı ştuserdən verilir və yuxarıdan verilən su içərisindən püskürdülür, etilen isə aşağıdan reaksiya kalonunun əsas hissəsinə daxil edilir. Reaksiya aparatının belə quruluşa malik olması reaksiya məhlulunun intensiv qarışdırılmasına və sirkulyasiya olunmasına imkan yaradır, xlorun hidroliz şəraiti və hipoxlorit turşusunun etilen ilə qarşılıqlı təsiri yaxşılaşır, bu səbəbdən də dixlorethanın əmələgəlmə ehtimalı da azalır. Etilenxlorhidrinin çıxımını artırmaq üçün 3 kalonuna tələb olunan stexiometrik miqdara nəzərən böyük artıqlıqda etilen verilir. Kalondan çıxan etilenin artıq qalan miqdarı təmizləndikdən sonra istehsal tsiklinə qaytarılır. Kalondan çıxan qazların tərkibində etilənlə yanaşı dixlorethan buxarları və hidrogenxlorid də olur ki, onlar da 1 doldurmalı skrubberdə soyuq qələvi məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Bu halda eyni zamanda dixlorethan buxarlarının böyük hissəsi kondensləşir və işlənmiş qələvi məhlulu ilə birlikdə 1 skrubberindən 2 ayırıcı

aparatına daxil edilir. Mayələrin laylara ayrılmasından sonra dixlorethan təmizlənməyə göndərilir, işlənmiş qələvi isə boşaldılır. Sirkulyasiya olunan qazların tərkibində inert qatışıqların toplanmaması üçün qazın bir hissəsi fasiləsiz olaraq ayrılır, aktiv kömür adsorberində dixlorethan buxarları qalıqlarından təmizlənir və sonra da yanacaq kimi istifadə olunur. Kalonda alınan etilenxlorhidrin məhlulu (4–6%–li) 4 reaksiya kalonuna daxil edilir. 4 reaksiya kalonunda etilenxlorhidrin məhlulu 100°C temperaturda qələvi məhlulu ilə (30%–li əhəng südü ilə) emal olunur. Reaksiya kütləsi kalonun aşağı hissəsinə verilən su buxarı ilə qızdırılır. Etilenxlorhidrinin sabunlaşması nəticəsində alınan etilen oksidi yan məhsulların (dixlorethan, asetaldehid) buxarları ilə birlikdə 5 defleqmatörünə keçərək su və ya duzlu su ilə soyudulan 7 kondensatoruna daxil olur. Kondensat 9 boşqablı rektifikasiya kalonunda ayrılır. 9 kalonunun distillatı etilen oksidindən ibarət olur ki, o da 8 kondensatorunda mayeləşdirilərək sonrakı istifadə mərhələsinə göndərilir.

Etilenxlorhidrinin sabunlaşması üçün kalon tipli aparatlardan başqa spiral tipli sabunlaşdırıcılar da müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur. Bu tip sabunlaşdırıcılarda etilenxlorhidrinin tam sabunlaşdırılması mümkün olur. Xlorhidrin üsulu ilə etilen oksidinin alınması prosesində etilenin ümumi çevrilmə dərəcəsi 95%–ə çatır; etilenxlorhidrinin çıxımı etilənə görə hesablandıqda 80% olur. Bir ton etilen oksidinin alınması zamanı 200 kq–a qədər dixlorethan alınır. Etilenxlorhidrin üsulu ilə etilen oksidinin istehsalı prosesinin mühüm çatışmayan cəhəti: kapital xərclərinin yüksək olması; böyük miqdarda xlor və əhəng südünün sərf olunması. Etilenin hava iştirakilə birbaşa katalitik oksidləşdirilməsi ilə etilen oksidinin istehsal üsulu iqtisadi cəhətdən daha əlverişli üsul hesab olunur. Bu üsulda ancaq etilen və havadan istifadə olunur, xlor və əhəng sərfinə ehtiyac qalmır, yan məhsul kimi dixlorethan əmələ gəlmir və kapital

xərcləri də xeyli aşağı olur. Odur ki, etilenin havanın iştirakı ilə birbaşa katalitik oksidləşməsi üsulu ilə etilen oksidinin istehsalı daha geniş yayılmağa başlamışdır.



Şəkil 6.6 Fasiləsiz üsulla etilenxlorhidrin vasitəsilə etilen oksidinin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi.

1 – doldurmalı skrubber; 2 – ayırıcı; 3 – etilenin hipoxlorlaşdırılması kalonu; 4 – etilenxlorhidrinin sabunlaşması kalonu; 5 – soyuducular; 6 – defleqmatör; 7 – duzlu su ilə soyudulan kondensator; 8 – kondensator; 9, 11, 12 – boşqablı rektifikasiya kalonları; 10 – qaynadıcılar; I – soyuq qələvi məhlulu; II – təmizlənməyə göndərilən işlənmiş qazlar; III – təmizlənməyə göndərilən dixloreten; IV – işlənmiş qələvi; V – su; VI – etilen; VII – xlor; VIII – CaCl_2 ; IX – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ əhəng südü məhlulu; X – reaksiya qazları; XI – etilen oksidi; XII – su buxarı; XIII – etilen oksidi və dixloreten qarışığı; XIV – dixloreten və su ayrılma; XV – asetaldehid;

6.4.3. Etilenin katalitik oksidləşməsi.

Etilenin birbaşa oksidləşməsi prosesinin aparılması üçün böyük miqdarda yüksək aktivliyə malik katalizatorlar təklif olunmuşdur. Bu katalizatorların demək olar ki, hamısının əsas komponenti gümüşdən ibarətdir. Tətbiq olunan katalizatorları iki əsas qrupa bölmək olar:

- 1) Xalis gümüş katalizatorları;
- 2) Daşıyıcı üzərində aktiv gümüş (Treger katalizatorları).

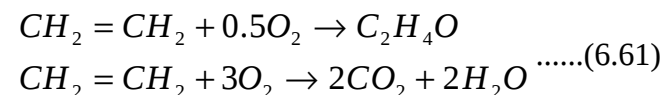
Birinci qrup katalizatorlar metallik gümüşdən ibarət olub, adətən dənəvər halda hazırlanır və dənələr turşu ilə işlənir ki, bu da katalizatorun səthini artırır və onun aktivliyini yüksəldir. Əgər katalizator etilenin psevdoqaynar layda oksidləşdirilməsi prosesini aparmaq üçün təyin edilmişsə, o halda gümüş toz halına qədər xırdalanaraq həb və ya kürəcik şəklində hazırlanır. Həmçinin, ərinti halında hazırlanan qəfəs katalizatorları da təklif olunmuşdur; gümüş kalsium ilə əridilir, sonra da Ca sirkə turşusu vasitəsilə ayrılır. Ərinti halında hazırlanan qəfəs katalizatorlarının çatışmayan cəhəti çoxlu miqdarda gümüş sərf olunduğuna görə bahalı olmasıdır. Treger katalizatorları aktiv gümüşün daşıyıcılar (alüminium oksid, karborund, silikagel, pemza) üzərinə hopdurulması ilə hazırlanır. Treger katalizatorlarını hazırlamaq üçün adətən daşıyıcı gümüşün bir sıra birləşmələrinin məhlulları ilə (məsələn, gümüş nitratın sulu məhlulu ilə) hopdurulur və sonra da metallik gümüşə qədər reduksiya olunur.

Hal – hazırda istehsalatda ancaq gümüş katalizatorundan istifadə olunur, lakin son illərdə digər metal oksidlərinin və onların duzlarının iştirakı ilə etilenin etilen oksidinə oksidləşdirilməsi prosesləri haqqında məlumatlar da meydana gəlmişdir. Bu proseslər içərisində Al_2O_3 və V_2O_5 qarışığından ibarət olan katalizator üzərində (buxar fazada) etilen oksidinin alınması prosesi xüsusi maraq doğurur. Etilenin oksidləşməsi prosesi oksigenin iştirakı ilə 400–600°C temperatur

intervalında aparılmış və etilen oksidinin çıxımı 90–100% olmuşdur.

Maye fazada etilenin oksidləşməsi dibutilftalat mühitində cıvə oksidin iştirakı ilə baş verir. Bu halda etilen oksidinin çıxımı gümüş katalizatorlarının iştirakı ilə baş verən oksidləşmə prosesində alınan etilen oksidinin çıxımına nəzərən daha az olur. Bu şəraitdə etilenin oksidləşməsi metal oksidlərinin reduksiyası hesabına baş verir. Etilen oksidinin çıxımına oksidləşmə prosesinə daxil olan hava və etilen nisbətinin böyük təsiri vardır. Maksimal çıxım hava:etilen nisbəti 7:1 ilə 8:1 hədlərində olduqda əldə olunur ki, bu da qaz qarışığının tərkibində 12 həcm % –i etilen və 88 həcm %–i hava olduqda baş verir. Lakin belə qarışıqlar partlayış təhlükəli olur və buna görə də prosesi daha az əlverişli şəraitdə aparılmalıdır. Bunun üçün proses etilenin aşağı partlayış təhlükəsi həddindən də aşağı qatılığında (hava ilə qarışığında etilenin 2,75 həcm% –i miqdarında) aparılmalıdır.

Etilen oksidinin alınması zamanı oksidləşdirici kimi texniki oksigendən də istifadə olunur. Bu halda qatılaşdırılmış (98%-li və daha yüksək) etilendən istifadə olunması faydalıdır. Qazın tərkibində parafin karbohidrogenlərinin iştirakı etilen oksidinin çıxımını azaldır; qazın tərkibində etilenin homoloqlarının artması zamanı oksidləşmə prosesində temperatur yüksək olur və ayrılan istiliyin xaric edilməsi çətinləşir. İlkin qaz qarışığı tərkibində asetilenin iştirakı yolverilməzdir, çünki katalizatorun tərkibində olan gümüşlə asetilen reaksiyaya girərək partlayıcı maddə, gümüş asetilenid əmələ gətirir. Əgər ilkin etilen qazı tərkibində asetilen olarsa, o halda qazı selektiv həlledicilərlə (aseton, dimetilformamid) yumaq və ya nikel katalizatorunun iştirakı ilə etilenə qədər hidrogenləşdirmək lazımdır. İlkin qaz qarışığı kükürlü birləşmələrdən adi üsulla – qələvi məhlulu və su ilə yuyulmaqla təmizlənir. Etilen və hava qarışığı 200–300°C temperaturda katalizator üzərindən buraxıldıqda eyni zamanda iki reaksiya baş verir:

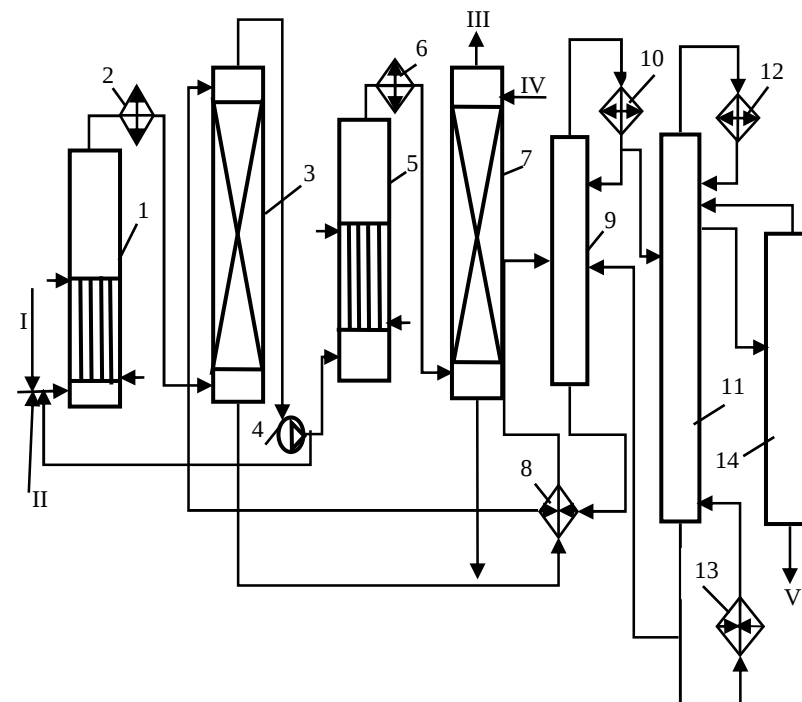


Adətən etilenin 55–60%–ə qədəri etilen oksidinə, qalan 40–45%–i isə tamamilə CO₂ və H₂O – ya qədər oksidləşir. Sənaye qurğularında etilenin birbaşa oksidləşdirilməsi prosesi üçün tərpənməyən katalizator laylı və ya psevdoqaynar katalizator laylı kontakt aparatlarından istifadə olunur.

Kontakt qazlarının tərkibindən etilen oksidi su ilə suvarılan skrubberlərdə ayrılır, sonra da sulu məhluldan qovularaq qurudulur və kondensləşdirilir. Etilen oksidi maye halda polad balonlarda nəql edilir. Əgər istehsalın məqsədli məhsulu etilenqlikol olarsa, o halda kontakt qazları qaynar 1%–li sulfat turşusu məhlulu ilə yuyulur və nəticədə etilen oksidi etilenqlikola qədər hidratlaşır. Psevdoqaynar katalizator layında etilenin oksidləşməsi ilə etilen oksidinin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 6.7 – də göstərilmişdir. Reaksiya aparatının aşağı hissəsinə borulararası sahədə sirkulyasiya olunan, yüksəktemperaturlu istidaşıyıcı ilə soyudulan borular yerləşdirilir. Borular üzərində soyuducu elementlər, daha yuxarıda isə məsaməli alüminium oksidindən hazırlanan filtrlər yerləşdirilir. Reaktorun boruları hündürlüyü boyu artıqlaması ilə katalizatorla doldurulur. Etilenin bütün borular boyunca bərabər verilməsi xüsusi cihaz ilə avtomatik tənzimlənir. Verilən proses üçün uzun müddət fasiləsiz işləyə bilən, regenerasiya tələb etməyən, nəzərə çarpacaq dərəcədə sürtülüb yeyilməyə məruz qalmayan möhkəm katalizator sistemləri tələb olunur.

Proses təzyiq altında iki pillədə aparılır. Etilen və hava qarışığı 1 *birinci pillə reaktoruna* daxil edilir. Burada etilenin 50%–i etilen oksidinə çevrilməyə məruz qalır. Reaksiya məhsulları 2 soyuducusunda soyudulur və sonra da 3 *birinci pillə absorberinə* verilir. 3 absorberində reaksiya məhsulları içərisində olan etilen oksidi ayrılır. 3 absorberinin yuxarı his-

səsindən çıxan reaksiyaya girməyən qazların bir hissəsi 1 birinci pillə reaktoruna qaytarılır, yerdə qalan qazlar isə 5 ikinci pillə reaktoruna daxil edilir. Oksidləşmə prosesinin ikinci mərhələsində etilenin ümumi çevrilmə dərəcəsi 70% olur. Reaksiyaya girməyən qazlar 5 ikinci pillə reaktorunda oksidləşdikdən sonra ikinci pillə absorberi 7-yə göndərilir. 7 absorberində reaksiya məhsulları tərkibindən etilen oksidi su vasitəsilə ayrılır. 3 və 7 absorberindən xaric olunan etilen oksidinin sulu məhlulu 8 istidəyişdiricisini keçərək 9 buxarlandırıcı kalona daxil edilir. 9 buxarlandırıcı kalondan qovulan buxar-qaz qarışığı 10 defleqmatörünü keçərək ayrılmaq üçün 11 rektifikasiya kalonuna göndərilir. Etilen oksidinin CO₂ -dən son təmizlənmə prosesi 14 ayırıcı kalonda həyata keçirilir. Bu üsulla alınan məhsulun tərkibində 99,5% etilen oksidi olur. Birbaşa oksidləşmə prosesində etilenin sərfi xlorhidrin üsuluna nəzərən bir az çox olur. Lakin buna baxmayaraq bu üsulun digər üstün cəhətləri onun daha perspektiv olduğunu göstərir.



Şəkil 6.7. Psevdoqaynar katalizator layında etilenin oksidləşməsi ilə etilen oksidinin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi.

1 – birinci pillə reaktoru; 2, 6 – soyuducular; 3 – birinci pillə absorberi; 4 – kompressor; 5 – ikinci pillə reaktoru; 7 – ikinci pillə absorberi; 8 – istidəyişdirici; 9 – buxarlandırıcı kalon; 10, 12 – defleqmatör; 11 – rektifikasiya kalonu; 13 – qaynadıcı; 14 – ayırıcı kalon; I – etilen; II – hava; III – çıxan qazlar; IV – su; V – etilen oksidi.

6.5. Sirkə turşusunun istehsal texnologiyası

6.5.1. Sirkə turşusunun əsas alınma üsulları və fiziki – kimyəvi xassələri

Sirkə turşusu ilk dəfə İ.Qlauber tərəfindən 1648 -ci ildə qatılaşdırılmış halda onun sulu məhlulunun dondurulması və kalsium asetatın sulfat turşusunun iştirakı ilə parçalanması üsulu ilə 1666 –1667-ci illərdə Q.Ştal tərəfindən alınmışdır. Sirkə turşusunun elementar tərkibi Y.Berselius tərəfindən 1814-cü ildə sübut edilmişdir. XIX əsrin əvvəllərinə qədər sirkə turşusu ancaq təbii xammallardan alınır: oduncağın pirogenetik emalı və yeyinti spirtinin sirkə turşusuna oksidləşdirici qıcqırdılması ilə.

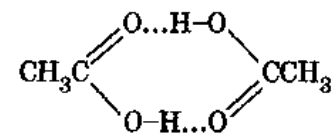
Hal–hazırda sirkə turşusunun meşə kimyası xammallarından istehsalı yüz minlərlə ton miqyasında ölçülməsinə baxmayaraq ikinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb edir. Bu üsulda sirkə turşusunu oduncağın termiki emalı prosesində yaranan buxar şəkilli məhsulların kondensləşdirilmiş hissəsindən ayırırlar. Turşunun çıxımı 1m³ oduncağa nəzərən 20 kq təşkil edir. Sirkə turşusu istehsalının biokimyəvi üsulu ancaq təbii yeyinti sirkəsinin alınmasında istifadə olunur.

Sirkə turşusunun sintetik istehsal üsullarının meydana gəlməsi asetaldehidin Kuçerov üsulu ilə alınması reaksiyasının işlənməsi və sənaye miqyasında tətbiq olunması ilə əlaqədar olmuşdur. Birinci dünya müharibəsi dövründə Almaniya və Kanadada asetaldehidin oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun sənaye miqyaslı istehsal prosesi təşkil olunmuşdu. Bir sıra texnoloji dəyişikliklər edilməklə bu üsul 50 ildən artıqdır ki, sirkə turşusunun əsas alınma üsullarından biri hesab olunur.

Sirkə turşusunun əsas hissəsi asetaldehidin, butan və benzin fraksiyalarının oksidləşməsi yolu ilə alınır. Asetaldehidin katalitik oksidləşməsi ilə sintetik sirkə turşusunun istehsalı prosesinin ilk sənaye qurğusu 1932-ci ildə Çernoreçenski kimya zavodunda işə buraxılmış, 1948 -ci ildə isə onun sənaye istehsalı təşkil edilmişdir. 60 – cı illərdə sirkə

turşusu asetonun ketənə pirolizi, benzinin dar fraksiyasının oksidləşməsi, həmçinin də oksidləşmə məhsullarından bərk parafinləri ayırmaqla alırdılar. 1963 –cü ildə asetaldehidin maye fazada katalitik oksidləşməsi ilə sirkə turşusu və sirkə anhidridinin birgə istehsalı prosesinin yeni müəssisəsi işə buraxıldı. Bu illərdə metanolun karbonilləşdirilməsi ilə sirkə turşusunun istehsalı prosesi sənaye miqyasında həyata keçirilməyə başlandı.

Sirkə turşusu (etan turşusu) ərimə temperaturu 16,75°C, qaynama temperaturu 118,1°C, kritik temperaturu 321,6°C və sıxlığı 1,05t/m³ olan kəskin iyə malik rəngsiz mayedir. Susuz, «donmuş» sirkə turşusu hidrogen rabitəsinin hesabına tsiklik quruluşlu dimer əmələ gətirir:



Sirkə turşusu etanol, dietil efiri, benzol və digər üzvi həlledicilərlə və su ilə bütün nisbətlərdə qarışır. Sirkə turşusunda bir sıra qeyri üzvi və üzvi maddələr, məsələn, kükürd, fosfor, asetilseliloza həll olur. Sirkə turşusu hava ilə 3 həcm.% - i ilə 22,0 həcm.%-i həddində alıxan partlayış təhlükəli qarışıq əmələ gətirir. Sirkə turşusunun alıxma temperaturu 34°C, öz-özünə alıxma temperaturu 354°C-dir. Sirkə turşusu zəif turşudur, onun dissosiasiya əmsalı 1,75*10⁻⁵-dir. Sirkə turşusu spirtlərlə efirləşmə reaksiyasına daxil olub mürəkkəb efirlər və həmçinin də çoxlu sayda suda həll olan duzlar (asetatlar) əmələ gətirir. Sirkə turşusu buxarları tənəffüs yollarına qıcıqlandırıcı təsir göstərir, onun buraxıla bilən qatılıq həddi 5 mq/m³. Yeyinti məhsullarından alınan sirkə turşusu tez alovlanan maye olub, orqanizmlərə təsir dərəcəsinə görə 3-cü sinif təhlükəli maddələr sırasına aid edilir. Sirkə turşusunun fiziki xassələri cədvəl 6.7- də göstərilmişdir.

Sirkə turşusunun tətbiqi: Məişət sirkəsi – üzüm sirkəsi, alma sirkəsi və qarışıq sirkə halında konservlərin, ədviyyatların və şorabaların hazırlanmasında istifadə olunur. Spirtli sirkə kosmetologiyada istifadə olunur.

Cədvəl 6.7

Sirkə turşusunun fiziki xassələri

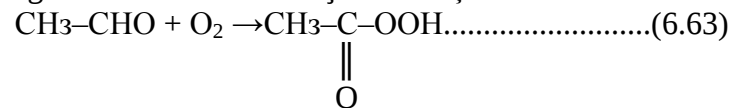
1. Xarici görünüşü	Mexaniki qarışıqlarsız rəngsiz, şəffaf mayedir
2. Suda həll olma qabiliyyəti	Tam, məhlul şəffaf
3. Sirkə turşusunun kütlə payı, % ilə, az olmayaraq	99,5
4. Sirkə anhidridinin kütlə payı, % ilə, çox olmayaraq	0,004
5. Qarışqa turşusunun kütlə payı, % ilə, çox olmayaraq	0,05
6. Sulfatların (SO ₄), kütlə payı, % ilə, çox olmayaraq	0,0003
7. Xloridlərin (Cl) kütlə payı, % ilə, çox olmayaraq	0,0004
8. Hidrogen sulfidlə çökdürülən ağır metalların (Pb) kütlə payı, % ilə, çox olmayaraq	0,0004
9. Dəmirin (Fe) kütlə payı, %, ilə, çox olmayaraq	0,0004
10. Uçucu olmayan qalıqın kütlə payı, %, ilə, çox olmayaraq	0,004
11. Kalium permanqanat məhlulu rənginin davamlılığı, dəqiqə, az olmayaraq	60
12. Kaliumbixromat ilə oksidləşdirilən maddələrin kütlə payı, sm ³ kaliumtiosulfat məhlulu, (Na ₂ SO ₃ *5H ₂ O) ilə qatılığı= 0,1 mol/dm ³ (0,1N), çox olmayaraq	5,0

6.5.2. Asetaldehidin oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun alınması

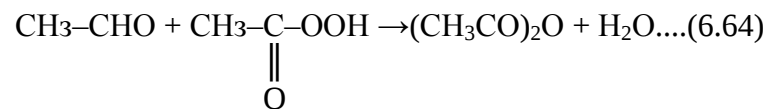
Asetaldehidin oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun alınması prosesi “Shawinigan” (ABŞ) firması tərəfindən işlənilib hazırlanmışdır. Oksidləşmə prosesi oksigenin iştirakı ilə içərisi Al ilə futerlənmiş kalonlarda 50—70°C temperaturda və 0,7 MPa təzyiq altında aparılır. Həlləddici kimi sirkə turşusu və ya onun sulu məhlulundan istifadə olunur. Yüksək təzyiq maye fazada aldehidin lazım olan qatılığını saxlamağa və kondensasiya sisteminin etibarlı işinin təmin olunmasına imkan yaradır. Katalizator kimi manqan asetatdan istifadə olunur. Oksidləşmə kalonunun en kəsiyi boyunca oksigenin bərabər paylaşdırılması üçün onun aşağı hissəsində dəşikli arakəsmə quraşdırılmışdır. Oksidləşmə prosesi pirosirkə turşusunun əmələ gəlməsi mərhələsi vasitəsilə baş verir və katalizator onun toplanmasının qarşısının alınmasında aktiv rol oynayır. Asetaldehidin oksidləşmə prosesinin əsas yan məhsulları metilasetat, formaldehid, qarışqa turşusu, aseton, diasetil, etilendiasetatdan ibarət olur ki, bu da əmtəə məhsulunun qatışıqlardan əsaslı surətdə təmizlənməsini tələb edir. Co—Cu, Mn—Cu kimi mürəkkəb katalizatorlardan istifadə olunmaqla suayırıcı agentlərin (diizopropilefiri, etilasetat və s.) iştirakı ilə asetaldehidin oksidləşməsi prosesi zamanı sirkə turşusu ilə eyni zamanda sirkə anhidridi də əmələ gəlir. Molekulyar oksigenlə asetaldehidin oksidləşmə prosesi maye fazada baş verən homogen katalitik reaksiya olub aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



Reaksiya zəncir mexanizmi ilə pirosirkə turşusunun əmələ gəlməsi mərhələsini keçməklə baş verir:



Pirosirkə turşusu güclü oksidləşdirici olduğu üçün asetaldehidi sirkə anhidridinə qədər oksidləşdirir:



Lazımi miqdarda su iştirakilə sirkə anhidridi sirkə turşusuna qədər hidroliz olunur:

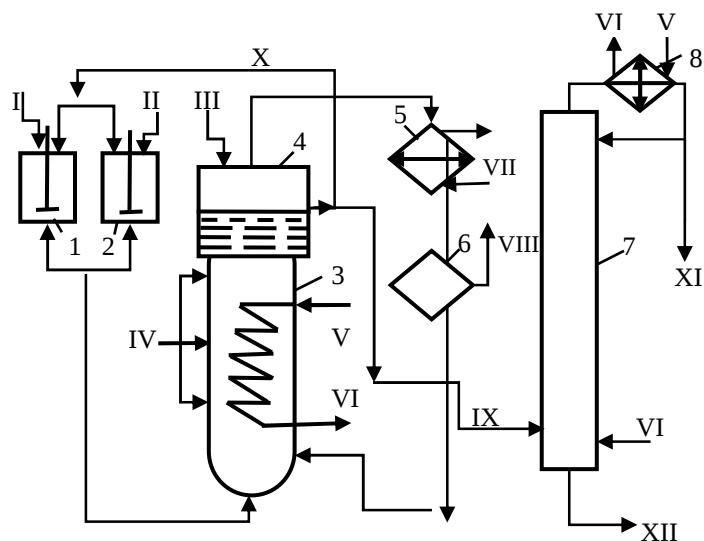


Beləliklə, sistemdə həmişə sirkə turşusu, sirkə anhidridi və su olur. Manqan katalizatorunun iştirakı ilə asetaldehidin oksidləşməsilə sirkə turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 6.8 –də göstərilmişdir. Asetaldehidin oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun istehsalı prosesi 3 ardıcıl mərhələdən ibarətdir:

- 1) asetaldehidin oksidləşməsi,
- 2) reaksiya məhsullarının tərkibindən reaksiyaya daxil olmayan asetaldehidin ayrılması,
- 3) reaksiya məhsullarının tərkibindən sirkə turşusunun ayrılması və təmizlənməsi.

Katalizator məhlulu və asetaldehid sirkulyasiya olunan sirkə turşusu ilə birlikdə 1 və 2 qarışdırıcılarından 3 barbotaj tipli reaktor – oksidləşdirici kalonun aşağı hissəsinə verilir. Oksidləşdirici kalonda temperatur rejimi onun daxilində yerləşdirilmiş, içərisindən soyuq su sirkulyasiya olunan soyuducu spiral boruların köməyiylə saxlanılır. Bir neçə boru vasitəsilə kalonun bütün hündürlüyü boyu onun içərisinə doldurulmuş maye içərisindən $4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ təzyiq altında oksigen barbotaj olunur. 3 oksidləşmə kalonundan çıxan, oksidləşmə məhsullarından ibarət olan buxar–qaz qarışığı 4 damcıtutucunu keçməklə 5 kondensatoruna daxil edilir. 5 kondensatorunda reaksiya məhsulları duzlu su ilə soyudulur və 6 separatoruna verilir. 6 separatorundan çıxan, sirkə turşusu və asetaldehiddən ibarət olan kondensat 3 oksidləşmə kalonuna qaytarılır, kondensləşdirilməyən qazlar isə su ilə yuyulur və atmosfərə atılır. Kalondan çıxan buxar qaz qarışığının tərkibində reaksiyaya girməyən sirkə turşusunun partlayış təhlükəsi

yaratmaması məqsədilə 4 damcıtutucusuna azot verilməklə qaz qarışığı durulaşdırılır. 3 oksidləşmə kalonunun 4 damcıtutucusundan çıxan maye sirkə turşusu iki axına ayrılır. Birinci axın (sirkulyasiya olunan turşu) 1 və 2 qarışdırıcılarına katalizator və asetaldehid məhlullarının hazırlanmasına göndərilir. İkinci axın isə əmtəə məhsulunun ayrılması üçün 7 rektifikasiya kalonuna verilir. 7 kalonunun aşağı hissəsindən kub qalığı kimi regenerasiyaya göndərilən katalizator məhlulu ayrılır. Texnoloji prosesin əsas aparatı – oksidləşmə kalonudur. Oksidləşmə reaktoru damcıtutucu rolunu oynayan genişləndirilmiş yuxarı hissədən ibarət, diametri bir metr və hündürlüyü 12 metr olan silindrik aparatdır. Oksidləşmə reaktoru sirkə turşusu mühitində az korroziyaya uğraya bilən AI və ya xrom-nikel poladından hazırlanır. Reaktorun içərisində rəflər vardır ki, onların arasında da reaksiya istiliyini çıxarmaq üçün ilanvari soyuducular və oksigenin verilməsi üçün bir neçə boru yerləşdirilir. Bu üsulda əmtəə məhsulu ikidəfəli rektifikasiya prosesindən sonra qatılığı 97,5–98,5% kütl. olan sirkə turşusudur. Bu halda asetaldehidin çevrilmə dərəcəsi 0,98 olduqda sirkə turşusunun çıxımı 92% olur.



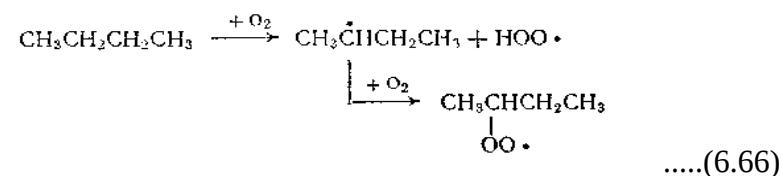
Şəkil 6.8 Manqan katalizatorunun iştirakı ilə asetaldehidin oksidləşməsilə sirkə turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi:

1 – katalizator məhlulunun qarışdırıcısı; 2 – asetaldehid məhlulunun qarışdırıcısı; 3 – oksidləşmə reaktoru; 4 – damcıtutucu; 5 – duzlu su kondensatoru; 6 – qaz və maye separatoru; 7 – rektifikasiya kalonu; I – katalizator; II – asetaldehid; III – azot; IV – oksigen; V – su; VI – buxar; VII – duzlu su; VIII – qazlar; IX – sirkə turşusu; X – sirkulyasiya olunan sirkə turşusu; XI – əmtəə sirkə turşusu; XII – kub qalığı, regenerasiyaya göndərilən katalizator məhlulu.

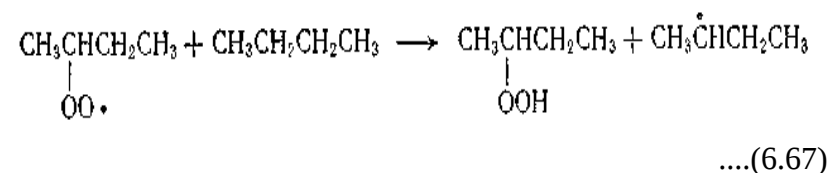
6.5.3. Normal butanın oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun alınması

Sirkə turşusunun alınması üçün sənaye qurğuları ABŞ, İngiltərə, Almaniya və digər ölkələrdə mövcuddur.

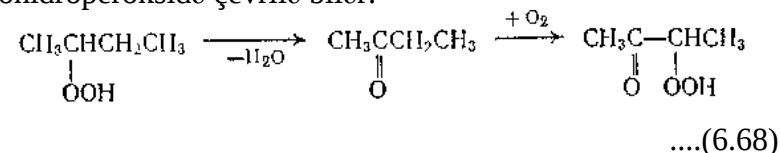
Sovetlər İttifaqında normal butanın mayefazalı oksidləşmə prosesi N.M.Emmanuel və onun əməkdaşları tərəfindən işlənib hazırlanmışdır. Onların tədqiqatları nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, normal butanın mayefazalı oksidləşmə prosesi zəncirin şaxələnməsilə avtokatalitik baş verən zəncirvari bir prosesdir. Oksigenin təsiri ilə əvvəlcə ikili – butil, sonra da ikili – butil – peroksid radikallarının əmələ gəlməsi ilə zəncirin yaranması baş verir:



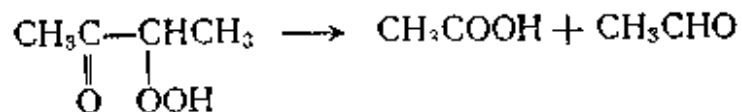
Zəncirin davam etməsi iki istiqamətdə baş verir. Birinci istiqamətdə – ikili – butil – peroksidin normal butanla qarşılıqlı təsiri baş verir:



Əmələ gələn hidroperoksid dağıla bilər, həm də alınan metiletilketon sonrakı oksidləşmə prosesi nəticəsində α-ketohidroperoksida çevrilə bilər:



α -ketohidroperoksid öz növbəsində parçalanaraq sirkə turşusu və asetaldehid əmələ gətirir:



....(6.69)

Oksidləşmənin induksiya dövrünü qısaltmaq məqsədilə proses əvvəlcə dəyişkən valentli metalların (CO, Ni və s.) duzlarının iştirakı ilə, son zamanlarda isə daha çox oksidləşmə məhsullarının qismən prosesə qaytarılması ilə həyata keçirilir. Karbohidrogenlərin maye fazada homogen katalitik oksidləşməsi prosesinin aktivləşmə enerjisi 50–81 kCoul/mol olduğu halda inisiatorlu və ya termiki oksidləşmə prosesinin aktivləşmə enerjisi isə 105–147 kCoul/mol təşkil edir.

Xammala az miqdarda oksidləşmə məhsullarının əlavə olunması ilə induksiya dövrünün azaldılması oksidləşmə sürətinin artması və alınan hidroperoksidin yuxarıda göstərilən reaksiya üzrə parçalanması hesabına baş verir. Normal butan üçün kritik temperatur və təzyiq müvafiq olaraq 152°C və 3,5 MPa olur. Kritik temperatura yaxın olan temperaturda normal butanın maye fazalı oksidləşmə reaksiyasının sürəti az olduğuna görə bu proses effektiv hesab olunmur. Bundan başqa reaktorun bütün həcmi boyunca temperaturun çox dar həddə saxlanması tələb olunduğundan prosesi tənzim etmək çox çətin olur. Bununla əlaqədar olaraq normal butanın oksidləşmə prosesi məhlulda aparılır. Ən səmərəli həlledici prosesin özündə alınan sirkə turşusu və reaksiyaya girməyən normal butan ilə birlikdə reaktora qaytarılan reaksiya məhsulları hesab olunur. Belə qarışıqda normal butan məhlulu 195°C–yə yaxın olan kritik temperaturda olur. Digər həlledicilərdən, məsələn benzoldan istifadə olunması effektiv hesab olunmur.

Normal butanın maye fazalı oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun istehsal texnologiyası.

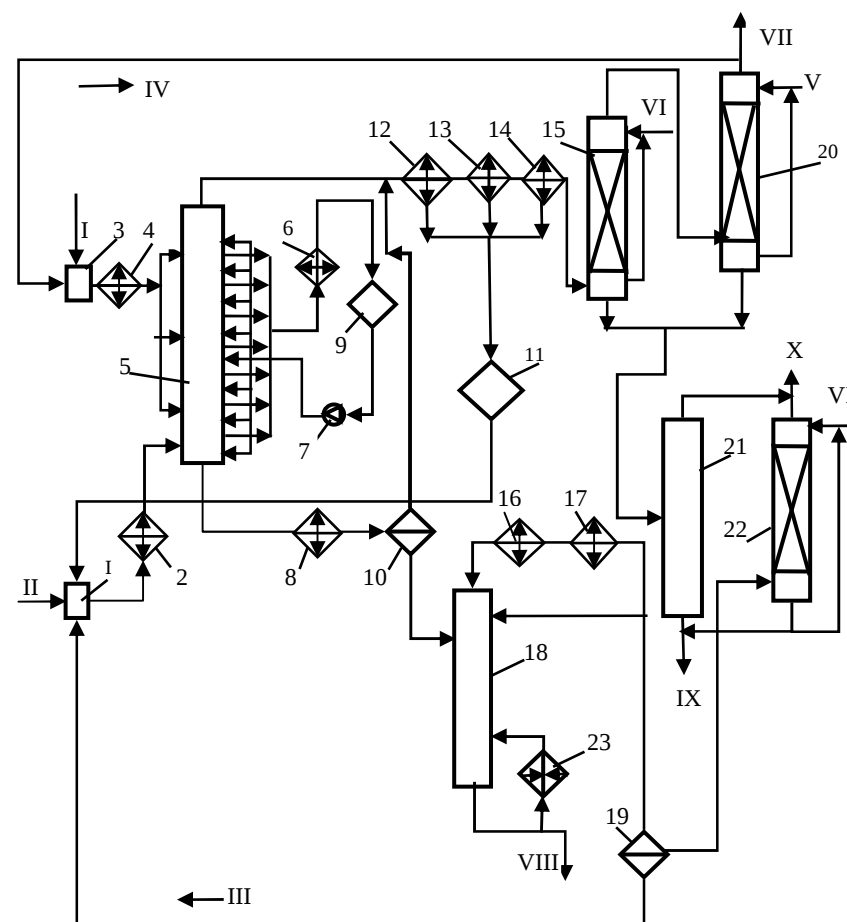
Sirkə turşusunun istehsalı üçün xammal olaraq butan – butilen fraksiyasından ayrılan 96%-li normal butandan istifadə olunur. Xammalın tərkibində propan, izobutan və C₅ – karbohidrogenlərinin miqdarı müvafiq olaraq 0,5; 2 və 1%-dən artıq, kükürlü birləşmələrin miqdarı isə 0,0005%-dən artıq olmamalıdır, 2–metilpropen isə tamamilə olmamalıdır. İzobutan qatışığının olması az qiymətli məhsulların – aseton və metilasetilenin çıxımının artmasına səbəb olur; doymamış karbohidrogenlərin artıq olması, qlikoldiasetatın əmələ gəlməsi və tam oksidləşmə məhsullarının artması hesabına, sirkə turşusunun çıxımını xeyli azaldır. Normal butanın oksidləşmə prosesi 140–170°C temperaturda, 5,1MPa təzyiqdə, təzə normal butan:qaytarılan normal butan:hava nisbətinin 1:1,5÷2:10÷12 qiymətində və qaytarılan normal butanla birlikdə 10% də oksidləşmə məhsullarının verilməsi ilə həyata keçirilir. Normal butanın oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun alınması prosesinin texnoloji sxemi şəkil 6.9–da göstərilmişdir. Təzə maye normal butan 1 qarışdırıcısına verilir. Oraya həm də 11 tutumundan sirkulyasiya olunan n-butan və 19 tutumundan turş n-butan da verilir. Təzə və sirkulyasiya olunan n-butan və turş məhsullar qarışığı 2 istidəyişdiricisini keçərək 140–150°C temperatura qədər qızdırılır və 5 reaktorunun aşağı hissəsinə verilir. Təzə hava və tərkibində oksigen olan qaz 20 skrubberindən götürülərək 3 aparatında qarışdırılır, 4 qızdırıcısında qızdırılır və üç axınla 5 oksidləşmə reaktoruna verilir. Reaktor daxilində istiliyin çıxarılması üçün ilanvari borular və havanın verilməsi üçün paylaşımcı qurğu quraşdırılmış kalon tipli aparatdır.

Oksidləşmə reaksiyası xeyli miqdarda istiliyin ayrılması ilə gedir. Bir kq n-butanın oksidləşməsi zamanı 20900 kCoul istilik ayrılır. Reaksiya zonasından istiliyin çıxarılması qapalı tsikl üzrə 9 tutumu, 7 nasosu, reaktorun ilanvari boruları, 6

soyuducusu və yenə də 9 tutumu vasitəsilə sirkulyasiya olunan qızdırılmış su ilə həyata keçirilir. Reaktorun yuxarı hissəsindən çıxan buxar-qaz qarışığı kondensləşdirilmək üçün 12, 13, 14 su və duzlu su soyuducu – kondensatorlar sisteminə göndərilir ki, oradan da kondensat öz axını ilə 11 tutumuna axıdılır. 14 kondensatorunda kondensləşdirilməyən buxar və qaz qarışığı turş məhsulların neytrallaşdırılması üçün 2–5%-li qələvi məhlulu ilə suvarılan 5 skrubberinə və sonra da su ilə yuyulmaq üçün 20 skrubberinə daxil edilir. Yuyulmuş buxar – hava qarışığının bir qismi təzə hava ilə qarışdırılmaya, digər qismi də üfürülüb təmizlənməyə göndərilir. 15 və 20 skrubberlərindən yuyucu su 21 buxarlandırıcı kalona daxil olur ki, burada da üzvi qatışıqlar buxarlandırılır və məşəl xəttinə, tullantı sular isə kanalizasiya xəttinə göndərilir. 5 oksidləşmə reaktorunun aşağı hissəsindən çıxarılan oksidat (tərkibində 43% sirkə turşusu, 10% metiletilketon, 8–9% etilasetat və digər məhsullardan ibarət olan) 8 soyuducusunu keçərək 10 separatoruna daxil olur. 10 separatorunda ayrılan qaz şəkilli reaksiya məhsulları oksidləşmə reaktorunun yuxarı hissəsindən çıxan buxar – qaz qarışığına qatılır. 10 separatorundan çıxan maye məhsulların təzyiqi drosselləşdirilərək 0,2 MPa–a qədər azaldılır və 18 debutanizatoruna (yuxarı hissəsində temperatur 35–60°C, aşağı hissəsində 120–160°C, təzyiq 0,4 MPa) daxil olur. 18 debutanizatorunda oksidləşmə məhsullarında həll olunmuş n-butan ayrılır. N-butan buxarları kondensləşdirilir və kondensatın bir hissəsi suvarma kimi 18 debutanizatoruna qaytarılır, qalan hissəsi isə (turş n-butan adlanan) 19 separatorunu keçərək 1 qarışdırıcısına verilir. 19 separatorundan çıxan, kondensləşdirilməyən qazlar qələvi ilə neytrallaşdırılmaq üçün 22 skrubberinə verilir və sonra da neytrallaşdırılmış qazlar yandırılmaq üçün məşəl xəttinə atılır. 18 debutanizator kalonunun kub məhlulu rektifikasiya olunmaq üçün kalonlar sisteminə göndərilir. Burada qatılaşdırılmış (99–100%-li) və texniki (85%-li) sirkə turşusu, qarışqa turşusu

(86,5%-li) və iki fraksiya: 56°C temperaturda qaynayan aseton – metilasetat fraksiyası (23% aseton, 68% metilasetat) və 57–88°C temperatur hədlərində qaynayan metiletilketon – etilasetat (45,8% metiletilketon, 38,3% etilasetatdan ibarət olan) fraksiyası ayrılır. Bir ton n-butanın oksidləşməsi zamanı 1,6 tondan artıq faydalı oksigenli məhsullar, o cümlədən 872 kq sirkə turşusu və 190 kq metiletilketon əmələ gəlir.

Bu üsulun üstün cəhəti prosesin birmərhələdə və fasiləsiz aparılması, oksidləşdirici və karbohidrogen xammallarının ucuz başa gəlməsi hesab olunur. Prosesin çatışmayan cəhətlərinə isə mühitin yüksək korroziya qabiliyyətli olması və yan məhsulların əmələ gəlməsi aiddir.



Şəkil 6.9 N-butanın mayefazalı oksidləşmə prosesinin texnoloji sxemi:

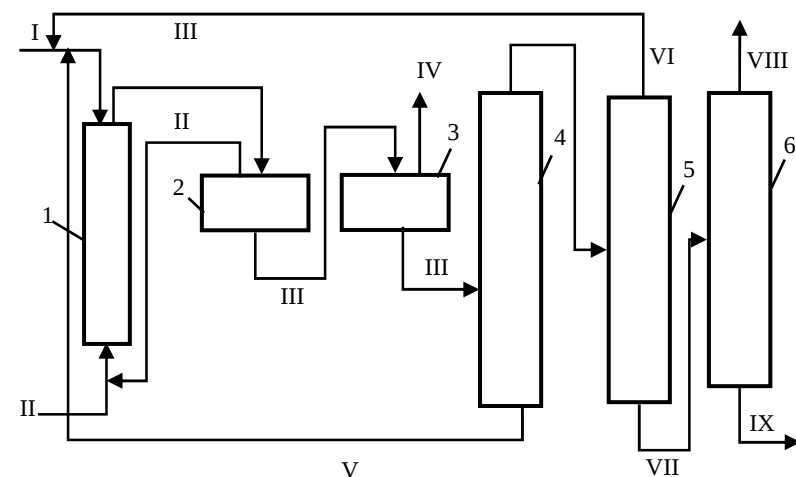
1,3 – qarışdırıcılar; 2,4 – qızdırıcılar; 5 – oksidləşmə reaktoru; 6,8 – soyuducular; 7 – qızdırılmış su buxarı üçün nasos; 9 – qızdırılmış su buxarı tutumu; 10, 19 – qaz separatorları; 11 – sirkulyasiya olunan n-butan üçün tutum; 12, 13, 14, 16, 17 – soyuducu – kondensatorlar; 15, 20, 22 – skrubberlər; 18 – debutanizator; 21 – buxarlandırıcı kalon; 23 – qaynadıcı; I – hava; II – n-butan; III – təmiz n-butan; IV – dövr etdirilən qazlar; V – su; VI – qələvi; VII – qazlar üfürülməyə; VIII – sirkə turşusu ayrılma; IX – çirkəb sular kanalizasiyaya; X – abqazlar.

6.5.4 Metanol və karbon oksidi əsasında sirkə turşusunun istehsalı

Metanolun maye fazada karbonilləşməsi ilə sirkə turşusunun istehsalı prosesi 250°C temperaturda, 63,7 MPa təzyiq altında, kobalt karbonil və kobalt yodid katalizatorlarının iştirakı ilə həyata keçirilir:



Bu halda yan məhsul kimi propion turşusu və daha yüksək temperaturda qaynayan məhsullar, həmçinin də karbon oksidi və dioksidi əmələ gəlir. Bir ton sirkə turşusunun istehsalı 0,6 ton metanol və 620 m³ karbon oksidi sərf olunur. Eyni zamanda 20 kq propion turşusu və 20 kq da yüksək temperaturda qaynayan məhsullar əmələ gəlir. Metanoldan sirkə turşusunun sintezi ilk dəfə sənaye miqyasında BASF firması tərəfindən həyata keçirilmişdir. Şəkil 6.10 –da BASF firması tərəfindən sənaye miqyasında həyata keçirilən metanolun karbonilləşməsi ilə sirkə turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi verilmişdir. Proses kobalt–yod katalizator sistemlərinin iştirakı ilə aparılır. 1 sintez kalonunun yuxarı hissəsinə katalizatorun metanolda məhlulu, aşağı hissəsinə isə karbonmonooksid verilir. Metanolun maye fazalı karbonilləşmə prosesi 250°C temperaturda və 70–75 MPa təzyiq altında aparılır. Sintez kalonundan çıxan reaksiya qarışığı əvvəlcə 2 yüksək təzyiq separatorunu, sonra isə 3 alçaq təzyiq separatorunu keçir. Reaksiyaya daxil olmayan karbon oksidi 3 separatorunda ayrılaraq yenidən prosesə qaytarılır. Maye məhsullar sonra 4 kalonunda katalizatordan ayrılır və 5 rektifikasiya kalonuna verilir. 4 kalonundan çıxan katalizator məhlulu sintez kalonuna qaytarılır. 5 rektifikasiya kalonunun yuxarı hissəsindən reaksiyaya girməyən metanol ayrılır, xam turşu isə əmtəə sirkə turşusunun ayrılması üçün 6 rektifikasiya kalonuna daxil edilir. 6 rektifikasiya kalonunun kub qalığı vaxtaşırı olaraq yandırılmaya göndərilir. Sirkə turşusunun çıxımı verilən metanola görə hesablandıqda 90% təşkil edir.



Şəkil 6.10. Metanolun karbonilləşməsi ilə sirkə turşusunun istehsalı prosesinin texnoloji sxemi

1 – sintez kalonu; 2 – yüksək təzyiq separatoru; 3 – alçaq təzyiq separatoru; 4, 5 və 6 – rektifikasiya kalonları; I – metanol + katalizator; II – karbon monooksidi; III – sintez məhsulları; IV – işlənmiş qazlar; V – katalizator məhlulu; VI – metanol; VII – xam turşu; VIII – əmtəə sirkə turşusu; IX – yandırılmaya göndərilən kub məhsulu.

7. Xlorüzvi məhsulların istehsalı

Xalq təsərrüfatında xlorüzvi məhsullar mühüm yer tutur. Onlar polimerlər istehsalında (monomerlər, həlledicilər), kənd təsərrüfatında (onlar əsasında alınan pestisidlər) və digər sənaye sahələrində (həlledicilər, soyuducu agentlər) geniş istifadə olunur. Xlorüzvi məhsulların istehsalı ildə milyon tonlarla hesablanır. Belə ki, ABŞ- da il ərzində 6,5 milyon ton 1,2 – dixloreten, 3 milyon tondan artıq vinilxlorid və 200–400 min ton həddində tetraxlormetan, tri- və tetraxloretilen, 1,1,1-trixloreten (metilxloroform), dixlormetan (metilenxlorid) istehsal olunur.

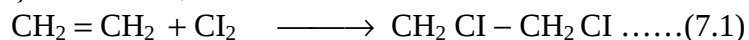
Hal – hazırda belə çoxtonnajlı məhsulların, məsələn, vinilxloridin, xlormetanların, metilxloroformun, dixloretenin, karbon 4-xloridin alınması prosesləri işlənib sənayedə tətbiq olunmuşdur. Buraya həm də xlorə görə balanslaşdırılmış sxem üzrə oksidləşdirici xlorlaşma və hidroxlorlaşma mərhələlərini özündə birləşdirən istehsal prosesləri də aiddir.

Dixloretenin istehsal prosesi əsasən vinilxloridlə sıx bağlıdır. Ona görə də vinilxloridin istehsalı prosesinin müasir dövrdəki variantları dixloretenin alınması proseslərinin də texnoloji sxemlərini özündə birləşdirir. Bu halda dixloreten yarımməhsul kimi alınır və tezliklə də emal olunaraq vinilxloridə çevrilir. Digər tərəfdən dixloretenin sərbəst istehsal texnologiyaları da mövcuddur. Müxtəlif xlorüzvi birləşmələr tullantısız istehsal prinsipləri əsasında yaradılan texnologiyalar əsasında alınır. Aşağıda 1,2-dixloreten və vinilxloridin müxtəlif üsullarla alınma texnologiyaları nəzərdən keçirilmişdir.

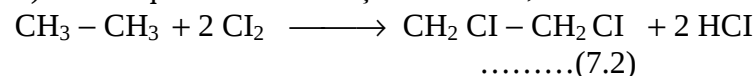
7.1. Dixloretenin alınma üsulları

Dixloreten müxtəlif üsullarla alınır:

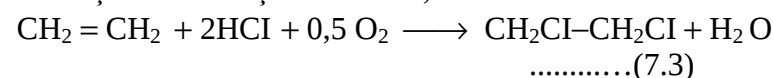
1) Etilenin katalizator iştirakı ilə qaz və ya maye fazada xlorlaşdırılması ilə;



2) Etanın qaz fazada xlorlaşdırılması ilə;



3) Dikon katalizatorunun iştirakı ilə etilenin qaz fazada oksidləşdirici xlorlaşdırılması ilə;



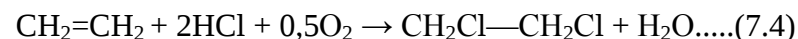
Dixloretenin etilendən alınmasının bir neçə üsulu vardır:

1) Maye dixloreten mühitində, 20–30°C temperaturda etilenin xlorla təsiri ilə;

2) Yüksək təzyiqlərdə və 0°C–dən yüksək olmayan temperaturlarda etilenin maye xlor içərisindən buraxılması ilə;

3) yüksək temperaturda (120°C temperatura qədər) müxtəlif katalizatorlar (CuCl₂, FeCl₃, SbCl₅, heyvani kömür və s.) iştirakı ilə etilenin xlorla təsirindən;

4) Mis katalizatorunun iştirakı ilə 300°C temperaturda etilen, hidrogenxlorid və havanın oksigeninin qarşılıqlı təsirindən:



Sənaye miqyasında əsasən, A.F.Dobryanski və onun əməkdaşları tərəfindən işlənmiş birinci üsul geniş yayılmışdır. Onlar dixloretenin alınmasında ancaq təmiz etilendən deyil, həm də etilen tərkibli qarışıqlardan, məsələn, neft xammallarının pirolizi ilə alınan etilen fraksiyası və koks qazlarından ayrılan etilen fraksiyasından istifadə olunmasının mümkünliyünü isbat etmişlər.

İkinci üsulla dixloretenin yüksək çıxımını əldə etmək üçün yüksəkqatılıqlı etilen və maye xlorədən istifadə olunması tələb olunur. Digər tərəfdən, bu halda dixloretenin əmələgəlmə reaksiyası xlorun atıqlığında baş verir ki, bu da təkcə dixloretenin əmələ gəlməsi ilə deyil, həm də etilenin digər xlorlaşma məhsullarının da alınmasına səbəb olur. Digər üsulların çatışmayan cəhəti yan məhsulların yaranması

hesabına məqsədli məhsul olan dixlorethanın çıxımının aşağı olması və həmçinin də, dixlorethanın təmizlənməsinin çətinliyi ilə bağlıdır.

Sənayedə 1,2– dixlorethan əsasən 2 üsulla alınır:

1) Etilenin birbaşa maye fazada katalitik (FeCl_3) xlorlaşması ilə;

2) Dikon katalizatorunun iştirakı ilə etilenin qaz fazada oksidləşdirici xlorlaşdırılması ilə;

Sənaye miqyasında geniş yayılmış, etilenin birbaşa xlorlaşması ilə dixlorethanın alınması üsulunu nəzərdən keçirək.

7.1.1. Dixlorethanın istehsalı prosesinin xammal və alınan məhsullarının seçilib əsaslandırılması

Dixlorethan: 1,2–dixlorethan sənayenin müxtəlif sahələrində həm həlledici və həm də vinilxlorid kimi bir çox qiymətli xlorüzvi məhsulların istehsalında geniş tətbiq edilir. Dixlorethan yağların ekstraksiya olunmasında, neft məhsullarının parafinlərdən təmizlənməsində, yunların, dərilərin, həmçinin də metal məmulatların yağsızlaşdırılmasında və s. istifadə olunur. Dixlorethan həm də bir çox sənaye sintezlərində yarımməhsul kimi istifadə olunur. Onun çox hissəsi vinilxloridin alınmasına sərf olunur.

1,2–dixlorethan şirin iyə malik olan, rəngsiz, qaynama temperaturu $83,7^\circ\text{C}$ olan uçucu mayedir. 1,2–dixlorethan etil spirti, dietilefiri və karbohidrogenlərdə yaxşı, suda isə pis həll olur, bir çox maddələrlə azeotrop qarışıq əmələ gətirir. Dixlorethan spirtlər, benzol, aseton və bir çox digər üzvi birləşmələrlə istənilən nisbətlərdə qarışır, yağ və piyləri, qətranları, mumu, kauçukları, alkaloidləri və həmçinin də bir sıra qeyri üzvi maddələri, məsələn kükürdü, fosforu, yodu və digər maddələri asanlıqla həll edir.

Dixlorethan su ilə 72°C temperaturda qaynayan azeotrop qarışıq (80,5% dixlorethan) əmələ gətirir. Dixlorethan çətinliklə yanır, yandıqda parlaq yaşılımtıl alovla yanır və hidrogenxlorid

ayrılır. Yanan dixlorethan su ilə asanlıqla udula bilir. Dixlorethan buxarları hava ilə partlayış təhlükəli qarışıq əmələ gətirir ki, onun da partlayış həddi 4,8 –15,9% (həcm.) olur.

Dixlorethan zəhərlidir və narkotik təsir xüsusiyyətinə malikdir, odur ki, onunla işləyərkən ehtiyatlı davranmaq lazımdır. Dixlorethan buxarları ilə nəfəs aldıqda baş ağrıları, tənəffüs yollarının qıcıqlanması, öskürək və hətta ölüm halları da baş verə bilər. Dixlorethanın buxarlarının istehsalat yerlərində buraxıla bilən qatılıq həddi 10 mq/m^3 – dir.

Etilenin birbaşa xlorlaşması yolu ilə dixlorethanın alınmasında əsas xammal etilen və xlordan ibarətdir.

Etilen – C_2H_4 – rəngsiz, iysiz, havadan bir qədər yüngül, suda pis həll olan qazdır. Onun qaynama temperaturu – $103,9^\circ\text{C}$, donma temperaturu $-169,4^\circ\text{C}$. Havada zəif işıq saçaraq yanır. Etilen bir sıra sintetik maddələrin alınması üçün çox əhəmiyyətli xammaldır, məsələn, etilbenzol, etil spirti, etilen oksidi, etilenqlikol (antifriz), dixlorethan və polietilenin alınmasında etilen çox qiymətli bir xammal kimi istifadə olunur.

Etilbenzolun istehsalı prosesində ilkin xammal kimi istifadə olunan etileni əsasən karbohidrogenlərin pirolizi (yüksəktemperaturlu krekinq) yolu ilə alırlar. Piroliz prosesinə tərkibində alkanlar, tsikloalkanlar, arenlər olan neftin birbaşa qovma fraksiyaları, tərkibində alkanlar olan təbii və neft səmt qazları düçar edilir. Etilen alçaqmolekullu alkanların dehidrogenləşməsi və ağır alkanların parçalanaraq bölünməsi reaksiyaları nəticəsində alınır. Etilenin potensial çıxımı ilkin xammalın növündən asılıdır. Dünya miqyasında etilen istehsalı prosesində istifadə olunan xammal növləri və onların istehsalın ümumi balansında payı cədvəl 7.1– də göstərilmişdir.

Cədvəl 7.1

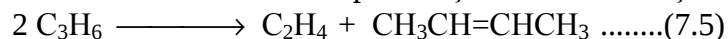
Etilen istehsalı prosesində istifadə olunan xammal növləri və onların istehsalın ümumi balansında payı

Xammal	Etan	Propan	Butan	Benzin	Qazoyl
Payı, %	36	11	3	47	3

Etilenin istehsalı prosesində ən yaxşı xammal parafinlər hesab olunur, belə ki, ilkin karbohidrogenlərin tərkibində hidrogenin miqdarı artdıqca alkenlərin çıxımı artır.

Propilenin disproporsiyalaşması yolu ilə etilenin alınması.

Propilen etilenin istehsalı prosesində yan məhsul kimi alınır. Buna görə də propilenin disproporsiyalaşmasına əsaslanan «triolefin» adlanan proses işlənilib hazırlanmışdır:



Reaksiya oksid katalizatorlarının (Co–Mo və ya W) iştirakı ilə aparılır. Daşıyıcı kimi Al_2O_3 –dən istifadə olunur. Yan məhsullar izomerləşmə, krekinq və sıxlaşma reaksiyaları nəticəsində yaranır:



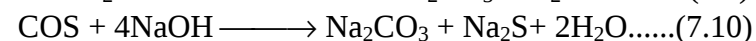
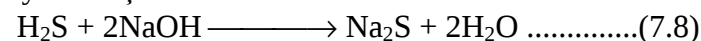
500⁰K temperaturda propilenin tarazlıq çevrilmə dərinliyi 45,5 mol.%-ə çatır. Disproporsiyalaşma reaksiyasında çıxımın azalmasının əsas səbəbi izomerləşmə reaksiyalarıdır. Reaksiya şəraitinin seçilməsi ilə krekinq və sıxlaşma reaksiyalarının qarşısı alına bilər.

İlkin propilen su, hidrogensulfid, oksigen, oksigenli birləşmələr, metilasetilen və propadiendən tam təmizlənməlidir. Proses 66–260°C temperaturda, 1,4–4 MPa təzyiq altında, xammalın yüksək sürətlə verilməsi ilə həyata keçirilir.

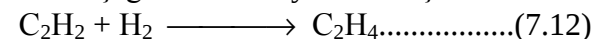
Disproporsiyalaşma prosesi yüksək seçiciliklə aparılır: etilen və butilenlərin cəmi miqdarı çevrilən propilenə görə 95 – 97%, propilenin konversiyası isə 40 – 45 % -ə çatır.

Etilenin təmizlənməsi.

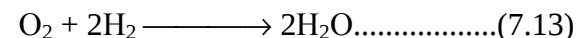
Xlorlaşma prosesinə verilən etilen əvvəlcədən H_2S , CO_2 , CO , C_2H_2 və oksigendən təmizlənməlidir. Bu qarışıqların ayrılması etilenin istehsal prosesinin müxtəlif mərhələlərində həyata keçirilə bilər. H_2S , CO_2 və üzvi kükürlü birləşmələri xüsusi skrubberlərdə qaz – sulu qələvili (adətən 10%-li NaOH məhlulu ilə) yuma üsulu ilə təmizləyirlər. Bu halda aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



İkimərhələli qələvili yuma prosesi nəticəsində kükürlü birləşmələrin miqdarı 0,0001% - ə qədər, CO_2 -nin miqdarı isə 0,001% - ə qədər azalır. Asetilendən təmizlənmə prosesi isə aşağı temperaturlarda ya asetonla yuma ilə, ya da selektiv hidrogenləşdirmə yolu ilə həyata keçirilir. Piroliz qazlarının tərkibində asetilen karbohidrogenlərinin miqdarı 0,1–1% hədlərində dəyişir. Təmizlənmə zamanı etilenin tərkibində asetilen karbohidrogenlərinin miqdarı 0,001–0,002% - dən artıq olmamalıdır. Asetilenin selektiv hidrogenləşmə yolu ilə təmizlənməsi aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Hidrogenləşmə reaksiyası zamanı etilen həm də O_2 və CO_2 – dən də azad olur:

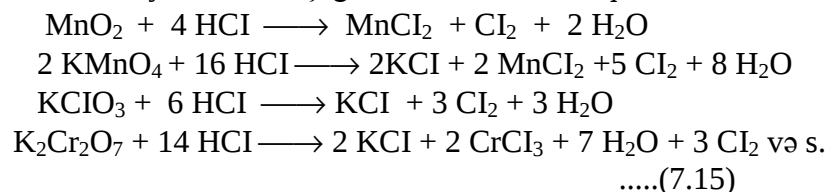


Hidrogenləşmə prosesində kizelqur üzərinə hopdurulmuş nikel, aktiv kömür üzərinə hopdurulmuş palladium və ya Al_2O_3 üzərinə hopdurulmuş platin katalizatorlarından istifadə olunur.

Hidrogenləşdirici agent kimi metan–hidrogen fraksiyasından istifadə olunur. Hidrogenləşmə prosesi 2–3 MPa təzyiqdə, 100°C – dən 180–200°C –yə qədər temperatur intervalında gedir.

Xlor: Havadan ağır, zəhərli qazdır. Texniki xlorun tərkibi (həcm % - i ilə): Cl₂ – 85%, CO₂ – 1,2%, H₂ – 0,3%, N₂ – 0,5%. Sərbəst xlor iki atomlu molekuldan ibarət olan sarımtıl yaşıl rəngli, kəskin iyli qazdır və tənəffüs yollarının iltihabına səbəb olur. Ərimə temperaturu – 101°C, qaynama temperaturu –34°C –dir. Bir həcm suda təxminən iki həcm xlor həll olur. Əmələ gələn məhlulda çox vaxt xlorlu su da deyirlər.

Xlorun sənayedə istehsalının əsas üsulu kalium xloridin(KCl) qatı məhlulunun elektrolizi prosesinə əsaslanır. Laboratoriyada xloru aşağıdakı üsullarla almaq olar:



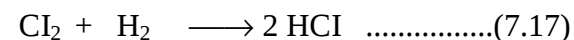
Xlorun başlıca olaraq parça və kağız kütlələrinin ağardılmasında və içməli suyun dezinfeksiya edilməsində, habelə də kimya sənayesində geniş istifadə olunur. Xlorun kimyəvi aktivliyi çox böyükdür, o adi şəraitdə metalların demək olar ki, hamısı ilə bilavasitə birləşir. Bundan başqa o karbon, azot və oksigen müstəsna olmaqla bütün qeyri metal elementləri ilə də bilavasitə birləşir.

Xlor aşağıdakı xassələrə malikdir:

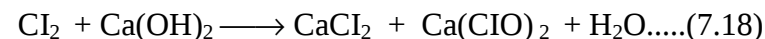
1. Xlor ilə su arasında dönər reaksiya gedir və bu zaman iki cür turşu – xlorid (HCl) və hipoxlorit (HClO) turşuları əmələ gəlir.



2. Xlorun hidrogen ilə reaksiyası son dərəcə geniş istifadə olunur.



3. Xlorun Ca(OH)₂ ilə qarşılıqlı təsirindən xlorlu əhəng alınır:

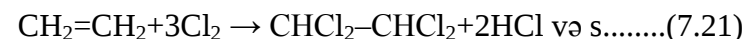


7.1.2. Prosesin elmi əsasları

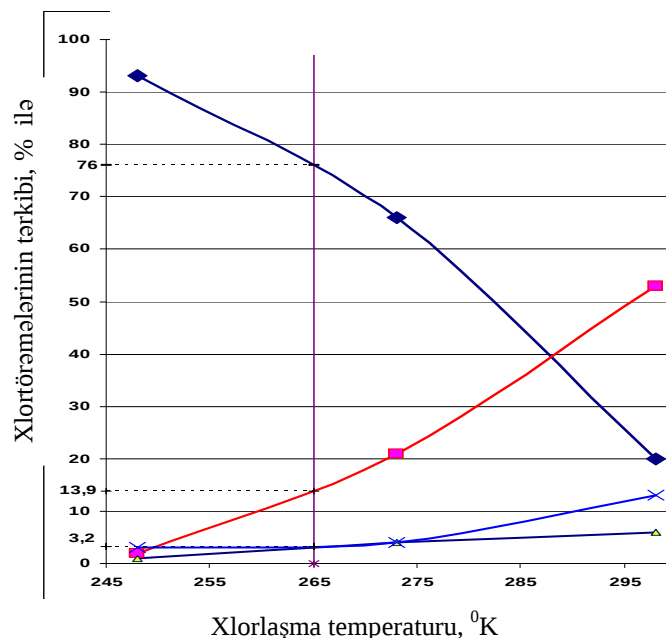
Etilenin birbaşa xlorlaşdırılması üsulu ilə dixlorethanın istehsalı prosesi ion-katalitik halogenləşdirmə reaksiyalarına əsaslanır. Reaksiya dönməyən olub, istiliyin ayrılması ilə aşağı temperaturlarda katalizator iştirakı olmadan baş verir. Etilen molekuluna xlor molekulasının birləşməsi böyük miqdarda istiliyin ayrılması ilə gedir:



Maye dixlorethan mühitində etilenin xlorla qarşılıqlı təsiri nəticəsində dixlorethanın alınması reaksiyası faktiki olaraq maye fazada gedir. Belə ki, xlor və etilen dixlorethanda həll olur və reaksiya maye fazada baş verir. Bununla da həm reaksiya məhsullarının ayrılması, həm də prosesin təhlükəsiz (qazşəkilli xlor və etilen partlayış təhlükəlidir) aparılması təmin olunur və reaksiya kütləsində soyuducu agentə istilikötürülməsi şəraiti yaxşılaşır. Reaksiya istiliyinin çıxarılması xeyli asanlaşır və yerli qızmaların qarşısı tamamilə alınır. Digər tərəfdən də, dixlorethan mühitində etilenin xlorlaşması prosesi avtokatalitik baş verir və reaksiyanın sürəti qazşəkilli etilen ilə xlor arasında gedən reaksiya sürətindən daha yüksək olur. Etilenin xlorla birbaşa xlorlaşması zamanı iki qat rabitəyə birləşmə reaksiyası (1,2 – dixlorethan) ilə yanaşı həm də əvəzetmə reaksiyası məhsulları – trixlorethan, tetra xlorethan və yüksək polixloridlər də əmələ gəlir:



Əvəztmə reaksiyasının sürəti temperatur artdıqca artır (şəkil 7.1).



Şəkil 7.1. Etilenin xlorlaşma məhsullarının temperaturdan asılılığı

1 – dixloreten; 2 – trixloreten; 3 – tetra xloroetan; 4 – yüksək polixloridlər.

Şəkil 7.1 – dən görünür ki, -30°C – dən -20°C –yə qədər demək olar ki, ancaq dixloreten əmələ gəlir, amma temperaturu $+20^{\circ}\text{C}$ –yə qədər artırıqda isə başlıca olaraq trixloreten alınır. Temperaturun sonrakı artırılması tetra xloroetanın alınması ilə gedən daha dərin əvəzləyici xlorlaşma reaksiyalarının getməsinə yol açır. Prosesin limitləşdirilməsi

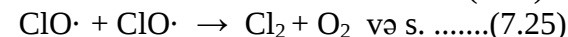
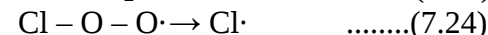
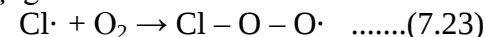
kimyəvi reaksiya tərəfindən həyata keçirilir. Şəkil 7.1–ə əsasən demək olar ki, temperatur artdıqca əvəzləyici xlorlaşma reaksiyaları sürətlənir, temperaturun azaldılması ilə dixloretenin çıxımını artır.

Reaksiya mühitinə oksigenin daxil edilməsi alınan məhsulların tərkibinin kəskin dəyişməsinə səbəb olur. Bu halda əvəzləyici xlorlaşma məhsullarının əmələgəlməsi ləngiyir və hətta dayanır. Bu onunla izah olunur ki, oksigenin iştirakı ilə zəncirvari əvəztmə reaksiyaları qırılır. Bu da dixloretenin alınması texnologiyasını sadələşdirir. Odur ki, oksigenin əlavə olunması ilə etilenin xlorla qarşılıqlı təsir reaksiyasının $20-30^{\circ}\text{C}$ temperaturda aparılmasına və reaksiya istiliyinin 0°C –dən aşağı temperatur tələb edən duzlu su ilə soyutma aparmadan soyuq su ilə xaric edilməsinə imkan yaranır. Bunun nəticəsində prosesin aparat tərtibatı sadələşir və dixloretenin də maya dəyəri aşağı düşür.

Etilen molekulunda hidrogen atomlarının xlorla əvəzedilməsi reaksiyasının oksigenlə inhibitorlaşdırılması mexanizmi tam izah olunmamışdır. Güman edilir ki, əmələ gələn xlor atomları



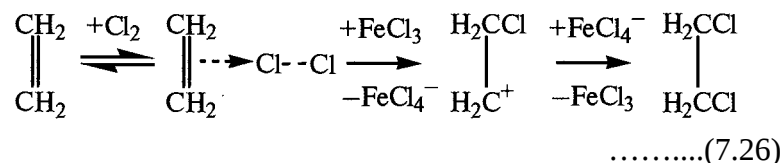
oksigen ilə aşağıdakı sxem üzrə təsirdə olur:



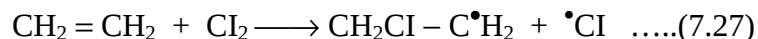
Bunun nəticəsində xlor atomlarının sayı xeyli azalır.

Reaksiyanın mexanizmi: Etilen ilə xlorun birbaşa təsiri zamanı aralıq π - və σ - komplekslərinin alınması ilə elektrofil birləşmə prosesi gedir. Prosesin sürətinin təyinedici mərhələsi π - kompleksinin çevrilmə mərhələsi hesab olunur. Az polyarlığa malik olan mühitlərdə Lyuis turşuları additiv xlorlaşmaya şərait yaradır. Qeyd olunduğu kimi bu halda daha çox FeCl_3 katalizatorundan istifadə olunur. Onun təsir

mexanizmi etilen və xlor ilə aşağıdakı sxem üzrə kompleksin alınması ilə baş verir.



FeCl_3 ancaq π - kompleksinin σ - kompleksinə keçməsinə sürətləndirmir, həm də $[\text{FeCl}_3]\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ kompleksini də əmələ gətirir. Güman edilir ki, etilenin bütün xlorlaşma reaksiyaları (etilen və onun xlorlaşma məhsullarının xlorlaşdırılması) ardıcıl–paralel reaksiyaların mürəkkəb sistemi olub, maye fazada mürəkkəb kinetika ilə baş verir. 7.26. tənliyi ilə baş verən katalitik reaksiya olefin, xlor və FeCl_3 –ə nəzərən birinci dərəcəli, əlavə yan reaksiyalar isə xlorə görə daha yüksək dərəcəli olur. Hidrogenin sonrakı əvəz olunması ilə yüksək xloridlərin (trixloreten və sair) alınması prosesi radikal–zəncir mexanizmi üzrə gedir, həm də xlorun olefinlərlə qarşılıqlı təsiri hesabına zəncirin böyüməsi artıq aşağı temperaturlarda belə baş verir.



Bu prosesin getməsinə ləngitmək üçün temperaturu azaltmaq lazımdır. Lakin bu üsul tətbiq olunmur, amma zəncirvari reaksiyaların inhibitorundan istifadə olunur. Adətən bu prosesin inhibitoru kimi oksigenədən istifadə olunur. Katalizator və oksigenin birgə təsiri nəticəsində etilenin əvəzedici xlorlaşma reaksiyasının yan məhsullarının çıxımı 10% – dən 0,5 – 2 % – ə qədər azalır.

7.1.3. Etilenin birbaşa xlorlaşması ilə 1,2- dixloretenin alınması prosesinin texnologiyası

Etilenin birbaşa xlorlaşması ilə 1,2– dixloretenin alınması üsulu sənaye miqyasında geniş yayılmışdır. Etilenin xlorlaşması ion–katalitik hallogenləşmə prosesinə əsaslanır. Əvvəllər etilenin qaz fazada xlorlaşdırılmasından istifadə olunurdu. Belə şəraitdə proses radikal zəncir mexanizmi ilə baş verirdi. Lakin müəyyən olunmuşdur ki, maye fazanın yaranması ilə proses kəskin sürətlənir və məhlulda baş verir. Bu halda reaksiyanın mexanizmi də dəyişir. İlk reagentləri (etilen və xlor) maye faza içərisindən buraxdıqda xlorun ikiqat rabitəyə birləşməsi ilə 1,2 – dixloretenin alınması prosesi asanlıqla baş verir. Adətən həlledici kimi elə 1,2 – dixloretenin özündən istifadə olunur. Bu reaksiya hətta aşağı temperaturlarda belə kifayət qədər tez gedir, ancaq reaksiya aproton turşu katalizatorlarının (FeCl_3) iştirakı ilə daha da sürətlənir. Aşağı temperaturlarda (30°C –yə qədər) xlor demək olar ki, ancaq 2 qat rabitəyə birləşir, amma daha yüksək temperaturlarda isə əvəzləyici xlorlaşma reaksiyası məhsullarının çıxımı artmağa başlayır. Reaksiyaya daxil olan reagentlər nisbətinin də əvəzləyici xlorlaşma məhsulları çıxımına təsiri vardır.

Maye fazada xlorlaşma zamanı karbonium ionu əmələ gəlmir və müsbət yük molekulda yaranır.

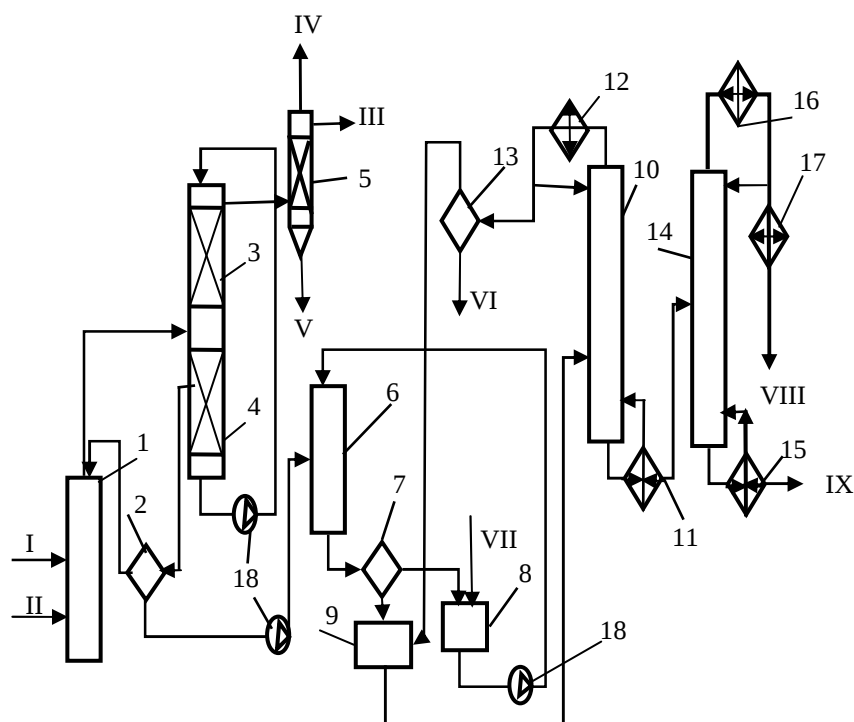
Ümumilikdə etilenin birbaşa xlorlaşması ilə 1,2– dixloretenin alınması 2 mərhələdən ibarətdir:

- 1) 1,2 – dixloretenin sintezi;
- 2) 1,2 – dixloretenin təmizlənməsi.

Etilenin birbaşa xlorlaşdırılması üsulu ilə dixloretenin sənaye istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 7.2. – də göstərilmişdir. 1 xloratoruna daxil olan qaz qarışığının tərkibində etilenin miqdarı stexiometrik qiymətdən 5–10% artıq olmalıdır ki, xlor tamamilə etilənlə birləşmiş olsun. Reaksiya qazlarının tərkibində sərbəst xlorun olması arzuolunmazdır, çünki xlorun soyudulmayan boru kəmərlərində

karbohidrogenlərlə təsiri temperaturun yüksəlməsinə və karbohidrogenlərin alışıb yanmasına səbəb ola bilər. Xloratora verilən xloru reaksiyaya girən qazların həcmnin 8–10% -i qədər hava ilə qarışdırırlar ki, bu da etilenin 20–30°C temperaturda xlorlaşmasını təmin edir. Təsirdə olan qazların arasında yüksək kontakt şəraiti yaratmaq üçün və onların dixloretan mühitində tam həll olunması üçün xloratorda pərli qarışdırıcı quraşdırılır. Əmələ gələn xam dixloretan xloratordan öz axını ilə fasiləsiz olaraq 2 tutumuna axır. Xloratordan çıxan qazlar (reaksiyaya girməyən etilen, xammal etilen və xlor fraksiyasının tərkibində olan qaz şəkilli qarışıqlar, hava) özü ilə xeyli miqdar dixloretan buxarları və əvəzləyici xlorlaşma reaksiyası nəticəsində alınan hidrogenxloridin bir hissəsini aparır. Odur ki, çıxan qazların tərkibində olan dixloretanı ya həlledicilərlə (kerosin və s.) absorbsiya etməklə, ya da sxemdə göstəriləyi kimi kondensasiya yolu ilə ayırırlar. Çıxan qazlar 3 doldurmalı qarışdırıcı – kondensatora daxil olur. 3 qarışdırıcı – kondensator 4 soyuducusu üzərində quraşdırılır. 3 qarışdırıcı – kondensatorunun yuxarı hissəsinə doldurmanı suvarmaq üçün 4 soyuducusundan –20°C-yə qədər soyudulmuş dixloretan verilir. 3 qarışdırıcı – kondensatorunun aşağı hissəsinə verilən qazlar doldurma içərisindən aşağıdan yuxarıya doğru, dixloretana əks istiqamətdə verilməklə –15°C-yə qədər soyudulur ki, bunun nəticəsində də bütün dixloretan buxarları kondensləşdirilə bilər. Kondensləşmiş dixloretan suvarma üçün verilən dixloretanla qarışır və 4 soyuducusuna daxil olur ki, burada da yenidən –20°C-yə qədər soyudulur. 3 qarışdırıcı–kondensatorunun yuxarı hissəsindən çıxan qazlar 5 skrubberində su ilə hidrogenxloriddən yuyulub təmizləndikdən sonra atmosfərə atılır. Xam dixloretan 2 tutumundan 18 nasosu vasitəsilə 6 neytrallaşdırıcı aparatına vurulur ki, burada da qarışdırılma ilə dixloretanda həll olmuş hidrogenxloridin 8 tutumundan verilən 5–10% -li qələvi məhlulu ilə (NaOH) neytrallaşdırılması prosesi həyata keçirilir. Neytrallaşdırılmış

dixloretan 7 ayırıcısında qələvi məhlulundan ayrılır və 9 tutumuna yığılır və buradan da qurudulma və rektifikasiya prosesinə göndərilir. Dixloretanın qurudulması 10 rektifikasiya kalonunda həyata keçirilir. Bu kalonun aşağı hissəsində temperatur 75–85°C həddində saxlanılır. 10 rektifikasiya kalonundan dixloretanın su ilə azeotrop qarışığı qovulur və 12 defleqmatorunda kondensləşdirilir, bir hissəsi 10 kolonuna suvarma kimi qaytarılır, distillat isə 13 ayırıcısında ayrılır, su təmizləyici stansiyaya göndərilir, orada təmizləndikdən sonra kanalizasiyaya axıdılır. Dixloretan isə 9 tutumuna qaytarılır. 10 kolonunun kub hissəsindən susuzlaşdırılmış dixloretan çıxarılır və 14 rektifikasiya kalonuna göndərilir ki, burada da dixloretan distillatı trixloretan və polixloridlərdən (kub mayesi) ayrılır.



Şəkil 7.2. Etilenin birbaşa xlorlaşdırılması ilə dixlorethanın alınması prosesinin texnoloji sxemi:

1 – xlorator; 2 – xam dixlorethan tutumu; 3 – qarışdırıcı-kondensator; 4 – soyuducu; 5 – yuyucu skrubber; 6 – neytrallaşdırıcı; 7, 13 – çökdürücü; 8 – qələvi tutumu; 9 – neytrallaşdırılmış dixlorethan tutumu; 10, 14 – rektifikasiya kalonları; 11, 15 – qaynadıcılar; 12, 16 – defleqtatorlar; 17 – soyuducu.

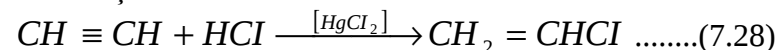
7.2. Vinilxloridin istehsal texnologiyası

Vinilxlorid sintetik kauçuk və plastik kütlələrin istehsalında mühüm əhəmiyyəti olan monomerlərdən biridir. Vinilxlorid əsasən polivinilxlorid – ən geniş istehsal olunan çoxtonnajlı plastik kütlə növü və həmçinin də vinilidenxlorid, vinilasetat, metilakrilat və digər monomerlərlə müxtəlif sopolimerlərin istehsalında istifadə olunur.

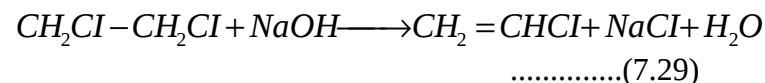
Vinilxlorid həm də vinilidenxloridin istehsalında ilkin xammal kimi də istifadə olunur. 1988-ci ildə vinilxloridin dünya miqyasında istehsal gücü 17,961 min ton olmuşdur. Vinilxloridin dünya miqyasında istehsal həcmi ilbəil artmaqdadır. Vinilxloridin ən geniş istehsalçısı ABŞ, Yaponiya, Almaniya, Fransa və s. ölkələr hesab olunur.

Vinilxloridin bir çox alınma üsulları mövcuddur:

1. Asetilenin qaz və ya maye fazada katalizator iştirakı ilə hidroxlorlaşdırılması ilə vinilxloridin alınması:



2. 1,2-dixlorethanın maye fazada NaOH-ın su və ya spirtə məhlulları mühitində dehidroxlorlaşdırılması ilə vinilxloridin alınması:



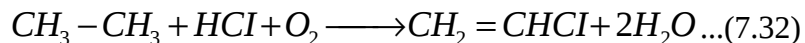
3. Buxar fazada katalizator iştirakı ilə inisiatorlu və ya inisiatorsuz 1,2-dixlorethanın termiki dehidroxlorlaşması ilə vinilxloridin alınması:



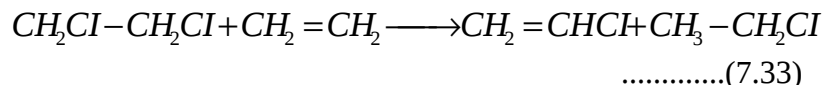
4. Etilenin və ya etanın qaz fazada, həcmdə və ya katalizator (məsələn Al_2O_3) iştirakı ilə xlorlaşdırılması ilə vinilxloridin alınması:



5. Etan və ya etilenin qaz fazada, Dikon katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşdirici xlorlaşdırılması ilə vinilxloridin alınması:



6. Etilen və dixloretdan susuz kalsium sulfat iştirakı ilə vinilxloridin sintezi:



7. Zn, Fe və ya Al və su buxarı iştirakı ilə dextrləşmə üsulu ilə 1,1,2-trixloretdan vinilxloridin alınması:



Vinilxloridin sənaye miqyasında alınmasının əsasən 4 üsullu mövcuddur:

1. Etilen birbaşa və oksidləşdirici xlorlaşdırılması ilə 1,2-dixloretdan sintezi, onun da pirolizi yolu ilə vinilxlorid və hidrogenxloridin alınmasına əsaslanan balanslaşdırılmış üsul;

2. Etilen və asetilen əsasında etilenin birbaşa xlorlaşdırılması ilə dixloretdan alınması, dixloretdan pirolizi ilə vinilxlorid və hidrogenxloridin alınması, hidrogenxlorid və asetilenin hidroxlorlaşdırılması ilə vinilxloridin alınması mərhələlərindən ibarət olan kombinə olunmuş üsul;

3. Etilenin birbaşa xlorlaşdırılması ilə dixloretdan sintezi, dixloretdan pirolizi ilə vinilxloridin alınması üsulu;

4. Asetilenin hidroxlorlaşdırılması ilə vinilxloridin alınması üsulu;

5. Yüngül benzin fraksiyası əsasında kombinə olunmuş üsulla vinilxloridin alınması.

İstehsal olunan vinilxloridin 90% -i istehsal həcminə görə polimer materiallarından polietilendən sonra ikinci yerdə duran polivinilxloridin istehsalına sərf olunur. Polivinilxlorid termoplastik material olub vinilxloridin polimerləşdirilməsi yolu ilə alınır ki, bu da dünya miqyasında istehsal olunan

polimer materiallar içərisində aparıcı yerlərdən birini tutur. Bu polimer əsasında 3000 növdən artıq material və məmulatlar hazırlanır ki, onlar da müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur.

Vinilxlorid ilk dəfə 1935-ci ildə alınmışdır. Peno dixloretdan qələvinin spirtə məhlulu ilə işləyərək vinilxlorid almışdır. 1912-ci ildə vinilhallogenidlərin polimerlərin alınmasında istifadə olunması haqqında ilk patent verilmişdir. Lakin polivinilxlorid əmtəə məhsulu kimi ancaq 1935-ci ildən buraxılmağa başlanmışdır.

Polivinilxloriddən material və məmulatların hazırlanması zamanı polimer plastifikator, stabilizator, sürtkü, aşqar və boya maddələri rolunu oynayan müxtəlif inqredientlərlə qarışdırılır ki, bu da polivinilxloriddən hazırlanan material və məmulatlara spesifik xassələr verir. Polivinilxlorid əsasında plastifikasiya olunaraq hazırlanan məmulatlar əsasən ayaqqabı istehsalında, yol örtüklərinin və taxtapuş materialların, elektrik keçiriciləri və kabellərin, süni dərilərin və linoliumların hazırlanmasında geniş istifadə olunur. Plastifikasiya olunmamış məmulatlardan isə əsasən bərk boruların, fitinqlərin (boruları bir-birinə birləşdirmək üçün yivi olan detalların ümumi adı), listlərin və sərt plyonkaların, o cümlədən də elektrotexnika məmulatlarının hazırlanmasında istifadə olunur. Vinilxlorid əsasında hazırlanan polimer materiallar geniş tətbiq sahəsi ilə xarakterizə olunur – elektronikadan tutmuş məişət məmulatları, mebel istehsalı və oyuncaqların alınmasında istifadə olunur. Bütün göstərilən məmulatlar temperatura dözümlü olur, həmçinin də su, həlledicilər, turşular, qələvilər, kimyəvi təmizləmə vasitələrinə qarşı da davamlılıq göstərir.

7.2.1. Vinilxlorid istehsalı prosesinin xammal və məhsullarının seçilib əsaslandırılması.

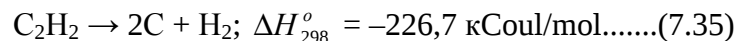
Vinilxlorid istehsalı prosesində əsas xammallar asetilen və hidrogenxlorid hesab olunur. Odur ki, xammal və alınan

məhsulun seçilib əsaslandırılması vacib məsələlərdən hesab olunur.

Asetilenin xassələri və əsas alınma üsulları

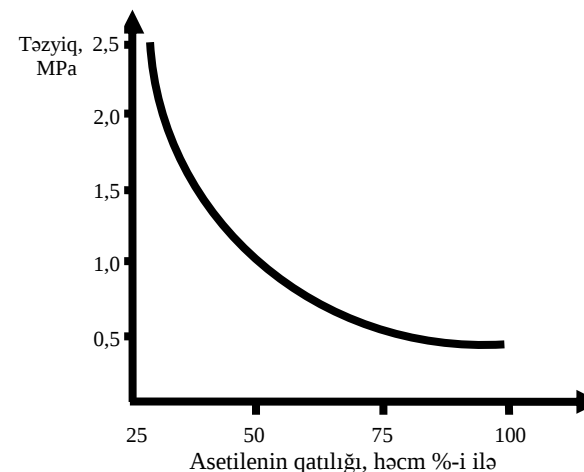
Asetilen – C_2H_2 olefinlərə nəzərən daha yüksək reaksiya qabiliyyətinə malikdir. O böyük miqdar müxtəlif xassəli üzvi məhsulların alınmasında mühüm ilkin xammal hesab olunur.

Asetilen – rəngsiz, təmiz halda zəif efir iyi verən qazdır. $-3,8^\circ C$ ($0,102$ MPa) temperaturda kondensləşir; kritik temperaturu $+35,5^\circ C$; kritik təzyiqi $6,04$ MPa; asetilenin hava $[2,0—81\%$ (həcm.) C_2H_2] və oksigen $[2,8—78\%$ (həcm.) C_2H_2] ilə qarışığının partlayış təhlükəliliyi həddi geniş diapazonda dəyişir. Asetilenin partlayış təhlükəliliyi onun bəsit maddələrə parçalanması reaksiyasının yüksək ekzotermikliyi hesabına güclənir:



Bu parçalanma reaksiyası oksigenin iştirakı olmadan müvafiq inisiatorların (qılgıcım, sürtünmə nəticəsində istiliyin ayrılması) artıqlığı şəraitində baş verir. $0,2$ MPa təzyiqdə parçalanma yerli xarakter daşıyır və təhlükəli hesab olunmur. Daha yüksək təzyiqlərdə isə parçalanma 1000 m/san–dən yüksək yayılma sürətinə malik detonasiya dalğalı partlayış xarakterli olur. Lakin asetilenin partlayış təhlükəliliyi onun inert qazlar və ya buxarlarla qarışdırılması ilə aradan qaldırıla bilər. Belə ki, inert qazlar və ya buxarlar asetilenin ilkin parçalanması nəticəsində ayrılan istiliyi akkumulyasiya etməklə onun partlayışla dağılmasını azaldır. Bu halda qarışığın maksimal təhlükəsiz təzyiq həddi asetilenin qatılığından asılıdır (şəkil 7.3). Asetilenidlərin (məsələn, Cu_2C_2) əmələ gəlməsinə səbəb ola bilən metalların iştirakı ilə asetilenin partlayış təhlükəliliyi güclü sürətdə artır. Odur ki, konstruksiya materiallarının seçilməsində bu xassələri də nəzərə almaq lazımdır. Asetilenin digər bir mühüm texniki xassələrindən biri

də onun həllolma qabiliyyətinin digər qaz şəkilli karbohidrogenlərə nəzərən daha yüksək olmasıdır.



Şəkil 7.3. Maksimal buraxıla bilən təhlükəsiz təzyiqin azotla asetilen qarışığının qatılığından asılılığı.

Belə ki, $20^\circ C$ temperaturda bir həcm suda bir həcmə qədər asetilen, $60^\circ C$ temperaturda isə bir həcm suda $0,37$ həcm asetilen həll olur. Duzların və $Ca(OH)_2$ -in suda məhlullarında asetilenin həllolması azalır. Üzvi məhlullarda asetilenin həllolması xeyli artır; Atmosfer təzyiqində və $20^\circ C$ temperaturda asetilenin həllolması (bir həcm həlledicidə həll olan asetilenin həcmi): metanolda $11,2$, asetonda 23 , dimetilformamiddə 32 , N-metilpirrolidonda 37 . Asetilenin həllolma qabiliyyəti onun alınması və digər qaz qarışıqlarından ayrılması proseslərində, həmçinin də asetilenə görə həcmələri artırılması və təzyiqin azaldılması məqsədilə həlledicidən (aseton) istifadə olunan asetilen balonlarında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Kalsium oksiddən və koksdan elektrik qövslü sobalarda kalsium karbid alınır. Bu reaksiya güclü endotermikidir və

çoxlu miqdarda elektrik enerjisi tələb edir ki, bu da kalsium karbiddən alınan asetilenin maya dəyərinin xeyli artmasına səbəb olur. Asetilenin alınmasında ilkin xammal kimi qazşəkilli parafin karbohidrogenləri (metan, etan, propan, butan) və maye neft fraksiyalarından, məsələn birbaşa qovma benzinindən istifadə olunur. Karbohidrogen xammallarının seçilməsi bütövlükdə istehsalın iqtisadi effektivliyini xarakterizə edən bir çox faktorlardan, o cümlədən də xammal ehtiyatları miqdarından, enerji sərfindən, asetilenin çıxımından və onun reaksiya məhsulları tərkibindəki qatılığından, yan məhsulların miqdarından və qiymətindən və onların rentabelli istifadəsinin mümkünlüyündən asılıdır.

Xammal mənbəyi kimi ucuz neft qalıqları xeyli maraq doğurur. Müəyyən olunmuşdur ki, ağır karbohidrogenlərin pirolizi yolu ilə yüksək çıxımla asetilen almaq olar. Bu halda reaksiya məhsullarının tərkibində asetilenin qatılığı 31–33%-ə çatır; asetiləndən başqa reaksiya məhsullarının tərkibində 54–58% hidrogen və əsasən etiləndən ibarət olan 10–12% olefinlər olur. Qazşəkilli karbohidrogenlərin emalı zamanı reaksiya məhsullarının tərkibində asetilenin miqdarı 7–16% olur. Lakin hal-hazırda qudrun və digər neft qalıqlarının sənaye emal texnologiyaları tam işləmədiyinə görə bu xammal hələlik istifadə olunmur.

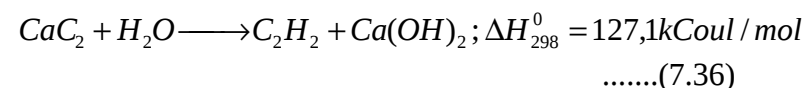
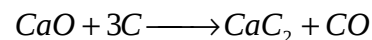
Asetilenin alınmasında energetik cəhətdən daha az sərfəli xammal mənbəyi metan hesab olunur. Belə ki, etan və propanın pirolizinə müvafiq olaraq 78 və 61,9 kkal/mol istilik tələb olunduğu halda metanın pirolizi üçün böyük miqdarda istilik (91 kkal/mol) tələb olunur. Asetilenin alınması məqsədilə metanın pirolizi onun homoloqlarına nəzərən daha yüksək temperaturalarda aparılır. Lakin bir çox qurğularda asetilenin alınmasında metandan istifadə olunur. Bu metanın karbohidrogenlər içərisində ən ucuz və etibarlı olması ilə izah olunur. Metan təbii qazın əsas komponentlərindən biridir və

təbii qazı ayrılma prosesinə düşər etmədən birbaşa asetilenin istehsalı prosesində istifadə etmək mümkündür.

Asetilenin alınmasının müasir sənaye üsulları.

Müasir dövrdə asetilen istehsalının iki üsulu mövcuddur: daha köhnə – kalsiumkarbiddən və yeni karbohidrogenlərdən alınma üsulu.

Əmələ gələn kalsiumkarbidin su ilə parçalanması zamanı ekzotermiki reaksiya üzrə asetilen alınır:



Tərkibində koks, kalsiumoksid və digər qarışıqlar olan bir kq texniki kalsiumkarbiddən 230–280 litr asetilen alınır. Nəzəri olaraq bir kq təmiz kalsium karbiddən (CaC_2) 380 litr asetilen alınmalıdır.

Karbohidrogenlərin asetilenə yüksək endotermiki pirolizi prosesinin istiliyin daxil edilməsi üsuluna görə 4 variantı mövcuddur.

1) Karbohidrogenlərin istiyədavamlı doldurulmalı sobalarda regenerativ piroliz üsulu;

2) Karbohidrogen xammallarının elektrokrekinqi üsulu;

3) Metanın oksigen iştirakında yandırılması ilə 2000°C temperatura malik qaynar tüstü qazları axınına xammalın daxil edilməsi ilə homogen piroliz üsulu.

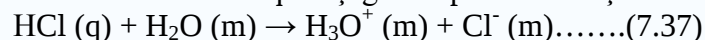
4) Oksidləşdirici piroliz üsulu. Bu halda karbohidrogenlərin ekzotermiki yanması və endotermiki piroliz prosesləri bir aparatda aparılır.

Karbohidrogenlərin asetilenə bütün bu piroliz üsulları sənayedə tətbiq olunur, lakin bu üsullar içərisində oksidləşdirici piroliz üsulu iqtisadi baxımdan ən effektiv hesab olunur.

Hidrogenxloridin xassələri və alınma mənbələri

HCl — hidrogenxlorid 20°C və $1 \cdot 10^5$ Pa təzyiq altında rəngsiz, termiki möhkəm, kəskin iyli, nəm halda tüstülənən qaz olub suda asanlıqla həll olaraq xlorid turşusu (bir həcm suda 500 həcm hidrogen xlorid həll olur) əmələ gətirir.

Atmosfer təzyiqində və mənfi $85,1^{\circ}\text{C}$ – də kondensləşərək rəngsiz, asanlıqla tökülə bilən mayeyə çevrilir. Maye hidrogenxlorid $-114,22^{\circ}\text{C}$ temperaturda bərk hala keçir. Bərk hidrogenxloridin iki allotropik – romb və kub quruluşlu modifikasiyası mövcuddur. Ərimə temperaturası -142°C olan hidrogenxloridin sıxlığı $1,6391 \cdot 10^3$ kq/m³, şuasındırma əmsalı 1,0004456 –ya bərabərdir. Hidrogen xlorid qazı suda yaxşı həll olur, susuz üzvi həlledicilərdə isə həll olması müxtəlifdir. Hidrogenxloridin suda məhlulu xlorid turşusu adlanır. Hidrogenxlorid suda həll olduqda aşağıdakı proseslər baş verir:



—hidrogenxloridin suda həll olması güclü ekzotermiki prosesdir və tərkibində 20,24% HCl olan azeotrop qarışıq əmələ gətirir;

— 25°C və 10 Pa təzyiqdə normal karbohidrogenin molekula çəkisi artdıqca parafin karbohidrogenlərində hidrogenxloridin həll olması artır;

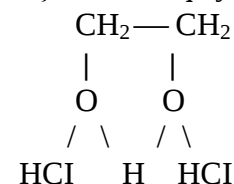
— alkil və aril hallogenidlərdə hidrogen xloridin həll olması çox deyildir;

— xloretanlarda -20°C –dən $+60^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında parsial təzyiqlərdə hidrogenxlorid $(0,27 \pm 1) \cdot 10^5$ Pa – da dixloretan > tetraxloretan > trixloretilen sırasına uyğundur;

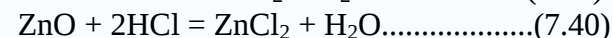
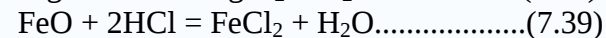
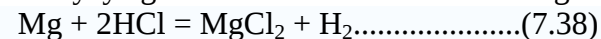
— tərkibində oksigen olan həlledicilərdə, məsələn, bir sıra spirtlərdə təxminən hidrogenxloridin həll olması 1 mol/mol – dur. Hallogenli spirtlərdə isə hidrogenxloridin həll olması xeyli azalır;

— qlikollarda -50°C –dən 0°C –yə qədər olan temperatur intervalında yalnız bir hidroksil qrupu kompleks əmələ gətirir

bilir, ikinci hidroksil qrupu isə molekul daxilindəki hidrogen əlaqələri vasitəsilə beş üzvlü həlqə yaradır:



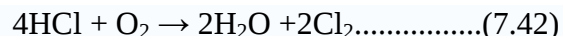
Hidrogenxlorid qazı metallara qarşı aqressiv olduğundan onun maye hala keçirilib saxlanması üçün xüsusi poladdan hazırlanmış balonlardan və bu balonların daşınmasında uyğun nəqliyyatdan istifadə olunur. Korroziyanın qarşısını almaqdan ötəri inhibitorlardan istifadə olunur. Bu inhibitorlardan ən yaxşısı tərkibində azot və oksigen olan üzvi birləşmələr hesab olunur (aminlər, piridinlər, propargil spirti, tsikloheksilamin və s.). Hidrogenxlorid qazı suda 1:800 nisbətində həll olaraq xlorid turşusuna çevrilir. Çox metalları özündə həll edir (mis, gümüş, civə, qızıl, platindən başqa). Hidrogenxlorid güclü birəsaslı turşu olub, metalların aktivlik sırasında hidrogendən solda duran bütün metallarla, əsasi və amfoter oksidlərlə asanlıqla reaksiyaya girərək duzlar – xloridlər əmələ gətirir:



Xloridlər çox geniş yayılmış və müxtəlif tətbiq sahələrinə malikdirlər (qallit, silvin). Xloridlərin əksəriyyəti suda yaxşı həll olurlar və tamamilə ionlarına dissosiasiya edirlər. Qurğuşun xlorid (PbCl_2), gümüş xlorid (AgCl), civə(I)xlorid (Hg_2Cl_2 , kalomel) və mis(I)xlorid (CuCl) suda zəif həll olurlar. Güclü oksidləşdiricilərin təsirindən və ya elektroliz zamanı hidrogenxlorid reduksiyaedici xassə göstərir:

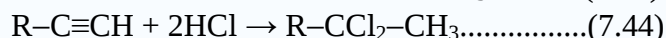
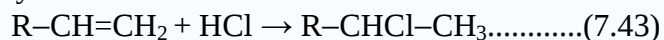


Qızdırıldıqda hidrogenxlorid (katalizator CuCl_2) oksigen ilə oksidləşir:



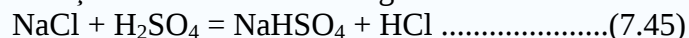
Hidrogen xloridin nitrat turşusu ilə qarışığı (3:1 nisbətində) çar arağı adlanır.

Hidrogen xlorid üçün həm də elektrofil birləşmə reaksiyası xarakterikdir:

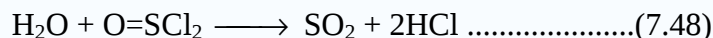
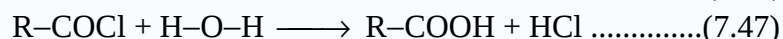
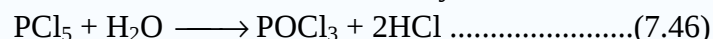


Hidrogenxloridin alınması:

Laboratoriya şəraitində zəif qızdırmaqla natriumxloridə qatı sulfat turşusu təsir etməklə hidrogenxlorid alırlar:



Hidrogenxlorid həm də fosforil xlorid, tonilxlorid (SOCl_2) kimi kovalent hallogenidlərin və həmçinin də karbon turşularının xloranhidridlərinin hidrolizi yolu ilə də alın bilər:



Əvvəllər sənaye miqyasında hidrogenxloridi əsasən natriumxloridin qatı sulfat turşusu ilə təsirinə əsaslanan sulfat metodu ilə (Leblan metodu) alırdılar.

Hal-hazırda hidrogenxlorid əsasən hidrogen və xlorun qarşılıqlı təsirindən alınır.



Sənaye miqyasında hidrogenxloridin sintezi xüsusi qurğularda aparılır. Bu halda hidrogen 5–10% artıqlıqda götürülür ki, bu da qiymətli xammal olan xlorun tamamilə sərf olunması ilə təmiz xlorid turşusunun alınmasına imkan yaradır. Bununla da prosesi təhlükəsiz şəraitdə aparmaq mümkün olur. Eyni zamanda xlorlaşma proseslərində də yan məhsul kimi çoxlu miqdarda HCl alınır. Digər tərəfdən bəzi qeyri üzvi maddələrin istehsalı proseslərində də HCl alın bilər.

Vinilxloridin ətraf mühitə və gigienik normativlərə təsiri.

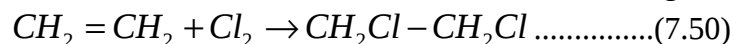
Toksikoloji təsiri – adətən qaz halında olan hidrogenxlorid deyil, xlorid turşusu dumanı zəhərləyici təsir göstərir. Yüksək təzyiqlərdə selikli və buynuz qışasına təsir edərək qıcıqlanma və buynuz qışasının bulanmasını yaradır. Öskürək və boğulma verir. 0,05–0,075 ml/l qatılığında çətin dözüdür. Xroniki zəhərlənmələr zamanı nəfəs yollarının iltihabı, dişlərin ovulması, mədə–bağırsaq pozulmaları və dərinin zədələnərək iltihabı baş verə bilər. 0,015 mq/l qatılıqlı hidrogenxloridlə uzun müddət işləmək olur, zəhərli təsir etmir. Hidrogenxloridin qatılığının artması sinir sisteminə çox pis təsir edir. 30 dəqiqə ərzində 6,40 mq/l miqdarında hidrogenxloridlə tənəffüs etdikdə dovşanlarda və dəniz donuzlarında spazma və ağ ciyərin şişməsi ilə ölüm hadisəsi müşahidə olunur.

Vinilxlorid ətraf mühitə onun istehsalı və emalı zamanı düşə bilər. Mütəxəssislərin fikrinə görə, atmosfərə düşən vinilxloridin 99%-i orada qalır və onun hidroksil radikalları ilə fotokimyəvi deqradasiyası baş verir. Bu halda onun yarımparçalanma dövrü 18 saat davam edir.

Torpaq səthinə düşən vinilxlorid tez buxarlanır, lakin qrunt sularından keçərək torpağın dərin təbəqələrində belə miqrasiya edə bilər. Vinilxlorid bitkilərdə və heyvanlarda toplanmır. Torpaqda və suda vinilxlorid mikroorqanizmlərin təsirindən aerob biodeqradasiyaya (əsasən CO_2 –yə qədər) uğrayır. Vinilxloridin işçi zonasında maksimal birdəfəli buraxıla bilən qatılıq həddi: 5 mq/m³; işçi zonası havasında ortanövbəli buraxıla bilən qatılıq həddi: 1 mq/m³; işçi zonasının təhlükəlilik sinifi: 1 (olduqca təhlükəli); orqanizmə toksiki təsir xüsusiyyətləri: K (kansorogen); əhali yaşayan yerlərin havasında buraxıla bilən qatılıq həddi: 0,01mq/m³; əhali yaşayan yerlərin təhlükəlilik sinifi: 1 (olduqca təhlükəli); suda buraxıla bilən qatılıq həddi: 0,005 mq/m³;

7.2.2. Vinilxloridin fiziki – kimyəvi xassələri

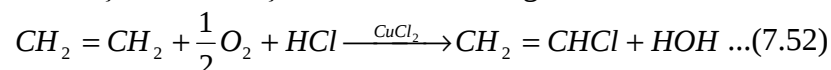
Vinilxlorid (xloreten, monoxloretilen) havadan ağır, xarakterik iyə malik, qaynama temperaturu $-13,8^{\circ}\text{C}$, ərimə temperaturu $-158,4^{\circ}\text{C}$, sıxlığı 970 kq/m^3 olan rəngsiz qazdır. Texniki vinilxlorid kəskin efir iyinə malik rəngsiz yüngül uçucu mayedir. Vinilxlorid dixloreten, xloroform, efir, neft karbohidrogenlərində yaxşı, suda isə çox pis həll olur. Suda 20°C -də $0,25\%$, 25°C -də isə $0,11\%$ vinilxlorid həll olur. Vinilxlorid asan alışan və toksiki bir məhsul hesab olunur. Alışma temperaturu: açıq cihazda $-77,8^{\circ}\text{C}$, qapalı cihazda $-61,1^{\circ}\text{C}$, öz-özünə alışma temperaturu -472°C , havada buxarlarının partlayış temperatur həddi -45°C -dən aşağıdır. Buxarlarının alışma həddi (həcm.% ilə): havada $3,6-33,0$, oksigendə $4-70$; İstehsal yerlərində işçi zonası havasında vinilxloridin buraxıla bilən qatılıq həddi 30 mq/m^3 . Vinilxlorid insan orqanizminə kompleks toksiki təsir göstərərək mərkəzi sinir sistemi, beyin, birləşdirici toxumalar, ürək-damar sistemi zədələnmələrinə səbəb olur, qara ciyəri zədələyərək anqisarkoma, immun dəyişiklikləri və şişlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur, kanserogen, mutagen və tepatogen təsirlər göstərir. bu halda qeyd etmək lazımdır ki, etanoldan istifadə vinilxloridin kanserogen effekt təsirini ancaq gücləndirir. Vinilxloridin alınması hal-hazırda karbohidrogenlərin oksidləşdirici xlorlaşdırılması üsulunun tətbiqinin yeganə real nümunəsidir. Birinci mərhələdə 1,2- dixloreten əmələ gəlir:



Sonra alınan dixloreten piroliz prosesinə uğradılır, vinilxlorid və hidrogenxlorid əmələ gəlir:



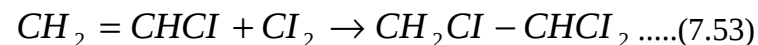
Alınan hidrogenxloriddən istifadə etmək məqsədilə onu oksidləşdirici xlorlaşdırma mərhələsinə göndərilir:



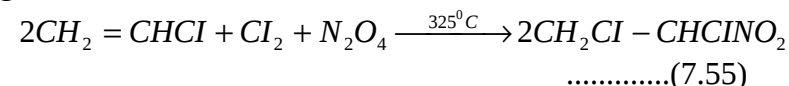
Stabilləşdirilmiş vinilxlorid maye halda soyudulmuş polad sistemlərdə qabaqcadan, əsaslı surətdə qurudulmuş və azotla üfürülərək nəql olunur.

Vinilxloridin kimyəvi xassələri:

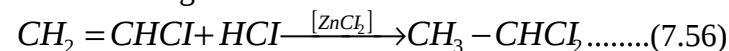
1. Hallogenləşdirmə: Vinilxlorid nisbətən asanlıqla hallogenləri birləşdirir. Reaksiya həm maye, həm də buxar fazada aparılır. Vinilxlorid xlorla - 1,1,2-trixloreten, bromla - 1-xlor-1,2-dibrometan əmələ gətirir:



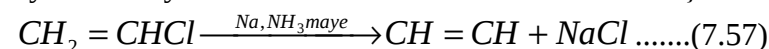
Maye və ya buxar fazada vinilxlorid azot-4 oksid və xlor qarışığı ilə reaksiyaya girib müvafiq xloritrotörəmələri əmələ gətirir:



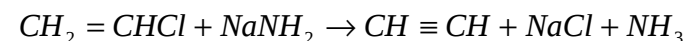
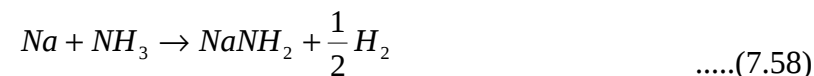
2. Hidroxlorlaşdırma. Metal xloridlərinin (ZnCl_2 , FeCl_3 , HgCl_2) iştirakı ilə vinilxloridə hidrogenxlorid birləşir və 1,1-dixloreten əmələ gətirir.



3. Dehidroxlorlaşdırma. 500°C temperatura qədər qızdırdıqda vinilxloriddən hidrogenxloridin qopması baş verir: hidrogenxloridin qoparılması çox güclü əsasların, məsələn, maye ammonyak mühitində metal natrium təsiri ilə baş verir:



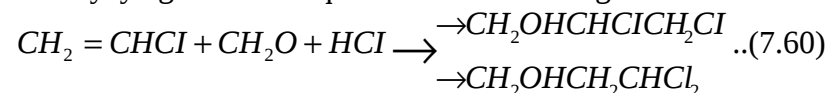
Proses:



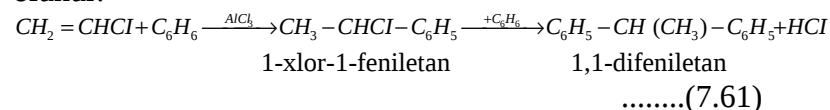
4. Xlorhidrinləşmə. Hipoxlorit turşusu ilə vinilxloridin təsiri nəticəsində xlorasetaldehid əmələ gələ bilər:



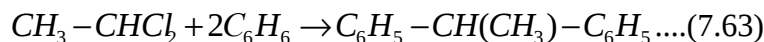
Vinilxlorid formaldehid və hidrogenxlorid qarışığı ilə reaksiyaya girib müvafiq xlorhidrinlər əmələ gətirir:



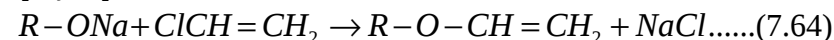
5. Benzol ilə vinilxloridin təsiri. Bu proses Fridel-Krafts katalizatorunun iştirakı ilə aparılır. $AlCl_3$ -ün benzolda suspenziyası hazırlanır və onun içərisinə vinilxlorid əlavə olunur.



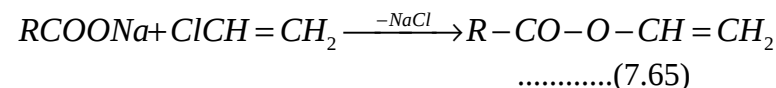
Əmələ gələn HCl vinilxlorid ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq əvvəlcə 1,1-dixloreten, o da sonra benzol ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq 1,1-difeniletan əmələ gətirir:



6. Vinil efirlərinin əmələ gəlməsi. Vinil efirləri çox qiymətli monomerlərdir. Onların ümumi formulu: $R-O-CH=CH_2$ Vinil efirləri vinilxloridin ya oksigenli birləşmələrlə (spirtlər, fenollar) ya da hazır alkoqolyatlarla qarşılıqlı təsirindən alınır:



Spirtlərlə bu reaksiya $T = 80-100^\circ C$ -də efirin yüksək çıxımı ilə baş verir. Fenollar daha yüksək temperaturda təsir göstərir. Beləliklə də, karbon turşularını vinilləşdirməklə mürəkkəb vinil efirlərini aşağıdakı sxem üzrə almaq mümkündür:

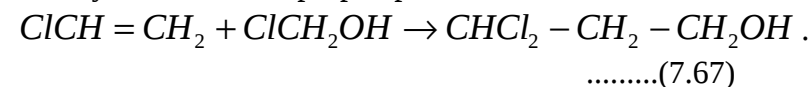


7. Oksihallogenli törəmələrlə birləşmə reaksiyası.

Formaldehydin HCl ilə qarşılıqlı təsirindən alınan xlorometil spirtinin vinilxloridlə birləşmə reaksiyası xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.



Birləşmə reaksiyası Markovnikov qaydası üzrə gedir və reaksiya məhsulu xlorpropil spirti olur.

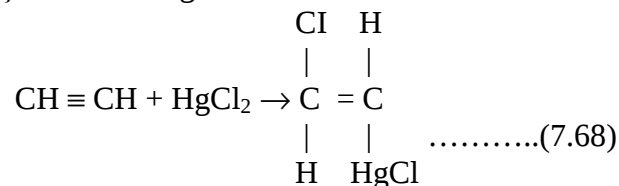


7.2.3. Asetilenin hirdoxlorlaşma prosesinin nəzəri əsasları

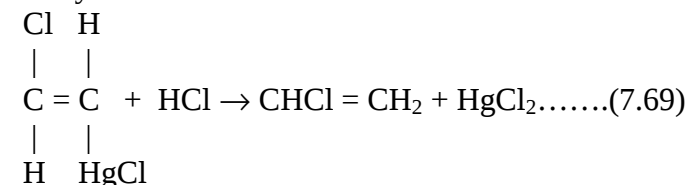
Xlorüzvi birləşmələrin parçalanması prosesləri iki böyük qrupa – piroliz və xloroliz reaksiyalarına ayrılır.

Asetilenin hidroxlorlaşdırılması prosesi maye və qaz fazada aparıla bilər. Asetilenin qaz fazada hidroxlorlaşması prosesində katalizator kimi natrium xlorid və ya cıvə xloridin sulu məhlulu (kömürün miqdarının 10%-i qədər) ilə hopdurulmuş aktiv kömürdən istifadə olunur.

Cıvə-2 xlorid asetilenlə təsirdə olaraq aralıq cıvəüzvi birləşmələr əmələ gətirir:

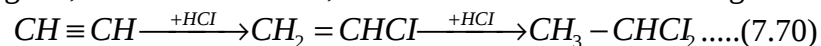


Bu aralıq cıvəüzvi birləşmə ilə hidrogenxlorid reaksiyaya daxil olaraq vinilxlorid əmələ gətirir və cıvə-2-xlorid regenerasiya olunur:

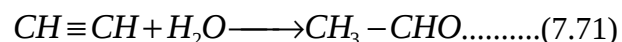


Hidroxlərlaşma prosesinə göndərilən asetilen qabaqcadan qurudulmalıdır. Katalizatorun tərkibində olan nəmlikdən azad olmaq üçün hidroxlərlaşmadan əvvəl onun içərisindən hidrogenxlorid buraxılır. Əmələ gələn hidrogenxlorid aktiv kömür üzərində olan süleymanini (HgCl_2) yumadan axıb gedir.

Ümumiyyətlə, hidrogenxloridin asetilen karbohidrogenlərinə birləşmə reaksiyası üçqat rəbitəli birləşmələrin hamısı üçün tipikdir. Bu reaksiya öz ekzotermikiliyinə görə olefinlərin hidroxlərlaşma reaksiyasından iki dəfə güclüdür. Hidrogenxloridin asetilenə birləşməsi ardıcıl reaksiya üzrə gedir, əvvəlcə vinilxlorid, sonra isə etilidenxlorid əmələ gəlir:

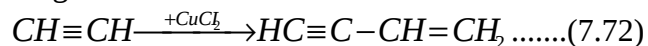


Odur ki, asetileni hidroxlərlaşdırdıqda elə katalizatorlardan istifadə olunur ki, bunlar yalnız vinilxloridin alınma reaksiyasının getməsinə kömək etsin. Ən yaxşı katalizator ikivalentli mis duzlarıdır. İkivalentli cıvə duzlarından süleymani HgCl_2 işlənilir. Bu katalizator vinilxloridin alınmasını sürətləndirməklə yanaşı, asetilenin hidratlaşmasını da aparır:



Odur ki, asetilenin hidroxlərlaşması reaksiyasını qaz fazada $150\text{--}200^\circ\text{C}$ temperaturda, quru reagentlər vasitəsilə aparırlar. Bu zaman az miqdarda asetaldəhid (nəmlilik nəticəsində) və etilidenxlorid (1%-ə qədər) alınır.

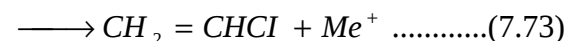
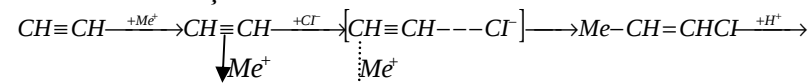
Maye fazada hidroxlərlaşma apardıqda isə Cu_2Cl_2 -nin xlorid turşusundakı məhlulundan istifadə olunur. Cu_2Cl_2 -nin iştirakı ilə asetilenin dimerləşmə reaksiyası, yəni vinilasetilenin alınması gedir:



Bu reaksiyanın qarşısını almaq üçün katalizator qatı turşuda həll edilməlidir.

Asetilenin hidroxlərlaşma reaksiyasının mexanizmi.

Mis və cıvə duzlarının hidroxlərlaşma reaksiyasına təsiri koordinasiya komplekslərinin yaranması və onlarda asetilenin aktivləşərək xlor anionları ilə təsirdə olaraq metal – karbon rəbitəli keçid halı və ya turşu ilə tez parçalanan həqiqi metalüzvi birləşmələrin alınması ilə izah olunur:



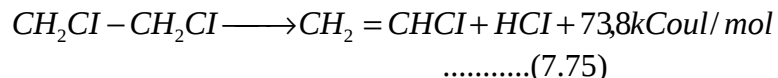
Eyni zamanda az aktiv və ya ümumiyyətlə aktiv olmayan komplekslərin iştirakı ilə, qaz fazada hidrogenxloridin (və ya xlor – anionu ilə) asetilenlə qarşılıqlı təsirdən vinilxloridin əmələ gəlməsi reaksiyası aşağıdakı kinetik tənliklə ifadə olunur:

$$r = K \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{HCl}}}{1 + b \cdot P_{\text{HCl}}}\text{.....(7.74)}$$

Cıvə-2 xlorid əsasında hazırlanan katalizatorlar yüksək toksiki olmasına baxmayaraq vinilxlorid istehsalı prosesində yeganə katalizator olaraq istifadə olunur. Cıvə xlorid reduksiya və sublimasiya xassəsinə malik olduğu üçün katalizator istismar zamanı qeyri stabil olur. Katalizatorun stabilliyini artırmaq üçün onun tərkibinə amin tipli müxtəlif əlavələr qatırlar. Asetilenin hidroxlərlaşma prosesini istiliyi zonalar üzrə xaric olunan borulu reaktorlarda və qaynar katalizator layında aparmaqla istiliyin effektiv çıxarılması əldə olunur. Həm də aktivləşdirilmiş kömür ilə katalizatorun texniki davamlılığı artırılır.

Bəzi hallarda asetilen buxarlandırılmış 10–30%-li xlorid turşusunun, 0,4–0,8% xlor və oksigen izlərinin iştirakı ilə $225\text{--}300^\circ\text{C}$ temperaturda hidroxlərlaşma prosesinə düçar edilir.

Vinilxlorid dixlorethanın dehidroxlorlaşdırılması üsulu ilə də alına bilər:



Bu proses vinilxloridin sıxlaşma məhsulları içərisində asetilenin alınması ilə mürəkkəbləşir. Adətən proses 450–550°C temperaturda və 4MPa təzyiq altında inisiatorsuz aparılır. Vinilxloridin yüksək selektivlikdə alınması üçün prosesin temperatur rejimi, kontakt müddəti və dixlorethanın bir keçiddə mülayim konversiyasına (50-60%) dəqiq riayət olunması vacib şərtlərdəndir. Proses radikal–zəncir mexanizmi üzrə gedir. Reaksiya doymamış və aromatik karbohidrogenlər, dəmir xlorid və digər birləşmələr vasitəsilə inhibitorlaşdırılır. Prosesdə inisiator kimi xlor, oksigen, karbonxloridlərdən istifadə olunur. Dixlorethanın dehidroxlorlaşma prosesində katalizatorlardan istifadə demək olar ki, təcrübədən keçirilmir. Çünki, bu prosesdə katalizator yüksək aktivliyi ilə fərqlənmir və ya tezliklə dezaktivləşirlər. İnisiatorlardan istifadə isə temperaturun kəskin aşağı düşməsinə imkan verir, məsələn, xlorun inisiatorluğunda proses 100–150°C temperaturda baş verir və prosesin vahid məhsuldarlığı yüksəlir.

Dixlorethanın dehidroxlorlaşması prosesində lazerdən istifadə olunması zamanı proses 200–300°C-də yüksək selektivlikdə və yüksək konversiya ilə gedir. Bu halda aparat və avadanlıqların korroziyaya uğraması baş vermir. Lazer üsulu ilə 500°C temperaturda dixlorethanın pirolizi ilə vinilxloridin istehsalı prosesində 5% enerji sərf olunur. Reaktor blokunun mürəkkəbliyi hesabına prosesin sənaye miqyasında təcrübi reallaşdırılması çətinləşir.

Bir ton vinilxloridin istehsalı prosesinə sərf olunan əsas xammalların nəzəri sərfi: asetilen – 416 kq; hidrogenxlorid – 584 kq.

Vinilxlorid əsasən vinilidenxloridin və həmçinin də polivinilxlorid tipli plastik kütlələrin alınmasında xammal kimi istifadə olunur.

7.2.4. Asetilenin hidroxlorlaşdırılması ilə vinilxloridin istehsalı prosesinin texnologiyası.

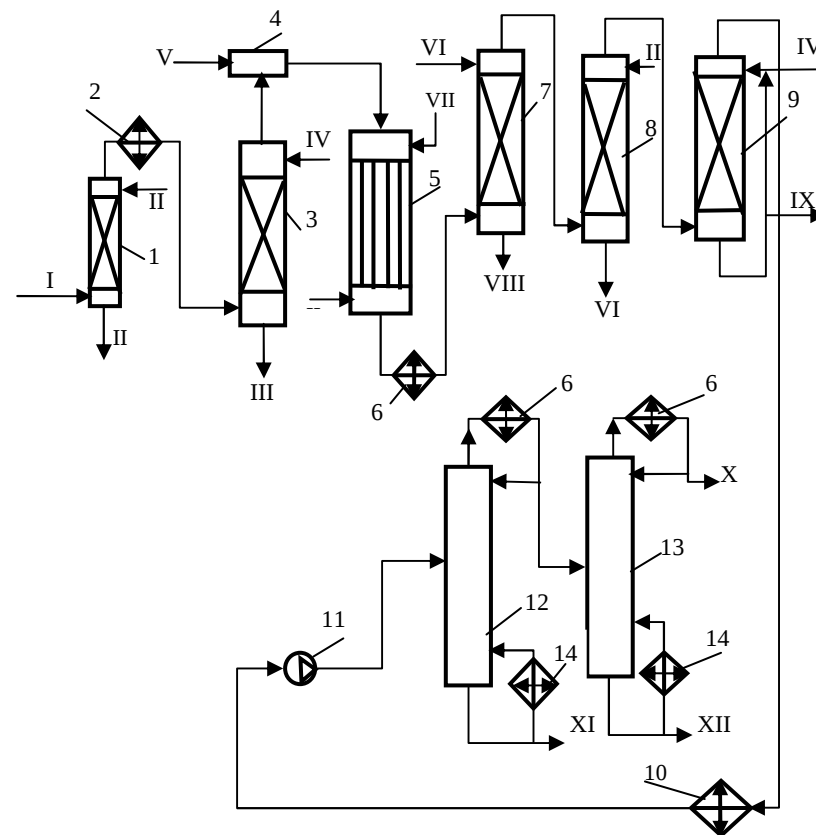
Vinilxloridin göstərilən sənaye miqyaslı alınma üsulları içərisində asetilenin hidroxlorlaşdırılması ilə alınma üsulu həm iqtisadi, həm də ekoloji baxımdan məqsədəuyğun hesab olunur. Belə ki, bu halda xlorüzvi məhsullar istehsalı prosesində küllü miqdarda yan məhsul kimi alınan hidrogenxloridin utilizasiya olunma məsələsi də həll olunmuş olur.

Vinilxloridin asetilenin hidroxlorlaşdırılması ilə istehsalı prosesi 4 mərhələdən ibarətdir:

1. Asetilenin sintezi və təmizlənməsi;
2. Vinilxloridin sintezi;
3. Reaksiya qazlarının təmizlənməsi;
4. Vinilxloridin rektifikasiyası.

Vinilxloridin asetilen və hidrogenxloriddən sənaye sintezi qazfazlı heterogen katalitik prosedir. Katalizator aktivləşdirilmiş kömür üzərinə suleymaninin sulu məhlulunun hopdurulması və sonra da qurudulması ilə hazırlanır. Alınan katalizator tərkibində 10% (küt.) HgCl₂ olur. Şəkil 7.4 – də asetilenin hidroxlorlaşdırılması ilə vinilxloridin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi göstərilmişdir. Suleymaninin güclü toksiki xassəli və asetilenin də partlayış təhlükəli olması təhlükəsizlik texnikası və əməyin mühafizəsi sahəsində sərt tələblərin yerinə yetirilməsini tələb edir. Asetilen və hidrogenxlorid qarışığı katalizatorla doldurulmuş reaksiya aparatına verilir. İlkin xammallar quru olmalıdır ki, asetaldəhid çoxlu miqdarda alınmasın və həm də avadanlıqlar korroziyaya uğramasınlar. Hidrogenxloridin asetilenə nəzərən 5–10% artıq götürülür ki, bu da asetilenin konversiya dərəcəsini yüksəldir. Prosesin optimal temperaturu 160–180°C hesab olunur. Bu

halda proses kifayət qədər tez gedir və eyni zamanda xeyli uçucu olan suleymaninin həddindən artıq aparılmasının qarşısı alınır. Tədricən suleymaninin itkisi və katalizatorun aktivliyinin azalması ilə optimal temperatur 200–220°C temperatura qədər artırılır. Yüksək ekzotermiki olmasını nəzərə alaraq prosesi borulu reaktorlarda aparırlar. Reaktorda borular içərisində katalizator yerləşdirilir, borulararası məsafədə isə soyuducu agent sirkulyasiya edilir. Soyuducu agent kimi üzvi istidaşıyıcılar, su və ya müəyyən təzyiq altında qaynayan su kondensatı istifadə olunur ki, bu da reaksiya istiliyinin su buxarının alınması ilə utilizə olunmasına imkan yaradır. Təmizlənmiş asetilen 1 alovlanmanın qarşısını alan kalonu keçməklə 2 duzlu su soyuducusunda əvvəlcə nəmlikdən kondensasiya yolu ilə azad olduqdan sonra 3 kalonunda bərk qələvi ilə qurudulur. 4 qarışdırıcısında qurudulmuş asetilen quru hidrogenxlorid ilə qarışdırılır və 5 borulu reaktoruna verilir. Asetilenin konversiya dərəcəsi 97–98% olur. Reaksiya qazlarının tərkibində 93% vinilxlorid, 5% hidrogenxlorid, 0,5–1% asetilen və 0,3% asetaldehid və 0,3% 1,1–dixloretan olur. Reaksiya qazları tərkibində suleymani buxarları da aparılır. Reaksiya qazları 6 soyuducusunda soyudulur və suleymani və hidrogenxloriddən ardıcıl olaraq 7, 8 və 9 skrubberlərində müvafiq olaraq 20%-li xlorid turşusu, su və sirkulyasiya olunan qələvi məhlulu ilə təmizlənir. Sonra reaksiya qazları 10 duzlu su soyuducusunda qurudulur və 11 kompressoru vasitəsilə 0,7–0,8 MPa təzyiqə qədər sıxılır. Qarışıq ardıcıl olaraq 12 və 13 rektifikasiya kalonlarında ayrılır. 12 rektifikasiya kalonunda əvvəlcə ağır qalıq (etilidenxlorid) ayrılır. 13 rektifikasiya kalonunun yuxarisından yüngül fraksiya (asetilen, asetaldehid qalıqları), aşağısından isə məqsədli məhsul – vinilxlorid ayrılır.



Şəkil 7.4. Asetilenin hidroxlorlaşdırılması üsulu ilə vinilxloridin istehsalı prosesinin texnoloji sxemi

1 – alovlanmanın qarşısını alan kalon; 2, 6, 10 – soyuducular; 3 – quruducu kalon; 4 – qarışdırıcı; 5 – reaktor; 7, 8, 9 – skrubberlər; 11 – kompressor; 12, 13 – rektifikasiya kalonları; 14 – qaynadıcılar; I – asetilen; II – su; III – işlənmiş qələvi; IV – təzə qələvi; V – hidrogenxlorid; VI – xlorid turşusu; VII – su buxarı; VIII – qatı xlorid turşusu; IX – qələvi məhlulu; X – yüngül fraksiya; XI – ağır fraksiya; XII – vinilxlorid.

8. Sulfatlaşma və sulfolaşma reaksiyaları əsasında sintezlər

Sulfat turşusunun mürəkkəb efirlərinin – $ROSO_2OH$ alkilsulfatların əmələ gəlmə reaksiyası sulfatlaşma adlanır. Bundan fərqli olaraq sulfolaşma prosesləri zamanı sulfoturşular (RSO_2OH və ya $ArSO_2OH$), həmçinin də onların kükürd atomu birbaşa karbon atomu ilə birləşən törəmələri alınır. Sulfatlaşma prosesi efirləşmə reaksiyasının xüsusi halı olub, bir sıra xüsusiyyətlərə malikdir ki, bu da onları üzvi maddələrin sulfolaşma reaksiyalarına yaxınlaşdırır. Sulfolaşma və sulfatlaşma proseslərinin təcrübi əhəmiyyəti çox böyükdür.

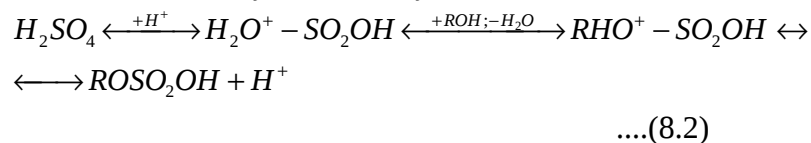
Alkilsulfatlar, alkil- və arilsulfonatlar ən geniş yayılmış sintetik səthi aktiv maddələrdən hesab olunur.

8.1. Spirt və olefinlərin sulfatlaşdırılması.

Alkilsulfatlar tipli səthi aktiv maddələrin alınmasında əsasən spirtlərin sulfatlaşdırılması prosesindən istifadə olunur. Sulfatlaşma prosesini sulfat, xlorosulfon və sulfamin turşuları, həmçinin də sulfat anhidridinin iştirakı ilə həyata keçirirlər. Ənənəvi olaraq spirtlərin sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən alkilsulfatlar sintez olunur. Bu proses dönər efirləşmə prosesi olub aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



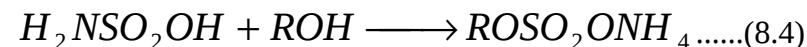
Termodinamiki xüsusiyyətlərinə görə bu reaksiya karbon turşularının efirləşmə reaksiyası kimidir. Beləliklə, reagentlərin ekvimol nisbətində birli spirtlərin çevrilmə dərəcəsi $\approx 65\%$, ikili spirtlərin çevrilmə dərəcəsi 40–45%, üçlü spirtlərin çevrilmə dərəcəsi isə cüzi olur. Spirtlərin sulfatlaşdırılması mexanizmi üzvi turşuların efirləşmə mexanizmi kimidir:



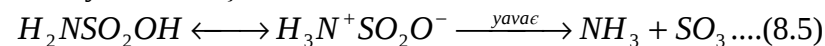
Bu mexanizmə aşağıda göstərilən kinetik tənlik uyğun gəlir:

$$r = K_1 h_0 \left\{ [H_2SO_4] \cdot [ROH] - \frac{1}{K} [ROSO_2OH] \cdot [H_2O] \right\} \dots\dots(8.3)$$

Mühitin turşuluğunun (h_0) yüksək olmasına baxmayaraq reaksiya nisbətən yavaş gedir (1–3 saat müddətində) və əmələ gələn suyun hesabına tormozlanır. Sulfat turşusunda az həll olan ali spirtlərin sulfatlaşdırılması zamanı prosesin diffuziya tormozlanması nəzərə çarpır ki, bu da intensiv qarışdırma tələb edir. Sulfatlaşma zamanı bir sıra yan məhsullar da əmələ gəlir. Sulfat turşusunun dehidratlaşdırıcı təsirindən olefinlər alınır ki, onların da çıxımı ikili, xüsusən də üçlü spirtlər üçün daha yüksək olur. Sulfat turşusunun oksidləşdiricilik təsirindən aldehid və ketonlar alınır ki, onlar da sonra qətranlaşma və kondensləşmə reaksiyasına daxil olurlar. Temperatur artdıqca olefinlər və karbonil birləşmələrinin əmələ gəlmə sürəti artır, ona görə də yan məhsulların alınma sürətinin azaldılması üçün temperaturu 20–40°C həddində saxlamaq daha əlverişlidir. Bu səbəbdən də sulfatlaşdırıcı agent kimi oleumdan istifadə olunmur. Digər sulfatlaşdırıcı agentlərin iştirakı ilə reaksiya dönməyən olur. Sulfamin turşusunun iştirakı ilə reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə baş verir:

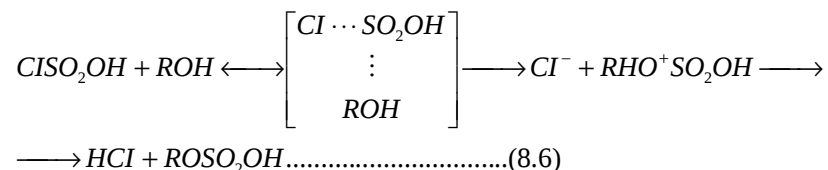


Bu halda reaksiya sulfamin turşusuna görə birinci dərəcəli, spirtə görə sıfır dərəcəli olur. Bu göstərir ki, prosesin limitləşdirici mərhələsi turşu molekulunda bəzi çevrilmə, ola bilsin ki, onun ammoniyak və sulfat anhidridinə parçalanması reaksiyası ilə müşahidə olunur:



Sulfamin turşusu az aktiv olduğundan “yumşaq” təsir göstərir: onun spirtlərlə reaksiyası 100–125°C-də baş verir. Sulfamin turşusu nisbətən bahalı olduğundan ondan digər

sulfolaşdırıcı agentlərdən istifadə arzuolunmayan məhsullar qarışığının alınmasına səbəb olduğu xüsusi hallarda istifadə edirlər (oksietilləşmiş fenolların və doymamış spirtlərin sulfatlaşdırılmasında). Spirtlərin sulfatlaşdırılması prosesində xlorulfon turşuları geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Digər xloranhidridlər kimi onlar da yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olur. Reaksiya adi otaq temperaturunda belə böyük sürətlə gedir, turşu və spirtə görə birinci dərəcəli olub spirt molekuluna kükürdün hücumu ilə baş verir:

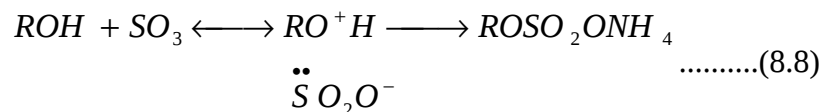


Yüksək aktivliyə malik olmasına baxmayaraq xlorulfon turşusu “yumşaq” təsir göstərir və reaksiya demək olar ki, nəzəri çıxımla gedir. Temperaturu artırıdınca və xüsusən də ikili spirtlərin sulfatlaşdırılması zamanı xlorotörəmələrinin əmələ gəlməsi artır.



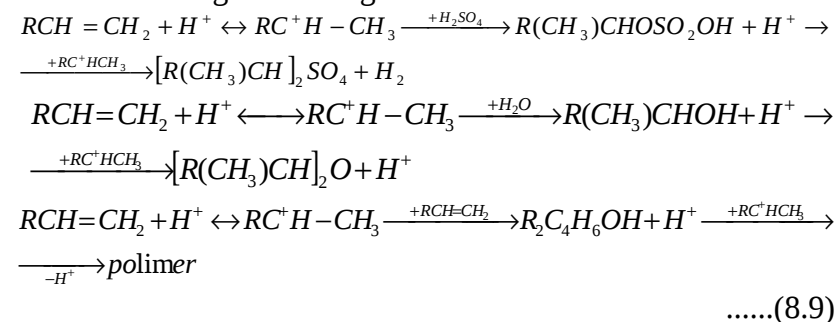
Bunu da temperaturun azaldılması və hidrogen xloridin tez sistemdən çıxarılması yolu ilə aradan qaldırmaq olar.

Son dövrlərdə sulfatlaşdırıcı agent kimi sulfat anhidridi böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir. Onun elektrofil xassəsi vakant orbitalların artıq olması ilə izah edilir; vakant orbitalların hesabına sulfat anhidridi spirtin oksigen atomu ilə rabitəyə girərək kompleks əmələ gətirə bilər ki, o da alkilsulfat turşusuna çevrilir:

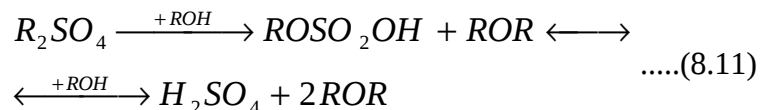
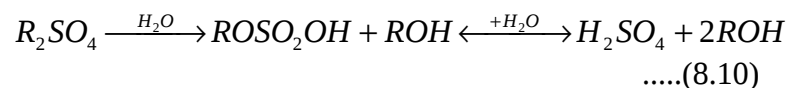


Kimyəvi reaksiyanın özü təcrübi olaraq ani olaraq baş verir və qazşəkilli sulfat anhidridi ilə təsir zamanı onun diffuziyası maye fazanın sərhəd təbəqəsində başa çatmaqla limitlənir. Bu, reaksiyanın ekzotermiki olması yerli qızmaya və əlavə yan məhsulların (olefinlər, karbonil birləşmələri, qətranlar) əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, bunun da nəticəsində səthi aktiv maddənin tündləşməsi və keyfiyyətinin pisləşməsi baş verir. Odur ki, istiliyin çıxarılması və temperatur rejiminin (SO_3 –ün təsirsiz qazlarla durulaşdırılması, intensiv qarışdırılma, reaksiyanın plyonkada aparılması) etibarlı tənzimlənməsi ilə yerli qızmaların qarşısının alınmasını təmin edən reaksiyanın aparılması üsulunun mühüm əhəmiyyəti vardır.

Olefinlərin sulfatlaşdırılması reaksiyasını həyata keçirmək üçün ancaq sulfat turşusundan istifadə olunur, çünki digər agentlər aktiv olmur və ya sulfatlar deyil başqa maddələr əmələ gəlir. Olefinlərin sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən ardıcıl olaraq mono- və dialkilsulfatlar, olefinlərin polimerləri, əgər sulfat turşusunun tərkibində su olarsa həmçinin də spirtlər və sadə efirlərin alınması baş verir. Reaksiya aralıq karbonium ionunun əmələ gəlməsi ilə gedir.



Bundan başqa, spirt və sadə efirlərin əmələ gəlməsi güclü alkillaşdırıcı xassə daşıyan mono- və xüsusən də dialkilsulfatların dönrə hidroliz və alkoqoliz reaksiyaları nəticəsində baş verir:



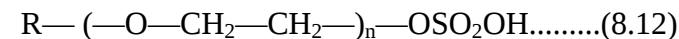
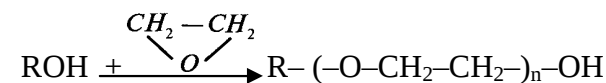
Həmçinin də kondensasiya reaksiyası hesabına səthi aktiv maddənin keyfiyyətini pisləşdirən oksidləşmə məhsulları və qətranlı maddələr də alınır. Səthi aktiv maddələrin alınmasında məqsədli məhsul monoalkilsulfat olduğuna görə olefin və sulfat turşusunun mol nisbəti 1:1 kimi götürülür. Bu halda olefinin həddindən artıq polimerləşməsi, qətranlaşması, həmçinin də dialkilsulfat və sadə efirlərin əmələ gəlməsinin qarşısının alınması üçün reaksiyanın optimal temperaturu 0–40°C, sulfat turşusunun qatılığı isə 92–93% olmalıdır.

Alkilsulfatlar tipli səthi aktiv maddələri 3 qrupa bölmək olar:

1) Xətti quruluşlu karbon zəncirinə malik olan birli spirtlərdən alınan birli alkilsulfatlar. Bu spirtlər qismən təbii yağların (məsələn, lauril – C₁₂H₂₃OH, miristil – C₁₄H₂₉OH) hidroliz məhsullarıdır, lakin onların böyük hissəsi parafinlərin alüminiumüzvisintez və ya oksosintez prosesləri ilə alınan ali yağ turşularının hidrogenləşdirilməsilə alınır;

2) Xətti quruluşa malik olefinlər (parafinlərin termiki krekinqi və ya alüminiumüzvisintez üsulu ilə alınan α-olefinlər), həmçinin də yumşaq parafinlərin birbaşa oksidləşməsilə alınan ikili spirtlər və sulfat turşusundan alınan ikili alkilsulfatlar (timollar);

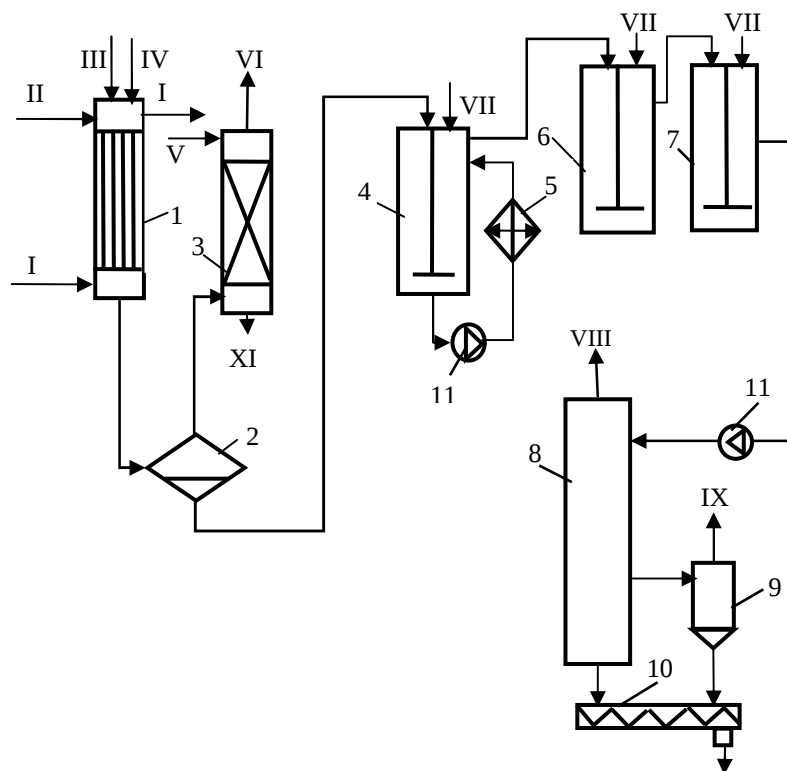
3) 2–3 mol etilen oksidinin spirtlərə və ya alkilfenollara birləşmə məhsullarının sulfatlaşması ilə alınan efirsulfatlar.



8.1.1. Alkilsulfatlar əsasında yuyucu vasitələrin alınması prosesinin texnologiyası

Alkilsulfatlar əsasında yuyucu vasitələrin alınması prosesinin texnoloji sxemi şəkil 8.1.-də göstərilmişdir. 1 reaktoruna fasiləsiz olaraq spirt, hava və SO₃ buxarlarının hava ilə birlikdə qarışığı verilir. Sulfolaşma məhsulları 1 reaktorundan 2 separatoruna verilir və burada abqazlar mayedən ayrılır. Abqazlar 3 absorberinə göndərilir və burada abqazlar sanitar təmizliyə qədər SO₃ buxarlarından təmizlənir. 2 separatorunda qazlardan ayrılan sulfolaşma məhsulları 4 neytrallaşdırıcı kalona göndərilir. Alınan alkilsulfat turşusu 4 neytrallaşdırıcısında qatı NaOH məhlulu ilə neytrallaşdırılır. 4 neytrallaşdırıcı kalon qarışdırıcı və soyuducu sistemlə təchiz olunmuşdur. Neytrallaşma temperaturu 60°C-dən yüksək olmamalıdır. 6 neytrallaşdırıcısında daha dəqiq neytrallaşma aparılır (PH 7-yə qədər). Neytrallaşmış məhsullar alkilsulfat və sudan ibarət olmaqla, 7 qarışdırıcısına daxil olur. 7 qarışdırıcısında yuyucu vasitəyə digər komponentlər əlavə olunur (fosfatlar və ya pirofosfatlar, soda, ağardıcı, karboksimetilselluloza). 7 qarışdırıcısından çıxan qarışıq 11 nasosu ilə 8 səpələyici – quruducu şkafa göndərilir. Qarışığı 8 aparatına xüsusi ucluğun köməyi ilə qaynar odluq qazları axınına səpələməklə verirlər. Qazlarla aparılan bərk hissəciklər 9 tsiklonunda tutulur. Tozşəkilli yuyucu vasitə 8 səpələyici – quruducu kalonun və tsiklonun aşağısından 10 şnekinin köməyi ilə qablaşdırılmaya göndərilir.

+SO₃



Şəkil 8.1. Alkilsulfatlar əsasında yuyucu vasitələrin alınması prosesinin texnoloji sxemi

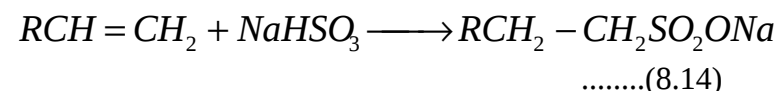
1 – reaktor; 2 – separator; 3 – absorber; 4,6 – neytrallaşdırıcılar; 5 – soyuducu; 7 – qarışdırıcı; 6 – səpələyici quruducu kalon; 9 – tsiklon; 10 – şnek (səpələnən şeyləri və ya tayları kiçik məsafəyə nəql etmək üçün navalçaşəkilli konveyer); 11 – nasoslar; I – duzlu su; II – ROH; III – hava; IV – SO₃ və hava qarışığı; V – su; VI – abqazlar; VII – NaOH; VIII – odluq qazları; IX – qazlar; X – yuyucu vasitə; XI – turş su.

8.2. Parafinlərin sulfooksidləşməsi və sulfoxlorlaşması

Sulfat turşusu və onun törəmələri olefinlər və aromatik birləşmələrdən fərqli olaraq parafinlərlə reaksiyaya girmir. Odur ki, alkilsulfoturşular və onların duzlarının alınmasında başqa reaksiyalardan, məsələn, alkilxloridlərin natrium sulfitlə qarşılıqlı təsiri:



Natrium bisulfitin olefinlərə radikal-zəncir mexanizm üzrə birləşməsi:



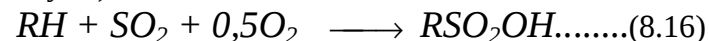
Merkaptanların oksidləşdirilməsi və s. reaksiyalardan istifadə olunur.

1940-ci ildə doymuş karbohidrogenlərin iki mühüm reaksiyası kəşf olundu: sulfooksidləşmə və sulfoxlorlaşma.

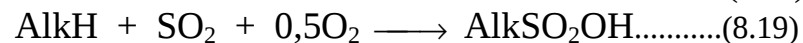
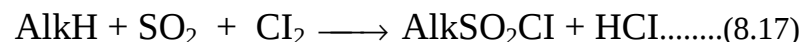
Sulfoxlorlaşma sulfid anhidridi və xlorun işıqlandırma ilə parafinlərlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.



Sulfid anhidridi və oksigen şualandırma və ya radikal – zəncir reaksiya inisiatorlarının iştirakı ilə parafinlərlə reaksiyaya daxil olaraq sulfoturşular əmələ gətirir (sulfooksidləşmə reaksiyası).



Bu proseslər sayəsində parafin karbohidrogenlərində hidrogen atomunun əvəzlənməsi ilə alifatik sıra sulfoturşularını almaq mümkün olmuşdur. Müvafiq sulfoxloridləri və sulfoturşuları qələvilərlə neytrallaşdırmaqla yuyucu vasitələr alınır.



Sulfoxlorlaşma güclü ekzotermiki reaksiya olub dönməyən bir prosesdir.

8.2.1. Alkilsulfonatlar istehsalı

Alkilsulfonatlar tərkibində 12–18 karbon atomu olan doymuş karbohidrogen sırası sulfoturşuların natrium duzudur. Alkilsulfonatların alınmasında əsas xammal kimi tərkibində 14–22 karbon atomu olan təbii və sintetik karbohidrogenlərdən (birbaşa qovulan, 240–300°C temperatur hədlərində qaynayan neftin kerosin fraksiyası və ya hidrogenləşdirilmiş sintindən) istifadə olunur. Yəni alkilsulfonatların alınmasında ilkin xammal neftin parafin karbohidrogenləridir.

Alkilsulfonatlar alkilsulfatlara nəzərən daha az yuyuculuq xassəsinə malik olduğuna görə əsasən digər yuyucu vasitələrlə qarışıq şəkildə istifadə olunur.

Alkilsulfonatları iki üsulla almaq olar: alifatik karbohidrogenlərin sulfooksidləşməsi və ya sulfoxlorlaşması ilə.

Sulfoxlorlaşma prosesini karbohidrogenlərə sulfat anhidridi və xlorla təsir etməklə alırlar. Reaksiya peroksid birləşmələri əsasında hazırlanan katalizator iştirakı ilə aparılarkən sürətlənir. Reaksiyanın müvəffəqiyyətlə baş verməsi üçün reaksiya qarışığının qıscadalğalı işıq şüaları ilə şüalandırılması lazımdır. Əmələ gələn alkil sulfoxloridləri qələvi məhlulu ilə işləyərək (15–20%-li məhlul) onu alkilsulfonatlara çevirirlər. Alınan hazır məhsul “Sulfonat” adlandırılır, ondan “Astra”, “Novost” və digər sintetik yuyucu vasitələrin hazırlanmasında istifadə olunur. Alkilsulfonatların alınma texnologiyası nisbətən sadə olub, aşağı kapital xərcləri ilə xarakterizə olunur, lakin xammal bazası praktiki olaraq məhdud deyil.

Müasir dövrdə sintetik yuyucu vasitə kimi bioparçalanma xassəsi 90%-dən az olmayan yüksək yuyuculuq qabiliyyətinə malik olan alkilsulfonat, həmçinin də cod suda belə yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə malik olan olefinsulfonatlar tipli səthi

aktiv maddələrdən geniş istifadə olunur. Müasir dövrdə sintetik yuyucu vasitələr müxtəlif resept üzrə hazırlanır (cədvəl.8.1).

Cədvəl 8.1

Sintetik yuyucu vasitələrin tərkibi

Xammalın adı	Pambıq toxuma parçaların ağardılması ilə yuyulması üçün, %	Sintetik parçaların yuyulması üçün, %	İpək və yun parçaların yuyulması üçün, %	Qabaqcadan islatmaqla yuyulma üçün, %
Səthi aktiv yuyucu maddələr	20-18	25	35	15
Natrium tripolifosfat	35-40	50	5	40
Natrium perborat	10-20	-	-	-
Natrium silikat	5-7	5	-	-
Susuzlaşdırılmış soda	15-20	-	-	-
KMC	0,9-1	-	-	1,0
Optiki ağardıcı	0,1-0,2	0,4	0,2-0,3	-
Peroksid duzlarının stabilləşdiricisi	1-2	-	-	-
Natrium toluolsulfonat	0-2	0-2	-	-
Natrium sulfat	10-a qədər	8-a qədər	55-a qədər	25-a qədər
Ətriyyat əlavəsi	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	-
Fermentlər (enzimlər)	-	-	-	3-5
Nəmlik	10 –a qədər	10–a qədər	5 – ə qədər	10–a qədər

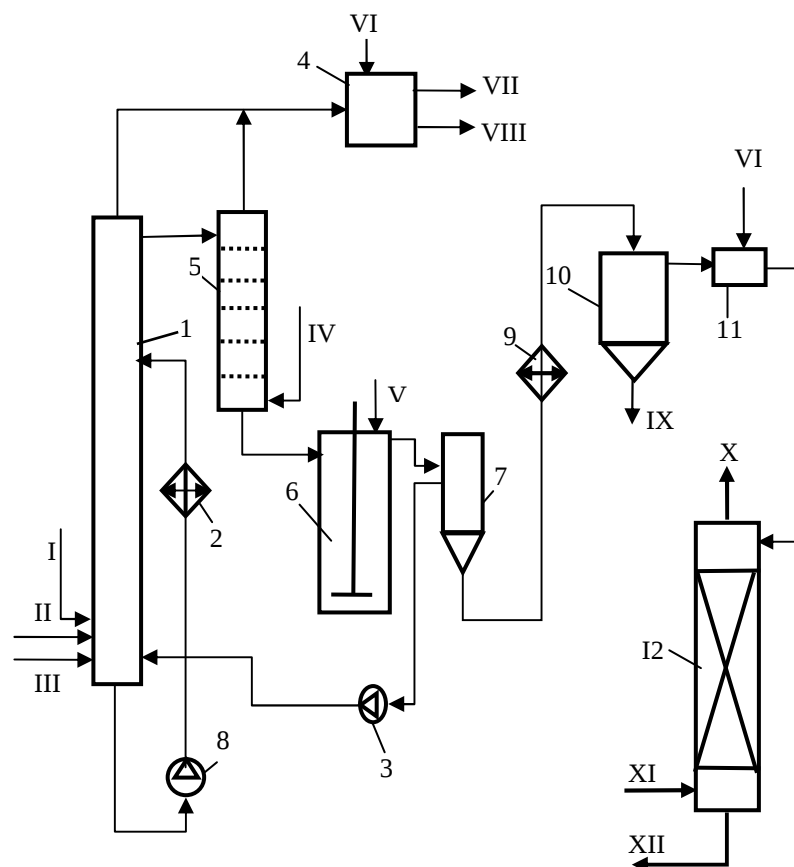
Hər bir sintetik vasitə müəyyən növ parçaların yuyulmasında istifadə olunur, ona görə ki, məsələn, pambıq toxuma və rəngli parçalar yüksək temperatura, qələvilərin təsirinə qarşı möhkəmdirlər, yun və təbii ipək parçalar əksinə, qələvilərin

sulu məhlullarında və yuyucu məhlulun temperaturu 45–50°C-dən yüksək olduğu halda xarab olurlar. Sintetik yuyucu vasitələr toz, maye və pasta halında hazırlanır.

8.2.2. Alkilsulfonatların istehsal texnologiyası

Alkilsulfonatların istehsal texnologiyası parafinlərin radikal zəncir mexanizm üzrə maye fazalı xlorlaşma prosesinə oxşayır. Proses əsasən, bütün hündürlüyü boyu qarışığı şüalandırılmaq üçün civə–kvars lampaları ilə təchiz olunmuş, kalon tipli aparatlarda fotokimyəvi üsulla həyata keçirilir. Fasiləsiz proseslərdə adətən barbotaj kalonundan istifadə olunur, lakin belə aparatlarda qazın barbotaj olunması zamanı əks qarışma prosesinin artması reaksiya qarışığı tərkibinin nisbətən pisləşməsinə səbəb olur. Prosesin boşqablı sekiyalasdırılmış kalonda və ya barbotaj aparatlar kaskadında aparılması təklif olunmuşdur. Fotokimyəvi sulfoxlorlaşma üsulu ilə alkilsulfonatların istehsal texnologiyası şəkil 8.2.-də göstərilmişdir. Maye xlorun buxarlandırılması ilə alınan xlor və 5% artıqlıqla götürülən qazşəkilli SO₂ səpələyici borunun köməyi ilə 1 sulfoxloratorunun aşağı hissəsinə verilir. Onlar kalona doldurulmuş maye təbəqəsi içərisindən buraxılır. 1 sulfoxloratoruna həm də təzə parafin fraksiyası və məhsuldan ayrılan çevrilməyən karbohidrogenlər də verilir. Reaksiya istiliyi 2 soyuducusunun köməyi ilə çıxarılır. Bunun üçün reaksiya qarışığı 3 nasosu vasitəsilə götürülərək 2 soyuducusunda soyudularaq yenidən 1 sulfoxloratoruna qaytarılır. 1 sulfoxloratorundan çıxan qazlar HCl və reaksiyaya daxil olmayan SO₂-dən ibarət olur. Bu qaz qarışığı 4 təmizlənmə blokuna daxil olur. Təmizlənmə blokunda qazların tərkibində olan HCl su ilə udularaq qatı xlorid turşusuna çevrilir və sonra da qələvi skrubberində sanitar dərəcəyə qədər təmizləndikdən sonra atmosfərə atılır. Sulfoxloratorda alınan reaksiya məhsulları kalonun yan tərəfindən 5 üfürücü kalona daxil olur. 5 üfürücü kalonunda hava cərəyanı vasitəsilə

reaksiya məhsullarında həll olmuş HCl və SO₂ ayrılır. Sonra qarışıq 6 neytralizatorunda 100°C-də qələvi məhlulu ilə neytrallaşdırılır və 7 separatorunda çökdürülür. Yuxarı lay çevrilməyən karbohidrogenlərdən və az miqdarda xloralkanlardan ibarət olur ki, o da 8 nasosunun köməyi ilə 1 sulfoxloratoruna qaytarılır. 7 separatorunun aşağı hissəsində toplanan sulu məhlul 9 soyuducusunda 5–10°C-yə qədər soyudulur və 10 separatorunda çökdürülür. Göstərilən temperaturda və suyun müəyyən miqdarında alkilsulfonatlar kleystr şəklində aparatın üst qatında toplanır. Su layının aşağı hissəsindəki duzlu su məhlulu tərkibində 20%-ə qədər alkilsulfonatlar qalır, onu da spirt ilə ekstraksiya edirlər. 10 separatorundan çıxan alkilsulfonatlar kleysteri 11 qarışdırıcısında 20%-li qatılığa qədər su ilə durulaşdırılır və 12 kalonunda xlor ilə ağardılır. Sonra məhlul vakuum – buxarlandırıcıya daxil olur ki, burada da alkilsulfonatların 50–60%-li sulu məhlulu şəklində hazır məhsul alınır.

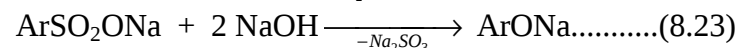
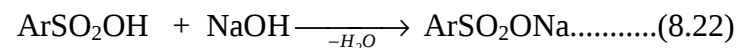
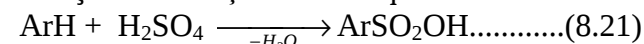


Şəkil 8.2. Fotokimyəvi sulfoxlorlaşma üsulu ilə alkilsulfonatların alınması prosesinin texnoloji sxemi

1 – sulfoxlorator; 2, 9 – soyuducular; 3, 8 – nasoslar; 4 – hidrogenxloridin tutulması və çıxan qazların təmizlənməsi bloku; 5 – üfürücü kalon; 6 – neytrallaşdırıcı; 7, 10 – separatorlar; 11 – qarışdırıcı; 12 – ağırdıcı kalon; I – xlor; II – RH; III – SO₂; IV – hava; V – NaOH; VI – su; VII – çıxan qazlar; VIII – xlorid turşusu; IX – duzlu su; X – çıxan qazlar; XI – xlor; XII – vakuum buxarlandırıcıya göndərilən alkilsulfonatlar məhlulu.

8.3. Alkilaromatik karbohidrogenlərin sulfolaşdırılması

Aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması üsulu ilə fenollar (β -naftol, rezorsin, krezollar və hətta fenolun bir hissəsi) alınır, bunun üçün sulfoturşunun duzu qələvi ilə əridilir:



Sulfoturşular həm də bir sıra boyaların sintezində aralıq maddə kimi istifadə olunur. Lakin sulfolaşma prosesləri alkilarilsulfonatlar (R₂ArSO₂ONa) tipli səthi aktiv maddələrin istehsalında daha geniş miqyasda istifadə olunur. Aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması reaksiyasında əsasən sulfat turşusu, oleum və SO₃-dən istifadə olunur. Sulfat turşusu ilə sulfolaşma prosesi dönr prosesdir:

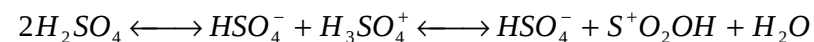


Aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması aromatik nüvədə tipik elektrofil əvəzləmə reaksiyasına aiddir.

Reaksiya həm buxar, həm də maye fazada həyata keçirilir (həlledicilər: SO₂, CCl₄ və s.). Sulfat turşusu iştirakı ilə turşunun artıq miqdarda götürülməsi və ya reaksiyada alınan suyun oleum əlavə edilməklə çıxarılması, azeotrop qovma və s. tarazlığı sağa yönəltməyə imkan verir. Reaksiya ilkin turşuda olan və sulfolaşma reaksiyası zamanı alınan su ilə tormozlanır. Reaksiyanın sürəti adətən aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$r = K \frac{[\text{ArH}]}{[\text{H}_2\text{O}]^n} \dots \dots \dots (8.25)$$

Güman edilir ki, aromatik nüvəyə birbaşa təsir edən agent S⁺O₂OH ionudur.

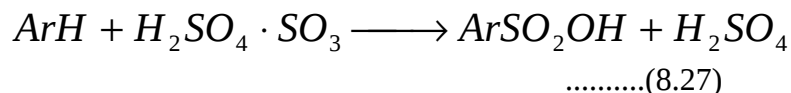


.....(8.26)

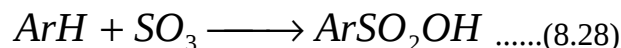
Sulfat turşusunun iştirakı ilə aparılan sulfolaşma prosesində yan məhsulların miqdarı çox az olur və əsasən də onun oksidləşdiricilik təsiri ilə müəyyən olunur.

8.3.1. Oleum və SO₃ ilə sulfolaşma.

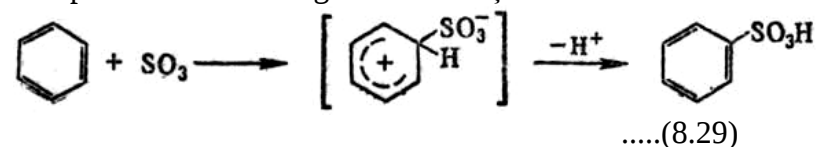
Aromatik birləşmələrin oleumla reaksiyası iki mərhələdə baş verir: birinci mərhələ artıq olan sulfat anhidridinin çevrilməsi baş verir.



Bu reaksiya dönməyən və yüksək ekzotermikdir. Onun istilik effekti oleumun qatılığından asılıdır və 20% -li oleum üçün 180 kCoul/mol təşkil edir. İkinci sulfolaşma mərhələsində sulfat turşusu iştirak edir. Sərbəst sulfat anhidridi ilə sulfolaşma prosesi də dönməyən baş verir və üzvi sintezin ən ekzotermiki reaksiyalarından hesab olunur ($-\Delta H_{298}^0 = 217 \text{ kCoul/mol}$).



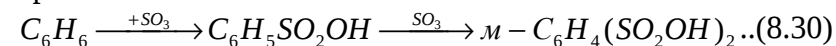
Aromatik karbohidrogenlərin oleumla sulfolaşma mərhələsi və onların sərbəst SO₃ ilə reaksiyasının birinci mərhələsi karbohidrogenə SO₃-ün təsiri ilə aralıq π - və σ -komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə baş verir.



Reaksiya ArH və SO₃ - ə görə birinci dərəcəli olub ani halda baş verir.

Oleum və SO₃ iştirakı ilə sulfolaşma prosesində sulfat turşusu iştirakı ilə sulfolaşma prosesindən fərqli olaraq çoxlu

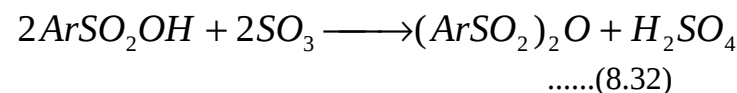
sayda yan reaksiyalar da baş verir. Bu agentlərin yüksək aktivliyi aromatik nüvəyə ikinci sulfoqrupun aşağıda göstərilən tipik sxem üzrə daxil olmasına imkan verir:



Bu reaksiya məqsədli məhsul m – benzoldisulfoturşuların və ondan da rezorsinin sintezi zamanı istifadə olunur. Bu halda birinci mərhələ sulfat turşusunun, ikinci mərhələ isə oleumun iştirakı ilə aparılır. Oleum və SO₃-iştirakı ilə sulfolaşma prosesində bir qədər də sulfonlar alınır:



Belə reaksiya benzolun sulfolaşması zamanı xüsusilə nəzərə çarpır, lakin alkilbenzollarla reaksiya zamanı bu reaksiya cüzi dərəcədə baş verir. Digər yan reaksiya sulfoturşu anhidridinin əmələ gəlməsi ilə gedir və onun çıxımı da SO₃-ün artıqlığında artır.

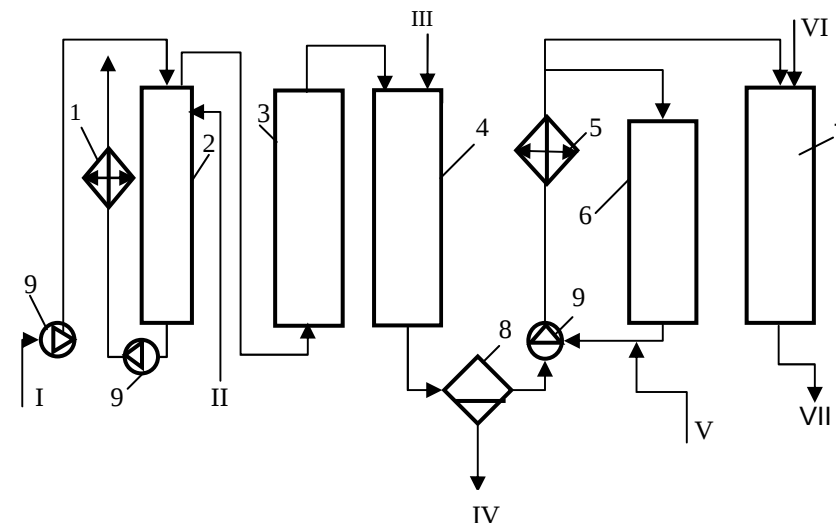


Alınan sulfoturşu anhidridinə su ilə təsir etməklə onu məqsədli məhsul olan sulfoturşuya çevirmək olar.

8.3.2. Alkilbenzolsulfonatların istehsal texnologiyası

Alkilbenzolsulfonatların istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 8.3-də göstərilmişdir. Alkilbenzolların sulfolaşması prosesi qarışdırıcısı olan aparatlarda – sulfuratorlarda aparılır. İzododesilbenzol və ya digər alkilbenzol 2 sulfuratoruna (sulfolaşma prosesinin birinci pilləsi) verilir. Buraya eyni zamanda oleum da verilir. Reaksiya qarışığı 34–45°C temperaturda yaxşıca qarışdırılır. Ayrılan reaksiya istiliyi 1 soyuducusunun köməyiylə sistemdən çıxarılır. 2 sulfuratorundan çıxan reaksiya qarışığı sulfolaşmanı başa çatdırmaq üçün 3 sulfuratoruna (sulfolaşma prosesinin ikinci pilləsi) verilir. 4

kalonunda 60–75°C temperaturda sulfokütlə su ilə durulaşdırılır. Daha yüksək temperaturda sulfokütlə tündləşir, daha aşağı temperaturda isə sulfat turşusu pis çökür. 8 çökdürücüsündə iki lay ayrılır. Aşağı lay tərkibində alkilbenzol qarışığı olan 75–78%-li sulfat turşusu, üst lay isə tərkibində 10–15% sulfat turşusu olan alkilbenzolsulfoturşudan ibarətdir. Sulfat turşusu ya istifadə olunur və ya da qatılaşdırılmaya göndərilir. Sulfoturşular isə 6 neytralizatoruna verilir. Sulfoturşu neytrallaşdırılmış pasta ilə durulaşdırılır, bununla da ayrılan istilik udulur. 9 nasosunun qəbul xəttinə 15–17%-li qələvi məhlulu vurulur. Sulfoturşu və pastanın nisbəti 1–30÷40) həddində olur. Qələvinin qatılığı 15%-dən az olmamalıdır, çünki əks halda alınan pasta duru və köpüklü alınır. Qələvinin qatılığı 17%-dən yüksək olduqda isə pasta çox qatı alınır və istiliyin ayrılması və pastanın nasosla vurulması çətinləşir. 7 neytralizatorunda pH 7,5–8 həddində saxlanılır və lazım olduqda natriumhipoxloritlə ağardılır. Pastanın tərkibində 40–50% su, 50–60% bərk maddələr (83–85% alkilbenzollar, 13–15% Na₂SO₄, 1,5–2% sulfolaşmayan karbohidrogenlər) olur. 7 neytralizatorundan çıxan pasta əlavə aparata verilir ki, orada da intensiv qarışdırılmaqla pastaya ağardıcı və yuyucu xassələri yaxşılaşdıran əlavələr qatılır.

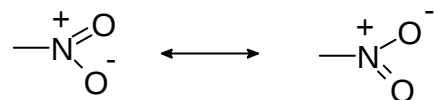


Şəkil 8.3. Alkilbenzolsulfonatların istehsalı prosesinin texnoloji sxemi

1,5 – soyuducular; 2,3 – sulfuratorlar; 4 – durulaşdırıcı kalon; 6,7 – neytrallaşdırıcılar; 8 – çökdürücü; 9 – nasoslar; I – alkilbenzol; II – oleum; III – su; IV – tərkibində alkilbenzol qarışığı olan 75–78%-li sulfat turşusu; V – NaOH; VI – NaOCl; VII – sulfanol pastası.

9. Nitrolaşma və nitrozilləşmə prosesləri

Üzvi birləşmələrə nitroqrupun ($-\text{NO}_2$) və nitrozoqrupun ($-\text{NO}$) müxtəlif üsullarla daxil edilməsi proseslərinə uyğun olaraq nitrolaşma və nitrozlaşma prosesləri deyilir. Karbohidrogen atomunda bir və ya bir neçə hidrogen atomunun nitroqrup ilə əvəz olunmasından əmələ gələn birləşmələrə nitrobirləşmələr deyilir. Nitroqrupun birləşdiyi karbohidrogen radikalından asılı olaraq nitrobirləşmələr 2 yerə bölünür: alifatik və aromatik nitrobirləşmələr. Nitroqrupu $-\text{NO}_2$ nitrit qrup ilə ($-\text{ONO}$) qarışıq salmaq olmaz. Nitroqrup aşağıdakı quruluşa malikdir:



9.1. Alifatik nitrobirləşmələrin alınma üsulları

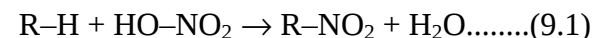
Nitroalkanların ümumi formulu $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ və ya R-NO_2 . Nitroalkanlar həm də ümumi formulu R-ONO olan alkilnitritlərlə (nitrit turşusunun efirləri) izomer maddələrdir. Nitroalkanların izomerliyi karbon skeletinin izomerliyi ilə bağlıdır.

Nitroalkanlar birli- RCH_2NO_2 , ikili- R_2CHNO_2 və üçlü- R_3CNO_2 ola bilər. Nitroalkanların alınma üsulları:

1. Alkanların nitrolaşması (Konovalov, Xess)

Nitrat turşusu adi şəraitdə praktiki olaraq alkanlara təsir etmir. Yüksək temperaturda və qatı nitrat turşusundan istifadə olunduqda karbohidrogenlərin dərin destruksiyası baş verir. Alkanlar qatı nitrat və ya qatı nitrat ilə sulfat turşuları qarışığının təsirindən oksidləşməyə məruz qalırlar. Nitrolaşma ancaq duru nitrat turşusunun təsiri ilə yüksək temperaturda baş verir (M.İ. Konovalov, 1888 il.). Rus alimi M.İ. Konovalov müəyyən etmişdir ki, alkanları durulaşmış (11–14%-li) nitrat

turşusu ilə birlikdə qapalı qabda qızdırdıqda nitrobirləşmələr əmələ gəlir.



Reaksiyanın sürəti kiçik və çıxımı da az olur. Tərkibində üçlü karbon atomu olan alkanların nitrolaşması prosesində yaxşı nəticələr alınır. Reaksiya polinitrobirləşmələrin alınması və oksidləşdirici proseslərin baş verməsi ilə müşayiət olunur. Alkanların nitrolaşma üsullarından təcrübə əhəmiyyət kəsb edənləri aşağıdakılardır:

1) 350–500°C temperaturda qaz fazada 40–70% -li nitrat turşusu ilə aparılan nitrolaşma üsulu (Xess üsulu ilə nitrolaşma, 1936 il.);

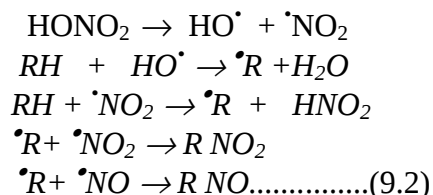
2) Maye fazada 100–200°C temperaturda 50–70%-li HNO_3 ilə aparılan nitrolaşma üsulu;

3) Maye və ya qaz fazada azot di və ya tetraoksidinin iştirakı ilə aparılan nitrolaşma üsulu.

Sənayedə 250–500°C temperaturda nitrat turşusu buxarlarının iştirakı ilə buxar fazalı nitrolaşma prosesləri geniş tətbiq olunur.

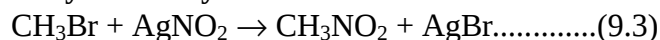
Buxar fazalı nitrolaşma prosesinin temperaturu karbohidrogenlərin quruluşundan və karbon zəncirinin uzunluğundan asılı olur: izobutan 150°C–də nitrolaşdığı halda, metanın nitrolaşması 370°C–də baş verir. Reaksiya karbohidrogenlərin krekinqi ilə müşayiət olunduğuna görə nəticədə müxtəlif uzunluqda karbohidrogen zənciri olan mononitroalkanlar əmələ gəlir (destruktiv nitrolaşma).

Nitrolaşma prosesində istifadə olunan nitrat turşusunun 40%-i nitrolaşdırıcı kimi sərf olunur, onun qalan hissəsi isə oksidləşdirici kimi təsir göstərir. Odur ki, nitrobirləşmələrlə yanaşı həmçinin də doymamış birləşmələr, spirtlər, ketonlar və turşular da əmələ gəlir. Nitrolaşma prosesi sərbəst radikal mexanizm üzrə baş verir:

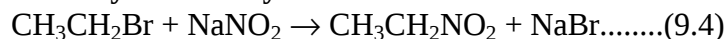


2. Mayer və Kornblyum reaksiyaları ilə alifatik nitrobirləşmələrin alınması.

Mayer reaksiyası:



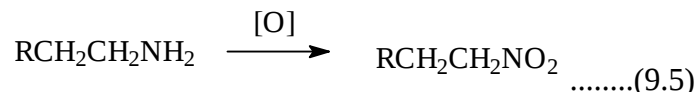
Kornblyum reaksiyası.



Bu reaksiyalar $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmi ilə gedir və yan məhsul kimi nitrat turşusunun efirləri əmələ gəlir ($\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmi).

3. Aminlərin oksidləşməsi ilə nitroalkanların alınması.

Nitrobirləşmələr aminlərin oksidləşməsi ilə də alın bilər:

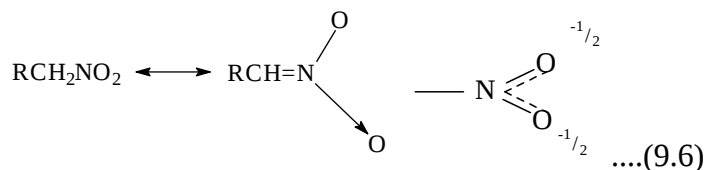


Nitrobirləşmələrə aşağıdakı oktet formulu uyğun gəlir:



.

və ya

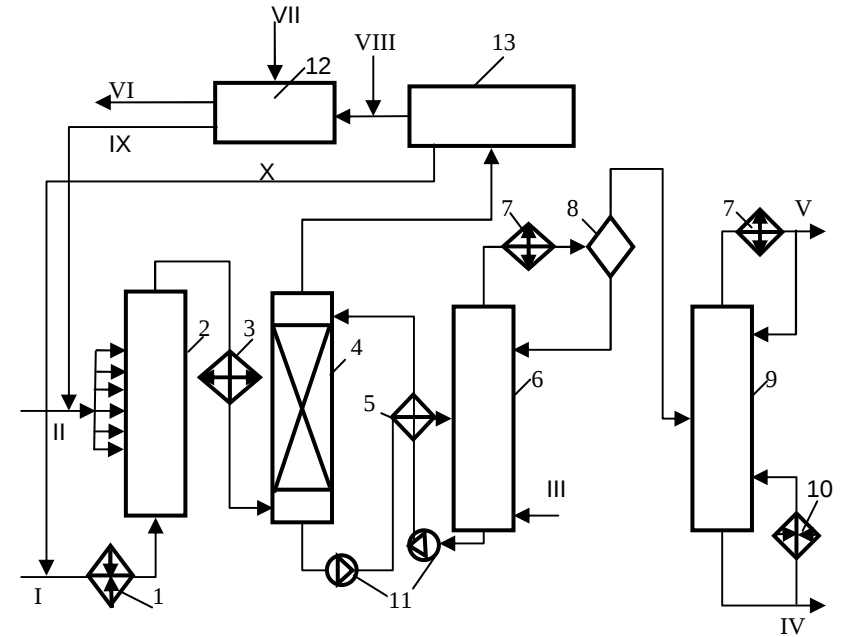


Parafinlərin nitrolaşması həmişə karbohidrogenlərin artıqlığı şəraitində (3:1–dən 10:1–ə qədər) aparılır və ona görə də yalnız mononitrotörəmələr alınır. Propanın 40–70%-li nitrat turşusu ilə nitrolaşma prosesi əhəmiyyətlidir. Reaksiyanın optimal şəraiti: temperatur 400–500°C, kontakt müddəti 0,5–2 san, təzyiq 0,5–1 MPa, C_3H_8 : HNO_3 mol nisbəti 5:1. Alınan nitroparafinlər qarışığında 25% nitrometan ($T_{\text{qay.}}=101,2^\circ\text{C}$), 10% nitroetan ($T_{\text{qay.}}=114^\circ\text{C}$), 25% 1-nitropropan ($T_{\text{qay.}}=131,6^\circ\text{C}$) və 40% 2-nitropropan ($T_{\text{qay.}}=120,3^\circ\text{C}$) olur. Bu maddələr müxtəlif qaynama temperaturuna malik olduqlarından rektifikasiya yolu ilə ayrılabilir.

9.1.1. Propanın qaz fazada nitrat turşusunun iştirakı ilə nitrolaşma prosesinin texnologiyası

Propanın qaz fazada nitrat turşusunun iştirakı ilə nitrolaşma prosesinin texnoloji sxemi şəkil 9.1.-də göstərilmişdir. Proses adiabatik tipli silindrik nitrolaşma reaktorunda aparılır. 1 qızdırıcısında qızdırılmış propan 2 nitrolaşma reaktorunun aşağı hissəsindən daxil olur. Reaksiya məhsulları (nitrolaşma və oksidləşmə məhsulları) reaksiyaya girməmiş propan ilə birlikdə 3 soyuducusunda su ilə soyudulur və oksidləşmə məhsulu olan aldehidlər və ketonlardan ayrılmaq üçün 4 absorberinə daxil olur. Absorber hidroksilamin xloridin sulu məhlulu ilə suvarılır ki, o da karbonil birləşmələri oksim şəklində əlaqələndirir. Maye absorberin kubundan 6 buxarlandırma kalonuna göndərilir. Nitroparafinlər və oksimlərin hidrolizindən əmələ gələn aldehidlər və ketonlar absorbentdən qovulur. 6 buxarlandırıcı kalondan buxarlar 7 kondensatoruna daxil olaraq kondensləşir və 8 separatorunda iki təbəqəyə ayrılır. Aşağı təbəqə – su təbəqəsi 6 buxarlandırıcı kalonun yuxarı boşqablarına verilir. Yuxarı – üzvi təbəqə isə 9 rektifikasiya kalonuna göndərilir. 9 rektifikasiya kalonunda asan uçucu aldehidlər və ketonlar qovulur, nitrobirləşmələr

qarışığı isə kalonun kubuna yığılır. Alınan nitrobirləşmələr qarışığı sonra yenidən emal olunur. Ardıcıl olaraq su, nitrometan, nitroetan, 2–nitropropan və 1–nitropropan qovulur. Prosesin iqtisadi səmərəliliyi propan və azot oksidlərinin absorberdə tutulub yenidən reaktora qaytarılmasından asılıdır. Bu üsulla nitroparafirlərin istehsalı prosesi partlayış təhlükəlidir. Yüksək temperaturda prosesin aparıldığı aparatlar nitrat turşusunun qüvvətli aqressiv təsirinə məruz qaldığından aparatların hazırlanmasında xüsusi legirlənmiş poladdan, ferrosiliddən, titan və tantaldan istifadə olunur.

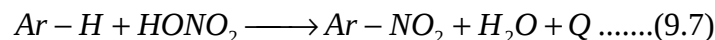


Şəkil 9.1. Propanın nitrolaşma prosesinin texnoloji sxemi

1 – qızdırıcı; 2 – reaktor; 3 – soyuducu; 4 – absorber; 5 – istidəyişdirici; 6 – buxarlandırıcı kalon; 7 – kondensator; 8 – separator; 9 – rektifikasiya kalonu; 10 – qaynadıcı; 11 – nasoslar; 12 – NO–nın regenerasiyası bloku; 13 – propanın regenerasiyası bloku; I – propan; II – nitrat turşusu; III – su; IV – nitroparafirlər; V – aldehid və ketonlar; VI – N₂, CO, CO₂; VII – su; VIII – hava; IX – qaytarılan nitrat turşusu; X – qayıdan propan.

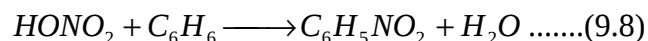
9.2. Aromatik nitrobirləşmələrin alınma üsulları

Aromatik nitrobirləşmələr çox böyük tətbiq sahələrinə malikdir. Onlardan boyaq sənayesində, dərman preparatları, partlayıcı maddələr və s. istehsalında istifadə olunur. Nitrobenzol əsasən (90%-ə qədər) anilin istehsalına, boyaların sintezinə (2%-ə qədər), və s. sərf olunur. Aromatik karbohidrogenlərin nitrat turşusu ilə nitrolaşması aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

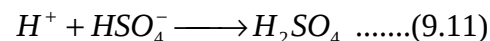
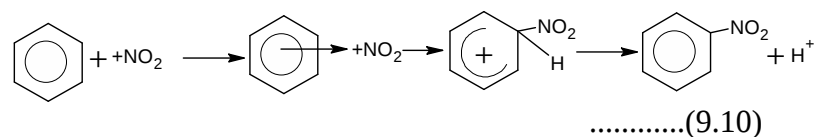
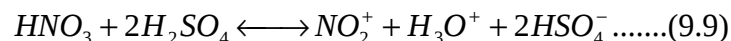


Aromatik nitrobirləşmələrin alınma üsulları

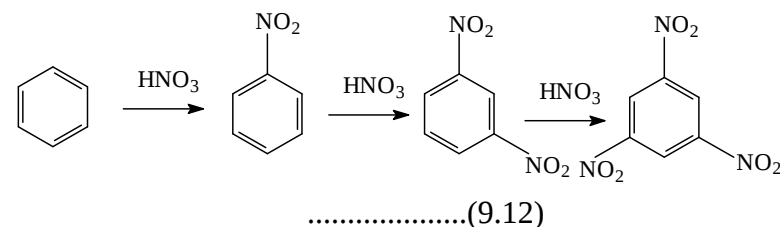
1. Nüvədə nitroqrupu olan nitrobirləşmələri aromatik karbohidrogenlərin nitrat və sulfat turşusu qarışığının (nitrolaşdırıcı qarışiq) iştirakı ilə nitrolaşması üsulu ilə alırlar:



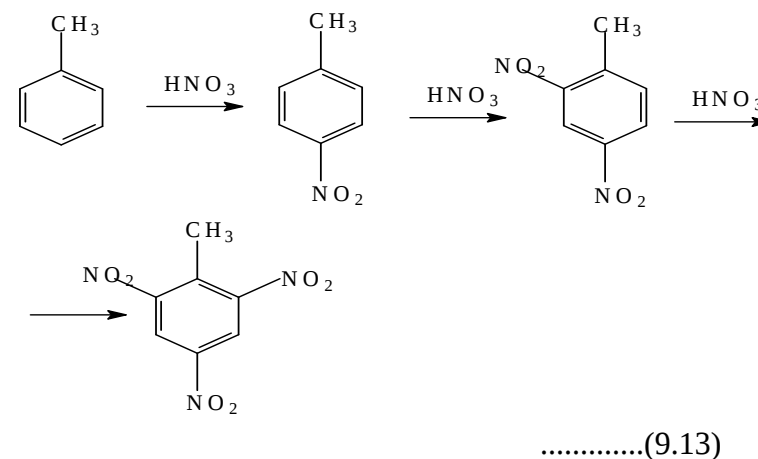
Benzolun nitrolaşması reaksiyasının mexanizmi:



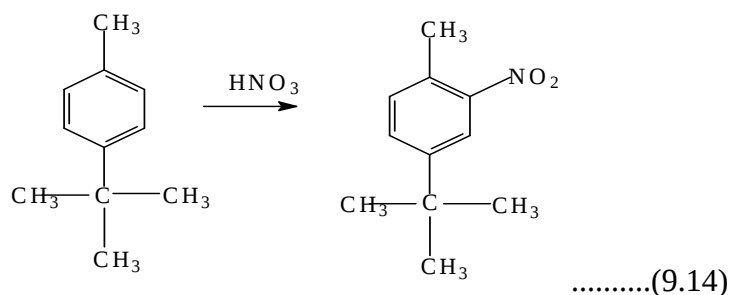
Benzolun nitrolaşması zamanı ikinci nitroqrup meta-vəziyyətində birləşir. İkinci nitroqrupun benzol nüvəsinə daxil edilməsi daha sərt nitrolaşma şəraitində – daha yüksək temperaturda, nitrat turşusunun daha yüksək qatılığında baş verir. Aromatik nüvəyə üçüncü nitroqrupun daxil edilməsi böyük çətinliklə meta- vəziyyətində gedir:



Benzol nüvəsində elektrodonor əvəzləyicilərin olması üç nitroqrupu adi şəraitdə nüvəyə daxil etməyə imkan verir. Məsələn, toluol aşağıdakı sxem üzrə nitrolaşır:

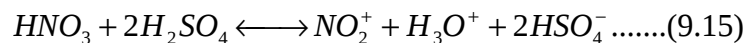


Nüvədə 2 əvəzləyicisi olan benzolun homoloqlarının nitrolaşması zamanı sterio effekt müşahidə olunur. Əgər bu əvəzləyicilər para- vəziyyətdədirsə, onda nitroqrup kiçik əvəzləyici yanında olur:

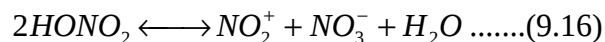


Nitrolaşmanın sürəti substrat (mühit) və nitrolaşdırıcı qarışığın tərkibindən asılıdır. Məsələn, nitrobenzolun nitrolaşması zamanı 90%-li nitrat turşusundan istifadə olunduqda optimal nəticə əldə olunur. Nitrat turşusunun qatılığının 80%-ə qədər azaldılması reaksiya sürətinin 3000 dəfə azalmasına səbəb olur.

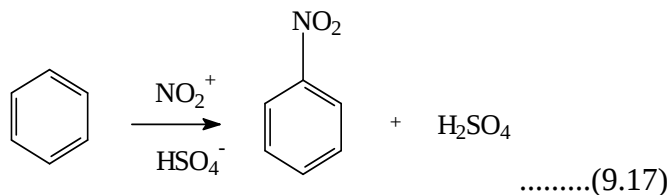
Hal-hazırda müəyyən olunmuşdur ki, nitrat turşusu ilə sulfat turşusu qarışığı arasında aşağıda göstərilən tənlik üzrə tarazlıq yaranır:



Təmiz nitrat turşusu nitrolaşma şəraitində aşağıdakı sxem üzrə dissosiasiyaya uğrayır:

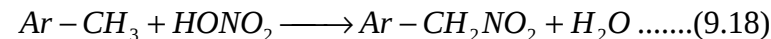


Nitronium kationunun $-\text{NO}_2^+$ iştirakı ilə nitrolaşma prosesi hidrogenin əvəz olunması ilə gedir:

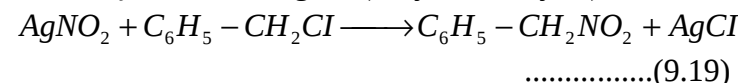


2. Yan zəncirində nitroqrup olan aromatik nitrobirləşmələrin alınması üsulları alifatik sıra nitrobirləşmələrinin alınması üsulları kimidir:

Benzolun homoloqlarının duru nitrat turşusunun iştirakı ilə nitrolaşdırılması (Konovalov reaksiyası):



Yan zəncirdə olan hallogen törəmələrinin gümüş nitrit ilə qarşılıqlı təsirindən yan zəncirdə nitroqrup saxlayan aromatik nitrobirləşmələr əmələ gəlir (Mayer reaksiyası):



Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşma prosesi heterogen mühitdə gedir. Belə mühitdə iki maye – karbohidrogen və turşular qarışığı olur. Bu mühitlər qismən bir-birində həll olur. Aromatik karbohidrogenlərin sənaye nitrolaşmasının sürəti son nəticədə nitrolaşdırıcı qarışığın qatılığından asılı olur ki, bu nisbət də aşağıdakı tənliklə müəyyən edilir:

$$\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4] - \text{H}_2\text{O}}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

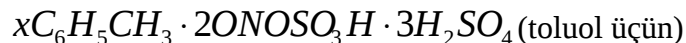
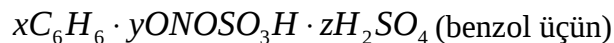
Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşdırılması zamanı sulfat, nitrat turşularının su ilə qarışığının nitrolaşdırıcı qabiliyyəti nitrolaşdırıcı aktivlik faktoru (n.a.f.) ilə xarakterizə olunur:

$$\text{n.a.f.} = S_C \frac{140}{140 - N_C} \text{(9.20)}$$

Burada S_C və N_C turşu qarışığında uyğun olaraq sulfat və nitrat turşusunun qatılıqlarıdır (kütlə %-i ilə). $N_C \rightarrow 0$

$\text{n.a.f.} \longrightarrow S_S$ olur. Başqa sözlə nitrolaşdırıcı aktivlik faktoru işlənmiş sulfat turşusunun qatılığına uyğun gəlir. Hər bir nitrolaşma prosesi üçün n.a.f. həddi mövcuddur. Bu qiymətdən aşağı həddə praktik olaraq nitrolaşma getmir. Nitrolaşma

prosesi zamanı yan məhsullar da alınır. Bunlara nitrofenollar, di-, trinitrofenollar və aşağıdakı kompleks birləşmələr aiddir.

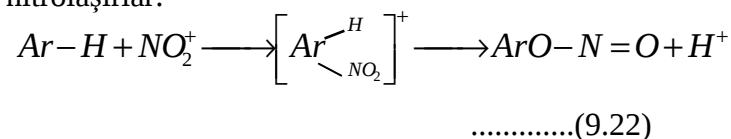


Aromatik karbohidrogenlərin nitrolaşması zamanı fenolların əmələ gəlməsini müxtəlif müəlliflər müxtəlif cür izah edirlər. Bunlardan bir neçə mümkün olan sxem aşağıdakı kimdir:

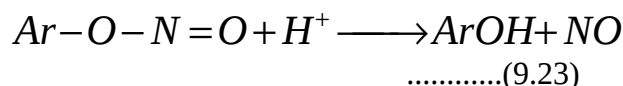
Birinci sxem:



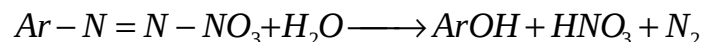
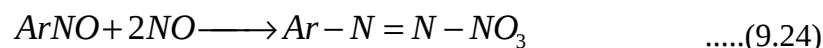
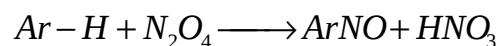
Fenollar aromatik karbohidrogenlərə nəzərən daha sürətlə nitrolaşırlar:



İkinci sxem:



Üçüncü sxem:



Turşu qarışığının qatılığını və temperaturu artırıqda reaksiya qarışığında yuxarıda qeyd olunan kompleks birləşmələrin əmələ gəlmə imkanı artır. Bu halda reaksiya qarışığı tündləşir, qüvvətli köpüklənmə və həlməşikşəkilli qara çöküntü əmələ gəlir. Benzolun fasiləsiz nitrolaşma prosesi ilk dəfə SSRİ-də 1937-ci ildə təcrübə qurğusunda həyata keçirilmişdir. Benzolun nitrolaşma prosesinin optimal parametrləri aşağıdakı kimidir:

a) Nitrolaşdırıcı qarışığın tərkibi – 34% HNO₃, 54,5% H₂SO₄, 11,5% H₂O.

b) Nitrolaşmadan sonra işlənmiş turşunun tərkibi – 0,6% HNO₃, 72,5% H₂SO₄, 0,2% NO₂, 0,5% C₆H₅NO₂;

v) Əmtəlik nitrobenzolun tərkibində dinitrobenzolun miqdarı 0,1%-dən, benzolun miqdarı isə 0,6%-dən çox olmur. Nitrobenzolun nəzəri hesablanmış miqdara görə çıxımı 98,5% olur.

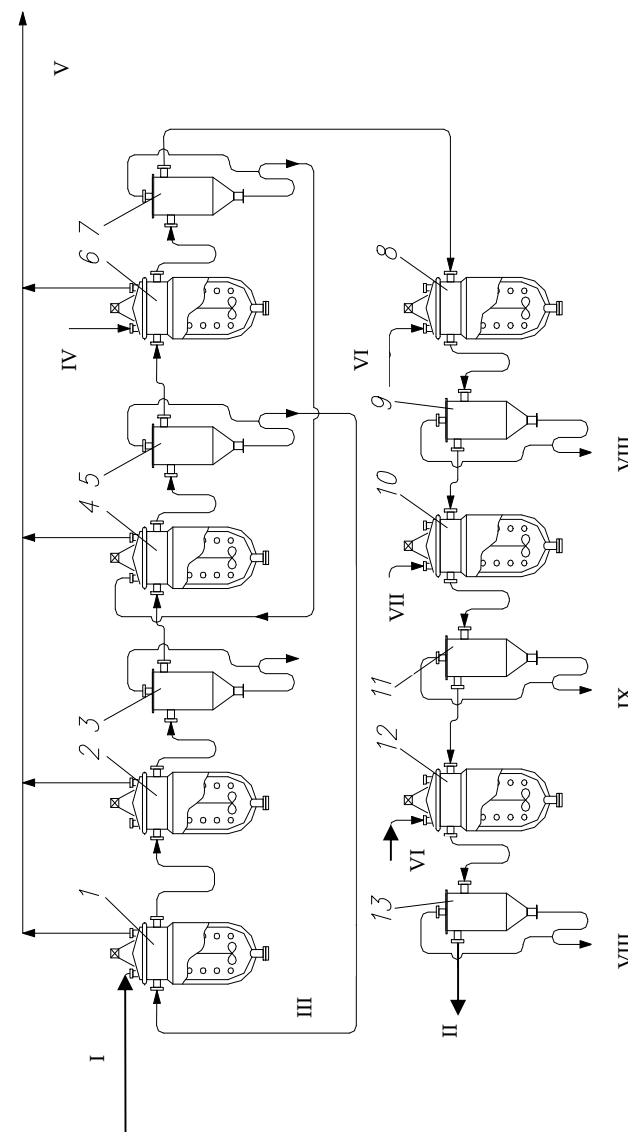
q) Nitrolaşma temperaturu 65–70°C olur. Reaksiyanın istiliyini tam kənarlaşdırmaq üçün bir çəki hissə benzola 14 çəki hissə işlənmiş turşu tələb olunur. Reaksiya kütləsinin reaktorda qalma müddəti 6,5 dəqiqə olur. Nitrolaşmaya verilən benzol kükürdlü birləşmələrdən təmizlənməlidir. Bunun üçün Mo–Co katalizatoru üzərində 350°C-də hidrotəmizləmə prosesi aparılır. Nitrolaşdırıcı qarışıq melanj (89% HNO₃, 7,5% H₂SO₄ və 3,5% H₂O) və kupuros yağından (92,5% H₂SO₄ və 7,5% H₂O) hazırlanır. Nitrolaşma prosesində sulfat turşusu katalizator rolunu oynayır. Nitrolaşma zamanı alınan su nitrat turşusunun qatılığını azaldır. Ona görə də əlavə reaksiyalar gedir. Proses zamanı mono- və polinitrobirləşmələr alınır. Mononitrobirləşmələrin alınması zamanı nitrat turşusu hesablanmış miqdardan bir qədər az, polinitrobirləşmələrin alınması zamanı isə nitrat turşusu hesablanmış miqdardan 15–20% artıq götürülür.

9.2.1. Benzolun fasiləsiz nitrolaşması prosesinin texnologiyası

Benzolun fasiləsiz nitrolaşması prosesinin texnoloji sxemi şəkil 9.2.- də göstərilmişdir. İlk benzol 1 reaktor-nitratora (şəkil 9.3.) daxil olur. Buraya eyni zamanda 5 separatorundan qismən işlənmiş turşu qarışığı da verilir. Ekzotermik proses zamanı ayrılan istiliyi xaric etmək üçün reaktor – hidratorlar içərisindən soyuq su keçirilən borularla soyudulur. Karbohidrogen və turşu qarışığı qarışdırıcının köməyi ilə

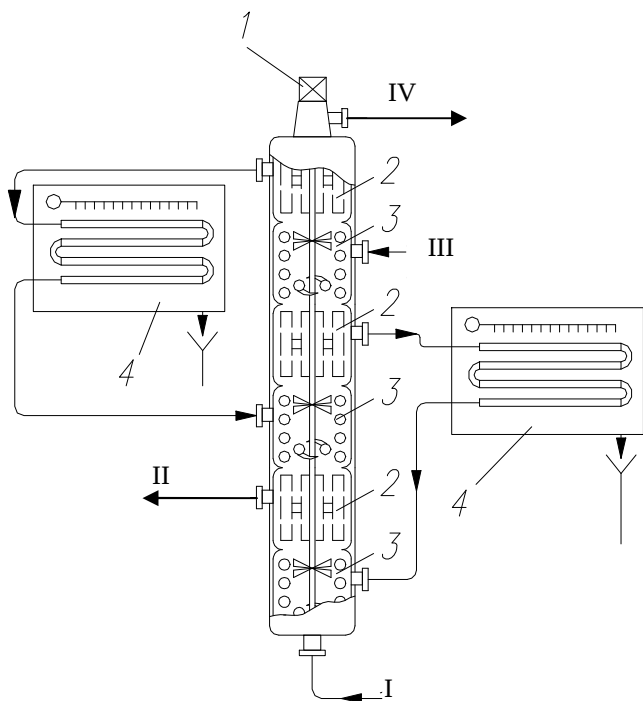
emulsiyaya çevrilir və 2 nitratoruna daxil edilir. Buradan qismən nitrolaşmış karbohidrogen və işlənmiş turşu qarışığı 3 separatoruna göndərilir. Burada emulsiya iki laya ayrılır, işlənmiş turşu separatorun aşağısından çıxarılır, üzvi faza isə fasiləsiz olaraq 4 nitratoruna axıdılır. Bu aparata həm də 7 separatorundan qismən işlənmiş turşu qarışığı da daxil edilir. Nitrolaşma prosesi təzə nitrolaşdırıcı qarışıq verilən 6 reaktorunda başa çatdırılır. 7 separatorunda ayrılan nitrolaşmış məhsullar 8 və 12 aparatlarında soyuq və isti su ilə, 10 aparatında qalıq turşuları neytrallaşdırmaq üçün soda məhlulu ilə yuyulur. Sonra nitrolaşmış məhsullar 11 çökdürücüsündə işlənmiş soda məhlulundan ayrılır. İşlənmiş soda məhlulu 11 çökdürücüsünün aşağısından çıxarılır. 11 çökdürücüsündən nitrolaşmış məhsullar 12 kalonunda su ilə neytral mühit yaranana qədər yuyulur, 13 çökdürücüsündə işlənmiş sudan ayrılır və təmizlənmiş nitrolaşmış məhsullar ayrılma şöbəsinə göndərilir. 1 ton benzolun nitrolaşması üçün 63% nitrat və 96% sulfat turşusundan ibarət olan nitrolaşdırıcı qarışıq hazırlanır. Bu halda 3,5 tona yaxın 75%-li işlənmiş sulfat turşusu əmələ gəlir. Onun bir hissəsi melanj və 18–20%-li oleumdan nitrolaşdırıcı qarışığın hazırlanmasına sərf olunur. Lakin yenə də 1,2 tona qədər sərf olunmayan və tətbiq sahəsi tapılmayan işlənmiş turşu qalır ki, bu da ekoloji baxımdan şiddi problemlər yaradır. Odur ki, sulfat turşusu və nitrobenzolun istehsal proseslərini eyni bir müəssisədə həyata keçirmək iqtisadi baxımdan məqsədəuyğun hesab edilir.

Aromatik nitrobirləşmələr əsasən partlayıcı maddələr və aralıq məhsul kimi aminlərin alınmasında istifadə olunur.



Şekil 9.2. Benzolün mayefazalı nitrolaşma prosesinin teknoloji sxemi:

1,2,4,6 – reaktor-niratorlar; 3,5,7,9,11,13 – separatorlar; 8,10,12 – yuyucu tutumlar; I – karbohidrogenlər; II – nitrolaşmı məhsulları; III – işlənmiş tərsu qarışığı; IV – tərsu qarışığı; V – azot oksidləri; VI – su; VII – soda məhlulu; VIII – işlənmiş su; XI – işlənmiş soda məhlulu;



Şəkil 9.3. Aromatik karbohidrogenlərin axınlı nitratorda nitrolaşdırılması prosesinin texnoloji sxemi.

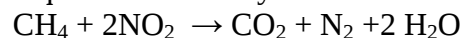
1 – motor; 2 – seperasiya kamerası; 3 – nitrolaşma kamerası; 4 – soyuducu; I – karbohidrogenlər; II – qurulaşdırılmış turşu; III – ilkin turşu; IV – turşunun bir hissəsi ilə nitrolaşma.

9.3. Yeni nitrolaşma texnologiyalarının işlənməsi

Nitrolaşma – mürəkkəb, təhlükəli, ekoloji gərgin prosesdir, lakin onsuz bir sıra məhsulların sintezi mümkün deyildir. Yeni texnoloji əsaslarla nitrolaşma prosesinin istifadə perspektivləri – prosesin kəskin partlayış təhlükəliliyinin, qırıqab sularının tərkibində turş tullantıların və nitrobirləşmələrin azaldılması nitrolaşma prosesinin təhlükəsiz həyata keçirilməsinə imkan yaradır. Nitrobenzolun havada buraxıla bilən qatılıq həddi $5 \cdot 10^{-6}$ q/l təşkil edir.

Nitrobenzolun istehsalı prosesində əsas ekoloji problem böyük miqdarda tətbiq sahəsi olmayan işlənmis sulfat turşusunun əmələ gəlməsidir. Ona görə də nitrolaşma prosesində yaranan turşu tullantılarının azaldılması üsullarının işlənilməsi istiqamətində işlər aparılır. Bu üsullardan biri prosesin asan regenerasiya oluna bilən mühitdə – qurulaşdırılmış nitrat turşusu və aşağı temperaturda qaynayan üyü həllədicilərin iştirakı ilə aparılmasıdır. Mühit kimi qurulaşdırılmış nitrat turşusunun çatışmayan cəhəti onun oksidləşdirici xassəsinə malik olması, korroziyaya qarşı davamlılığı və yüksək təhlükəliliyi hesab olunur. Üzvi həllədicilərdə nitrat turşusu özünü sulfat turşusundakına nəzərən daha zəif nitrolaşdırıcı reagent kimi aparır. Nitrolaşma prosesinin ən radikal üsulu sulfat turşusunun nitrolaşma şəraitində həll olmayan bərk güclü turş katalizatorlarla əvəz olunmasından ibarətdir. Məsələn, bu məqsədlə superturş H⁺ və P⁺ alkansulfoturşular və onlar əsasında hazırlanan qurulaşdırılmış turşulardan istifadə olunur. Qaz fazada nitrolaşma prosesi intensiv tədqiq olunur. Hazırkı dövrdə suyun azeotrop qaynaması prosesi işlənilib hazırlanmışdır. Benzol su ilə azeotrop qaynayıb əmələ gətirir. Benzoldan böyük miqdarda istifadə etmək üçün 120°C temperaturda benzol, su və nitrat turşusu qarışdırılır və sulfat turşusu durulaşmır. Lakin alınan

nitrobenzolun keyfiyyəti aşağı olur. Benzolun 65%-li nitrat turşusu ilə nitrolaşması işlənilib hazırlanmışdır ki, burada da işlənmiş sulfat turşusunun yaranması problemi aradan qaldırılmışdır. Proses zamanı alınan azot oksidlərinin tutulması vacibdir. Aztonnajlı proseslərdə azot oksidlərini qələvi məhlulunun köməyi ilə tuturlar. Çoxtonnajlı proseslərdə isə azot oksidləri təbii qaz axını altında yandırılır:



Bununla yanaşı yuyucu suların və qələvi məhlullarının, həmçinin də durulaşdırılmış turş suların zərərsizləşdirilməsi mühüm ekoloji problem hesab olunur.

Hal – hazırda nitrolaşma proseslərinin yeni texnologiyalar əsasında aparılmasına həsr olunan intensiv tədqiqat işləri davam etdirilir. Bu tədqiqat işləri əsasən nitrolaşma prosesinin başlanğıcının partlayış təhlükəsinin, çirkab suların tərkibində turş tullantıların və nitrobirləşmələrin azaldılmasına həsr olunur. Nitrolaşma reagentlərinin, mühitin, katalizatorların, ayrılma üsullarının geniş intervalda dəyişdirilməsinin mümkünlüyü optimal texnoloji rejimin seçilməsinə imkan yaradır. Benzolun volfram – sirkon, bir sıra seolit və Al – bentonit tərkibli katalizatorlarla 65%-li nitrat turşusu vasitəsilə yeni nitrolaşma prosesi işlənilib hazırlanmışdır. Göstərilmişdir ki, nitrobenzolun çıxımı prosesin aparılma şəraitindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Nitrolaşma prosesində ən çox aktivlik göstərən güclü turşu xassəsinə malik olan WO_3/ZrO_2 və Al – bentonit katalizatorları olmuşdur. WO_3/ZrO_2 katalizatorunun iştirakı ilə gedən nitrolaşma prosesində selektivliyin 100%-ə yaxın olduğu halda nitrobenzolun çıxımı 70% olmuşdur.

İstifadə olunan ədəbiyyatlar

1. N.Ə.Səlimova, B.Ş.Şahpələngova «Yeni ekoloji təhlükəsiz proseslər» dərs vəsaiti, Bakı ADNA-nın nəşri, 2009. 162c.
2. S.Ə.Novruzov “Ümumi kimya texnologiyası və sənaye ekologiyası”, Ali məktəblər üçün dərsliklər və dərs vəsaitləri seriyasından, Bakı, “Maarif”, 1991, 384 səh.
3. M.İ.Rüstəmov, V.M.Abbasov, A.M.Məhərrəmov, N.Ə.Səlimova, Z.C.Seyidov, M.M.Abbasov “Əsas üzvi və neft kimya sintezi” dərslik, Bakı, “Bakı” nəşriyyatı, 2003-cü il, 265 səh.
4. M.Ə.Ağakışiyeva, S.F.Əliyeva. “Ümumi kimya texnologiyası” dərslik, ADNA-nın mətbəəsi, Bakı 2007, 331 səh.
5. M.H.Rzayev, A.Ə.Cabbarov, “Ümumi kimya texnologiyası” Bakı 1995, 242 səh.
6. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов. - М.: Высш. шк., 1985. - 448 с.
7. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология: Учеб. для техн. вузов / М.: Высш. шк., 1990 – 520 с.
8. Общая химическая технология. Учебник для химикотехн. спец. вузов. В 2-х т. / И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Д.А. Кузнецов и др.; Под ред. И.П. Мухленова. - 4 изд. - М.: Высш. шк., 1984. - 263 с.
9. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов / А.Г. Амелин, А.И. Малахов, И.Е. Зубова и др.; Под ред. А.Г. Амелина. - М.: Химия, 1977. - 400 с.
10. Расчеты химико-технологических процессов. Учебное пособие для вузов / Туболкин А.Ф., Тумаркина Е.С., Тарат Э.Я. и др.; Под редакцией И.П. Мухленова - изд. 2-е - Л.: Химия, 1982. - 248 с.
11. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах: Учебное пособие для вузов. - 2 изд., перераб. - Л.: Химия, 1986. - 224 с.

12. Практикум по общей химической технологии: учебное пособие для студентов вузов / Под ред. И.П. Мухленова. - М.: Высш. шк., 1979. - 421 с.
13. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. - М.: Химия, 1986. - 624 с.
14. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. - Л.: Химия. 1982. - 245 с.
15. Кононова Г.Н. и др. Сборник заданий по расчетам курсовых работ и домашних заданий для студентов направления "Химическая технология и биотехнология"/ М.: МИТХТ. 1995 г., 50 с.
16. Амелин А.Г. Общая химическая технология. Учебное пособие, М.: Химия, 1977, 400 с.
17. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров М.: Химия, 2007. 336 с.
18. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981.
19. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учеб. для вузов.- М.: Химия, 1999.- 472 с.
20. Беренгартен М.Г. , Бондарева Т.И. , Кутепов А.М. учебник для вузов, 3-е изд., перераб., ВУЗ Издательство: Академкнига, 2007, 528 с.
21. Кондауров Б.П. Общая химическая технология: учебное пособие для студ.высш.учеб.заведений, М.: Издательский цент «Академия» 2005, 336 с.
22. Бесков В.С. Общая химическая технология: Учебник для вузов. Издательство: Академкнига, 2005, 452 с.
23. Практикум по общей химической технологии: учебное пособие для студентов вузов / Под ред. И.П. Мухленова. - М.: Высш. шк., 1979. - 421 с.
24. Аблонин Б.Е. Основы химических производств. – М.: Химия, 2001.

25. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1983.
26. Расчеты химико-технологических процессов. /под ред. Мухленова И.П. – Л.: Химия, 1982.
27. Адельсон С.В. и др. Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1985. 607 с.
28. Горелик М.В., Эффос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М: Химия, 1992. 640 с.
29. Новые процессы органического синтеза» Под ред. Черных С.П., Москва «Химия» 1989, 331 с.
30. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза.» М., Химия, 1985, 607 с.
31. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. Пособие для вузов. Москва. «Высшая школа» 2003.536 с.
32. Тимофеев В.С, Львов С.В. Серафимов «Технология основного органического синтеза.» - М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1981, 94с. Москва, «высшая школа», 2003 г. 536 с.
33. Ганкин В.Ю., Гуревич Г.С. «Технология оксосинтеза.» Л.: «Химия», 1981. 269 с.
34. Кафаров В.В. «Принципы создания безотходных химических производств.» М,: «Химия», 1982, 288 с.
35. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. «Технология основного органического синтеза.» - М.:Химия, 1993, 416с.
36. Фальве Ю. «Синтезы на основе окиси углерода: Пер. с нем./Под ред. Н.С.Имянитова.- Л.: Химия, 1971, 216 с.
37. Хайлов В.С., Брандт Б.Б. Введение в технологию основного органического синтеза.» - Л.:Химия, 1969, 555 с.

38. Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М.:Химия, 1973, 264 с.

MÜNDƏRİCAT

Səh

Giriş	3
1. Ümumi kimya texnologiyasının nəzəri əsasları	5
1.1. Ümumi kimya texnologiyası haqqında məlumat	5
1.2. Kimya texnologiyasının inkişafının əsas istiqamətləri	6
1.2.1. Texnoloji proseslərin sxemi	9
1.3. Əsas texnoloji anlayışlar	14
1.4. Kimya texnologiyasının əsas qanunauyğunluqları	18
1.5. Texnoloji proseslərdə kimyəvi tarazlıq	27
2. Kimyəvi reaktorlar, istehsal proseslərinin layihələndirilməsi, kimyəvi proseslərin və reaktorların modelləşdirilməsi	30
2.1. Katalitik proseslər haqqında ümumi anlayış	30
2.2. Texnoloji proseslərin əsas reaktorları	32
2.3. İstehsal proseslərinin layihələndirilməsi	53
2.4. Kimyəvi proseslərin və reaktorların modelləşdirilməsi	55
3. Kimya sənayesinin xammal mənbələri	69
3.1. Üzvi ehtiyatlardan səmərəli istifadə, tullantısız və aztullantılı texnologiya	75
3.2. Təbii ehtiyatlar və xammaldan kompleks istifadə	76
3.3. Təkrar material və təkrar enerji ehtiyatları	77
3.4. Neft – kimya xammallarının əsas növləri	81
4. Xammalların zənginləşdirilməsi üsulları	86
4.1. Xəlbirləmə üsulu ilə zənginləşdirmə	88
4.2. Qravitasiya üsulu ilə zənginləşdirmə	88
4.3. Maqnitlə zənginləşdirmə (maqnitli separasiya) üsulu	92
4.4. Elektrostatik zənginləşdirmə üsulu	93
4.5. Radiometrik zənginləşdirmə	95
4.6. Flotasiya üsulu ilə zənginləşdirmə	97
5. Qeyri – üzvi maddələrin kimyəvi texnologiyası	102
5.1. Ammonyakın istehsal texnologiyası	102
5.1.1. Məqsədli məhsulun xarakteristikası	98

5.1.2. Amonyak sintezi prosesinin texnoloji tərtibatı-----	109
5.2. Nitrat turşusunun istehsal texnologiyası-----	112
5.2.1. Nitrat turşusunun istehsal üsulları -----	112
5.2.2. Məqsədli məhsulun xarakteristikası -----	114
5.2.3. Ammonyakın katalitik oksidləşməsi üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı prosesinin kimyəvi konsepsiyası--	114
5.2.4. Təqdim olunan texnologiyanın əsaslandırılması-----	122
5.2.5. Texnoloji parametrlərin seçilməsinin əsaslandırılması-----	125
5.2.6. Texnoloji sxemin izahı-----	125
5.2.7. Atmosfer təzyiqi altında duru nitrat turşusunun istehsalı-----	129
5.3. Sulfat turşusunun istehsal texnologiyası-----	130
5.3.1 Sulfat turşusunun xassələri və istifadə sahələri-----	130
5.3.2. Sulfat turşusu istehsalının xammal mənbələri-----	133
5.3.3. Sulfat turşusu istehsalının mütərəqqi üsulları və inkişaf perspektivləri-----	135
5.3.4. Sulfat turşusunun müasir alınma üsulları-----	137
5.3.5. Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun istehsal texnologiyası-----	145
5.4. Tullantı qazlarının tərkibində olan SO ₂ –nin oksidləşməsi və neytrallaşdırılması ilə sulfat turşusunun alınması----	151
5.5. Xlorid turşusu istehsalı, tətbiqi və emal istiqamətləri----	152
5.5.1. Xlorid turşusunun istehsal üsulları-----	152
5.5.2. Hidrogenxloridin ən ixtisaslaşmış tətbiqi və emal istiqamətləri-----	158
6. Üzvi maddələrin kimyəvi texnologiyası-----	161
6.1. İzoprenin istehsal texnologiyası-----	161
6.1.1. Xammal və alınan məhsulların seçilib əsaslandırılması-----	162
6.1.2. İzoprenin xassələri və əsas alınma üsulları-----	164
6.1.3. Dehidrogenləşmə prosesinin nəzəri əsasları-----	168
6.1.4. Texnoloji sxemin seçilib əsaslandırılması-----	173
6.1.5. İzamilenlərin dehidrogenləşdirilməsi ilə izoprenin	

istehsalı prosesinin texnologiyası-----	176
6.1.6. İzobutilenin formaldehidlə kondensləşməsi üsulu ilə izoprenin istehsalı prosesinin texnologiyası-----	180
6.2. α-Metilstirolun istehsal texnologiyası -----	183
6.2.1. İstehsal üsulunun xammal və məhsullarının seçilib əsaslandırılması-----	183
6.2.2. İzopropilbenzolun dehidrogenləşmə prosesinin elmi əsasları-----	189
6.2.3. α- Metilstirolun sənaye alınma üsulları-----	191
6.2.4. İzopropilbenzolun dehidrogenləşdirilməsi ilə α-metil- stirolun istehsalı prosesinin texnologiyası -----	193
6.3. Formaldehidin istehsal texnologiyası-----	196
6.3.1. Formaldehidin əsas alınma üsulları-----	196
6.3.2. Metanolun oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi ilə formaldehidin istehsal texnologiyası-----	198
6.4. Etilen oksidinin istehsalı-----	200
6.4.1. Etilen oksidinin fiziki və kimyəvi xassələri-----	201
6.4.2. Etilen oksidinin istehsal üsulları-----	207
6.4.3. Etilenin katalitik oksidləşməsi-----	212
6.5. Sirkə turşusunun istehsal texnologiyası -----	217
6.5.1. Sirkə turşusunun əsas alınma üsulları və fiziki – kimyəvi xassələri -----	217
6.5.2. Asetaldehidin oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun alınması-----	220
6.5.3. Normal butanın oksidləşməsi ilə sirkə turşusunun alınması-----	224
6.5.4 Metanol və karbon oksidi əsasında sirkə turşusunun İstehsalı-----	230
7. Xlorüzvi məhsulların istehsalı-----	232
7.1. Dixloremanın alınma üsulları -----	232
7.1.1. Dixloremanın istehsalı prosesinin xammal və alınan məhsullarının seçilib əsaslandırılması -----	234
7.1.2. Prosesin elmi əsasları -----	239

7.1.3. Etilenin birbaşa xlorlaşması ilə 1,2- dioxlorethanın alınması prosesinin texnologiyası -----	243
7.2. Vinilxloridin istehsal texnologiyası -----	247
7.2.1. Vinilxlorid istehsalı prosesinin xammal və məhsullarının seçilib əsaslandırılması-----	249
7.2.2. Vinilxloridin fiziki – kimyəvi xassələri-----	258
7.2.3. Asetilenin hirdoxlorlaşma prosesinin nəzəri əsasları--	261
7.2.4. Asetilenin hidroxlorlaşdırılması ilə vinilxloridin istehsalı prosesinin texnologiyası-----	265
8. Sulfatlaşma və sulfolaşma reaksiyaları əsasında sintezlər -----	268
8.1. Spirt və olefinlərin sulfatlaşdırılması -----	268
8.1.1. Alkilsulfatlar əsasında yuyucu vasitələrin alınması prosesinin texnologiyası-----	273
8.2. Parafinlərin sulfooksidləşməsi və sulfoxlorlaşması-----	275
8.2.1. Alkilsulfonatlar istehsalı-----	276
8.2.2. Alkilsulfonatların istehsal texnologiyası-----	278
8.3. Alkilaromatik karbohidrogenlərin sulfolaşdırılması-----	281
8.3.1. Oleum və SO ₃ ilə sulfolaşma -----	282
8.3.2. Alkilbenzolsulfonatların istehsal texnologiyası-----	283
9. Nitrolaşma və nitrozilləşmə prosesləri-----	286
9.1. Alifatik nitrobirləşmələrin alınma üsulları -----	286
9.1.1. Propanın qaz fazada nitrat turşusunun iştirakı ilə nitrolaşma prosesinin texnologiyası-----	289
9.2. Aromatik nitrobirləşmələrin alınma üsulları-----	292
9.2.1. Benzolun fasiləsiz nitrolaşması prosesinin texnologiyası-----	297
9.3. Yeni nitrolaşma texnologiyalarının işlənməsi.....	301
İstifadə olunan ədəbiyyatlar-----	303