

**SINTEZ GAZI ASOSIDA UGLEVODORODLAR OLISH JARAYONINI
O'RGANISH VA FISHER-TROPISH SINTEZ REAKSIYASI**

Ziyodullaev Asror Ilhom o'g'li

Xudayarov Xumoyun Asliddin o'g'li

Qarshi Muhandislik-Iqtisodiyot Instituti,

Neft va gazni qayta ishlash kafedrasi magistranti

Bozorov O.N.

Iqtisodiyot va pedagogika universiteti rektori t.f.n, dotsent

Annotatsiya: Maqola sintez gazidan sun'iy suyuq yoqilg'i, uglevodorodlar (Fisher-Tropsh sintezi) va aldegidlar (gidroformillanish yoki okso-sintez) olish uchun muqobil neft xom ashyosi sifatida foydalanishga bag'ishlangan. Ko'rib chiqilgan reaksiyalarning mexanizmlari muhokama qilinadi.

Kalit so'zlar: Fisher-Tropsh sintezi, uglevodorod, OPEK , pentokorbanil

Kirish: Tarix juda ko'p misollarni biladi, chunki shoshilinch ehtiyoj tufayli uzoq vaqtdan beri mavjud bo'lgan hayotiy muammolarni hal qilishda yangi o'ziga xos yondashuvlar paydo bo'ldi. Shunday qilib, urushdan oldingi Germaniyada neft manbalaridan mahrum bo'lib, kuchli harbiy texnikaning ishlashi uchun zarur bo'lgan yoqilg'ining keskin tanqisligi paydo bo'ldi. Ko'mir qazib olinadigan ko'mirning katta zahiralari ega bo'lgan Germaniya uni suyuq yoqilg'iga aylantirish yo'llarini izlashga majbur bo'ldi. Bu muammo mukammal kimyogarlarning sa'y-harakatlari bilan muvaffaqiyatli hal qilindi, ular haqida birinchi navbatda Kayzer Vilgelm nomidagi ko'mirni o'rganish instituti direktori Frants Fisherni eslatib o'tish kerak.

1926-yilda F.Fisher va G.Tropshning "Oddiy bosimda neft uglevodorodlarini to'g'ridan-to'g'ri sintez qilish to'g'risida" ishi nashr etildi, unda uglerod oksidini atmosfera bosimida vodorod bilan qaytarganda turli xil moddalar ishtirokida ekanligi ma'lum qilindi. katalizatorlar (temir - sink oksidi yoki kobalt - oksidli xrom) 270 ° S da, metanning suyuq va hatto qattiq gomologlari olinadi.

Shunday qilib, uglerod oksidi va vodoroddan uglevodorodlarning mashhur sintezi paydo bo'ldi, keyinchalik u Fisher-Tropsh sintezi deb ataladi. CO va H₂ ning turli nisbatdagi aralashmasi, sintez gazi deb ataladi, uni ko'mirdan yoki boshqa karbonli xom ashyodan osongina olish mumkin.

Shuni ta'kidlash kerakki, Fisher-Tropsh sintezi ishlab chiqilgan vaqtga kelib, suyuq yoqilg'ini olishning yana bir usuli mavjud edi - sintez gazidan emas, balki to'g'ridan-to'g'ri ko'mirdan to'g'ridan-to'g'ri gidrogenlash orqali. Bu sohada nemis kimyogari F. Bergius ham sezilarli muvaffaqiyatlarga erishdi, u 1911 yilda ko'mirdan benzin oldi. Rostini aytganda, biz ta'kidlaymizki, Fisher-Tropsh sintezi noldan paydo

bo'lmagan - o'sha vaqtga kelib organik kimyo va geterogen kataliz yutuqlariga asoslangan ilmiy shartlar mavjud edi. 1902 yilda P. Sabatier va J. Sanderan birinchi bo'lib CO va H₂ dan metan olishgan. 1908 yilda E. Orlov uglerod oksidi va vodorodni ko'mirga yotqizilgan nikel va palladiydan iborat katalizator orqali o'tkazganda, etilen hosil bo'lishini aniqladi.

Sun'iy suyuq yoqilg'i sanoati Ikkinchi jahon urushi davrida eng yuqori cho'qqiga chiqdi. Sintetik yoqilg'i Germaniyaning aviatsiya benziniga bo'lgan ehtiyojini deyarli to'liq qoplaganini aytish kifoya. 1945 yildan keyin neft qazib olishning jadal rivojlanishi va neft narxining pasayishi tufayli CO va H₂ dan suyuq yoqilg'ini sintez qilishning hojati yo'q edi. Neft-kimyo bumi keldi. Biroq, 1973 yilda neft inqirozi boshlandi - OPEK (Neft eksport qiluvchi mamlakatlar tashkiloti) neft qazib oluvchi davlatlar xom neft narxini keskin oshirdi va jahon hamjamiyati yaqin kelajakda neftning kamayishi real tahdidini tushunishga majbur bo'ldi. arzon va arzon neft resurslari. 70-yillardagi energiya zarbasi olimlar va sanoatchilarning neftga muqobil xom ashyolardan foydalanishga bo'lgan qiziqishini jonlantirdi va bu erda birinchi o'rin, shubhasiz, ko'mirga tegishli. Dunyodagi ko'mir zahiralari juda katta, ular turli hisob-kitoblarga ko'ra, neft resurslaridan 50 barobar ko'p va ular yuzlab yillar davom etishi mumkin. Hech shubha yo'qki, yaqin kelajakda sintez gazidan foydalanish nafaqat "ko'mir" yoqilg'ilarini ishlab chiqarishda va unchalik muhim emas (bu erda neft yoqilg'isi bilan raqobatlashish hali ham qiyin), balki birinchi navbatda Organik sintezning maqsadlari. Hozirda sanoat miqyosi Fisher-Tropsch usuli faqat Janubiy Afrikada benzin, gazoyli va parafinlarni ishlab chiqaradi. Sasol zavodlarida yiliga 5 million tonnaga yaqin suyuq uglevodorodlar ishlab chiqariladi.

CO va H₂ ga asoslangan sintezlar bo'yicha tadqiqotlarning jadallashuvining aksi bitta uglerodli molekulalar kimyosiga (C₁ kimyosi deb ataladigan) bag'ishlangan nashrlarning keskin o'sishidir. 1984 yildan "C₁-Molecule Chemistry" xalqaro jurnali nashr etilmoqda. Shunday qilib, biz ko'mir kimyosi tarixida kelayotgan uyg'onishning guvohi bo'lamiz. Keling, uglevodorodlar va ba'zi qimmatli kislorodli birikmalarni ishlab chiqarishga olib keladigan sintez gazini aylantirishning ba'zi usullarini ko'rib chiqaylik. CO ning o'zgarishida eng muhim rol heterojen va bir jinsli katalizga tegishli.

Uglevodorodlar — molekulalari faqat uglerod va vodorod atomlaridan tuzilgan organik birikmalar sinfi. U tuzilishiga ko'ra, atsiklik yoki alifatik (molekuladagi uglerod atomlari birbiri bilan chiziqli yoki tarmoklangan zanjir bo'lib boglangan), izotsiklik yoki karboiiklik (molekulasi 3 ta va undan ko'p uglerod atomi halqasi — siklidan iborat) xilga bo'linadi. Bu guruh U. atsiklik va aromatik uglevodorodlardan iborat (yana qarang Aromatik birikmalar). Atsiklik U to'yingan uglevodorodlar va to'yinmagan uglevodorodlarsan tashkil topgan. Alitsiklik U. ham to'yingan va tuyinmagan bulishi mumkin. U. gomologik katorlar hosil qiladi (yana qarang Organik kime). Neft, tabiiy yonuvchi gazlar, ba'zi sanoat gazlari va smolasi U.dan iborat.

SINTEZ GAZI ISHLAB CHIQRISH

Sintez gazini ishlab chiqarishning birinchi usuli gazlashtirish edi toshko'mir, bu XIX asrning 30-yillarida Angliyada yonuvchan gazlarni olish uchun amalga oshirildi: vodorod, metan, uglerod oksidi. Bu jarayon ko'pgina mamlakatlarda 1950-yillarning o'rtalariga qadar keng qo'llanilib, uning o'rnini tabiiy gaz va neftga asoslangan usullar egallagan. Biroq neft resurslarining qisqarishi munosabati bilan gazlashtirish jarayonining ahamiyati yana osha boshladi.

Hozirda uchta asosiy mavjud sanoat usuli sintez gazini olish.

1. Ko'mirni gazlashtirish. Jarayon ko'mirning suv bug'lari bilan o'zaro ta'siriga asoslangan:



Bu reaksiya endotermik bo'lib, 900-1000°S haroratda muvozanat o'ngga siljiydi. Ishlab chiqilgan texnologik jarayonlar, bug 'kislrodli portlashdan foydalangan holda, bunda yuqoridagi reaksiya bilan bir qatorda, kerakli issiqlik muvozanatini ta'minlaydigan ko'mir yonishning ekzotermik reaksiyasi sodir bo'ladi:

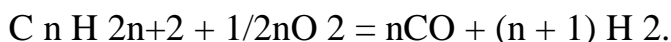


2. Metanning konversiyasi. Metanning suv bug'lari bilan o'zaro ta'siri reaksiyasi nikel katalizatorlari (Ni-Al₂O₃) ishtirokida yuqori haroratda (800-900 ° C) va bosimda amalga oshiriladi:



Xom ashyo sifatida metan o'rniga har qanday uglevodorod xom ashyosidan foydalanish mumkin.

3. Uglevodorodlarning qisman oksidlanishi. Jarayon uglevodorodlarning 1300 ° C dan yuqori haroratlarda to'liq bo'lmagan termal oksidlanishidan iborat:



Usul har qanday uglevodorod xom ashyosiga qo'llaniladi, lekin sanoatda eng ko'p ishlatiladigan neftning yuqori qaynaydigan qismi - mazut.CO: H₂ nisbati sezilarli darajada sintez gazini olish uchun ishlatiladigan usulga bog'liq. Ko'mirni gazlashtirish va qisman oksidlanishda bu nisbat 1:1 ga yaqin bo'lsa, metan konversiyasida CO:H₂ nisbati 1:3 ni tashkil qiladi.Hozirgi vaqtda er osti gazlashtirish, ya'ni ko'mirni to'g'ridan-to'g'ri qatlamda gazlashtirish loyihalari ishlab chiqilmoqda. Qizig'i shundaki, bu fikrni D.I. Mendeleev 100 yil oldin. Kelgusida nafaqat ko'mirni, balki boshqa uglerod manbalarini, jumladan, shahar va qishloq xo'jaligi chiqindilarini ham gazlashtirish orqali sintez gazi olinadi.Uglerod oksidi, METAL KARBONILLARI VA ELEKTRON QOIDASI

Uglerod oksidi va vodorodga asoslangan ko'plab sintezlar amaliy va nazariy jihatdan katta qiziqish uyg'otadi, chunki ular ikkita oddiy moddadan eng qimmatli organik birikmalarni olish imkonini beradi. Va bu erda hal qiluvchi rolni inert CO va H₂ molekulalarini faollashtirishga qodir bo'lgan o'tish metallari tomonidan kataliz

o'ynaydi. Molekulalarning faollashishi ularning yanada reaktiv holatga o'tishidir. Ayniqsa, ta'kidlash kerakki, yangi turdagi kataliz, ya'ni o'tish metall komplekslari yoki metall kompleks katalizlari orqali sintez gazining transformatsiyasida keng rivojlandi (O.N.Temkin maqolasiga qarang).

CO molekulasida shunchalik inertmi? Uglarod oksidining inertligi haqidagi g'oyalar shartli. 1890 yilda Mond metall nikel va uglarod oksididan metallning birinchi karbonil birikmasini, qaynash nuqtasi 43°C bo'lgan uchuvchan suyuqlik - $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ni oldi. Tasodifiy sabab bo'lishi mumkin bo'lgan ushbu kashfiyot tarixi qiziq. Mond, NaCl , ammiak va CO_2 dan soda ishlab chiqarishda nikel reaktorlarining tez korroziyasining sabablarini o'rganib, korroziyaning sababi CO_2 tarkibida nikel bilan reaksiyaga kirishib tetrakarbonil Ni hosil qilgan karbon monoksit aralashmalari mavjudligini aniqladi. $(\text{CO})_4$. Ushbu kashfiyot Mondga uchuvchi nikel karbonilini olish va keyin uni nikel va CO ga qayta termal parchalash orqali nikelni tozalash usullarini yanada rivojlantirishga imkon berdi. 25 yildan keyin temir karbonil - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ham tasodifan topildi. BASFda uzoq vaqt unutilgan po'lat CO tsilindri ochilganda, pastki qismida sariq rangli suyuqlik - temir pentakarbonil topildi, u yuqori bosim ostida metall temirning CO bilan reaksiyasi natijasida asta-sekin hosil bo'ldi. Metall karbonillar juda zaharli birikmalar bo'lganligi sababli, dastlab kimyogarlarning ularga bo'lgan munosabati juda sovuq edi, ammo keyinchalik ajoyib xususiyatlar, shu jumladan katalitik xususiyatlar kashf qilindi, bu ularning, ayniqsa uglarod oksidi kimyosida keng qo'llanilishini aniqladi. E'tibor bering, nozik dispers holatda bo'lgan ko'plab metallar to'g'ridan-to'g'ri uglarod oksidi bilan reaksiyaga kirishishi mumkin, ammo bu tarzda faqat nikel va temir karbonillari olinadi. Boshqa metallarning karbonillari yuqori bosimlarda CO ishtirokida ularning birikmalarini kamaytirish orqali olinadi.

O'tish metallining karbonil komplekslarining tarkibini 18 elektron qoidasi asosida taxmin qilish mumkin, unga ko'ra, agar metallning valentlik elektronlari va ligand tomonidan taqdim etilgan elektronlar, bizning holatlarimizda, CO bo'lsa, kompleks barqaror bo'ladi. 18 ga teng, chunki bu holda elektron konfiguratsiya olijanob atom gazlarining (kripton) barqaror konfiguratsiyasiga mos keladi.

Uglarod oksidi molekulasida yolg'iz juft elektronlar mavjud, shu bilan birga uglarodda bir juft elektron metall bilan donor-akseptor aloqasini hosil qilish uchun ta'minlanishi mumkin. Misol tariqasida temir va nikel karbonillarining $\text{Fe}(\text{CO})_5$ va $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tuzilishini ko'rib chiqamiz. Temir va nikel atomlari mos ravishda 8 va 10 valentlik elektronga ega va atomning elektron qobig'ini kripton asil gaz atomi konfiguratsiyasiga to'ldirish uchun 10 va 8 elektron etishmaydi, shuning uchun karbonillar hosil bo'lishida, temir atomi beshta CO molekularining elektron juftlari bilan ta'minlanishi kerak va nikel atomi - to'rtta.

Toq sonli valent elektronlarga ega bo'lgan o'tish metallari ikki yadroli karbonil komplekslarini hosil qiladi. Shunday qilib, to'qqiz valent elektronga ega bo'lgan kobalt

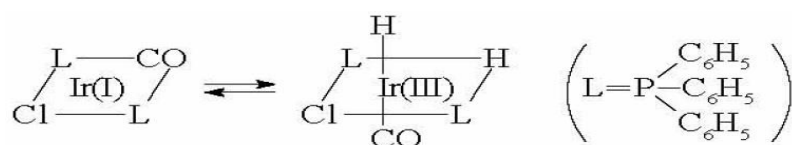
uchun barqaror elektron konfiguratsiyaga erishish uchun to'qqiz elektron etarli emas. Yagona yadroli komplekslar CO molekularidan to'rt juft qabul qilinganligi sababli juftlashtirilmagan elektronlarga ega bo'ladi va bunday radikal xarakterdagi zarralar bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashib, metall-metall bog' hosil qiladi va natijada dimerik kompleks Co₂ hosil bo'ladi. (CO)₈ hosil bo'ladi.

Uglerod oksidining metall bilan o'zaro ta'siri yoki muvofiqlashtirilishi elektron zichligini nafaqat CO ga, balki metallga ham qayta taqsimlanishiga olib keladi, bu karbonil kompleksining reaktivligiga sezilarli ta'sir qiladi. Eng keng tarqalgan CO muvofiqlashtirishning chiziqli turi:

Bunday holda, nafaqat s-o'zaro ta'sir uglerod elektronlarining erkin juftligi tufayli, balki elektronlarning metallning d-orbitalidan energetik mavjud bo'lgan bo'sh uglerod orbitallariga o'tishi tufayli p-o'zaro ta'sir ham sodir bo'ladi:

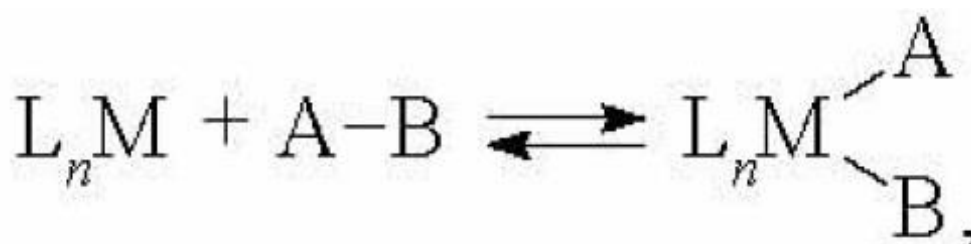
KATALIZDAGI ASOSIY REAKSIYALAR HAQIDA TUSHUNCHALAR

Metall kompleks katalizidagi bir qancha muhim asosiy reaksiyalarni qayd qilaylik. Bular, birinchi navbatda, oksidlovchi uqo'shilish va qaytaruvchi yo'q qilish reaksiyalari. Oksidlovchi qo'shilish - bu kompleksning metall markaziga neytral A-B molekularining, masalan, H₂ yoki halogenning qo'shilishi reaksiyasi. Bunday holda, metall oksidlanadi, bu uning koordinatsion sonining ko'payishi bilan birga keladi:



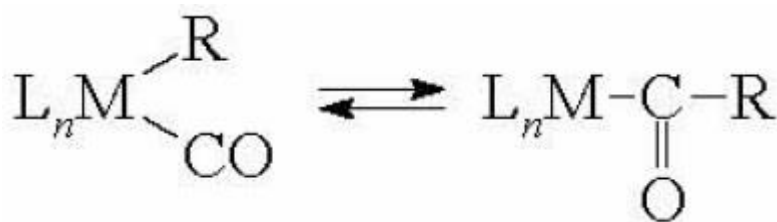
bu erda L - ligand. Ushbu qo'shilish A-B bog'ining ajralishi bilan birga keladi.

Vodorod molekulasining oksidlovchi qo'shilishi reaksiyasi juda muhim, buning natijasida u faollashadi. Vasko va Dilucio tomonidan kashf etilgan bir valentli iridiyning kvadrat tekis kompleksiga vodorodning oksidlovchi qo'shilishi reaksiyasi hammaga ma'lum. Natijada iridiyning oksidlanish darajasi I dan III gacha oshadi:



Oksidlanish qo'shilishining teskari reaksiyasi qaytaruvchi eliminatsiya deb ataladi, bunda oksidlanish darajasi va metallning koordinatsion soni ikkiga kamayadi.

Shuningdek, biz to'yinmagan birikmalarni metall-uglerod va metall-vodorod bog'lari orqali kiritishdan iborat bo'lgan migratsiya kiritish reaksiyasini ham qayd etamiz. CO ni kiritish reaksiyasi gaz sintezi bilan bog'liq ko'plab jarayonlar uchun asosiy hisoblanadi:



Olefinning kiritilishi olefinlarning katalitik transformatsiyalari orasida eng muhim reaksiya hisoblanadi: gidrogenlash, gidroformillanish va boshqalar.

FISCHER-TROPSCH SINTEZI

Fisher-Tropsh sintezini uglerod-uglerod aloqalari hosil bo'ladigan uglerod oksidini qaytaruvchi oligomerizatsiya reaksiyasi sifatida ko'rish mumkin va umuman olganda, bu umumiy tenglamalar bilan ifodalanishi mumkin bo'lgan bir qator geterogen reaksiyalarning murakkab birikmasidir:



Reaksiya mahsulotlari alkanlar, alkenlar va kislorodli birikmalardir, ya'ni polimerlanish reaksiyasiga xos bo'lgan mahsulotlarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Fisher-Tropsh sintezining asosiy mahsulotlari a- va b-olefinlar bo'lib, ular keyingi gidrogenlash natijasida alkanlarga aylanadi. Amaldagi katalizatorning tabiati, harorat, CO va H₂ nisbati mahsulotlarning taqsimlanishiga sezilarli ta'sir qiladi. Shunday qilib, temir katalizatorlaridan foydalanilganda, olefinlarning ulushi yuqori bo'ladi, gidrogenlashtiruvchi faollikka ega bo'lgan kobalt katalizatorlarida esa asosan to'yingan uglevodorodlar hosil bo'ladi.

Hozirgi vaqtda qo'yilgan vazifalarga qarab (benzin fraktsiyasi unumini oshirish, quyi olefinlar unumini oshirish va boshqalar) alyuminiy, kremniy va magniy oksidlari bilan mustahkamlangan yuqori dispersli temir katalizatorlari va bimetalik katalizatorlar katalizator sifatida ishlatiladi. Fisher-Tropsh sintezi: temir - marganets, temir-molibden va boshqalar.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. C 1 Kimyoda kataliz, Ed. L. Kaima. L.: Kimyo, 1987. 296 b.
2. Karaxanov E.A. Neft kimyosi nima // Soros Educational Journal. 1996. № 2. c. 65-73.
3. Xaritonov Yu.Ya. Murakkab birikmalar // O'sha erda. № 1. c. 48-56.
4. Temkin O.N. Katalitik kimyo // O'sha yerda. c. 57-65