

**TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI HUZURIDAGI
PEDAGOG KADRLARNI QAYTA TAYYORLASH VA MALAKASINI
OSHIRISH TARMOQ MARKAZI**



**“KIMYOVİY MUHANDISLİĞİ”
(organik moddalar ishlab chiqarish bo‘yicha)**

**“ORGANİK MAXSULOTLAR ISHLAB CHIQARISH TEKNOLOGIYASINING
DOLZARB MUAMMO LARI VA ZAMONAVIY YUTUQLARI” moduli bo‘yicha
O‘QUV-USLUBIY MAJMUA**

TOSHKENT – 2025 y.

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY TA'LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

**OLIY TA'LIM TIZIMI KADRLARINI QAYTA TAYYORLASH VA
MALAKASINI OSHIRISH INSTITUTI**

**TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI
HUZURIDAGI PEDAGOG KADRLARNI QAYTA TAYYORLASH VA ULARNING
MALAKASINI OSHIRISH TARMOQ MARKAZI**

“TASDIQLAYMAN”

**“Pedagog kadrlarni qayta tayyorlash
va malakasini oshirish”**

tarmoq markazi direktori, prof.

X.Ch.Mirzaqulov
“ ” 2025

**“Kimyoviy muhandisligi”
(organik moddalar ishlab chiqarish bo'yicha)**

yo'nalishi

**“Organik maxsulotlar ishlab chiqarish texnologiyasining dolzARB
muammolari va zamonaviy yutuqlari”
MODULI BO'YICHA**

O'QUV-USLUBIY MAJ MUA

Toshkent- 2025

Modulning o'quv uslubiy majmua Oliy ta'lif, fan va innovatsiyalar vazirligining 2024-yil 27-dekabrdagi 485-sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan oliy ta'lif muassasalari pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malaka oshirish yo'nalishlari o'quv reja va dasturlariga muvofiq ishlab chiqilgan.

| | |
|------------------|--|
| Tuzuvchi: | B.B. Ayxodjayev – Toshkent kimyo-texnologiya instituti “Yuqori molekulali birikmalar va plastmassalar texnologiyasi” kafedrasи dotsenti, t.f.n. |
| Taqrizchi | Агнese Русакова -- Ведущий научный сотрудник, Факультет педагогических наук, Латвийский университет, профессор. |

O'quv uslubiy majmua Toshkent kimyo-texnologiya instituti Kengashining qarori bilan tasdiqqa tavsiya qilingan (2024-yil “2” noyabrdagi 4-sonli bayonnomasi).

MUNDARIJA

| | |
|---|------------|
| I. Ishchi dastur..... | 4 |
| II. Modulni o‘qitishda foydalaniladigan interfaol ta’lim metodlari..... | 13 |
| III. Ma’ruza matnlari..... | 23 |
| IV. Amaliy mashg‘ulotlar uchun materiallar, topshiriqlar va ularni bajarish bo‘yicha tavsiyalar..... | 166 |
| V. Bitiruv ishlari uchun mavzular..... | 233 |
| VI. Keyslar banki..... | 235 |
| VII. Glossariy..... | 239 |
| VIII. Adabiyotlar ro‘yxati..... | 248 |

I. Ishchi dastur.

Kirish.

Ushbu dastur O‘zbekiston Respublikasining 2020-yil 23-sentabrdan tasdiqlangan “Ta’lim to‘g‘risida” Qonuni, O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2015-yil 12-iyundagi “Oliy ta’lim muassasalarining rahbar va pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish to‘g‘risida” PF-4732-son, 2019-yil 27-avgustdagagi “Oliy ta’lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining uzlusiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to‘g‘risida” PF-5789-son, 2019-yil 8-oktabrdagi “O‘zbekiston Respublikasi oliy ta’lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to‘g‘risida” PF-5847-son, 2020 yil 29 oktabrdagi “Ilm-fanni 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to‘g‘risida” PF-6097-son, 2022-yil 28-yanvardagi “2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida” PF-60-son, 2023-yil 25-yanvardagi “Respublika ijro etuvchi hokimiyat organlari faoliyatini samarali yo‘lga qo‘yishga doir birinchi navbatdagi tashkiliy chora-tadbirlar to‘g‘risida” PF-14-son, O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2023-yil 11-sentabrdagi “O‘zbekiston — 2030” strategiyasi to‘g‘risida” PF-158-son Farmonlari, shuningdek, O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2024 yil 21 iyundagi “Aholi va davlat xizmatchilarining korrupsiyaga qarshi kurashish sohasidagi bilimlarini uzlusiz oshirish tizimini joriy qilish chora-tadbirlari to‘g‘risida” PQ-228-son, O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2021 yil 17 fevraldagi “Sun’iy intellekt texnologiyalarini jadal joriy etish uchun shart-sharoitlar yaratish chora-tadbirlari to‘g‘risida” PQ-4996-son qarorlari va O‘zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining “Oliy ta’lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo‘yicha qo‘srimcha chora-tadbirlar to‘g‘risida” 2019-yil 23-sentabrdagi 797-son hamda O‘zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining “Oliy ta’lim tashkilotlari rahbar va pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini samarali tashkil qilish chora-tadbirlari to‘g‘risida” 2024-yil 11-iyuldagagi 415-son Qarorlarida belgilangan ustuvor vazifalar mazmunidan kelib chiqqan holda tuzilgan bo‘lib, u oliy ta’lim muassasalari pedagog kadrlarining kasb mahorati hamda innovatsion kompetentligini rivojlantirish, sohaga oid ilg‘or xorijiy tajribalar, yangi bilim va malakalarni o‘zlashtirish, shuningdek amaliyotga joriy etish ko‘nikmalarini takomillashtirishni maqsad qiladi.

Dastur rivojlangan mamlakatlardagi xorijiy tajribalar asosida “Kimyoviy muhandisligi (organik moddalar ishlab chiqarish bo‘yicha)” qayta tayyorlash va malaka oshirish yo‘nalishi bo‘yicha ishlab chiqilgan o‘quv reja va dastur

mazmunidan kelib chiqqan holda tuzilgan bo‘lib, u zamonaviy talablar asosida qayta tayyorlash va malaka oshirish jarayonlarining mazmunini takomillashtirish hamda oliy ta’lim muassasalari pedagog kadrlarining bilimini va kasbiy kompetentligini muntazam oshirib borishni maqsad qiladi.

Qayta tayyorlash va malaka oshirish yo‘nalishining o‘ziga xos xususiyatlari hamda dolzarb masalalaridan kelib chiqqan holda dasturda tinglovchilarning maxsus fanlar doirasida organik moddalar ishlab chiqarishning progressiv texnologiyalari, istiqbolli import o‘rnini bosuvchi va eksportga yo‘naltirilgan texnologiyalar bilan tanishtirish, kimyo sanoati mahsulotlarining sifatini va ishlab chiqarish jarayonlarini nazorat qilish, zamonaviy texnologiyalarning o‘ziga xos xususiyatlariga oid bilim, ko‘nikma va malakalarini yangilab borishga qaratilgan muammolari bayon etilgan.

Modulning maqsadi va vazifalari.

“Kimyoviy muhandisligi” (organik moddalar ishlab chiqarish bo‘yicha yo‘nalishi bo‘yicha oliy ta’lim muassasalari pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish kursining o‘quv dasturining maxsus fanlar blokiga kiritilgan “Organik mahsulotlar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari” fani ishchi dasturining maqsadi–mutaxassislik fanlaridan dars beruvchi professor o‘qituvchilarni kimyo sanoatida ishlab chiqarishning progressiv texnologiyalari, O‘zbekiston Respublikasida organik moddalar ishlab chiqarish zamonaviy korxonalari, zamonaviy istiqbolli import o‘rnini bosuvchi va eksportga yo‘naltirilgan texnologiyalari to‘g‘risida nazariy va kasbiy tayyorgarlikni ta’minalash va yangilash, kasbiy kompetentlikni rivojlantirish asosida ta’lim-tarbiya jarayonlarini samarali tashkil etish va boshqarish bo‘yicha bilim, ko‘nikma va malakalarni takomillashtirishga qaratilgan.

“Organik mahsulotlar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari” fanining vazifasi texnologik ishlab chiqarishni rejalahtirish va tashkillashtirishni; texnologik jarayonlar o‘tkazilishishi uchun optimal omillar tanlashni; organik moddalar ishlab chiqarish jarayonlaridagi mavjud dolzarb amaliy masalalarini yechish uchun yangi texnologiyalarni qo‘llash, maxsus fanlar sohasidagi o‘qitishning innovatsion texnologiyalari va ilg‘or xorijiy tajribalarni o‘zlashtirish; “Kimyoviy muhandisligi (organik moddalar ishlab chiqarish bo‘yicha)” yo‘nalishida qayta tayyorlash va malaka oshirish jarayonlarining fan va ishlab chiqarish bilan integratsiyasini ta’minalashdir.

- Modul bo‘yicha tinglovchilarning bilim, ko‘nikma, malakasi va kompetensiyalariga qo‘yiladigan talablar

- “Organik mahsulotlar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari” fani bo‘yicha tinglovchilar quyidagi yangi bilim, ko‘nikma, malaka hamda kompetensiyalarga ega bo‘lishlari talab etiladi:

Tinglovchi:

- organik mahsulotlar ishlab chiqarish korxonalaridagi zamonaviy texnologiyalarning turlari;
- innovatsion texnologiyalarning texnologik jarayonda qo‘llanilishi;
- innovatsion texnologiyalarda qo‘llaniladigan materiallar, ishlab chiqariladigan yangi mahsulot turlari;
- organik mahsulotlar ishlab chiqarishda istiqbolli import o‘rnini bosuvchi va eksportga yo‘naltirilgan texnologiyalarni bilishi kerak.

Tinglovchi:

- muayyan turdagи organik mahsulot ishlab chiqarish uchun texnologik jarayonning zarur texnologik parametrlarni tanlash;
- innovatsion texnologiyalarning afzallik va kamchilik tomonlarini farqlash;
- innovatsion texnologiyalarni tadbiq qilishda amaldagi uskuna va jihozzlarning imkoniyatlaridan foydalanish;
- innovatsion texnologiyalarning tuzilmasi, jarayonlari va operatsiyalarining mazmun-mohiyatini tushuntirib berish ko‘nikmalariga ega bo‘lishi lozim.

Tinglovchi:

- Respublikamizda ishlab chiqarish korxonalari moddiy bazasini modernizatsiya qilishda ilm-fan, texnika va texnologiyalarning yutuqlari qo‘llash;
- muayyan turdagи organik mahsulotlar ishlab chiqarish bo‘yicha innovatsion texnologiyalarni joriy qilish;
- innovatsion texnologiyalardagi nozik bo‘g‘inni aniqlash;
- Internet tizimidan zamonaviy innovatsion texnologiyalarni izlab topish va ularni muayyan turdagи mahsulotlar ishlab chiqish uchun tavsiya qilish;
- organik mahsulotlar ishlab chiqarishni innovatsion texnologiyalarni qo‘llagan holda loyihalash malakalarigaega bo‘lishi zarur.

Tinglovchi:

- texnologik ishlab chiqarishni rejalshtirish va tashkillashtirish;
- texnologik jarayonlar o‘tkazilishishi uchun optimal omillar tanlash;
- organik moddalar ishlab chiqarish korxonalarida kompleks masalalarni yechish;
- mutaxassislikka mos yangi ilmiy natijalar, ilmiy adabiyotlar yoki ilmiy-tadqiqot loyihalarini tahlil qilish;

- organik moddalar ishlab chiqarish jarayonlaridagi mavjud dolzARB amaliy masalalarini yechish uchun yangi texnologiyalarni qo‘llash;
- namunaviy metodikalar va boshqalar bo‘yicha eksperimental tadqiqotlarni o‘tkazish va ularning natijalariga ishlov berish;
- organik mahsulotlarning xossalari ni aniqlash va yo‘naltirilgan holda boshqarish, xususiyatlarining sifatini nazorat qilish usullarini ishlab chiqish va amalda qo‘llash kompetensiyalariga ega bo‘lishi lozim.

Modulni tashkil etish va o‘tkazish bo‘yicha tavsiyalar.

- “Organik mahsulotlar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari” kursi ma’ruza va amaliy mashg‘ulotlar shaklida olib boriladi.
- Kursni o‘qitish jarayonida ta’limning zamonaviy metodlari, pedagogik texnologiyalar va axborot-kommunikatsiya texnologiyalari qo‘llanilishi nazarda tutilgan:
 - ma’ruza darslarida zamonaviy kompyuter texnologiyalari yordamida prezentatsion va elektron-didaktik texnologiyalardan;
 - o‘tkaziladigan amaliy mashg‘ulotlarda texnik vositalardan, ekspress-so‘rovlardan, test so‘rovlari, aqliy hujum, guruhli fikrlash, kichik guruhlar bilan ishslash, kollokvium o‘tkazish, va boshqa interaktiv ta’lim usullarini qo‘llash nazarda tutiladi.

Modulning o‘quv rejadagi boshqa modullar bilan bog‘liqligi va uzviyligi..

“Organik mahsulotlar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari” moduli qayta tayyorlash va malaka oshirish yo‘nalishini bo‘yicha o‘quv rejadagi boshqa mutaxassislik fanlari bilan uzluksiz bog‘liq bo‘lib, ushbu fanlarni o‘zlashtirishda amaliy yordam beradi. “Strategik resurslar asosida innovatsion organik mahsulotlar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari” fanini to‘liq o‘zlashtirish va amaliy vazifalarni bajarishda yuqori bloklardagi fanlar katta yordam beradi.

Modulning oliy ta’limdagi o‘rni

Modulni o‘zlashtirish orqali tinglovchilar Kimyoviy texnologiya (organik moddalar ishlab chiqarish bo‘yicha) – organik moddalar ishlab chiqarishlarining zamonaviy usullarini o‘rganish, amalda qo‘llash va baholashga doir kasbiy kompetentlikka ega bo‘ladilar.

Modul bo‘yicha soatlar taqsimoti

| № | Modul mavzulari | Auditoriya o‘quv yuklamasi | | | |
|----|---|-----------------------------------|-----------|-------------------|--------------------|
| | | Jami | Nazariy | Amaliy mashg‘ulot | Ko‘chma mashg‘ulot |
| 1. | Galogenorganik birikmalar ishlab chiqarish texnologiyasi Galogenorganik birikmalar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari. | 2 | 2 | 4 | 6 |
| 2. | Metanol ishlab chiqarish zamonaviy texnologiyalari | | 2 | | |
| 3. | Su’niy yoqilg‘ilarni GTL texnologiyasi asosida ishlab chiqarish | 2 | 4 | | |
| 4. | Poliolefin oligomerlari ishlab chiqarish texnologiyasi | | 2 | | |
| 5. | Polivinilxlorid ishlab chiqarish texnologiyasi | | 2 | | |
| 6. | SKLERTEK texnologiyasi asosida ishlab chiqariladigan polietilen turlari SKLEARTECH texnologiyasi bo‘yicha yiliga 125 ming tonna polietilen ishlab chiqarishda xom ashyoni sarf balansini hisoblash. | 2 | 4 | 6 | |
| 7. | LOTTE KEMIKAL texnologiyasi asosida polipropilen ishlab chiqarish texnologiyasi LOTTE CHEMICAL texnologiyasi bo‘yicha yiliga 87 ming tonna polipropilen (PP) ishlab chiqarishda xom ashyoni sarf balansini hisoblash. | | 2 | 6 | 6 |
| | Jami: | 4 6 | 18 | 16 | 12 |

Nazariy mashg‘ulotlar mazmuni

1 - Xlororganik moddalar ishlab chiqarishning yangi texnologiyalari. Xlororganik birikmalarining asosiy sinflari, ularni ishlab chiqarish istiqbollari.

1. Vinilxlorid ishlab chiqarish texnologiyasi.
2. Etandan vinilxlorid sintez qilish.
3. Etilenden vinilxloridning ikki bosqichli sintezi.
4. Etilenden vinilxlorid olishning bir bosqichli jarayoni. “Staffer” firmasi jarayoni.
5. Oksidlash-xlorlash orqali etilenden vinilxlorid olish.

2 - mavzu: Metanol ishlab chiqarishning innovatsion texnologiyalari.

Olefinlarni oligomerlanish jarayonlari kimyoviy texnologiyasi.

1. Sintez gaz ishlab chiqarish usullari
2. Metanol ishlab chiqarish usullari
3. Metanol ishlab chiqarish texnologiyalari
4. Tabiiy gaz asosida metanol ishlab chiqarish texnologiyasi

3 - mavzu: Su’niy yoqilg‘ilarni GTL texnologiyasi asosida ishlab chiqarish.

1. Katalizatorlar tayyorlash va uzatish
2. Polimerlanish
3. Monomerlarni kayta tiklash va uzatish
4. Sopolimerlanish
5. Kuritish va polimerlarni ajiratish
6. BLOW DOWN avariya xolatda ishlaydigan sistema Texnologik jarayyon buzilsa avariya xolati vujudga kelsa reaktordagi aralashmalar shu sistemaga tashlanadi.
7. Monomerlarni uzatish zonasini bu kompressorlar sistemasi buladi.
8. Granulalash zonasini
9. Granulalarni saklash va kadoklashga uzatish.

4-mavzu:Poliolefin oligomerlari ishlab chiqarish texnologiyasi

1. Oligomerlanishdagi tovar mahsulotlari sifatiga qo‘yiluvchi talablar
2. Kislotali katalizatorlarda olefinlarni oligomerlanish reaksiyalari qonuniyatları
3. Fosforkislotali katalizatorlar ishtirokida oligomerlanish texnologik jarayonlari
4. Olefinlarni oligomerlashdagi qo‘srimcha jarayonlar
5. Shell firmasi usuli bo‘yicha etilenni oligomerlanishi
6. SABLIN – etilenni oligomerlash bilan α -olefinlar olish usuli (laos)

5 - mavzu:Polivinil xlorid ishlab chiqarish texnologiyasi

1. Xom ashyo tayyerlash
2. Katalizator tayyerlash
3. Polimerizatsiya jarayeni
4. Polimerni ajratish va quritish

6 - mavzu:SKLERTEK texnologiyasi asosida ishlab chiqariladigan polietilen turlari

1. Polimerlar sintez qilishning an'anaviy texnologiyalari.
2. Yuqori bosimli polietilen (past zichlikli).
3. Quvur ko'rinishidagi apparatda yuqori bosimli polietilen ishlab chiqarish. Past bosimli (yuqori zichlikli) polietilenni gaz fazasida olish. Suyuq faza va past bosimda (yuqori zichlikli) polietilen olish.
4. "FILIPS" firmasi texnologiyasi bo'yicha, o'rtacha bosimda olinadigan polietilen (yuqori zichlikli).
5. SKLEARTECH texnologiyasi bo'yicha turli markali polietilen olish. 6. Turli texnologik usul va jarayonlarda olingan polietilenning xossalari.

7 - mavzu: LOTTE KEMIKAL texnologiyasi asosida polipropilen ishlab chiqarish texnologiyasi

1. Tabiiy gazni fraksiyalarga ajratish.
2. Etandan etilen olish
3. Etilendan polietilen olish
4. Propandan propilen olish
5. Propilendan polipropilen olish

Amaliy mashg'ulotlar mazmuni

1 - amaliy mashg'ulot: Galogenorganik birikmalar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari.

Uglevodorodlarni xlorlash jarayonlari nazariy asoslari o'rGANILIB, muhim galogenorganik moddalar – vinilidenxlorid, xloropren, epixlorgidrin, vinilftorid, xladonlar ishlab chiqarishning zamonaviy texnologiyalari hamda galogenlashning metallasosli, kriogen va elektrokimyoviy usullari tahlil qilinadi.

2 - amaliy mashg'ulot: SKLEARTECH texnologiyasi bo'yicha yiliga 125 ming tonna polietilen ishlab chiqarishda xom ashynoni sarf balansini hisoblash.

Yiliga 6000 t buten-1 ishlab chiqarish uchun sarf bo‘ladigan etilen miqdori. Bir yilda sarf bo‘ladigan etilenning umumiyligi miqdori. 125 000 tonna polietilen ishlab chiqarish uchun harajat qilinayotgan monomerlar miqdori. Monomerlar aralashmasidan polimerga aylanadigan miqdor. Hosil bo‘lgan polietilen granulalarini elashda kattaligi to‘g‘ri kelmagan granulalar miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdori. Granulaga qirqish vaqtida sovutish suvida yig‘ilib qolgan polimerni mayda zarrachalari, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdori. Ekstruderlash jarayonida uchib chiqayotgan siklogeksanni chiqarib yuborish tirkishidan yo‘qotilayotgan polimer miqdori. Qoldiq siklogeksandan tozalashda (bug‘latgichda) siklogeksan bug‘lari bilan olib chiqilayotgan polimer miqdori. Siklogeksanda erigan monomolekulyar (past molekulali) polietilen miqdori. Faolsizlantirilgan katalizatorlar bilan cho‘kmaga tushib, olib chiqib ketilayotgan polimer miqdori. Polimerlar ishlab chiqarish korxonalarida asosiy va yordamchi jihoz va dastgohlarni tanlash va hisoblash.

3 - amaliy mashg‘ulot: LOTTE CHEMICAL texnologiyasi bo‘yicha yiliga 87 ming tonna polipropilen (PP) ishlab chiqarishda xom ashyoni sarf balansini hisoblash.

87 000 tonna PP ishlab chiqarish uchun xarajat qilinayotgan monomerlar miqdori. Monomerlar aralashmasidan polimerga aylanadigan miqdor. Hosil bo‘lgan polietilen granulalarini elashda kattaligi to‘g‘ri kelmagan granulalar miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdori. Granulaga qirqish vaqtida sovutish suvida yig‘ilib qolgan polimerni mayda zarrachalari, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdori. Ekstruderlash jarayonida uchib chiqayotgan moddalarni chiqarib yuborish tirkishidan yo‘qotilayotgan polimer miqdori. Polimerlar ishlab chiqarish korxonalarida asosiy va yordamchi jihoz va dastgohlarni tanlash va hisoblash.

O‘qitish shakllari

Mazkur modul bo‘yicha quyidagi o‘qitish shakllaridan foydalaniladi:
ma’ruzalar, amaliy mashg‘ulotlar (ma’lumotlar va texnologiyalarni
anglab olish, aqliy qiziqishni rivojlantirish, nazariy bilimlarni mustahkamlash);
davra suhbatlari (ko‘rilayotgan loyiha yechimlari bo‘yicha taklif berish
qobiliyatini oshirish, eshitish, idrok qilish va mantiqiy xulosalar chiqarish);
bahs va munozaralar (loyihalar yechimi bo‘yicha dalillar va asosli
argumentlarni taqdim qilish, eshitish va muammolar yechimini topish qobiliyatini
rivojlantirish).

II. MODULNI O'QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOLTA'LIM METODLARI

“SWOT-tahlil” metodi.

Metodning maqsadi: mavjud nazariy bilimlar va amaliy tajribalarni tahlil qilish, taqqoslash orqali muammoni hal etish yo'llarni topishga, bilimlarni mustahkamlash, takrorlash, baholashga, mustaqil, tanqidiy fikrlashni, nostandard tafakkurni shakllantirishga qaratilgan.



Namuna: Kuydirilgan biomassa uchun SWOT tahlilini amalga oshiring.

| | |
|-------------------------------|---|
| S Kuchli tomonlari | <ul style="list-style-type: none"> • ekologiyaning turli chiqindilar bilan ifloslanishining oldi olinadi; • hajmiy energiya sig‘imi oshadi (zichlik ortishi bilan); • yonish issiqligi oshadi; • tarkibidagi kislород miqdori kamayadi; • quruq va gidrofob bo‘ladi; • tarkibidagi biologik moddalar kamayadi; • tarkibidagi xlor miqdori kamayadi; • mo‘rtligi ortadi, maydalash harajatlari va zarrachalarning o‘lchamlari kamayadi, zarrachalarning sirt yuzasi ortadi; • sifati va gomogenligi yaxshilanadi; • kislota ajratmasdan toza yonadi. |
| W Kuchsiz tomonlari | <ul style="list-style-type: none"> • investitsiya uchun xarajatlar talab etiladi; • joriy xarajatlar sarflanadi; • mahsulot ishlab chiqarishda energiya yo‘qotiladi; • mahsulotning zichligini va sifatini ta’minlash va saqlash muammosi; |

| | | |
|---|-----------------------|--|
| | | <ul style="list-style-type: none"> • sotib olish, mijozga sotish muammolari. |
| O | Imkoniyatlari (ichki) | <ul style="list-style-type: none"> • ekologiyaning ortiqcha chiqindilar bilan ifloslanishining oldi olinadi; • barcha biomassalardan olinadigan qo'shimcha yuqori kaloriyali yoqilg'i hisoblanadi; • minitexnologiyalarini ishlab chiqish mumkin. |
| T | To'siqlar (tashqi) | <ul style="list-style-type: none"> • qishloq xo'jalik chiqindilarining (g'o'zapoya, somon, sholi qobig'i va h.k.) "ega" lari bor; • iste'molchilar bozori shakllanmagan; • boshqa o'choqlarga moslashtirish zarur. |

Xulosalash metodi

Metodning maqsadi: Bu metod murakkab, ko'p tarmoqli, mumkin qadar, muammoli harakteridagi mavzularni o'rganishga qaratilgan. Metodning mohiyati shundan iboratki, bunda mavzuning turli tarmoqlari bo'yicha bir xil axborot beriladi va ayni paytda, ularning har biri alohida aspektlarda muhokama etiladi. Masalan, muammo ijobiy va salbiy tomonlari, afzallik, fazilat va kamchiliklari, foyda va zararlari bo'yicha o'rganiladi. Bu interfaol metod tanqidiy, tahliliy, aniq mantiqiy fikrlashni muvaffaqiyatli rivojlantirishga hamda o'quvchilarning mustaqil g'oyalari, fikrlarini yozma va og'zaki shaklda tizimli bayon etish, himoya qilishga imkoniyat yaratadi. "Xulosalash" ma'ruza mashg'ulotlarida individual va juftliklardagi ish shaklida, amaliy va seminar mashg'ulotlarida kichik guruhlardagi ish shaklida mavzu yuzasidan bilimlarni mustahkamlash, tahlili qilish va taqqoslash maqsadida foydalanish mumkin.



trener-o'qituvchi ishtirokchilarni 5-6 kishidan iborat kichik guruhlarga ajratadi;



trening maqsadi, shartlari va tartibi bilan ishtirokchilarni tanishtirgach, har bir guruhga umumiy muammoni tahlil qilinishi zarur bo'lgan qismlari tushirilgan tarqatma



har bir guruh o'ziga berilgan muammoni atroficha tahlil qilib, o'z mulohazalarini tavsiya etilayotgan sxema bo'yicha tarqatmaga yozma bayon qiladi;



navbatdagi bosqichda barcha guruhlar o'z taqdimotlarini o'tkazadilar. Shundan so'ng,

Namuna:

Alternativ yoqilg'i turlari

| Yoqilg'i briketlari | | Pelletlar | | Kuydirilgan yog'och | |
|---------------------|----------------|-----------|------------|---------------------|----------------|
| afzalligi | kamchili gi | afzalligi | kamchiligi | afzalligi | kamchil igi |
| | | | | | |

Xulosa:

"Keys-stadi" metodi

«Keys-stadi» - inglizcha so'z bo'lib, («case» – aniq vaziyat, hodisa, «stadi» – o'rghanmoq, tahlil qilmoq) aniq vaziyatlarni o'rGANISH, tahlil qilish asosida o'qitishni amalga oshirishga qaratilgan metod hisoblanadi. Keysda ochiq axborotlardan yoki aniq voqeа-hodisadan vaziyat sifatida tahlil uchun foydalanish mumkin. Keys harakatlari o'z ichiga quyidagilarni qamrab oladi: Kim (Who), Qachon (When), Qayerda (Where), Nima uchun (Why), Qanday/ Qanaqa (How), Nima-natija (What).

"Keys metodi" ni amalga oshirish bosqichlari

| Ish bosqichlari | Faoliyat shakli va mazmuni |
|--|---|
| 1-bosqich: Keys va uning axborot ta'minoti bilan tanishtirish | <ul style="list-style-type: none">✓ yakka tartibdagi audio-vizual ish;✓ keys bilan tanishish (matnli, audio yoki media shaklda);✓ axborotni umumlashtirish; |

| | |
|--|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> ✓ axborot tahlili; ✓ muammolarni aniqlash |
| 2-bosqich: Keysni aniqlashtirish va o‘quv topshirig‘ni belgilash | <ul style="list-style-type: none"> ✓ individual va guruhda ishlash; ✓ muammolarni dolzarblik iyerarxiyasini aniqlash; ✓ asosiy muammoli vaziyatni belgilash |
| 3-bosqich: Keysdagi asosiy muammoni tahlil etish orqali o‘quv topshirig‘ining yechimini izlash, hal etish yo‘llarini ishlab chiqish | <ul style="list-style-type: none"> ✓ individual va guruhda ishlash; ✓ muqobil yechim yo‘llarini ishlab chiqish; ✓ har bir yechimning imkoniyatlari va to‘siqlarni tahlil qilish; ✓ muqobil yechimlarni tanlash |
| 4-bosqich: Keys yechimini shakllantirish va asoslash, taqdimot. | <ul style="list-style-type: none"> ✓ yakka va guruhda ishlash; ✓ muqobil variantlarni amalda qo‘llash imkoniyatlarini asoslash; ✓ ijodiy-loyiha taqdimotini tayyorlash; ✓ yakuniy xulosa va vaziyat yechimining amaliy aspektlarini yoritish |

Keys. Biomassadan olingan yoqilg‘i briketida kul miqdori meyordan yuqori ekanligi aniqlandi. Kul miqdorini kamaytirish yo‘llarini izlang.

Keysni bajarish bosqichlari va topshiriqlar:

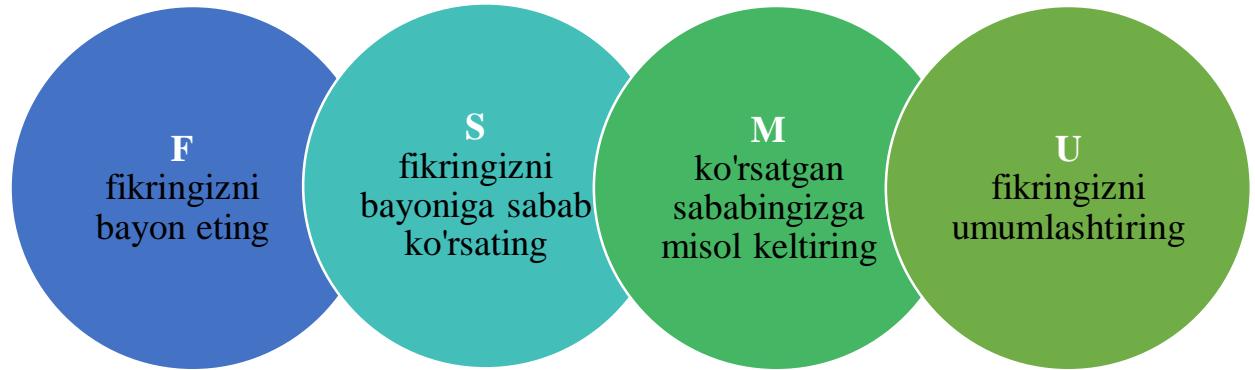
- Keysdagi muammoni keltirib chiqargan asosiy sabablarni belgilang, zarur bilimlar ro‘yxatini tuzing (individual va kichik guruhda).
- Kul miqdorini kamaytirish uchun bajariladigan ishlar ketma-ketligini belgilang (juftlikda ishlash).
- Kuydirilgan biomassadan kulni yo‘qotish yo‘llarini izlang.
- Bajarilgan ishlarni taqdimot qiling.

«FSMU» metodi

Texnologiyaning maqsadi: Mazkur texnologiya ishtiropchilardagi umumiy fikrlardan xususiy xulosalar chiqarish, taqqoslash, qiyoslash orqali axborotni o‘zlashtirish, xulosalash, shuningdek, mustaqil ijodiy fikrlash ko‘nikmalarini shakllantirishga xizmat qiladi. Mazkur texnologiyadan ma’ruza mashg‘ulotlarida, mustahkamlashda, o‘tilgan mavzuni so‘rashda hamda amaliy mashg‘ulot natijalarini tahlil etishda foydalanish tavsiya etiladi.

- Texnologiyani amalga oshirish tartibi:
- qatnashchilarga mavzuga oid bo‘lgan yakuniy xulosa yoki g‘oya taklif etiladi;
- har bir ishtiropchiga FSMU texnologiyasining bosqichlari yozilgan qog‘ozlarni tarqatiladi:

- ishtirokchilarning munosabatlari individual yoki guruhiy tartibda taqdimot qilinadi.



FSMU tahlili qatnashchilarda kasbiy-nazariy bilimlarni amaliy mashqlar va mavjud tajribalar asosida tezroq va muvaffaqiyatli o‘zlashtirilishiga asos bo‘ladi.

Namuna: Quyidagi fikrni FSMU orqali tahlil qiling.

FIKR: “Sholi qobig‘i asosida yuqori kaloriyalı briket olish mumkin”.

SABAB: “Piroliz natijasida hosil bo‘ladigan kulni kamaytirish uchun turli imkoniyatlar mavjud”.

MISOL: “Kuydirilgan sholi qobig‘ini yuvish va quritish usullaridan foydalanish mumkin”.

UMUMLASHTIRISH: "Sholi qobig‘i asosida yuqori kaloriyalı briket olish uchun piroliz natijasida hosil bo‘lgan kulni yuvish va qayta quritish orqali yo‘qotish mumkin".

“Insert” metodi

➤ **Metodning maqsadi:** Mazkur metod o‘quvchilarda yangi axborotlar tizimini qabul qilish va bilimlarni o‘zlashtirilishini yengillashtirish maqsadida qo‘llaniladi, shuningdek, bu metod o‘quvchilar uchun xotira mashqi vazifasini ham o‘taydi.

Metodni amalga oshirish tartibi:

➤ o‘qituvchi mashg‘ulotga qadar mavzuning asosiy tushunchalari mazmuni yoritilgan input-matnni tarqatma yoki taqdimot ko‘rinishida tayyorlaydi;

➤ yangi mavzu mohiyatini yorituvchi matn ta’lim oluvchilarga tarqatiladi yoki taqdimot ko‘rinishida namoyish etiladi;

➤ ta’lim oluvchilar individual tarzda matn bilan tanishib chiqib, o‘z shaxsiy qarashlarini tegishli so‘zlarning ostiga chizib yoki chizmasdan, maxsus

belgilarni (v - tanish ma'lumot, ? - mazkur ma'lumotni tushunmadim, izoh kerak, + - bu ma'lumot men uchun yangilik, "-" - bu fikr yoki mazkur ma'lumotga qarshiman va h.k.) varaq hoshiyasiga qo'yish orqali ifodalaydilar.

Belgilangan vaqt yakunlangach, ta'lim oluvchilar uchun notanish va tushunarsiz bo'lgan ma'lumotlar o'qituvchi tomonidan tahlil qilinib, izohlanadi, ularning mohiyati to'liq yoritiladi. Savollarga javob beriladi va mashg'ulot yakunlanadi. Texnik matnni insert usulida belgilashni amaliy mashg'ulotning uy vazifasi (mustaqil ish) sifatida berish ham mumkin.

"Tushunchalar tahlili" metodi

- Metodning maqsadi: mazkur metod talabalar yoki qatnashchilarni mavzu buyicha tayanch tushunchalarni o'zlashtirish darajasini aniqlash, o'z bilimlarini mustaqil ravishda tekshirish, baholash, shuningdek, yangi mavzu buyicha dastlabki bilimlar darajasini tashhis qilish maqsadida qo'llaniladi.
- Metodni amalga oshirish tartibi:
- ishtirokchilar mashg'ulot qoidalari bilan tanishtiriladi;
- o'quvchilarga mavzuga yoki bobga tegishli bo'lgan so'zlar, tushunchalar nomi tushirilgan tarqatmalar beriladi (individual yoki guruhli tartibda);
- o'quvchilar mazkur tushunchalar qanday ma'no anglatishi, qachon, qanday holatlarda qo'llanilishi haqida yozma ma'lumot beradilar;
- belgilangan vaqt yakuniga yetgach o'qituvchi berilgan tushunchalarning to'g'ri va to'liq izohini o'qib eshittiradi yoki slayd orqali namoyish etadi;
- har bir ishtirokchi berilgan to'g'ri javoblar bilan o'zining shaxsiy munosabatini taqqoslaydi, farqlarini aniqlaydi va o'z bilim darajasini tekshirib, baholaydi.

Namuna: "Moduldagi tayanch tushunchalar tahlili"

| Tushunchalar | Sizningcha bu tushuncha qanday ma'noni anglatadi? | Qo'shimcha ma'lumot |
|---------------------|--|---------------------|
| Pin-Kay -briketlari | Briketlarning 4 yoki 6 qirrali turi. Ularning o'rtasida radial teshik bo'ladi. Briket mexanik shnekli presslarda yuqori bosimda (1000-1100 bar) presslanadi. Presslanayotganda briketlarni sirti | |

| | | |
|---------------|--|--|
| | issiqlik ta'sirida kuyadi va qorayib qoladi. | |
| Torrefaction | "Torrefaction" (fransuzcha "kuydirish") - biomassaga issiqlik bilan asta-sekin dastlabki ishlov berish va tozalash jarayonidir. Ishlov berish harorati 200-350°C oralig‘ida bo‘lib, bu jarayon xuddi kofe donalarini qovurishdagiga o‘xshab ketadi. Kuydirilgan biomassa qattiq energiya tashuvchi bo‘lib, biomassa va yog‘och ko‘miri o‘rtasidagi tabiiy xossalari yaxshilangan mahsulot hisoblanadi. | |
| Pellet | Yoqilg‘i sifatida ishlatiladigan mayda briket. U mayda granula shaklida ishlab chiqariladi. | |
| RUF-briketlar | To‘g‘ri to‘rtburchakli prizma shaklidagi briketlar. Bu nom briket ishlab chiqaruvchi jihoz nomidan olingan. RUF-briketlarning shakli xuddi g‘ishtga o‘xshaydi. Bu briketlar gidravlik presslarda yuqori bosimda (300-400 bar) presslab chiqariladi. | |

Izoh: Ikkinci ustunchaga qatnashchilar tomonidan fikr bildiriladi. Mazkur tushunchalar haqida qo‘srimcha ma’lumot glossariyda keltirilgan bo‘lishi mumkin.

"Venn diagrammasi" metodi

Metodning maqsadi: Bu metod grafik tasvir orqali o‘qitishni tashkil etish shakli bo‘lib, u ikkita (uchta, to‘rtta va h.k.) o‘zaro kesishgan aylana tasviri orqali ifodalanadi. Mazkur metod turli tushunchalar, asoslar, tasavurlarning analiz va sintezini ikki aspekt orqali ko‘rib chiqish, ularning umumiyligi va farqlovchi jihatlarini aniqlash, taqqoslash imkonini beradi.

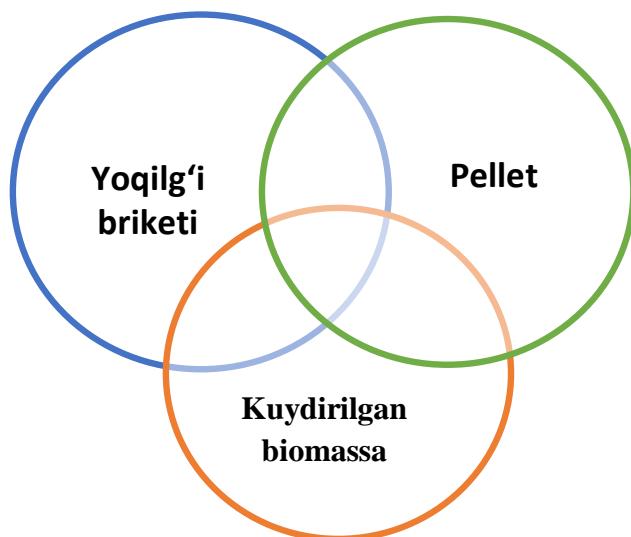
Metodni amalga oshirish tartibi:

Ishtirokchilar ikki kishidan iborat juftliklarga birlashtiriladilar va ularga ko‘rib chiqilayotgan tushuncha yoki asosning o‘ziga xos, farqli jihatlarini (yoki aksi) doiralar ichiga yozib chiqish taklif etiladi;

Navbatdagi bosqichda ishtirokchilar to‘rt (3-5) kishidan iborat kichik guruhlarga birlashtiriladi va har bir juftlik o‘z tahlili bilan guruh a’zolarini tanishtiradilar;

Juftliklarning tahlili eshitilgach, ular birgalashib, ko‘rib chiqilayotgan muammo yohud tushunchalarning umumiy jihatlarini (yoki farqli) izlab topadilar, umumlashtiradilar va doirachalarning kesishgan qismiga yozadilar.

Namuna: Animatsiyalar yaratish imkoniyatlari bo‘yicha



“Blits-o‘yin” metodi

Metodning maqsadi: o‘quvchilarda tezlik, axborotlarni tahlil qilish, rejalashtirish, bashoratlash ko‘nikmalarini shakllantirishdan iborat. Mazkur metodni baholash va mustahkamlash maksadida qo‘llash mumkin.

Metodni amalga oshirish bosqichlari:

1. Dastlab ishtirokchilarga belgilangan mavzu yuzasidan tayyorlangan topshiriq, ya’ni tarqatma materiallar alohida-alohida beriladi va ulardan materialni sinchiklab o‘rganish talab etiladi. Shundan so‘ng, ishtirokchilarga to‘g‘ri javoblarni tarqatmadagi “yakka baho” kolonkasiga belgilash kerakligi tushuntiriladi. Bu bosqichda vazifa yakka tartibda bajariladi.

2. Navbatdagi bosqichda trener-o‘qituvchi ishtirokchilarga uch (3-5) kishidan iborat kichik guruhlarga birlashtiradi va guruh a’zolarini o‘z fikrlari bilan guruhdoshlarini tanishtirib, bahslashib, bir-biriga ta’sir o‘tkazib, o‘z fikrlariga ishontirish, kelishgan holda bir to‘xtamga kelib, javoblarini “guruh bahosi” bo‘limiga raqamlar bilan belgilab chiqishni topshiradi.

3. Barcha kichik guruhlar o‘z ishlarini tugatgach, to‘g‘ri harakatlar ketma-ketligi trener-o‘qituvchi tomonidan o‘qib eshittiriladi va o‘quvchilardan bu javoblarni “to‘g‘ri javob” bo‘limiga yozish so‘raladi.

4. “To‘g‘ri javob” bo‘limida berilgan raqamlardan “yakka baho” bo‘limida berilgan raqamlar taqqoslanib, farq bo‘lsa “0”, mos kelsa “1” ball qo‘yish so‘raladi. Shundan so‘ng “yakka xato” bo‘limidagi farqlar yuqoridan pastga qarab qo‘shib chiqilib, umumiy yig‘indi hisoblanadi.

5. Xuddi shu tartibda “to‘g‘ri javob” va “guruh bahosi” o‘rtasidagi farq chiqariladi va ballar “guruh xatosi” bo‘limiga yozib, yuqoridan pastga qarab qo‘shiladi va umumiy yig‘indi keltirib chiqariladi.

6. Trener-o‘qituvchi yakka va guruh xatolarini to‘plangan umumiy yig‘indi bo‘yicha alohida-alohida sharhlab beradi.

7. Ishtirokchilarga yakka tartibda (50%) va guruhda (50%) olgan baholariga qarab, ularning mavzu bo‘yicha o‘zlashtirish darajalari aniqlanadi.

“Turli biomassalarni torrefifikatsiya qilish” ketma-ketligini joylashtiring. O‘zingizni tekshirib ko‘ring!

| Harakatlar mazmuni | Yakka baho | Yakka xato | To‘g‘ri javob | Guruh bahosi | Guruh xatosi |
|-----------------------|---------------|---------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Dag‘al quritish | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| Sovutish | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

“Brifing” metodi

“Brifing”- (ing.briefing-qisqa) biror-bir masala yoki savolning muhokamasiga bag‘ishlangan qisqa press-konferensiya.

O‘tkazish bosqichlari:

1. Taqdimot qismi.
2. Muhokama jarayoni (savol-javoblar asosida).

Brifinglardan trening yakunlarini tahlil qilishda foydalanish mumkin. Shuningdek, amaliy o‘yinlarning bir shakli sifatida qatnashchilar bilan birga dolzarb mavzu yoki muammo muhokamasiga bag‘ishlangan brifinglar tashkil etish mumkin bo‘ladi. Talabalar yoki tinglovchilar tomonidan yaratilgan mobil ilovalarning taqdimotini o‘tkazishda ham foydalanish mumkin.

III. MA’RUZA MATNLARI

1-ma’ruza: Organik sintez sanoati strategik resurslari va ular asosida innovatsion mahsulot ishlab chiqarish texnologiyalari.

**1-qism: Xlororganik moddalar ishlab chiqarishning yangi texnologiyalari
Reja:**

1. Xlororganik birikmalarning asosiy sinflari, ularni ishlab chiqarish istiqbollari.
2. Vinilxlorid ishlab chiqarish texnologiyasi.
3. Etandan vinilxlorid sintez qilish.
4. Etilendan vinilxloridning ikki bosqichli sintezi.
5. Etilendan vinilxlorid olishning bir bosqichli jarayoni. “Staffer” firmasi jarayoni.
6. Oksidlash-xlorlash orqali etilendan vinilxlorid olish.

Tayanch iboralar: Organik sintez, organik moddalar, texnologiya, xlorlash, kompleks texnologiyalar, etilen, atsetilen, “Staffer”, galogenlash reaktorlari, «Vinnolit», oksidlash-xlorlash, birlashtirilgan usul

1. Xlororganik birikmalarning asosiy sinflari, ularni ishlab chiqarish istiqbollari

“Biz hayotimizning turli jabhalarida, xalq xo‘jaligining barcha sohalarida tub islohotlarni amalga oshirib, yangilanish sari borar ekanmiz, ushbu islohotlarning ijobiyligi tomonga o‘zgarishi, ma’naviy yuksalishimizga ko‘mak berishi hamda milliy g‘urur va iftixorimizni kuchaytirishi ko‘p jihatdan har tomonlama yetuk kadrlarga bog‘liq ekanini unutmasligimiz lozim. Respublikamizning iqtisodiy, siyosiy va ma’naviy jihatdan har tomonlama ravnaq topishida, bu sohalardagi muammolarni hal qilishimizda ham milliy kadrlar bosh omillardan biri bo‘ladi” – deya ta’kidlaydi Prezidentimiz o‘zining “Zamonaviy kadrlar tayyorlash – islohotlar muvaffaqiyatining asosi” nomli ma’ruzasida.

Aytish mumkinki, bugungi kunda hukumatimiz tomonidan amalga oshirilayotgan islohotlarning aksariyati biz chuqur bilim olishimiz, kasb-hunar sirlarini mukammal o‘zlashtirishimiz uchun yetarli shart-sharoitlar yaratishni ta’minlashga qaratilgan. Shunday ekan, bizlar o‘zimiz uchun yaratilayotgan imkoniyatlardan samarali foydalangan holda o‘z bilimimizni oshirishimiz va olgan bilimlarimizdan vatanimiz ravnaqi yo‘lida foydalanishimiz lozim.

Organik sintez mahsulotlarini olish va ular asosida materiallar ishlab chiqarish hozirgi kun kimyo sanoati oldida turgan muhim vazifadir. Bir yilda yer yuzining turli nuqtalarida yuz millionlab tonna organik sintez mahsulotlari ishlab

chiqariladi. Bular asosiy organik sintez mahsulotlari – uglevodorodlar va ular asosidagi materilallar (etilen, propilen, butilenlar, butadien, benzol, toluol, ksilollar, stirol va boshqalar), galogenli hosilalar (metilxlorid, metilenxlorid, xloroform, to‘rtxlorli uglerod, etilxlorid, dixloretan, xlorbenzol, xloropren va boshqalar), spirtlar, fenollar, aldegidlar va ketonlar, karbon kislotlar, oddiy va murakkab efirlar, nitrillar va aminlar, sulfokislotalar, azo- va dazobirikmalar hamda boshqalar; nozik organik sintez mahsulotlari (bo‘yoqlar, dorivor vositalar, xushbo‘y xidli moddalar, pestitsidlar, kinomateriallar, kimyoviy reaktivlar), tabiiy energiya tashuvchilar va uglerodli materiallar, kimyoviy tolalar hamda kauchuk va rezina mahsulotlaridir. Organik sintez mahsulotlarining bu turlari ko‘plab adabiyotlarda yoritib berilgan va ularning hususiyatlari batafsil o‘rganilgan.

Yuqoridagi kimyo yo‘nalishlari orasida galogenli hosilalar yetakchi qatorlarda sanalib, ulardan mono,

di-, trixlormetanlar, vinilxlorid, xloropren, xlorbenzollar xalq va qishloq xujaligini turli mahsulotlar bilan ta’minalashga xizmat qilib kelmoqda.

Kaustik sodaning alternativ o‘rinbosarlari mavjud emasligi, uni ishlab chiqarishda hosil bo‘luvchi xloring bartaraf etilishini talab etadi. Texnologik tizimlarda bir yilda hosil bo‘luvchi 50 mln. tonna xloring 40% vinilxlorid olish uchun sarflanishi hisoblab chiqilgan va bu ko‘rsatgich nafaqat vinilxlorid muhim monomer ekanligini balki qator ekologik muammolarning yechimi ekanligini ham asoslaydi.

Vinilxlorid ishlab chiqarish bo‘yicha yetakchilik, AQSH, Germaniya, Yaponiya kabi dunyoning rivojlangan mamlakatlari ulushiga to‘g‘ri keladi. Bu sohada Germaniya kompaniyalaridan «VinTek» tasarufigidagi «Vinnolit» firmasi yetakchilik qilib, yillik quvvati 650000 t PVX va 630000 t VXM ishlab chiqariladi.

2. Vinilxlorid ishlab chiqarish texnologiyasi

Vinilxlorid xlororganik birikmalar sintezi sanoatining eng muhim mahsulotlaridan biri hisoblanadi, yer yuzidagi xloring 25 – 30 % gacha vinilxlorid sintezi uchun sarflanadi. Vinilxlorid o‘z navbatida ishlab chiqrish xajmi bo‘yicha polietilenden so‘ng ikkinchi qatorda sanaluvchi polivinilxlorid olish uchun monomer hisoblanadi. 1990 yil avvalida 5 mln. tonna bo‘lsa, 2000 yilga kelib dunyoda 25 mln. tonnadan ziyod ishlab chiqarila boshlandi. Polivinilxlorid sanoatning ko‘pgina tarmoqlarida, jumladan qurilda, elektrotexnikada va elektronikada, sellyuloza va qog‘oz, elostomerlar va tolahosil

qiluvchi polimerlar ishlab chiqarishda, pol, kiyim-kechak, poyafzal ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Polivinilxloridning asosiy istemolchisi gaz- va suvuzatish uchun quvirlar ishlab chiqaruvchi sanoat bo‘lib, jami polimerning 20 – 55 % gacha ushbu maqsadlarda sarflanadi. Hozirda yog‘och materiallarini o‘rnini bosuvchi mahsulotlar ishlab chiqrashda ham keng qo‘llanila boshlandi. Vinilxlorid ishlab chiqarish uchun dastlabki xom ashylar bo‘lib, etan, etilen va yoki atsetilen xizmat qiladi.



1.1-rasm

Vinilxlorid olishning to‘rt xil sanoat usuli mavjud:

1. Etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorlash



yoki oraliq mahsulot sifatida 1,2-dixloretan hosil bo‘lib, so‘ngra pirolizlanishidan vinilxlorid va vodorod xlorildlar hosil bo‘luvchi oksidlash-xlorlash bosqichlarini o‘z ichiga olgan ikki bosqichli usul

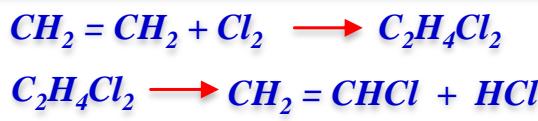


¹Wittcoff, Harold. *Industrial organic chemicals*.—2nd ed. / Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin. p. cm. Includes index. ISBN 0-471-44385-9 (Cloth). 2004. 119 p.

Hosil bo‘luvchi vodorodxlorid etilenni oksidlash-xlorlash jarayoni uchun hom ashyo hisoblanadi.

2. Etilen va atsetilenden homashyo sifatida foydalanimuvchi kombinirlangan usul, bu jarayon etilenni dixloretangacha xlorlash va uning pirolizi bosqichlarini qamrab oladi:

Hosil bo‘luvchi vodorodxlorid esa atsetilenni vinilxloridgacha gidroxlorlash uchun sarflanadi:



yoki umumiy



3. Benzinni pirolizi orqali etilen va atsetilen aralashmalari hosil qilish va so‘ngra ushbu aralashmani gidroxlorlash hamda xlorlash orqali vinilxlorid olish bochqichlaridan iborat bo‘lgan, yengil benzin asosiy xom ashyo hisoblanuvchi kombinirlangan usul. Hosil bo‘luvchi dixloretan so‘ngra reksiklga qaytariladi va pirolizga uchratiladi hamda vodorodxlorid ajralishi bilan vinilxloridga o‘zgartiriladi.

4. Atsetilenni gidroxlorlash:



¹Wittcoff, Harold. *Industrial organic chemicals*.—2nd ed. / Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin. p. cm. Includes index. ISBN 0-471-44385-9 (Cloth). 2004. 120 p.

Yuqorida keltirilgan usullardan sanoat miqyosida etilen asosida vinilxlorid ishlab chiqarish keng joriy qilingan. Masalan, AQSH 1989 yilga qadar ishlab chiqarilayotgan barcha vinilxlorid aynan shu usul bilan olingan.

3. Etandan vinilxlorid sintez qilish.

Etilen asosida vinilxlorid olishning umumlashtirilgan usuli

Ushbu usul asosida uchta kimyoviy reaksiyalar saqlanadi:

- etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri dixloretangacha xlorlash;
- etilenni dixloretangacha oksidlash-xlorlash;
- dixloretanni vinilxloridgacha pirolizi.

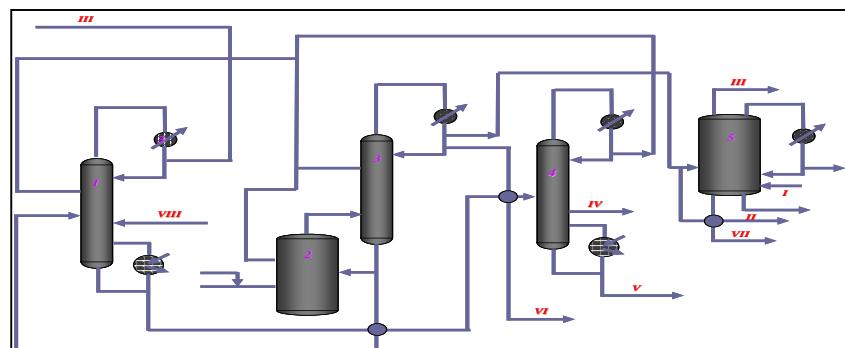
Etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorlash.

Vinilxloridniumumlashtirilgan jarayonlar orqali ishlab chiqarish usullarida etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorlash bosqichi muhim ahamiyatga ega. Aynan shu bosqichda piroliz jarayoni uchun dixloretan hosil bo‘ladi. To‘g‘ridan-to‘g‘ri va oksidlash xlorlash jarayonlarida xom ashyo nisbatlari odatda 1:1 tanlanadi. Lyuis kislotalari katalizatorligida amalga oshuvchi etilenni xlorlash reaksiyasi elektrofil birikishi mexanizmi orqali amalga oshadi.



Xlor va etilennenning ta’sirlashuvchi qaynayotgan dixloretan muhitida 90 – 110 °C olib boriladi. Qo‘sishimcha reaksiyalar, masalan tri- va etan polixloridlar hosil bo‘lishini reaksiyani 50 – 70 °C xaroratlarda olib borish bilan oldini olish mumkin. Ingibitorlardan (kislород, temir xloridi) foydalanish reaksiya haroratlarini 40 – 60 °C gacha kamaytirish imkoniyatini beradi va bunda dixloretan bo‘yicha selektivlik deyarli 100 % bo‘lishi aniqlangan.

Etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorlash jarayoni prinsipial texnologik sxemasi 1-rasmda keltirilgan.



1.2-rasm. Etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorlash jarayoni prinsipial texnologik sxemasi

1, 3, 4 – rektifikatsion kolonnalar; 2 - rektor; 5 – xlorlash reaktori

Oqimlar: I – xlor; II – etilen; III – abgazlar; IV – qayta ishlash uchun; V – yoqish uchun; VI – tayyor dixloretan; VII – yuvilishi zarur bo‘lgan dixloretan; VIII – yengil uchuvchan mahsulotlar qayta ishlashga.

Oksidlash-xlorlash orqali etilendan vinilxlorid olish

Umumlashtirilgan usulda vinilxlorid ishlab chiqarishdagi asosiy bosqichlardan yana biri etilenni oksidlash-xlorlash bosqichi hisoblanadi. Etilenni oksidlash jarayonlarining barcha sanoat usullari asosiy ikki ko‘rsatgichlari

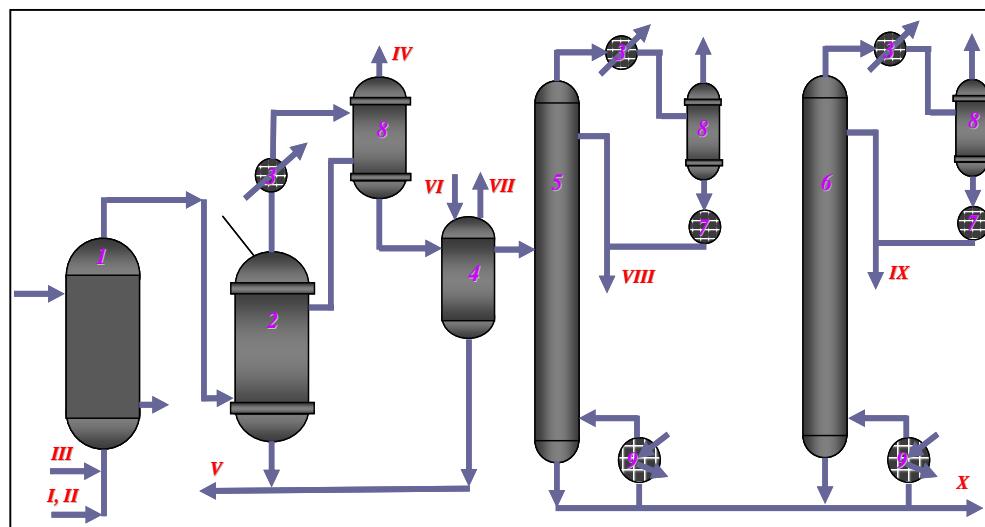
bilan farqlanishi mumkin: jarayonni qo‘zg‘olmas yoki “qaynayotgan qatlam” katalizatorlarida olib borish hamda oksidlovchi sifatida kislorod yoki havadan foydalanish. Hozirda katta miqdorlarda vinilxlorid ishlab chiqruvchi gigant korxonalar “qaynayotgan qatlam” katalizatorlari usulidan foydalanadi.

1.1-jadval

| | Modeling Results | Literature Values |
|------------------------|------------------|-------------------|
| Conversion of ethylene | 99.93% | 99.94% |
| Selectivity to EDC | 99.8% | 99.4% |

²Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2013. Chemical Engineering -University of Oklahoma. 8 p.

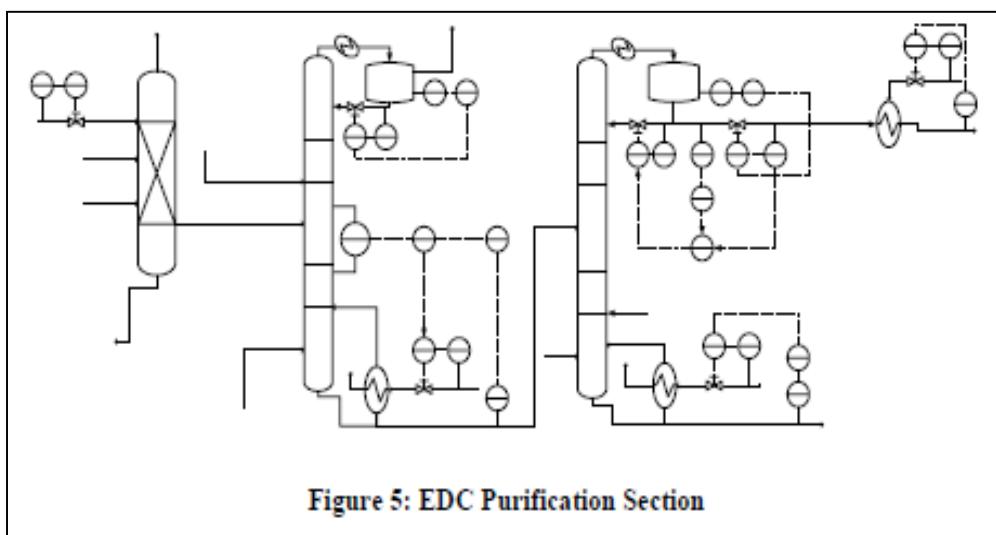
Etilenni oksixlorlash gaz fazada 327 - 342 °C harorat va 150 kPa bosim ostida statsionar yoki “qaynayotgan qatlam” katalizatorlari ishtirokida olib boriladi. Katalizator sifatida turli tashuvchilarga mis, kaliy, natriy va boshqa metall xloridlari yuttirilgan kompozitsiyalardan foydalanish mumkin. Shu bilan birga sanoat katalizatori sfera shaklidagi alyuminiy oksidiga yuttirilgan mis xloridi tuzlaridan iborat; bunda mich miqdori 4 – 6 % (mass.) ni tashkil etadi. Oksidlovchi sifatida havo yoki kisloroddan foydalanish mumkin. Kislorodning qo'llanilishi chiquvchi gazlar miqdorining bir necha o'n marotaba kamayishini taminlaydi va jarayonni nisbatan past haroratlarda olib borish imkoniyatini beradi.



1.3-rasm. 1,2-dixloretan olishning oksixlorlash jarayoni prinsipial texnologik sxemasi

1 - reaktor; 2 - toblovchi kolonna; 3 - sovitgich; 4 - neytralizator; 5, 6 - rektifikasiatsion kolonnalar; 7 - nasos; 8 - yig'gich; 9 - bug'latgich. Oqimlar: I - vodorod xlorid; II - havo; III

– etilen; IV – absorbsiya uchun mahsulotlar; V – oqova suvlar; VI – suv; VII – NaOH; VIII – yengil fraksiya; IX – 1,2-DXE; X – kub qoldig‘i



1.4-rasm.

²Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2013. Chemical Engineering -University of Oklahoma.14p.

Bundan tashqari katalizatorning faol ishlash muddati uzayadi va qurilma unumdorligi ortadi. Hozirgi vaqtlda toza kislороднинг танархи қиммат бо‘лишига qaramasdan sanoatda kislороддан foydalanish kengayib bormoqda.

Oksixlorlash jarayoni prinsipial texnologik sxemasi 3-rasmda berilgan.

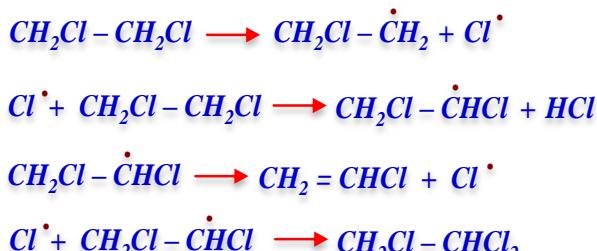
1-Quvirli reaktorga etilen, vodorodxlorid va havo aralashmasi uzatiladi; reaksiya 210-260 °C da alyuminiy oksidiga yoki alyumosilikatga yuttiligan mis xloridi katalizatorligida olib boriladi. Etilendan mo‘l nisbatlarda foydalanish tavsiya etiladi. 2-Toblovchi kolonnada HCl ajratilib, kislota olish uchun tozalashga yuboriladi. Inert gazlar 8-yig‘ gichning yuqori qismidan chiqariladi, yuqori qatlami 2-kolonnaga uzatiladi; xlor saqlovchi mahsulot neytrallanadi va 4-kolonnada yoqiladi, so‘ngra 5- va 6-kolonnalarda yengil fraksiya va dixloretanga ajratiladi. Bunda kub qolidig‘i doimiy chiqarib turilishi talab etiladi. 5-kolonnada namlangan dixloretanni azeotrop haydash orqali quritish amalga oshiriladi.

Dixloretan pirolizi. Umumlashtirilgan usulda vinilxlorid olishning so‘nggi bosqichi dixloretanni degidroxlorlash (piroliz) jarayoni hisoblanadi. Dixloretanning pirolizi 450 – 520 °C haroratlarda, 2 MPa bosim ostida olib borilishi tavsiya etilgan:



Bunda siklda bir marta aylanishi bilan dixloretanning konversiyasi 50 – 60 %, vinilxlorid bo‘yicha selektivligi 96 – 99 % bo‘lishligi aniqlangan.

Dixloretanning pirolizi radikalzanjirli mexanizmda amalga oshiriladi. Reaksiya dixloretan molekulasidagi C – Cl bog‘ning uzilishi bilan erkin radikallarning hosil bo‘lishi, ularning o‘z navbatida zanjirning uzayishi bilan xlor saqlagan uglerod atomidagi vodorodlardan birini tortib olishi va 1,2-dixloretil radikalining hosil bo‘lishi bilan molekulyar parchalanishiga sabab bo‘ladi. Zanjirning uzilish reaksiyasi radikallarning rekombinatsiyasi orqali amalga oshadi:



Dixloretanning piroliziga va vinilxlorid chiqimiga ta’sir etuvchi asosiy ko‘rsatgichlardan biri harorat hisoblanadi. 4-rasmda dixloretan konversiyasining haroratga bog‘liqligi berilgan.

Jarayonda hosil bo‘luvchi qo‘srimcha mahsulotlar:

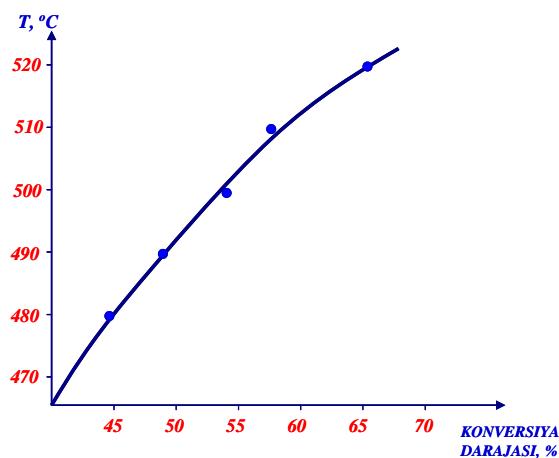
| | |
|--|-----------|
| $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ | Eqn. (8) |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl}$ | Eqn. (9) |
| $\text{H}^\cdot + \text{HCl} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}^\cdot$ | Eqn. (10) |
| $\text{Cl}^\cdot + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_3^\cdot$ | Eqn. (11) |
| $\text{C}_2\text{H}_3^\cdot + \text{C}_2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_5^\cdot$ | Eqn. (12) |
| $\text{C}_4\text{H}_5^\cdot \leftrightarrow \text{H}^\cdot + \text{C}_4\text{H}_4$ | Eqn. (13) |
| $\text{C}_4\text{H}_5^\cdot + \text{HCl} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{Cl}^\cdot$ | Eqn. (14) |
| $\text{C}_4\text{H}_5^\cdot + \text{C}_2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_7^\cdot$ | Eqn. (15) |
| $\text{C}_6\text{H}_7^\cdot \leftrightarrow \text{c-C}_6\text{H}_7^\cdot$ | Eqn. (16) |
| $\text{c-C}_6\text{H}_7^\cdot \leftrightarrow \text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ | Eqn. (17) |

²Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2013. Chemical Engineering -University of Oklahoma. 15p.

Jarayon tezligi va mahsulotlar tarkibiga jarayon harorati bilan birga reaksiyaning initsiatorlar va ingibitorlari ham katta ta’sir ko‘rsatadi.

Piroliz jarayonida odatda sofligi 99,2 % dan kam bo‘lmagan dixloretandan foydalaniladi. Bunda qo‘srimchalar bo‘lib, xloretanlar, xlretenlar va benzol

saqlanadi. 1- va 2-jadvallarda ba’zi moddalarning initsiatorlik va ingibitorlik xususiyatlari berilgan.



1.4-rasm. Dixloretan konversiya darajasining jarayon haroratiga bog‘liqlik grafigi

1.2-jadval

Ba’zi birikmalarning 375 °C dagi initsiatorlik ko‘rsatgichlari

| Initsiator | Initsiator miqdori, % (mass) | Dixloretan konversiya darjası, % |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Initsiatorsiz (termik piroliz) | 0 | 0.8 |
| Azot oksidi | 1.0 | 1.8 |
| Azot dioksidi | 1.0 | 8.4 |
| Tetraetilqo‘rg‘oshin | 0.1 | 8.5 |
| Tetraetilqo‘rg‘oshin+xlor | 0.1+0.1 | 12.4 |
| Azot dioksidi + xlor | 0.5+0.5 | 20.5 |
| Geksaxloretan | 2.5 | 25.0 |
| Geksaxloretan+xlor | 2.5+0.1 | 32.0 |
| Azot oksidi+xlor | 0.5+0.5 | 55.9 |
| Xlor | 0.5 | 56.1 |
| | 1.0 | 63.7 |
| Nitrozil xlorid | 1.0 | 66.3 |
| Kislород | 1.0 | 67.9 |
| | 1.5 | 71.0 |

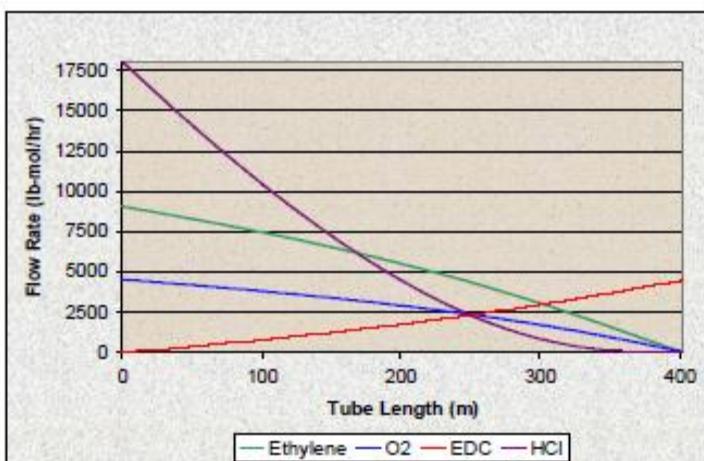


Figure 3: Oxychlorination Reactor

1.3-jadval

| Set | Reaction | Stoichiometry |
|-----|--------------------------------|--|
| R-1 | DCE formation | $C_2H_4 + 2CuCl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + 2CuCl$ |
| R-2 | TCE formation | $C_2H_4 + 3CuCl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_3 + 3CuCl + 0.5H_2$ |
| R-3 | C_2H_4 combustion | $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ |
| R-4 | CuCl oxidation | $2CuCl + 0.5O_2 \rightarrow CuO - CuCl_2 \rightarrow CuO + CuCl_2$ |
| R-5 | CuCl ₂ regeneration | $CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$ |

²Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2013. Chemical Engineering -University of Oklahoma. 10 – 11 p.

1.4-jadval

Ba’zi birikmalarning defferensial reaktorlarda 500 °C haroratlarda ingibirlash faolligi

| Ingibitor | Ingibitor miqdori, % (mass.) | Dixloretan konversiyasi, % |
|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Ingibitorsiz (termik piroлиз) | 0 | 41.2 |
| 1,1-dixloretan | 0.1 | 21.2 |
| 1,2-dixlorpropan | 0.1 | 24.2 |
| Benzol | 0.3 | 27.5 |
| 1,2,3-trixlorpropn | 0.1 | 28.0 |
| Benzol | 0.1 | 29.0 |
| Allil xlorid | 0.1 | 31.0 |
| Benzol | 0.5 | 32.5 |

Etilen asosida vinilxlorid olishning umumlashtirilgan usuli Y.A. Terger tomonidan ishlab chiqilgan bo‘lib, Rossiya va boshqa qator chet el korxonalari tomonidan ishlab chiqarishga joriy qilingan.

4. Etilendan vinilxloridning ikki bosqichli sintezi

Yuqorida ko'rib chiqilgan usullarning asosiy kamchiliklari ko'p bosqichligi bilan bog'liq bo'lib, dixloretanni termik degidroxlorlash jarayonida katta issiqlik talab etilishi, hosil bo'luvchi qo'shimcha mahsulotlar: atsetilen, butadien, xloroprenlarning utilizatsiyasi, shuningdek qatron va kokslanishning mavjudligi hisoblanadi.

Faollanish energiyasining pasaytirish va mos ravishda jarayon haroratlarini pasaytirish uchun katalizatorlardan foydalaniladi. Bundan tashqari umumlashtirilgan usulda ekzotermik (238.8 kDj/mol) hisoblanuvchi etilenni oksixlorlash reaksiyasida ajraluvchi issiqlikdan endotermik (71.2 kDj/mol) reaksiya dixloretanni degidroxlorlash foydalanish imkoniyatlari chegaralangan. Bu ikki qarama-qarshi reaksiyalarni bir reaksiyon zonada o'tkazish ajraluvchi va yuttiluvchi issiqliklarni boshqarish imkoniyatini beradi.

Vinilxlorid olishning birlashtirilgan usullar quvirli reaktorlarda statsionar (qo'zg'olmas) katalizator qatlamida olib boriladi. Katalizator joylangan 1-reaktorga, 0,4 MPa bosim bilan 150 °C xaroratga ega bo'lgan etilen, vodorodxlorid va havo uzatiladi. Reaksiya 350 °C haroratda olib boriladi. Jarayonning asosiy ko'rsatgichlari quyida keltirilgan.

| | |
|---|----|
| Vinilxlorid bo'yicha selektivlik, % | 54 |
| CO va CO ₂ bo'yicha selektivlik, % | 5 |
| Konversiya darajasi, % | |
| etilenning | 76 |
| vodorod xloridning | 66 |
| kislороднинг | 91 |

Vinilxlorid olishning bu usuli asosiy ikki bosqichlardan iborat: etilenni to'g'ridan-to'g'ri xlorlash va etilenni oksixlorlash va hosil bo'luvchi oraliq mahsulot dixloretanni pirolizi. 1-reaktorda reaksiyaning amalga oshishi bilan isiqlik ajralishi kuzatiladi va bu issiqlikni yutirish uchun quvirlar orasiga issiqlik tashuvchi agent uzatiladi. Issiqlik tashuvchining regenratsiyasi 2-utilizator o'chog'ida olib boriladi. Organik mahsulotlar (vinilxlorid, 1,2-dixloretan, dixloretilen va b.)dan hamda uglerod oksidlari, suv bug'i, azot va ta'sirlashmay qolgan etilen, vodorod xlorid, kislороддан iborat bo'lgan reaktordan chiquvchi reaksiyon gazlar 350 °C da 3-toblovchi kolonnaga yuboriladi. Kolonnada gazlarning harorati 110 – 120 °C gacha tushiriladi.

Sovitilgan va neytrallangan gazlar 3-toblovchi kolonnaning yuqori qismidan 4-kondensatorga beriladi va bunda namlik va dixloretanning qisman kondensatlanishi amalga oshadi. Kondensat 5-qurilmaga fazalar bo'yicha ajratish uchun yuborilib, bundan dixloretan 8-xom dixloretan yig'gichga beriladi, suv esa

7-alarashtirgichga ishqor eritmasini tayyorlash uchun uzatiladi. Vinilxlorid, eitlen, kondensatlanmagan organik mahsulotlar, namlik, inert gazlar saqlovchi gaz oqimi 9-sovitgichga berilib bunda 5°C haroratgacha sovitiladi, 10- separator va 11- skrubberlar orqali o‘tkaziladi va bunda namlik 1 mln. qismga 10 – 20 qism qolguniga qadar quritiladi, so‘ngra 12-absorbsion kolonnaga yo‘naltiriladi. Jarayon an’anaviy hisoblanuvchi umumlashtirilgan jarayonga raqobat bo‘la olishi uchun etilennenning vinilxloridga o‘zgarish umumiylar darajasi 89 % dan kam bo‘lmasligi kerak.

Etandan vinilxlorid sintez qilish

Etilen va atsetilendenan vinilxlorid olishning zamonaviy usullari kam sarf harajatlar qilinib yuqori unum bilan tayyor mahsulot ishlab chiqarish bilan bog‘liq. Shuning uchun bu jarayonlarni yanada takomillashtirish arzon va mavjud uglevodorod xom ashyosidan foydalanishga yo‘naltirilishi zarur. Bunda xom ashyo bo‘lib esa, etan xizmat qiladi.

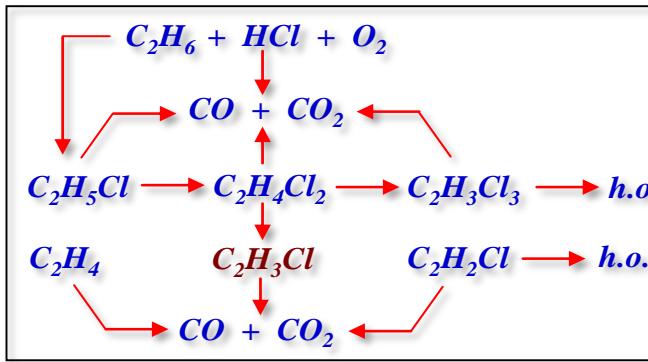
Bizga tanish bo‘lgan Rossianing “SINTEZ” firmasida Y.A.Treger rahbarligida vinilxloridni etandan sintez qilish jarayoni keng o‘rganilib, quyidagi bosqichlarni qamrab oladi:

- etanni vinilxlorid va etilengacha oksixlorlash;
- etilenni dixloretangacha xlorlash;
- dixloretanni pirolizi;
- xlororganik birikmalarin tri- va perxloretilen hosil qilish bilan qayta ishlash.

Etanni oksixlorlashdan tashqari barcha jarayonlar bizga ma’lum bo‘lgan etilendenan vinilxlorid olishning umumlashtirilgan va birlashtirilgan jarayonlari tizimlariga o‘xshash.

Etanni oksixlorlash – geterogen-katalitik jarayon bo‘lib, qator ketma-ket amala oshuvchi reaksiyalarni qamrab oladi. Reaksiyani amalga oshirish sharoitlaridan kelib chiqib, etan va etilennenning turli xildagi xlorli hosilalari hosil bo‘lishi mumkin. Vinilxlorid sintezi 450 – 500°C haroartlar chegarasida olib boriladi. Nisbatan past haroratlarda (300 – 350°C) reaksiyaning asosiy mahsulotlari etilxlorid va dixloretan bo‘lib, vinilxlorid juda oz miqdorlarni tashkil etadi.

Etanni oksixlorlash jarayoni o‘rin olish, additiv xlorlash, digidrirlash va xloralkanlarni digidroxlorlash kabi qo‘sishma reaksiyalar amalga oshishi hamda etilen va xloretilenlar aralashmasi hosil bo‘lishi bilan boradi. Vinilxloridning hosil bo‘lish yo‘llari va uning keyingi o‘zgarishlari taxmin qilinuvchi reaksiyalarni quyidagi umumiylar sxema bilan ifodalash mumkin:



Vinilxlorid faqatgina 1,2-dixloretanning degidroxlorlanishi natijasida hosil bo‘ladi. Etanni oksixlorlash jarayonida uglevodorodlarning va xloruglevodorodlarning oksidlanishi tufayli katta miqdorlarda uglerod oksidlari hosil bo‘ladi. Etandan vinilxlorid olishning blok sxemasi 1-sxemada berilgan.

Etanni oksixlorlash jarayoni qo‘zg‘aluvchan katalizator qatlamida 820oS haroratda va 0,2 MPa bosimda olib boriladi. Katalizator sifatida mis va kaliy xloriddari yuttiligan silikageldan foydalaniladi.

Umumlashtirilgan va birlashtirilgan usullarning asosiy kamchiliklari tizimning uzlukli olib borilishi bilan izohlanadi va vinilxlorid ishlab chiqarish quvvatiga mos ravishda ketma-ket joylashtirilgan bir nacha qurilmalardan foydalanish kerak bo‘ladi. Bundan tashqari ishqor va spirt sarfi ham muhim bo‘lib, 1 tonna vinilxlorid ishlab chiqarishi uchun 0,82 t qattiq ishqor va 92 kg spirt sarflanishi hisoblab chiqilgan.

Yuqoridagi barcha usullar taqqoslanib, dixloretandan piroliz orqali vinilxlorid ishlab chiqarish texnologik tizimidagi muhim omillarni kuzatib o’tamiz.

Yuqorida aytilganidek vinilxlorid olish jarayoni asosan haroratning nazoratiga bog‘liq:

1.5-jadval

| Harorat, °C | | 200 | 284 | 400 | 500 |
|-------------|-------|------|-----|------|-----|
| Unum, % | .. | | | | |
| Dixloretan | | 83,4 | 50 | 16,7 | 7 |
| Vinilxlorid | | 16,5 | 50 | 83,3 | 93 |
| | .. | | | | |

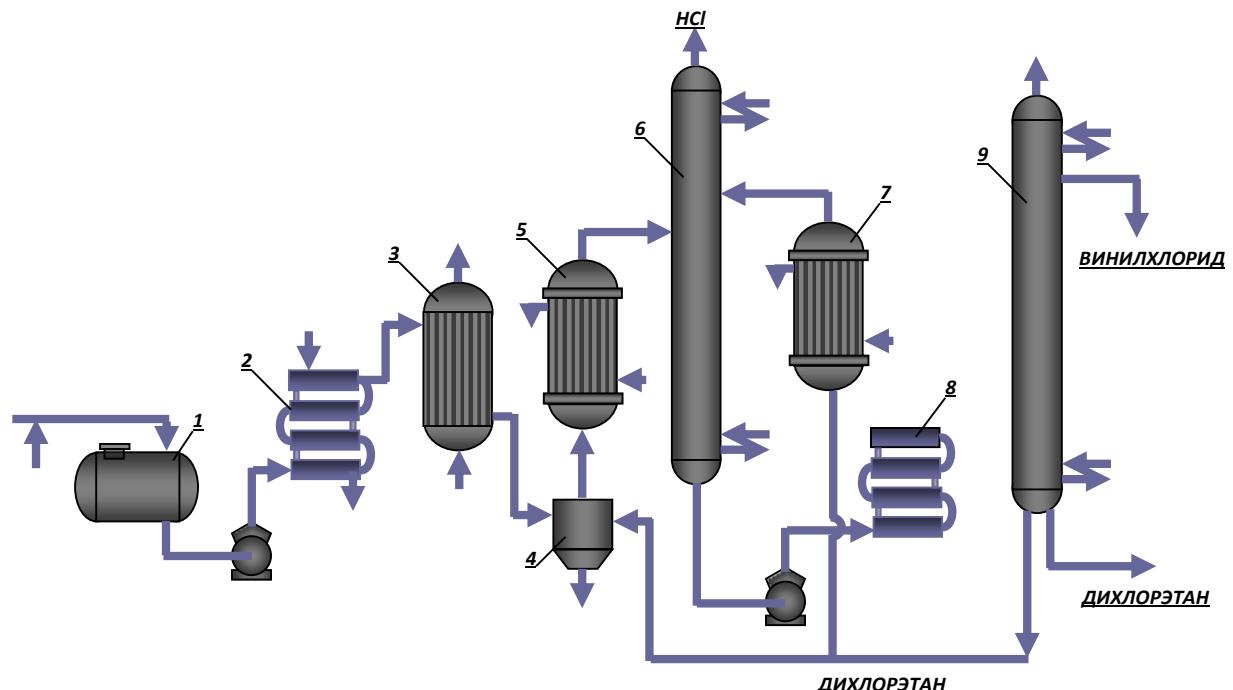
Xlorlash va b. reaksiya unumiga keskin ta'sir ko'rsatadi. reaksiyani Vinilxloridni yuqori unumlarda ishlab chiqarishini ta'minlash uchun haroratni doimiy yuqori bo'lishini ta'minlash zarur, lekin shu bilan birga ayni xaroratlarda qo'shimcha reaksiyalar ham amalga oshishi kuzatiladi va bularda qurum hosil bo'lishi, uglevodorodlarni chuqur 400°C gacha qizdirilgan KCl+CaCl₂ tuzlari ishtirokida olib borish bilan vinilxlorid chiqimini 65 – 67 % gacha yetkazish mumkinligi o'r ganilgan.

Piroлиз orqali dixloretandan vinilxlorid ishlab chiqarish quiydagи reaksiya bo'yicha amalga oshishi bizga ma'lum:



Dixloretan bug'lari 480 – 500 °C da reaktorning 70 va 100 mm li quvirlardan yasalgan halqali qismidan o'tkaziladi. Reaktor ichki quvirlarning pastki qismida joylashtirilgan garelkalar yordamida qizdiriladi. Vinilxlorid unumi maksimal bo'lishiga yuqori tozalikdagi (99,9 %) dixloretandan foydalanilganda erishiladi va bunda xom ashyo tarikibida temir oksidlari va xloridlari saqlanmasligi muhim ahamiyatga ega.

Reaksiyaning gazsimon mahsulotlari, tahlillar ko'rsatishicha 37.5 % vinilxlorid, 40.8 % vodorodxlorid, 20.5 % tasirlashmagan dixloretan va 1.2 % qo'shimcha mahsulotlar saqlaydi va qatronajratgich orqali o'tib, quvirli sovitgichlarda sovitiladi hamda dixloretan bug'larining kondensatsiyasi amalga oshiriladi. So'ngra reaksiya mahsulotlari dixloretan bilan boyitilgan absorberga beriladi.



1.5-rasm. Dixloretanni pirolizi orqali vinilxlorid olish texnologik tizimi
1-dixloretan uchun sig‘im; 2-bug‘latgich; 3-reaksiyon pech; 4-qatron ajratgich; 5,7-sovitgichlar; 6-absorbsion kolonna; 8-qizdirgich; 9-bug‘latgich kolonna; 10,12-rektifikatsion kolonnalar; 11-kondensator

Vinilxloridni dixloretan bilan sorbsiyalanish jarayoni 1.5 atm bosimida olib borilib, absorberning yuqori qismidagi xarorat – 10 dan – 20 °C gacha, pastki qismida esa +40 dan +50 °C gacha bo‘lishi ta’minlanadi. So‘ngra vinilxlorid yuttirilgan dixloretan maqsaddagi mahsulotni xaydab olish uchun bug‘latgich kolonnaga yuboriladi; bug‘latgich kolonnaning pastki qismidan dixloretan ajartib olinib uning bir qismi boyitish uchun absorberga qaytariladi, bir qismi esa qatronlarni eritish uchun foydalaniлади. Dixloretanning asosiy qismi chiqindilar va qo‘simechalardan tozalash uchun rektifikatsion kolonnalarga yuboriladi; rektifikatsion kolonnalardan chiquvchi dixloretan siklga qaytariladi.

Xaydash kolonnasidan chiquvchi vinilxlorid rektifikatsiyaga beriladi. Vinilxlorid unumi 97 – 98 % ni tashkil etadi va bunda dixloretanning konversiyasi sikldagi bir martalik aylanishida 70 % bo‘lishi kuzatiladi.

Texnologik tizim tahlili, jarayonda ikkilamchi mahsulotlar (ishqor, spirt va b.) talab etilmasligini ko‘rsatadi. Bu esa jarayoning iqtisodiy jihatdan samarali usulligini va jahon amaliyotida ham muhim ahamityaga ega ekanligini ko‘rsatadi.

Nazorat savollari:

1. Galogenorganik birikmalarning Respublika kimyo sanoati rivojidagi ahamiyati.
2. Texnologiya termini qanday ta’riflanadi
3. Vinilxlorid ishlab chiqarishni joriy qilishning istiqbollarli.
4. Etandan vinilxlorid sintez qilishni takomillashtirish asoslari.
5. Etilendan vinilxloridning ikki bosqichli sintezi.
6. Etilendan vinilxlorid olishning bir bosqichli jarayoni. “Staffer” firmasi jarayoni
7. Oksidlash-xlorlash orqali etilendan vinilxlorid olish

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Wittcoff, Harold. Industrial organic chemicals.—2nd ed. / Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin. p. cm. Includes index. 2004. 686 p.
2. Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2003. Chemical Engineering -University of Oklahoma. – 81 p.
3. D. W. McMillen and J. B. Grutzner, J. Org. Chem., 59, 4516 (1994).
4. M. Toth, M. D. Liptak, D. L. Phillips, and G. C. Shields, J. Chem. Phys., 114, 4595 (2001).

2-ma’ruza. METANOL ISHLAB CHIQARISH ZAMONAVIY TEXNOLOGIYALARI

Reja:

1. Sintez gaz ishlab chiqarish usullari
2. Metanol ishlab chiqarish usullari
3. Metanol ishlab chiqarish texnologiyalari
4. Tabiiy gaz asosida metanol ishlab chiqarish texnologiyasi

Tayanch so‘z va iboralar: Sintez gaz, metanol, kataliz, katalizatorlar, regeneratsiya, konversiya, selektivlik, hujum markazi, faol markazlar, sun’iy yoqilg‘i.

Hozirgi kunda organik sintez sanoatining, xususan organik moddalar va ular asosidagi materiallar ishlab chiqarish mamlakatimiz iqtisodiyotini rivojlantirishdagi muhim ahamiyatga ega bo‘lib bormoqda. Organik sintez sanoatining rivojlanishini muhim vazifalaridan biri sanoatning barcha tarmoqlarida va turmushda zamonaviy kimyo yutuqlaridan to‘la foydalanish bo‘lib, mukammalroq va arzon ishlab chiqarish vositalari hamda xalq iste’mol mollari ishlab chiqarishdir. Hozirgi kunda fan va texnikaning rivojini sanoatni deyarli barcha tarmoqlarida keng qo‘llaniladigan polimer materiallarsiz tasavvur qilib bo‘lmaydi. Demak bugungi kunning dolzarb vazifalaridan biri bu sifatli yuqori molekulali birikmalar sintez kilish.

Organik materiallarni rangli va qora metallarni o‘rniga qo‘llaganda buyumlarni tannarxi va og‘irligi kamayadi. Organik sintez mahsulotlari avtomobilsozlik, suv, havo va yer transportida, radioelektronika va elektronika sanoatida, qurilishda, qishloq xo‘jaligida, tibbiyotda, oziq-ovqat va engil sanoatda keng qo‘llanilmoqda. Ammo sanoat tarmoqlarining polimer kompozitsion materiallarga bo‘lgan talabi, ularni ishlab chiqarish sur’atlaridan ilgarilab ketmoqda.

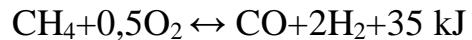
Iqtisodiyotni kimyolashtirishning dolzarb muammolaridan biri tabiiy va sintetik reagentlardan oqilona foydalanish, arzon organik mahsulotlarni ishlab chiqarishni rivojlantirish va ular asosida turli materillar yaratish masalasidir.

1. Sintez gaz ishlab chiqarish usullari

Sintez gaz sintezi. Metan konversiyasining (konversiya lotincha «conversio» so‘zidan olingan bo‘lib, o‘zgarish, aylanish ma’nosini anglatadi) birinchi mahsuloti sintez gaz ($m\text{CO}+n\text{H}_2$) deb ataladi. U vodorod olishdan tashqari metanol sintezi, yuqori molekularoq‘irlikka ega bo‘lgan spirtlar sintezi, sintetik benzin, sintezi va boshqalar (so‘nggi paytlarda CO gazi temir rudalaridan,

temirni qaytarib, toza temir olishda ham ishlatila boshlandi) sintezida ham ko‘p ishlatiladi.

Konversiya usuli metanning suv bug‘i yoki kislorod bilan oksidlanishiga asoslangan:



Keyin hosil bo‘lgan CO ni suv bug‘i bilan konversiya qilinadi.



Metanni suv bug‘i bilan konversiyasi reaksiyasini umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Jarayon endotermik holda sodir bo‘ladi. Metan va CO konversiyalari katalizator ishtirokida (CH_4 uchun nikel, CO uchun temir, xrom, rux, xrom, misli katalizatorlar qo‘llaniladi) boradi.

Rux xrom misli katalizator qo‘llanganda CO konversiyasi past haroratda ($250-300^{\circ}\text{C}$) boradi. Konversiyalangan gaz tarkibida qolgan CO ning miqdori 0,2-0,4 % dan (hajm bo‘yicha) oshmaydi. Bunday hollarda ko‘pincha CO dan tozalash uchun adsorbsion usul o‘rnigafaqt metanlash-gidrogenlashdan foydalanish mumkin.

Yuqorida keltirilgan reaksiyalardan ma’lumki, olingan vodorodgazi toza emas, tarkibida 30 % gacha CO_2 0,5-4 % gacha CO saqlaydi. Ozroq miqdor O_2 birikmalari bilan ifloslangan bo‘ladi. Bu aralashmalar ammiak sintezida ishlatiladigan katalizatorni zaharlaydi. Shuning uchun ulani tozalash kerak bo‘ladi.

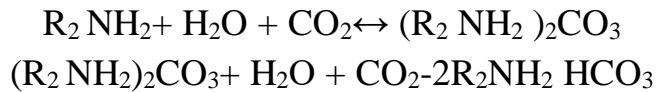
Konversiya gazini CO_2 dan tozalash. Konversiya gazi tarkibida 17-30 % gacha CO_2 saqlaydi. Uni suyuq sorbentlar yordamida: suv, etanolamin, ishqor, eritmali bilan tozalaydilar. CO_2 boshqa qo‘sishimchalarga nisbatan bosim ostida sovuq suvda yaxshi eriydi. Mana shu xossasiga asoslanib CO_2 suv bilan yuttirib ajratib olinadi. Buning uchun ichi nasadkali minoralarda gaz, suv sachratish bilan (2-3 mPa bosimda) yuviladi. Minoradan oqib tushuvchisuv turbinani aylantiradi, qaysiki, u nasos bilan birga mahkamlanganbo‘ladi. Nasos suvni ko‘tarib yana minorani sug‘orishga beradi. Natijada unga beriluvchi energiya tejaladi. Turbinada bosim pasayadi atmosfera bosimiga tenglashadi.

Natijada suvda erigan CO_2 va vodorod gazlari (80 % CO_2 , 11 % N_2) desorbsiyalanib ajralib chiqadi. Bu gaz (CO_2) yig‘ibolinadi, turli maqsadlarda ishlatiladi (masalan, karbamid sintezida, quruq muz tayyorlashda va boshqa mahsulotlar olishda ishlatiladi).

Bu usulning kamchiligi ko‘p elektr energiyasi sarflanishi va anchavodorodning yo‘qotilishidadir. Shuning uchun ham keyingi yillardabu usul

ko‘p qo‘llanilmaydi, balki sorbsion va selektivlik xossasisuvdan ancha yuqori bo‘lgan etanolamin bilan tozalash kengqo‘llanilmoqda.

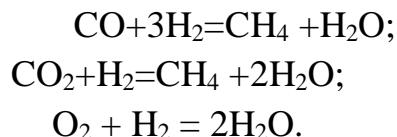
Bunda mono va dietanolaminning $(HO-CH_2-CH_2)-NH_2$ va $(HO-CH_2-CH_2)-NH$ larning 15% li eritmasiga CO_2 yuttiriladi. $HO-CH_2-CH_2-$ guruhni R bilan belgilab RNH_2 va R_2NH deb olamiz.



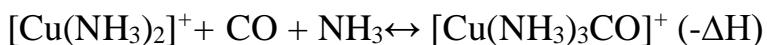
Yuttirish jarayoni $40-45^{\circ}C$ da olib boriladi. Absorbsiyalanish natijasida hosil bo‘lgan karbonat va gidrokarbanatlar $120^{\circ}C$ da desorberda CO_2 ajratib parchalanadi. Yuttiruvchi sifatida metalon, propilen karbonat, sulfolan kabi moddalar ham ishlatilishi mumkin ($C_3H_6CO_3$ -propilen karbonat, $C_4H_8SO_2$ -sulfolan).

Konversiya gazini CO dan tozalash. Mis ammiakli eritma bilan yuttirish,suyuq azot bilan yuvish, katalitikgidrogenlash kabi usullar bilanamalga oshiriladi.

Suyuq azot bilan yuvish keng qo‘llaniladigan usulidir. Bunda gaz katalizator zaharlaridan (CO , H_2S), qisman CH_4 va aromatik uglevodorodlardan inert aralashmalardan tozalanadi. Bu qo‘shimchalar hammasi suyuq azotning haroratidan ko‘ra yuqoriharoratda qaynaydi, shuning uchun kondensiyalanadi va suyuq azotdaeriydi. Yuvish kolonnasida shunday harorat saqlanadiki, bunda, $N_2:H_2$ nisbati taxminan 3:1 bo‘lib, vodorod gazi H_2 bilan to‘yinadi. Katalitik gidrogenlash (metanlash), CO va CO_2 miqdori 1 %gacha bo‘lganda qo‘llaniladi. Bunda nikel katalizatori (alyuminiy oksidiga shmdirilgan bo‘ladi) va $200-400^{\circ}C$ haroratda quyidagicha reaksiya asosida boradi:



Gazni CO dan tozalash is gazining (CO) mis-ammiakli eritmaga absorbsiyalanganda mis ammiakli kompleks hosil bo‘lishiga asoslangan. Oddiy sharoitda mis-ammiakli eritmaning yutish qobiliyati past,ammo haroratni pasaytirib bosim oshirilsa, u kuchayadi. Shuning uchun ham CO ni tozalash yuqori bosim ($10-32\text{ MPa}$) va past haroratda ($0-10^{\circ}C$ bundan past bo‘lsa, eritma kristallanib qolishi mumkin) olib boriladi. Odatda kuchsiz kislotalar: sirka, chumoli,karbonat kislotalarining mis ammiakli eritmalari qo‘llaniladi. Masalan, mis asetatining mis ammiakli eritmasiga CO ni absorbsiyalanish reaksiysi quyidagicha boradi:



Reaksiya qaytar reaksiyadir. Absorbentni regneratsiyalashuchun bosimni atmosfera bosimigacha kamaytirilib, $80^{\circ}C$ gacha qizdiriladi.

Tozalashning adsorbsion usulida konversiyalangan gaz tarkibida 1 % gacha (hajm bo‘yicha) CO₂ va CO qoladi. So‘ngra u faqatkatalitik gidrogenlash yo‘li bilan tozalanadi.

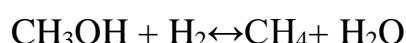
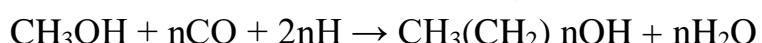
2. Metanol ishlab chiqarish usullari

Metanol sintezi tarixi. R.Boyl 1661-yilda yog‘ochni quruq haydash (havosizmuhitda) mahsulotlari tarkibidametanol borliginianiqladi.Uningnomi hamshundan kelib chiqib yog‘ochspirti deb atalgan. Uni 1834-yilda J.Dyuma va E.Peligolar toza holda ajratib olishga muvaffaq bo‘ladilar.

Birinchi marta u 1923-yilda Germaniyada sintez qilina boshlandi. Metanoluglerod-(II)-oksidini gidrogenlash usuli bilan, ya’ni sintez gazdan olinadi.



Sintez gaz metanni suv bug‘ibilan oksidlovchi konversiyasidan yoki tabiiy gazni termooksidlovchi kreking qilish bilan ham (bunda sintez gaz bilan bir vaqtida asetelin olinadi) olinadi. Metanol sintezlash uchun CO va H₂ gazlarining 1:4 dan 1:8 gacha nisbatdagi aralashmasi olinadi. Jarayon 2035 МПа bosimda 370- 420°C haroratda rux-xromli katalizatorishtirokida olib boriladi. Metanolning unumi unchalik katta emas, shuning uchun sintez dastlabki gazlar aralashmasini ko‘pmarta aylantirish (sirkulyatsiyalash) bilan amalga oshiriladi. Bosimning kamayishi yoki haroratning optimal qiymatidan ortishi metan, formaldegid, dimetilefirva yuqori spirtlar kabi qo‘srimcha mahsulotlar hosil bo‘lishga olib keladi.



Reaksiya jarayonida metanolning hosil bo‘lishi reaksiyon aralashma hajmining kamayishi bilan boradi, shuning uchun Le-Shatele prinsipiga muvofiq sistemada bosimning ortishi muvozanatning spir thosil bo‘lishi tomonga siljishga hamda qo‘srimcha reaksiyalarning borishini kamayishiga olib keladi. Reaksiya ekzotermik bo‘lganligidan haroratning ko‘tarilishi muvozanatni chapga siljitadi va sintez gazning metanolga aylanish darajasini kamaytiradi. Ishlatilish sohasiga ko‘ra, u erituvchi sifatida va turli xil organik sintezlarda formaldegid, ba’zi bo‘yoqlar, fotoreaktivlar, formatsevtika preparatlari olishda ishlatiladi.

Shu bilan bir qatorda past haroratda muvozanat metanol hosil bo‘lishi tomonga kuchli siljiydi, ammo metanolning sintezlanish tezligi juda sust bo‘ladi, hamda bunday sharoitda sintezni tezlatuvchi katalizator ham hozircha ma’lum

emas. Shuning uchun ham sanoatda jarayon juda kichik harorat ($20\text{-}30^{\circ}\text{C}$) intirvalida olib boriladi.

Sanoatda gazlar aralshmasini siqish uchun zarur bo‘ladigan energiya sarfini kamaytirish uchun jarayon odatda 20-35 MPa bosimda olib boriladi.

Amalda eng optimal sharoit yaratilganida ham gazlar aralashmasida reaktor orqali bir marta o‘tganida hosil bo‘ladigan metanolning unumi 5-20 % ni tashkil qiladi. Shu boisdan dastlabki gazlar aralashmasida hosil bo‘lgan metanol ajratib olinib, reaksiyaga kirishmay qolgan gazlar yana qayta reaktorga kiritiladi, ya’ni bir necha bor sirkulatsiya qilinadi, unum 84-87 % ga chiqadi.

Sanoatda ikki xil katalizatorдан foydalaniladi:

1) rux-xromli ($8\text{ZnO}\cdot\text{CrO}_3\cdot\text{CrO}_3$), u yuqori haroratga, kontakt zaharlariga chidamli, zaharlanganda ham yana qayta aktivlash mumkin, oson regeneratsiyalanadi, seliktivligi yuqori. Buning uchun optimal sharoit $370\text{-}400^{\circ}\text{C}$ va 25-30 MPa bosimda bo‘ladi;

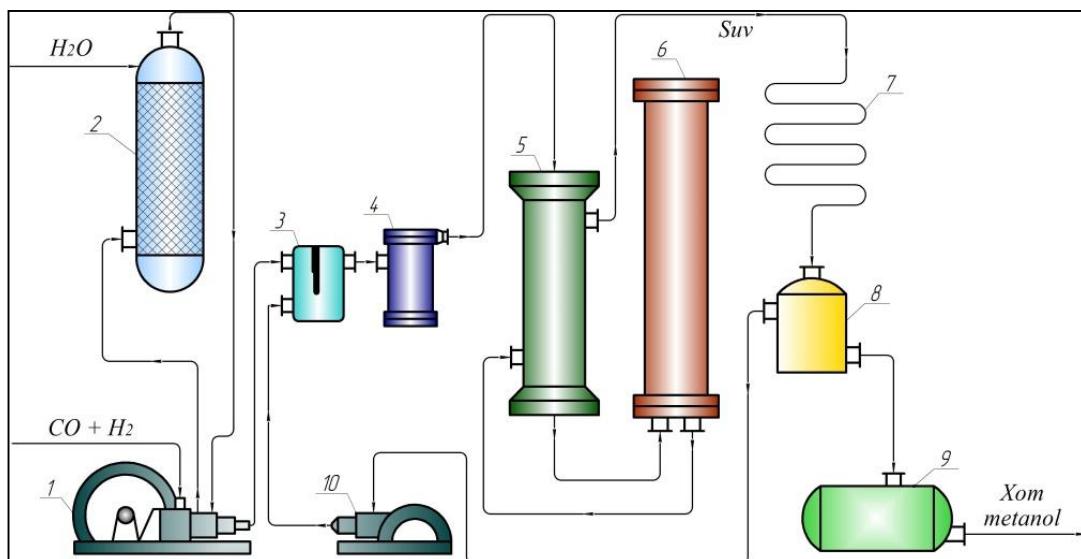
2) mis katalizatori aktivligi juda yuqori, ammo kontakt zaharlariga va yuqori haroratga chidamsiz, qaytmas zaharlanadi. Shuning uchun ham 300°C va 15 MPa bosimda foydalaniladi.

3. Metanol ishlab chiqarish texnologiyalari

Uglerod (II) oksidi va vodorod asosida metanol ishlab chiqarish.

Metanol olishning turli usullari mavjud. Shu usullardan biri, uglerod (II) oksidi va vodorodni besh bosqichli kompressorda siqish bilan metanol olish. Uglerod (II) oksidi va vodoroddan metanol ishlab chiqarishning texnologik sxemasi 1-rasmda keltilgan.

Oltingugurtli birikmalardan tozalangan dastlabki gaz aralashmasi besh bosqichli kompressorda 1 dan 25 MPa gacha siqiladi. Uchinchi va to‘rtinchi bosqichlar oralig‘ida gaz 2-nasadkali skrubberda CO_2 dan tozalash uchun 3 MPa bosim ostida suv bilan yuviladi. Kompressorning beshinchi bosqichidan chiqqan siqilgan gaz 3-arashtirgichda moylardan tozalash maqsadida 4-filtrga yuboriladi. So‘ngra gazlar aralashmasi 5-issiqlik almashtirgichning quvurlar oralig‘idagi bo‘shlig‘i orqali o‘tkaziladi, u yerda chiqib ketuvchi kontakt gazlar bilan 220°C gacha qizib 6-sintez kolonnasiga kiradi.



2.1-rasm. Uglerod (II) oksidi va vodoroddan metanol sintezi qurilmasining texnologik sxemasi.

1-kompressor; 2-skrubber; 3-arashtirgich; 4-filtr; 5-issiqlik almashtirgich; 6-sintez kolonnasi; 7-kondensator; 8-separotor; 9-xom spirt yig'gich; 10-sirkulyatsiya.

Sintez kolonnadan chiqqan gazlar aralashmasi issiqlik almashtirgichning quvurlari ichidan o'tib ancha soviydi va 7-kondensatorda to'liq sovib hosil bo'lgan xom spirt kondensatlanadi va 8-separatorda reaksiyaga kirishmay qolgan gazlardan ajralib yig'gichga tushadi, gazlar esa kompressor orqali so'rib olinadi, aylanma gaz aralashtirgichda toza sintez gaz qo'shiladi. Shu yerda sikl qo'shiladi. Demak xom spirt 92-93 % bo'lib, tozalangach va rektifikatsiyalangach, 99.5-99.7 % toza metanol olinadi.

4. Tabiiy gaz asosida metanol ishlab chiqarish texnologiyasi

Metanni chala oksidlangan uglerod ikki oksidi va vodorodga aylanadi, reaksiya sxemasi quyidagicha:

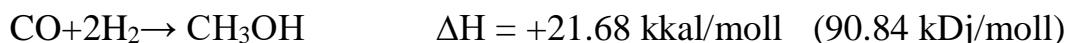


Sanoatda qo'llaniladigan usulga esa metanni suv bug'i bilan konversiyalash reaksiyasi sodir bo'ladi:



Birinchi tenglama bo'yicha reaksiya egzotermik, ikkinchisida esa endotermik tarzda boradi.

Uglerod ikki oksidi va bodorod (sintez-gaz) asosida katalizator ishtirokida metanol sintez qilish reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Reaksiya ekzotermik tarzda hajm kamayishi bilan boradi. Bundan ko'rinish turadiki, metanolning maksimal chiqishi va sintez gazining metanolga maksimal aylanish darajasi past temperatura va yuqori bosimda amalga oshar ekan:

Tabiiy gazdan metanol olish jarayoni bir necha bosqichdan iborat. Ushbu jarayonning funksional sxemasini 2-rasmida ifodalash mumkin:

Tabiiy gazdan metanol olish qurilmasi tabiiy gazni va bug‘-gaz aralashmasini isitish ketma-ket va o‘zaro bir-biri bilan bog‘langan 4 va 6 issiqlik almashtirgich sistemasidan tashkil topgan; 1-reforming reaktori konvertirlangangaz olish uchun;

2-sintez reaktori konvertirlangan gazdan metanol olish uchun xizmat qiladi; 8-issiqlik almashtirgich konvertirlangan gazni isitish va 2-sintez reaktoriga uzatadi.

1-reforming reaktoridan konvertirlangan gazning 2-sintez reaktoriga chiqishi 14-utilizator-qozoni orqali amalga oshiriladi.

2-sintez reaktori 11-issiqlik almashtirgich, 22-23-separatorlar orqali bitta tarmoqda 3-rektifikatsiya kolonna bilan bog‘langan.

3-rektifikatsiya kolonna kubi 12-issiqlik almashtirgich bilan ulangan bo‘lib, uning turbalar orqali 9-issiqlik almashtirgichdan keyin, konvertirlangan gaz 2-sintez reaktoriga o‘tadi.

Metanol olish qurilmasiga konversiya texnologik jarayoniga tanlangan tabiiy gazning bir qismi 6-issiqlik almashtirgichga keladi, u yerda 350-450°C temperaturagacha qizdiriladi. So‘ngra tabiiy gaz isitilgan suv bug‘i bilan aralashtiriladi. To‘yinga suv bug‘i 5-issiqlik almashtirgich-bug‘ isitgichda isiydi.

Tabiiy gaz va bug‘ sarfi nisbati avtomatik tarzda boshqariladi, bug‘:gazaralashmasi 2.7-3.2 : 1 nisbatda bo‘ladi.

Hosil bo‘lgan bug‘-gaz aralashmasi 350-450°C temperaturada 4-issiqlik almashtirgichga yuboriladi. Is gazlarining issig‘i hisobiga 500-580°C gacha isigan bug‘-gaz aralashmasi 1-reforming reaktorining reaksiya turbalariga keladi. U yerda nikelli katalizator ishtirokida 780-850°C temperatura va 2.0-2.5 MPa bosim ostida tabiiy gazning suv bug‘ bilan konversiya reaksiyasi ro‘y beradi, natijada tarkibida 4-5 % hajmda metan, 45-50 % hajmda vodorod, uglerod oksidi 9-10 % va suv bug‘i 30-35 % bo‘lgan konvertirlangan gaz hosil bo‘ladi.

Konvertirlangan gazning chiqishi temperaturasi 780-850°C, shuningdek 1-reaktor radiant qismidan chiqadigan is gazlarining temperaturasi 950°C avtomatik tarzda boshqarilib turiladi.

Yonilg‘i gaz sifatida 1-reaktorga kelayotgan tabiiy gazning bir qismidan foydalaniladi. 1-reaktorga yuborilishidan avval, tabiiy gaz ikkita oqimga, ya’ni „pilot“ va „asosiy“ gorelkalarga taqsimlanadi.

Is gazlar 200°C temperaturagacha 29-dimososlar orqali atmosferaga (30 m balandlikda) chiqariladi.

Konvertirlangan gazning issiqligidan 14-gaz sovutgich utilizator qozonda foydalanish ko‘zda tutilagan. Gazning 780-850 °C dan 300-350 °C sovishi natijasida 2.0-2.5 MPa bosimda to‘yingan suv bug‘i hosil bo‘ladi. U 15-separator barabanidan 5-issiqlik almashtirgichbug‘ isitgichga uzatiladi.

Birlamchi tayyorlash blokida kerakli sifatgacha tayyorlangan muhit suvi 31-tayyorlash bloki, 9-issiqlik almashtirgich, 30-deaerator, 26-nasos orqali 7-issiqlik almashtirgichga o'tkaziladi. U yerda is gazlari issiqligi hisobiga to'inish temperaturasigacha isiydi va qisman nam bug' hosil qiladi. So'ngra muhit suvi 15-baraban separatorga uzatiladi.

Texnologik jarayonda konvertirlangan gaz issiqligidan 9-issiqlik almashtirgichga yumshatilgan svjni isitish usuli amalga oshiriladi.

So'ngra 12-issiqlik almashtirgich, 3-reftikatsiya kolonna qaynatgichida konvertirlangan gaz issiqligidan foydalanish nazarda tutilgan, metanol xomashyosini rektifikatsiya jarayoni uchun kerakli bo'lган. Qaynatgichdan so'ng konvertirlangan gaz 20-separatorga o'tadi. 141.5°C temperaturada ajralgan kondensatdan bug' hosil qilishda foydalanish mumkin.

Konvertirlangan gaz 20-separatordan so'ng 10-sovitgichkondensatorga yo'naltiriladi, u yerda oraliq issiqlik tashuvchi sifatida tosoldan foydalaniladi. Gazni sovishi hisobiga qoldiq namlikni kondensatsiyalanishi sodir bo'ladi, u 21-separatorda ajratiladi. Ajratilgan kondensat shuningdek, bug' hosil qilish tarmog'iga yuboriladi, quritilgan konvertirlangan gaz 24-kompressor aggregatiga yo'naltiriladi.

5 MPa bosimda siqilgan koverterlangan va serkullangan gazlar aralashmasi 25-komperossalr aggregatidan 8-issiqlik almashtirgichga so'ngra 11-issiqlik almashtirgich rekuperatorga o'tadi, u yerda metanol sintezi reaksiya maxsulotlari bilan isiydi. Undan keyin konvertirlangan va serkullangan gazlar aralashmasi 2-metanol sintezi reaktoriga yuboriladi.

2-reaktorga past temperaturali misli katalizator joylashtiriladi ushbu katalizatori qo'llash natijasida sintez jarayoni parametrleri quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi: temperatura 200-280 °C va bosim 4.5-5.5 MPa atrofida. Serkullangan (aylanma) gaz 22-separatordan so'ng toza konvertirlangan gaz bilan aralashtirish uchun yuboriladi.

2-reaktorda temperatura avtomatik tarzda boshqariladi. 2-reaktordan chiqayotgan reaksiya gazlari issiqligidan 11-issiqlik almashtirgichda konvertirlanga va serkullangan gazlar aralashmasini isitishda qo'llaniladi. So'ngra sovutilgan reaksiya gazi metanolni kondensatsiyalanishi uchun 19-havo sovutgichiga o'tkaziladi, so'ngra 22-separatorga yuboriladi, u yerda gaz-suyuqlik aralashmasidan metanol-kondensat aralashtiriladi. 22-separatordan ajratilgan metanol kondensat 23-separatorga o'tkaziladi, u yerdan bosim kamaygandan so'ng rektifikatsiyaga yo'naltiriladi.

Metanol kondensatning rektifikatsiya jarayoni 3-nasadkali rektifikatsiya kolonnada olib boriladi.

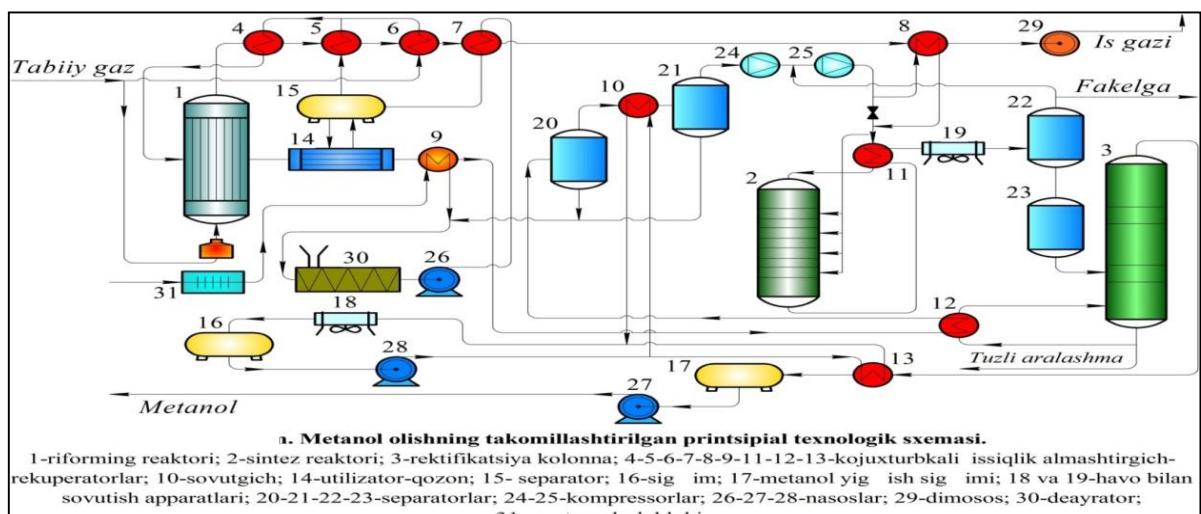
3-kolonnaning pastki qismidan kub suyuqligi 12-issiqlik almashtirgich-qaynatgichdan o‘tib 3-rektifikatsiya kolonnaga yo‘naltiriladi.

3-kolonnaning kub maxsuloti (tuzli) tozalash inshootlariga yuboriladi.

3-kolonna distillyati 13-issiqlik almashtirgichda kondensatsiyalanadi va 17-metanol yig‘gichga yo‘naltiriladi, u yerda metanol maxsuloti 27-nasos yordamida metanol skladiga yuboriladi.

Texnologiyaning avzalligi. Ushbu texnalogiyaning avzalligi shundan iboratki, bunda energiya va resurslar tejaladi, ya’ni reforming jarayonida reaksiyaga kirishmagan suv 20-21-separatorlarda ajratiladi va bug‘ hosil sistemasiga qaytariladi. Uning natijasida sanoat oqova suvlari kamayadi. Shuningdek, kapital mablag‘larning tejalishi imkoniyati hosil bo‘ladi. Metenol olish qurilmasini integrallashuvi, ya’ni gazni kompleks tayyorlash qurilmasi tarkibida bo‘lishi xisobiga erishiladi.

2.2-rasm.



Buning natijasida nafaqat kapital mablag'lar sarfi kamayishigina emas, balki metanolning tapparxini kamayishi ham kuzatiladi.

Integrallashgan texnoligiyaning ananaviydan farq qiladigan tomonlari quvidagicha:

- xomashyoni tayyorlash bloki bo‘lishi zarur emasligi, chunki SHO‘rton gaz kimyo majmuasida tayyorlangan tabiiy gaz tarkibidan katalizatorlarni zaxarlaydigan oltingugurtli birikmalar bo‘lmaydi;
 - xom metanolni aralashmalardan tozalash bloki bo‘maydi, chunki uning 85- 95% li konsentratsiyasini gidrat hosil bo‘lishidagi ingibitor sifatida qo‘llash mumkin;
 - birlamchi suv tayyorlash bloki talab etilmaydi, chunki bunday blok texnologiya tarkibida mavjud.

Havo bilan 4.0-75 % i portlovchi aralashma hosil qiladi. Shu sababli sintez gaz ishlab chiqarish korxonalarida texnika xavfsizligi qoidalariga qat'iy rioxalish talab etiladi

Nazorat savollari

1. Kislородли органик бирікмаларнинг республика химия саноати ривожидаги ахамияти.
2. Метанол изылдар чыгарышни жорықтап көрүштөрдөр.
3. Синтез газ асосидаги метанол синтез көрүшни тағомиллаштырыш асослари.
4. Метанол асосидаги синтезлар.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Wittcoff, Harold. Industrial organic chemicals.—2nd ed. / Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin. p. cm. Includes index. 2004. 686 p.
2. Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2003. Chemical Engineering -University of Oklahoma. – 81 p.

3-ma’ruza. Su’niy yoqilg‘ilarni GTL texnologiyasi asosida ishlab chiqarish

1.1.Qisqacha malumot

O’zbekiston GTL korxonasi mamlakatimizda va umuman mintaqamizda neft-gaz-kimyo sanoati sohasidagi eng yirik korxonadir. Majmuada yiliga 3,6 milliard metr kub tabiiy gaz qayta ishlanib, qiymati 1 milliard dollardan ziyod bo‘lgan 1,5 million tonna tayyor suyuq mahsulotlar ishlab chiqariladi. Jumladan, 307 ming tonna aviakerosin, 724 ming tonna dizel yoqilg‘isi, 437 ming tonna nafta, 53 ming tonna suyultirilgan gaz tayyorlanadi.

Ushbu mahsulotlar hisobiga, yiliga 500 million dollarlik import o‘rnini qoplanadi, 200 million dollarlik eksport va 2 trillion so‘mlik soliq tushumlari ta’minlanadi.

Natijadorlik jihatidan aytganda, bu erda tabiiy gaz 3 barobar yuqori qiymatli tayyor mahsulotlarga aylantiriladi. Xususan, aviakerosin juda toza va sifatli bo‘lib, eng zamонавиу samolyotlarga mo‘ljallangani uchun unga hamisha talab bor. Zavodda ishlab chiqariladigan dizel yoqilg‘isi ham kamida Evro-6 standartlariga mos bo‘ladi. Bu mahsulotlar mamlakatimizdagi logistika markazlarini rivojlantirish va aviatсиya xablarini tashkil qilishga mustahkam zamin yaratadi.

Xalqaro energetika agentligi hisob-kitoblariga ko‘ra, GTL mahsulotlarini ishlab chiqarish 2030 yilga borib 2 barobar o‘sadi. Shu bois yanada yuqori qo‘shilgan qiymatli boshqa turdagи mahsulotlar ishlab chiqarish ham rejalashtirilgan. Jumladan, zavod negizida alkil-benzol, buten va geksen, sintetik moylar, malein angidrid, emulsion qo‘srimchalar, katalizatorlar kabi mahsulotlar ishlab chiqarish bo‘yicha qiymati 620 million dollar bo‘lgan 6 ta loyiha amalga oshirilishi mo‘ljallangan. Bu yarim tayyor mahsulotlar kimyo va maishiy kimyo, tekstil, charm va mebel, qurilish materiallari va elekrotexnika kabi sohalarda keng qo‘llaniladi.

O‘quv dasturlarini zamонавиу talablar asosida qayta ko‘rib chiqish, talabalar amaliyotini shu zavodda tashkil etish bo‘yicha ko‘rsatmalar berildi.

Toshkent kimyo-texnologiya institute raxbaryati Prezidentning PQ-309 sonli “Neft va gaz sohasida ta’lim-ishlab chiqarish klasterini tashkil etish choratadbirlari to‘g‘risida” belgilab berilgan vazifalar doirasida stajirovka vaqtida 2023-yil 03-apreldan 07-aprelgacha bo‘lgan vaqt oralig‘ida bir qancha ishlar bilan shug‘ullanildi.

Avvalam bor zavodda texnika xavfsizligi buyicha istruktaj o‘tildi. Bunda barcha texnika xavfsizlik qoidalariga rioya qilish borasida prezintatsiya namoish etildi va zavodning 13-oltin qoidasi bilan tanishtirildi. So‘ngra, zavodning to‘liq texnologik sxemasi bilan tanishish uchun texnologik bo‘limda texnologlar ishtirokida ma’lumotlar to‘plandi.

Maxsulot turlari bo‘yicha yillik ishlab chiqarish

| | |
|------------------------------|--------------|
| 1. Sintetik suyiltirigan gaz | - 55 900t |
| 2. Nafta | - 446 000t |
| 3. Kerosin | -303 000t |
| 4. Dizel | -697 000t |
| Jami | -1 501 900t. |

1.2. Texnologik jarayon

Texnologik jarayon bo‘yicha bir qancha bo‘lim (unit)lar mavjud bulib xar bir Unit ning maqsad va vazifalari mavjuddir.

Asjsiy unitlar bu

| | |
|---------|---|
| Unit 10 | Havodan kislorod va azot olish |
| Unit 20 | Sintez gaz olish |
| Unit 30 | Sintetik neft, vaks olish |
| Unit 35 | Yengil gaz ajratish |
| Unit 40 | Suv bilan ishlov berish |
| Unit 45 | Katalizator tiklash |
| Unit 50 | Vaksni kreringlash, reforming va fraksiyalash |
| Unit 60 | Tehnologiya uchun vodorod olish |
| Unit 71 | Suv sistemasini tozalash |

Unit 10 Xavonidan kislorodni ajratib chiqarish qurilmasi. Xavo siqilib suyuq xolatga o‘tib -190 °C gacha suyuq kislorodga ajratilib separatsiya qilib olinadi olib beradi. Metan gazi kirib keladi va temperaturani 150 °C ga ko‘tariladi. Bu jarayonda inert Sistema uchun azot ham olinadi.

Unit 20 metan gazini litsenziya asosida sintez gaz olish qurilmasi. Boyitilgan metandan sintez qilinadi. Kirib kelayotgan metanni oltingugurtli birikmalardan tozalab 1050 °C da chala oksidlab vodorod H₂ va is gazi CO olishga mo‘ljallangan.

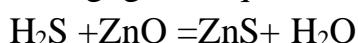
N₂ tozalik darjasи 99,99%

O₂ tozalik darjasи 99,7%

H\CO nisbati 1,95

Jarayonni nazorat qilish ASTM D 1945 gaz xromotografiya usuli bilan amalga oshiriladi.

Oltingugurt miqdori milliarddan dir darajasigacha kamaytiriladi.



Oltingugurt miqdori ASTM D 5504

Unit 30 Sintez gazdan Fisher Tropsh reaksiyasi asosida yuqori molekulali uglevodorodlar olish. Reaksiyada asosan Alyuminiy va kobalt katalaizatorlari ishlatiladi 350 °C yengil fraksiya 230 °C ogir uglevodorodlar hosil boladi. FT reaktori vaks bilan tola boladi. Katalizator suspenziya xolida tarqalgan. Katalizator filnrda ushlab qolinadi. Sintez gaz ASTM D1946, katalizator miqdori SASOL6062 tekshiriladi. Vaks n-parafin va OH- miqdoriga tekshiriladi.

Unit 35 FT Reaktor tepasidan chiqadigan engil gazlardan vodorod, metan, is gazi, karbonat angidrid, azot argon dan tozalanadi, compressor va sovutish.

Ogor fraksiya FT-kondensat, yengi sintez gaz.

Unit 40 Suv bilan xosil bulgan sintez gazni yuvish. Organik moddalarni reaktifikatsiya usuli bilan aloxida moddaga aylantiriladi va yoqilg'i modda sifatida ishlatiladi.

Unit 45 Katalizator malein kislotani suvdagi eritmasi ajratiladi, 8 foizli eritmasi Vax va katalizator aralashmasiga bo'linadi.

Unit 50 Tayyor maxsulotni Nafta, dizel ni 350 °C xaroratda chiqarish. Vax idishga yig'iladi va filtrda tozalanadi.

Fraksionator tarelkali kolonna

Nafta - 137 °C

Kerosin- 215 °C

Dizel- 286 °C

Ogor uglevodorodlar Ni katalizatorida reforming pech reaktorida parchalanadi 350°C.

Nafta 1. Fraksiya yengil propan butan. 2. C5-C11 benzin.

Kerosin va Dizel izomerlanadi qotish xaroratini kamaytirish uchun. Bunda dizel va kerosin yana aralashtiriladi va keyin yana kolonnada ajratiladi.

Unit 60 Vodorodni olishdan maqsad.

1. Oltингugurtni ushslash uchun retsikl gaz jarayoni o'ziga beriladi.

2. Reforming

3. To'yinmagan uglevodorodlarni to'yintirish.

Yoqish jarayoni kislород bilan boradi. Par ishtirokida harorat 410 °C gacha ko'tariladi. Tarkibida rux oksidi katalizatori xam bor.

Unit 71. Suv sistemasini tozalash. Suv xovuzi va texnologik suv tozalanadi. Filtrlangan suv takn (sig'im)ga yig'iladi.

1. Ichimlik suvi uchun zavodga yuboriladi.

2. Texnologik jarayon uchun yuboriladi.

3. Texnik xovuz uchun avariya, yong'inlarga.

1.3.Laboratoriya suv, neft va gaz analizlariga bo‘lingan.

1. Suv. Texnologik, ichimlik va yong‘inga qarshi turlariga bo‘linadi.

Mexanik va biologik aralashmalardan tozalanadi. Xamma suv ishtiladigan korxonalar kabi tuzlar, og‘ir metallar, ionlardan tozalanish qurilmalari mavjud bo‘lib, standart usulda tozalanadi va analiz qilinadi.

| | |
|-----------------------------|------------------|
| Masalan. 2.1.Suv xiraligi | ASTM 1889 |
| 2.2. Suvdani fosfat tarkibi | 50015 va xokazo. |

2. Neft analizi.

- 2.1. Titrovanie usuli bilan brom miqdori aniqlanadi. ASTM 1159 Sosol 3616
- 2.2. Kulonometrik usul bilan namlikni aniqlash Sosol 6070, ASTM6304
- 2.3. Optik usul bilan Vaks tarkibidagi katalizatorning yashash vaqtini aniqlanadi. 8 , 9 soat vaqtda. YArim yil davomida. ASTM yoki sosol 1031
- 2.4. Dizelning moylash xususiyatini disk va sharik orasida edirilish va mikroskkopda kurish usuli bilan tekshirish. ASTM 6079
- 2.5. Xiralanish va qotish xaroratini optik usulda ,,,,2500 97
- 2.6. Optik nur sinish usulda qotish (kristallanish) xarorati 7153
- 2.7. YUqori konsentratsiyali suv miqdorini aniqlash 203
- 2.8. Avtomatik titrlash usuli bilan kerosin va dizelda kislota sonini aniqlash
ASTM D 974, 674, 3242
- 2.9. Dizel uchun uchqunlanish xaroratini aniqlash ASTM 93
- 2.10. Dizel va kerosinni avtomatik fraksiyalarga ajratish ASTM D 86
- 2.11. Kerosinni uchqunlash xarorati D56
- 2.12. Zichlik
- 2.13. Kinematik qovushqoqlik (VPJga uxshash) ASTM D 445, 446
- 2.14. Mis korroziyasi , standart namuna bilan solishtirish. D 130
- 2.15. Kerosinni termik oksidlanishga barqarorligini aniqlash. 3241
- 2.16. Elektr utkazuvchanlik. 2624
- 2.17. Naftani to‘yingan bug‘ bosimini suv xammomda qizdirib bosim o‘lchash.
ASTM 323
- 2.18. Maxsulotlarni rangini aniqlash. 6045
- 2.19. Dizelni sovuqda filtrlanish xaroratini aniqlash.

3. Gazni tekshirish

- 3.1. Neft maxsulotlari va suvni optik usulda aniqlash. 1976, 5708, 5185. 10000 kelvin plazma xosil qilib metall elektronlarin qo‘zg‘atib so‘ngra o‘z xolatiga qaytgandagi nur chastotasini aniqlash
- 3.2. Nefto tarkibidagi azot va SO2 aniqlash. 5453

- 3.3. Neft tarkibidagi anionlarni aniqlash 7159
- 3.4. Gaz tarkibidagi oltingugurt aniqlash 5504 (oksidlash oltinguguri 4 oksid)
- 3.5. Gaz xromotafrafiya. Nafta va engil uglevodorod tarkibi S 14 gacha.

4-ma’ruza. POLIOLEFIN OLIGOMERLARINI ISHLAB CHIQARISH TEXNOLOGIYASI

Reja:

1. Oligomerlanishdagi tovar mahsulotlari sifatiga qo‘yiluvchi talablar
2. Kislotali katalizatorlarda olefinlarni oligomerlanish reaksiyalari qonuniyatlari
3. Fosforkislotali katalizatorlar ishtirokida oligomerlanish texnologik jarayonlari
4. Olefinlarni oligomerlashdagi qo‘shimcha jarayonlar
5. Shell firmasi usuli bo‘yicha etilenni oligomerlanishi
6. SABLIN – etilenni oligomerlash bilan α -olefinlar olish usuli (laos)

Tayanch so‘z va iboralar: etilen, propilen, oligomerlanish, polimerlanish, katalizator, Shell usuli, SABLIN usuli, sintetik benzin.

Bugungi zamon barcha sohalar qatorida ilm-fanni ham yangi bosqichga ko‘tarishni talab qilmoqda. Zotan, jamiyat oldida turgan dolzarb masalalarni ilm-fansiz yechish qiyin. Mazkur sohani va olimlarni har tomonlama qo‘llab-quvvatlash davlatimizning ustuvor vazifalaridandir. “Mamlakatimizda amalga oshirilayotgan tadqiqotlarning hammasini ham ilm-fanning bugungi yuqori rivojlanish darajasiga to‘la javob beradi, deb bo‘lmaydi. Yuqori texnologik ilmiy mahsulotlarni amaliyotga joriy etish uchun yangi zamonaviy tajriba-ishlab chiqarish, konstruktorlik-texnologik tashkilotlar hamda innovatsiya markazlarini tashkil etish zarur. Marketing va litsenziyalash xizmatlari talab darajasida emas. Bu mamlakatimiz ilmiy-innovatsion mahsulotlarini amaliyotga keng tatbiq etishda yaqqol sezilmoque”, deydi davlat rahbari.

Respublikamiz 2017-yildan boshlab yangi rivojdlanish bosqichlariga qadam qo‘ymoqda. Bunday o‘zgarishlardan “SHo‘rtan gaz-kimyo majmuasining tozalangan metani negizida sintetik suyuq yoqilg‘i (GTL) ishlab chiqarishni tashkil etish” loyihasi gaz-kimyo sanoati yo‘nalishida dunyoning ilg‘or texnologik yechimlarini o‘zida aks ettirgan. Ushbu loyiha MDH doirasidagi eng yirik mega-loyihalardan biridir. Loyiha “O‘zbekneftegaz” kompaniyasi ta’sisligida amalga oshirilishi mamlakatimizning yoqilg‘i energetika xavfsizligini ta’minlashda katta ahamiyatga ega bo‘lish barobarida, sohaning jadal sur’atlarda taraqqiy etib borayotganidan dalolat beradi.

Loyiha doirasida yiliga 3,6 milliard metr kub tabiiy gazni qayta ishlash orqali 1,5 million tonna yuqori sifatli "Yevro-5" talablariga javob beradigan sintetik yoqilg'i ishlab chiqariladi. Shundan 743 ming tonnasi dizel yoqilg'isi, 311 ming tonnasi aviakerosin, 431 ming tonnasi nafta va 21 ming tonnasi suyultirilgan gazni tashkil etadi. Yangi zavod ishga tushirilishi natijasida iqtisodiyotning real tarmoqlarini rivojlantirish, mamlakatimizning tranzit salohiyatini yanada oshirish, shuningdek, neft mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojning asosiy qismini qanoatlantirish va neft importi hajmini kamaytirish orqali xorijiy valyuta sarfini tejashta erishiladi. Qurilish-montaj ishlari 2020-yilning ikkinchi yarmida nihoyasiga yetkazilishi, zavoda qo'shimcha 682 yangi ish o'rni yaratilishi mo'ljallangan. Kimyo sanoatini rivojlanishiga o'zning samarali ulushini qo'sha oladigan innovatsion texnologiyalardan yana biri quyi alkenlarni oligomerlanish jarayonlarini tadqiq qilish bilan bog'liq. Quyi alkenlarning oligomerlanishi oltingugurtciz va aromatik uglevodorodlar saqlamagan, yuqorioktanli motor yoqig'isi komponentlarini ishlab chiqarish imkoniyatlarini beruvchi isteqbolli jarayon bo'lib, ichki yonuv dvigatellari uchun zamonyiy yoqilg'ilarga mukammal va qa'tiy ekologik talablar quyiluvchi hozirgi davrda dalzarb muammolarni hal etish imkoniyatlarini beradi.

Oligomerlanish jarayoni uchun xom ashyo sifatida neft ashvosini kreking yoki piroliz, shuningdek tabiiy gazni Fisher-Tropsh jarayoni texnologiyasi bo'yicha qayta ishlash va oksidlash piroliz jarayondan hosil bo'lувчи yengil (quyi) olefinlar xizmat qiladi. Hozirgi vaqtda C₂-C₄ alkenlarni oligomerlash qattiq kislotali, "qattiq fosfor kislotosi", kationalmashinuvchi smolalar va seolitlar, etilen xom ashvosida esa o'tish holati metallari masalan nikel saqlovchi, katalizatorlarda amalga oshiriladi. Lekin bu katalitik sistemalar qator kamchiliklarga ega. Masalan, oligomerlanishning fosfor kislotali katalizatorlari qisqa muddatlarda faol bo'lib, regeneratsiyalash imkoniyatlariga ega emas. Solitlar asosidagi sistemalar uchun yuqori dezaktivlanish tezliklari xos, ionalmashinuvchi smolalar esa termik barqarorligi chegaralangan. Shuning uchun alkenlarni oligomerlanish jarayonlarini takomillashtirishning asosiy vazifalaridan biri yuqorisamarali, selektiv va ta'sir barqaoraligiga ega bo'lgan katalizatorlar yaratishdan iborat.

Etilenni selektiv oligomerlanish jarayonlari katta molekulyar massalarga ega bo'lgan alfa-olefinlar olish samarali usullari sifatida ma'lum bo'lib, kimyo sanoatida yarimtayyor mahsulotlar yoki bevosa polimerlar kimyosida maqsadli xom ayoshlar sifatida ishlatiladi. Shu jumladan, etilennenning oligomerlanish mahsulotlari - dimeri (1-buten), trimeri (1-geksen) va tetrameri (1-okten) monomer yoki somonomer (etilen bilan) sifatida ko'plab gomo- va sopolimerlar (o'rta va quyi zichliklarga ega bo'lgan chiziqli polietilen (PE)) ishlab chiqarishda

ishlatiladi. So‘ngi yillarda olefin moylariga va alfa-olefinlarni (C_4-C_8) gidroformillash mahsulotlariga bo‘lgan talab ham ortib bormoqda.

Toza polimerlanish darajasiga ega yuqori alfa-olefinlar ishlab chiqarishning istiqbolli birgina usuli etilenni selektiv oligomerlash usuli hisoblanadi. Bu maqsadlarda odatda eruvchan uch- yoki undan ortiq komponentli katalitik sistemalar (KS), tarkibida dastlabki (IV- va V- gurux) yoki “so‘nggi” (VI- va VII-guruhi) o‘zgaruvchan metallari, barqarorlashtiruvchi ligandlar va alyuminiy organik birikmalar saqlovchi sistemalardan foydalaniladi. Shundan so‘ng bunday kompleks katalizatorlarni individual alfa-olefinlar olish uchun faoligi va selektivligini oshirish maqsadida modifikatsiyalash talab etiladi.

Hozirgi vaqtida chiziqli olefinlar uglevodorodlarning muhim sinfi bo‘lib, neftkimyosi sanoatida xom ashyo sifatida ishlatiladi. Bular orasida qo‘shbog‘lari chekkadagi uglerod atomlarida joylashgan alfa-olefinlar o‘ziga xos guruhchani tashkil etadi. Bular polimer ishlab chiqarishda, sintetik surkov moylar, texnik yuvish vositalari, sintetik yog‘ kislotalari, flotoreagentlar, emulgatorlar, surkovsovituvcchi va burg‘ulash suyuqliklari komponentlari, oksosintez jarayonlari plastifikatorlari, turli prisadkalar, neft va neftmahsulotlari depressatorlari. Yuqori alkilaminlar, yuqori alyuminiy organik birikmalar, issiqlik tashuvchilar, turli kompozitsiyadagi – mastiklar, germetiklar, qoplamlalar ishlab chiqarshida ishlatiladi.

Zamonaviy neftkimyosi xom ashyo sifatida ishlab chiqarishi muntazam rivojlanib boruvchi quyi (etilen, propilen) va yuqori alfa-olefinlar (1-buten, 1-geksen, 1-oktenlar)dan foydalanishga tayanadi. Yuqori alfa-olefinlardan foydalanishning taxminan 40 % ulushi 1-buten, 1-geksen va 1-oktenlar bilan etilenden sopolimerlar sifatida foydalanish, gomo- va sopolimerlar (o‘rta va quyi zichliklarga ega bo‘lgan chiziqli polietilen (PE)) ishlab chiqarish uchun sarflanadi. So‘ngi yillarda olefin moylariga va alfa-olefinlarni (C_4-C_8) gidroformillash mahsulotlariga bo‘lgan talab ham ortib bormoqda.

1. Oligomerlanishdagi tovar mahsulotlari sifatiga qo‘yiluvchi talablar

Propilen trimer va tetramerlaridan noionogen sirt faol moddalar SFM (jumladan, oksietillangan alkilfenollar), izogeksil va izotrigeksil spirtlariga bo‘lgan extiyojning yuqoriligi bilan oligomerlanish tovar mahsulotlariga qo‘yladigan talabalar ham keskin oshirildi.

Agar alkilfenol prisadkalar va izooktan ishlab chiqarish uchun keng fraksion tarkibli polimer distillyatlardan foydalanish mumkin bo‘lsa, SFM va spirtlar olish uchun 95 % dan ortiq asosiy mahsulotdan iborat propilen trimerlar zarur bo‘ladi.

Quyida alkilfenolli moy prisadkalar ishlab chiqarishda foydalaniluvchi polimer distillyatlar uchun talablar berilgan (TU 381-64210-76):

4.1-jadval

| | | |
|--|------------|---------------------------------------|
| 20 (°C dagi zichligi, g/sm ³ kam emas | 0.73 0 | GOST 189951-73 |
| Fraksion tarkibi | | |
| n.k., (°C dan kam emas | 70 | GOST 2177-66 |
| Haydaladi, % | | |
| 90 (°C gacha, dan oshmasligi kerak | 3 | GOST 2177-66 |
| 90 (°C dan 127 (°C gacha, kam emas | 60 | GOST 2177-66 |
| 180 (°C gacha, kam emas | 92 | GOST 2177-66 |
| k.k., (°C dan oshmaslik kerak | 225 | GOST 2177-66 |
| Yodlar soni, g 1/100 g polimer distillyat, kam emas | 200 | GOST 2070-55 |
| Sulfirlanishi (xajmi bo'yicha), % dan kam emas | 90 | TU 38164210-72 |
| Massa ulushi, % | | |
| Suvda eruvchi kislota va ishqorlar | yo' q | GOST 6307-60 |
| Oltингugurt, oshmasligi kerak | 0.05 | GOST 13380-81 |
| suv | yo' q | GOST 2477-65 |
| Mexanik aralashmalar | yo' q | GOST 6370-59 |
| To'yigan bug'lar bosimi, kPa | 33.3 25 | GOST 1756-62 |
| Gidrirlangan polimerdistillyatning oktan soni (k.k. 170 (°C dan kam emas) tetraetilqo'rgoshinga nisbatan (1kg +3.3 g), dan kam emas | 104 | TU 38164210-72 |
| 100 ml polimerdistillyatdagi faktik smollar miqdori, mg, dan oshmasligi kerak | 35 | GOST 8439-58 yoki GOST 1567- 56 |

Propilenni fosforkislotali katalizator ishtirokida trimerlash mahsulotiga qo'yilgan talabalar (TU 384022-78):

4.2-jadval

| | | |
|---|----------------------------------|--------------------|
| Ko'rinishi | Shaffof rangsiz suyuqlilik | GOST 2706.1- 74 |
| 20 (°C dagi zichligi, g/sm ³ | 0.739- 0.745 | GOST 189951-73 |
| Fraksion tarkibi, (°C | | |

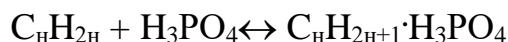
| | | |
|---|------|---------------|
| n.k., dan kam emas | 127 | GOST 2177-66 |
| k.k., dan ko‘p emas | 149 | « |
| Massa ulushi, % | | |
| Propilen trimerlari, dan kam emas | 95 | TU 384022-78 |
| C ₈ va undan quyi olefinlar, dan ko‘p emas | 2 | « |
| C ₁₀ va undan yuqori olefinlar, dan ko‘p emas | 3 | « |
| Namlik, dan ko‘p emas | 0.01 | GOST 14870-77 |
| Bromlar soni, g Br/100 g dan kam emas | 5 | « |
| Maleinlar soni, 1 mg ga nisbatan malien angidridi mg, dan ko‘p emas | 5 | « |
| Peroksidlar soni, 1 l faol kislородга nisbatan mg, dan ko‘p emas | 5 | « |
| Umumiy oltingugurt miqdori, min-1, dan ko‘p emas | 6 | GOST 13380-81 |

Propilenni trimerlarga 70 - 75 % selektivlik bilan oligomerlanish jarayoni. jarayon fosforkislotali katalizatorlarda kojuxquvur turdag'i izotermik reaktorlarda amalga oshiriladi. Xom ashyo sifatida konsentrlangan propilendan foydalaniladi. Uning o‘zgarish darajasi 25-45 % ni tashkil etgani uchun ta’sirlashmay qolgan xom ashyo va reaksiya mahsulotlari dimer fraksiyasing retsirkulyatsiyasi nazarda tutilgan. Asosiy qo‘sishimcha mahsulot – propilenning tetrameri surtma moylar uchun prisadkalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Oligmerlarning summadagi unumi ushbu jarayonda 900 kg/(m³ soat).

Propilen trimerlari ko‘ptonajli ishlab chiqarish qurilmalarini joriy qilish, yaqin yillarda olefinlarni kislotali katalizatorlarda oligomerlash jarayonlarining isteqbolli yo‘nalishlaridan biri bo‘lib qolishini bashorat qilish qiyin emas. Bu bilan noionogen SFM, moylar uchun prisadkalar va C₄-C₁₅ oksospirtlar ishlab chiqarish sanoatlarini zaruriy va sifatli xom ashylar bilan ta’minlash imkoniyatlarini beradi.

2. Kislotali katalizatorlarda olefinlarni oligomerlanish reaksiyalari qonuniyatları

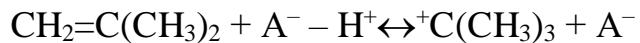
Olefinlarni oligomerlanishi kislotali, jumladan fosforkislotali katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalari, 100 yildan ortiq tarixga ega. Dastavval bu kislotalarning katalitik ta’siri, oraliq mahsulot sifatida quyidagi sxema bo‘yicha olefin-efirlari hosil bo‘lishi bilan asoslanar edi:





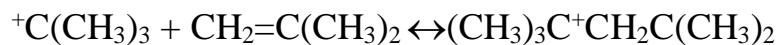
Bu mexanizm ko‘plab katalitik reaksiyalarning – oligomerlanish, izomerlanish, destruksiya, gidropoldimerlanish va x.k. bir vaqtida bir necha elementar bosqichlar orqali amalga oshishi bilan tushuntiriladi.

Birinchi bosqichda olefinga (masalan, izobutilenga) kislotali katalizator protonining qo‘shbog‘ bo‘yicha qaytar birikishi bilan karbokationning hosil bo‘lishi taxmin qilinadi:



Reaksiya borish mexanizmini tahlil qilishda anionning holati, musbat zaryadga juda yaqin bo‘lishi taxmin qilinsada qoidagi mos ravishda o‘rganilmagan.

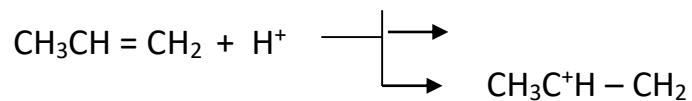
Karbokationning ikkinchi molekula olefin bilan ta’siri natijasida dimer hosil bo‘ladi:



Protonning olefinga yoki boshqa akseptorga uzatilishi bilan dimer malekulasi hosil bo‘ladi:

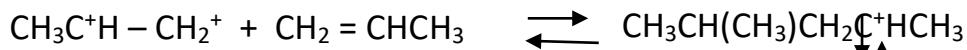
$(CH_3)_3C^+CH_2C(CH_3)_2$ $\rightarrow (CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2 = CH_2$
 Dimerlarning izobutilen karbokationi bilan ta’sirlashuvi natijasida ham trimerlar hosil bo‘ladi.

Ma’lumki, uchlamchi karbkation ikkilamchisiga nisbatan, ikkilamchilar esa o‘z navbatida birlamchilariga nisbatan barqaror. Shunga mos ravishda, propilendan ko‘proq izopropil karbokationlari hosil bo‘lishi kerak:



Ikkinci malekula propilen bilan ta’sirlashuvidan quyidagi usullardan biri orqali protonni uzatuvchi dimer karbokationni hosil qilishi mumkin:

Lekin hosil bo‘luvchi izogeksil ioni ikkilamchi bo‘lib, uning beqarorligini va izomerlanishga moyligining yuqoriligidini ko‘rsatadi



-protonning migratsiyasi orqali izomerlanish
 $CH_3CH(CH_3)CH=CHCH_2 + H^+$
 -uglerod skeletining o‘zgarishi bilan izomerlanish:

Propilenni oligomerlashdagi dimer fraksiya tarkibida 2-metilpenten va 2,3-dimetilbutenlarning ko‘proq bo‘lishi izogeksil karbokationlarning deprotonlanishdan avval tez izomerlanishi bilan asoslanadi.

3. Fosforkislotali katalizatorlar ishtirokida oligomerlanish texnologik jarayonlari

Olefinlarni fosforkislotali katalizatorlar ishtirokida oligomerlanish jarayonlari xom ashyoni tayyorlash, ta'sir bloki va reaksiya mahsulotlarini ajratish bo'limlaridan iborat.

Fosforkislotali katalizatorlarning ishlash muddatlari va ularning massa birliklarida olingan oligomerlar miqdori, asosan foydalanilayotgan xom ashyodagi katalizator zaharlarining, jumladan olefinlar tarkibiga yuvuvchi suvlardan yoki vodorod sulfid adsorbsion tozalash qurimalaridan o'tuvchi azotli birikmalarning majudligi bilan bog'liq. Zaharlangan qattiq katalizatorlarni taxlil qilish, azotning katalizatorning dastlabki qatlamlarida o'rganshganligini va katalizator tarkibidagi azot 6.1-0.2 % bo'lishi bilan qurilmalar ishlash ko'rsatgichlari kechkin kamayganligini ko'rsatadi.

Ammiak va xom ashyoda saqlanuvchi organik asoslardan tashqari, katalizator zaharlari bo'lib, kislorod ($2.0 \cdot 10^{-3} \%$) izlari hamda butadien ta'sir ko'rsatadi. Bular katalizator yuzasida turli qotishmalar hosil bo'ilishiga olib keladi va katalizatorni dezaktivlashtiradi.

Xom ashyodan sistemada foydalanish olefin konsentratsiyasi bilan bog'liq bo'ladi. Ko'pincha neftkimyosi gazlarining C_3-C_4 tarkibli fraksiyalaridan foydalanilganda jarayon ishqoriy va suvli yuvish bosqichlari bilan bog'lanib, tarkibdagi merkaptanlar, vodorod sulfid va azotli birikmalardan tozalanadi. Lekin shu bilan birga bunday qayta tozalash ham yetarli emasligi haqida ma'lumotlar bor. Diolefinlar va kislorodli chiqindilardan tozalash uchun xom ashya oqimini gidrotozalash maqsadga muvofiq bo'ladi. Piroliz gazlaridan ajratib olingan, yuqoritozalangan konsentrangan propilenden xom ashya sifatida foydalanilganda, oligomerlanish jarayonidani tozalash bo'limining zarurati bo'limganligi sababli texnologik sxemasidagi muammolar va murakkabliklar keskin kamayishi bilan birga reaksiyani amalga oshirish sharoitlari yaxshilanadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, fosforkislotali katalizatorlar samarali ishlashlari ular tarkibidagi fosfor kislotasining miqdori bilan bog'liq. Optimal faollik bilan orto- va pirofosfor kislotasi aralashmali ishlaydi.

Fosforkislotali katalizatorlarini ekspluatatsiya qilish jarayonida olefinlarni gidrotatsiya reaksiyalarini kuzatilishi sabab oddiy efirlar va spirtlar hosil bo'lishi hisobidan hamda suvning fiziologik yo'qotilishi bilan doimiy suvsizlanish aniqlanilgan.

Katalizatorni uning optimal faollik talablariga mos ravishda bo'lishini taminlash uchun, uning ostida suv bug'ining aniq parsial bosimi bo'lishi kerak. Tushunarliki, bu bosim kattaligi jarayon amalga oshiriluvchi xarorat bilan bog'liq. Shunga mos ravishda 70°C da bug' bosimi 0.13 dan 2.0 MPa gacha

bo‘lgan sharoitlarda katalizator faolligi taxminan 25 martta kamayadi. Bosimning ayni ko‘rsatgichlarida harorat 120 °C ga oshirilsa, katalizator faolligining 5 martta ortishiga olib keladi, bug‘ bosimining yanada oshirilishi esa katalizator faolligining susayishiga olib keladi.

Katalizatorning suv bug‘i bosimi (xom ashyo tarkibidagi namlikning ham) ta’siriga bunday sezgirligi jarayonni nazorat qilish va boshqarishda qator murakkabliklarni keltirib chiqaradi, ayniqsa katalizatorni ekspluatatsiya qilish vaqtida faolligini yo‘qotishini haroratni oshirish bilan qoplanishini nazorat qilish zarur bo‘ladi.

Kislota konsentratsiyasi nafaqat faollikni, balki katalizator ishslash davomiyligini ham belgilab beradi. Shuning uchun xom ashyo sanoat jarayonlarida shunday miqdor suv saqlashi kerakki, bunda kislotaning konsentratsiyasi 103 – 110 % bo‘lishi taminlanishi zarur. Konsentratsiyaning kamayishi bilan nafaqat katalizator faolligi susayishiga balki, uning gazlar oqimi bilan olib chiqilib ketishining ortishiga ham sabab bo‘ladi. Konsentratsiyaning yuqori bo‘lishi bilan tutash polimerlanish jarayonlari kuchayib, hosil bo‘luvchi smolali poliolefinlarning miqdori ortadi, ular o‘z navbatida katalizator yuzasida qoplanadi, uning yuzasini to‘silishiga sabab bo‘ladi, xom ashyoning katalizator bilan ta’sirini qiyinlashtiradi va bu bilan katalizatorni dezaktivlashtiradi.

Katalizator faolligini optimal bo‘lishini quvvatlash uchun xom ashyoning namligini jarayon harorati bilan bog‘liqligini nazorat qilib zarur. Bunday nazoratni olib borishda, UOP firmasi tomonidan jarayon uchun taklif etilgan “umumiyl polimerlanish” ko‘rsatgichini belgilovchi grafikdan foydalanish muhimdir.

Reaksiya kinetikasini o‘rganishlar olefinlarni o‘zgarishi 2.0 MPa da qoniqarli natijalarni berishini ko‘rsatadi, sanoat qurilmalari 8.0 MPa bosim ostida ishlashi taminlanadi va bunday yuqori bosim bilan katalizatorning ishslash muddatlarining davomiyligi ta’milanadi. Bu yuqori bosimlarda polimerning katalizator yuzasidan oson chiqarilishi bilan izohlanadi.

Oligomerlanish jarayonidagi harorat chegaralarini tanlanishi ham katalizator ishslash muddatlarining davomiyligi, tutash polimerlanish reaksiyalarini bartaraf etilishi bilan bog‘liq.

Suyultirilgan hamda konsentrangan propilenning oligomerlanish jarayonlari 180 – 230 °C da 1.7-8 MPa bosim ostida, 0.8 – 10 m³/ (m³ soat) xajmiy tezliklarda o‘tkaziladi. Bunday sharoitlarda olefinlarning o‘zgarish darajasi 80 - 92 %, oligomerlarning hosil bo‘lishi 1500 – 2000 kg/(m³ soat) ni tashkil etadi. Reaksiya issiqlik ajaralishi bilan amalga oshgani uchun (104-125 kDj/mol oligomer) reaksiya qurilmaning konstruksiysi va xom ashyon uzoqligi issiliqni ishonchli hamda samarali yutilishi bilan belgilanadi. Oligomerlanish

reaksiyasi qojuxtrubali jihozlarda, minora tipidagi reaktorlarda qattiq katalizator qatlamlar orasiga joylashtirish uchun pog‘anli to‘sqliarda yoki “truba ichida truba” shaklidagi reaktorlarda amalga oshiriladi.

Kojux trubali reaktorlarda katalizator diametri 50 – 100 mm bo‘lgan quvirlarga joylanadi. Reaksiya issiqligini chiqarish quvirlararo issiqli tashuvchi agent (odatda tuzli suv) yordamida 0.3-0.5 MPa bosimda olib boriladi.

Minora turidagi reaktorlar silindrik kolonnalar bo‘lib, katalizator o‘zaro ustma-ust terilgan maxsus “savatlar”ga joylanadi. Katalizator qatlamlaridan chiquvchi reaksiyon gazlarning harorati bir xil bo‘lishini (odatda 180 °C) xom ashyoning bir qismini yoki retsirkulyatsiyadagi parafinlar komponentini katalizator qatlamlari orasiga purkash bilan saqlanadi.

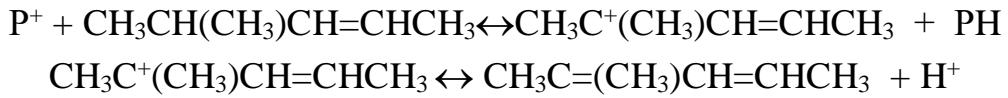
Truba ichida turba turidagi qurilmalar 150 mm diametrga ega bo‘lib, har biri reaktor (shag‘am) alohida qaynovchi suvli rubashkalarga joylanadi. O‘n-o‘n ikki shunday shag‘amlar parallel joylashtirilib, umumiy xom ashyo oqimi beriluvchi hamda umumiy issiqlik chiqariluvchi bitta reaksiyon sistemani tashkil qiladi.

4. Olefinlarni oligomerlashdagi qo'shimcha jarayonlar

Kislotali katalizatorlarda propilenni oligomerlanishidan, trmerlar, tetramerlar va oz miqdorlarda dimerlar, propilen pentamerlari hosil bo‘lishi bilan amalga oshuvchi asosiy reaksiya oligomerlanish bilan bir qatorda, oligomerning sifat ko‘rsatgichlarini kamaytiruvchi va tarkibini murakkablashtiruvchi ikkita qo‘shimcha jarayonlar getero- va gidropolimerlanish ham kuzatiladi.

Olefinlarni geteropolimerlanish reaksiya mahsulotlari nafaqat juft uglerod atomlari salovchi tarkibga, balki dastoalki monomerga nsibatan toq uglerod atomlar saqllovchi tuzilishga ham ega bo‘ladi. Izononillar, masalan, butilenlar va amilenlar hosil qilib parchalanadi, bu “parchalar” mo‘l miqdorlarda mavjud bo‘lgan monomerlar bilan reaksiya kirishadi. Geteropolimerlanish 150 °C dan yuqori haroratlarda amalga oshadi 300 °C dan yuqori haroratlarda amalga oshuvchi gidropolimerlanishda, olefin oligomerlaridan tashqari ko‘p midqorda to‘yingan uglevodorodlar – parafinlar, sikloparafinlar, aromatik uglevodorodlar va kam miqdorda di- va poliolefinlar hosil bo‘ladi.

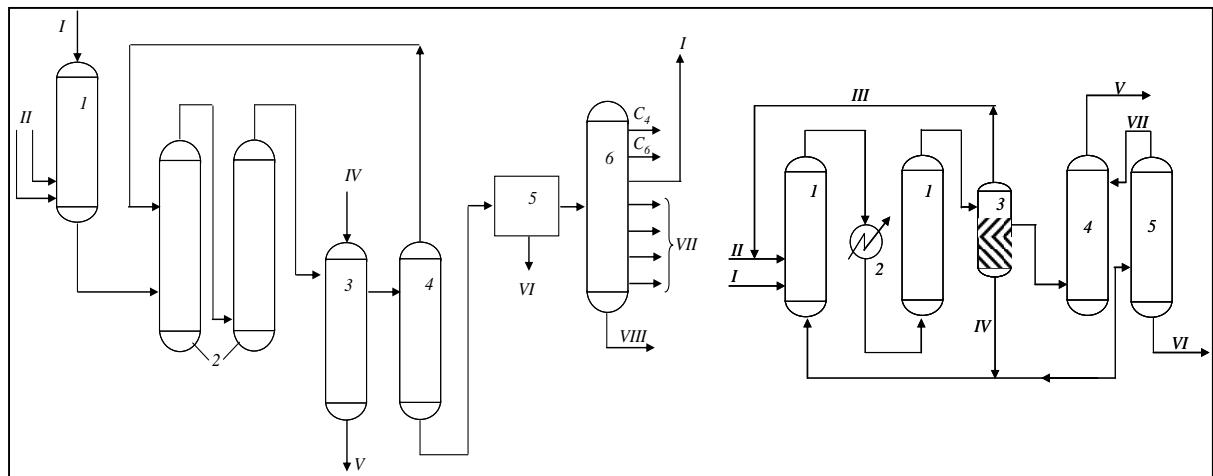
Gidropolimerlanishning yoki “tutash” polimerlanish, vodorod ionlarining uztalishi bilan amalga oshadi. Karbokation olefindan vodorod ioninig tortib oladi, olefin karbokationi va parafin hosil bo‘ladi. Olefin karbkationlari di- va poliolefin qotishmalar manbai bo‘lib, oligomerlanish katalizatorlarini zaharlaydi



Fosfat kislotasi ishtirokida astalik bilan 100 °C da amalga oshuvchi “haqiqiy” oligomerlanishdan 290-300 °C da boradigan tutash reaksiyalarga o‘tadi. Kislota konsentratsiyasining yuqori bo‘lishi tutash polimerlanishning amalga oshishi uchun optimal sharoitlar yaratadi. Sulfat kislota ishtirokida haroratlar chegarasi sezilarli past bo‘lib, reaksiya turlari ko‘pincha kislota konsentratsiyasiga bog‘liq; sulfat kislota konsenrtatsiyasi 90 % dan yuqori bo‘lganda asosiy reaksiya tutash polimerlanish bo‘lib qoladi.

Esso firmasi jarayoni texnologiyasida (7-rasm) katalizator komponentlari erituvchi bilan dastlabki tayyorlash 1-qurilmasida aralashtiriladi va bunda katalitik kompoleks hosil qilanadi. Katalizator saqlovchi eritma 2-oligomerlash reaktoriga beriladi, shu yerning o‘ziga etilen ham uzatiladi. Reaktorlar soni ishlab chiqarish quvvatlari bilan belgilanadi. Oligomerlanish mahsuloti 3-kolonnaga berilib, shu yerning o‘ziga reaksiyani to‘xtatish uchun stoper beriladi. Stopor sifatida suv, spirtlar, organik kislotalar, gidroksidlar, ishqor yoki ishqoriy yer metallari karbonatlari, alyuminiy gidroksididan foydalanish mumkin. Katalizator ajratilib, retsirkulyatsiyadagi etilen 4-separatorda separatsiyalangandan so‘ng, oligomerlar 5-filtrdan o‘tkaziladi va qattiq chiqindilardan ajratiladi.

Etilenni Esso usulida oligomerlanishi texnologiyasi



4.1-rasm. Esso firmasi usuli bo'yicha etilenni oligomerlanish prinsipial sxemasi

I-erituvchi; II-katalizator komponentlari; III-etilen; IV-ishqor eritmasi; V-oqova suvlar; VI-qattiq polimerlar; VII-yuqori alfa-olefinlar; VIII-vosk; 1-dastlabki tayyorlash qurilmasi; 2-reaktor; 3-katalizatorni yuvish kolonnasi; 4-separator (bug'latgich); 5-filtr; 6-rektifikatsiya sistemasi

So‘ngra mahsulotlar rektifikatsiya bo‘limiga beriladi, α -butilen, -1-geksen, retsirkulyatsiyalangan erituvchi, yuqori olefinlar fraksiyasi va vosk ajratiladi. Retsiklga kiritiluvchi mahsulotlar (etilen va erituvchi) mahsus quritishdan o‘tkaziladi. Esso firmasi jarayoni o‘rtacha molekulyar massasi 70 dan 300 gacha bo‘lgan chiziqli α -olefinlar olish imkoniyatlarini beradi. Olefinlar o‘z navbatida 4 tadan 1000 gacha chegaralardagi juft sonli uglerod atomlari saqlaydi. Xuddi shuningdek sxema va shunga yaqin katalizatorlar Mitsui firmasi tomonidan ham foydalanilgan. Bu firma tomonidan titan to‘rt xlorid uchlamchi fosfinlar, ketonlar, murakkab yoki oddiy efirlar, nitrillar, aminlar, oltingugurtli organik birikmalar va alyuminiyalkilgalogenidli kompleks katalizatorlari ishlab chiqarilmoqda.

Etilenni titan to‘rt xloridi va alyuminiy seskvixlorid bilan o‘zaro ta’siridan olingan kompleks katalizatorlar ishtirokida yuqori α -olefinlar oligomerlanishi ko‘rsatgichlari 1.4-jadvalda berilgan. Jarayon mavjud uzluksiz ishlovchi model qurilmalarda amalga oshirilgan.

4.3-jadval

Etilenni titanalyumiyyili katalizator ishtirokida oligomerlanishi.

Konsentratsiya (mol/l): $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_1,5Cl_{1,5-0,01}$

| Dastlabki eritmalar konsentratsiyasi, % | | Oligomerlanish sharoitlari | | | Tezligi, g/(l.soat) | | Chiziqli α - olefinlar |
|--|---------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|------|-------------------------------------|
| Al(C_2H_5) _{1,5} Cl _{1,5} | Tl Cl 4 | Xaro rat, (°C) | Bos im, MP A | Va qt, mi n | Reak siya | | |
| Erituvchi – benzol | | | | | | | |
| 0.2 | 3.5 | 10 | 2.0 | 60. | 230 | 13.0 | 91.1 |
| 0.25 | 3.2 | 10 | 2.0 | 75 | 242 | 13.7 | 90.5 |
| 0.49 | 0.6 2 | 6 | 2.2 | 30 | 160 | 17.6 | 70.0 |
| Erituvchi – toluol | | | | | | | |
| 0.21 | 4.7 | 10 | 2.2 | 60 | 250 | 9.0 | 98.0 |
| 0.22 | 5.0 | 10 | 2.4 | 90 | 252 | 5.0 | 98.8 |
| 0.22 | 5.1 | 10 | 2.5 | 90 | 254 | 5.1 | 98.0 |
| 0.42 | 0.6 | -5 | 2.5 | 60 | 102 | 16.0 | 50.0 |

Haroratning -5 dan 10 °C ga oshirilishi bilan reaksiya tezligini 100 dan 250 (g/l.soat) ortishini ko'rsatadi. Asosiy qyinichiliklar qattiq polimerlarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Qattiq polimerlarning hosil bo'lishi dastlabki titan to'rtxloridi konsentratsiyasi bilan bog'liq bo'lib, titan to'rtxloridning konsentratsiyasi 1 dan 3-5 % gacha oshirilishi bilan 16-18 dan 5 g/l.soat gacha o'zgaradi. Qattiq polimerlarning hosil bo'ilishiga erituvchining (benzol, toluol) namligi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Ko'plab patentlarning mavjudligiga va eksperimental ishlar qilingaligiga qaramasdan etilenni titan to'rtxloridli kompleks katalizatorlarda oligomerlashning sanoat usuli hozirgacha tadbiq qilinmagan.

Buning asosiy sababi, uzlusiz jarayonni tadbiq qilishga sezilarli ta'sir ko'rsatuvchi polimerlar hosil bo'lishini to'liq bartaraf etishning mukammal tadqiqotlarining yo'qligi bilan bog'lanadi. Bundan tashqari aromatik erituvchilardan foydalanilganda, alkilaromatik birikmalar ham hosil bo'lib, tovar α -olefinlarning sifat ko'rsatgichlariga salbiy ta'sir etadi. Adabiyotlarda, shuningdek, sirkoniy saqlovchi katalizatorlardan foydalanib mahsulotlar ishlab chiqarishning sanoat miqyoslarida joriy qilingani haqidagi ma'lumotlar yo'q.

5. Shell firmasi usuli bo'yicha etilenni oligomerlanishi

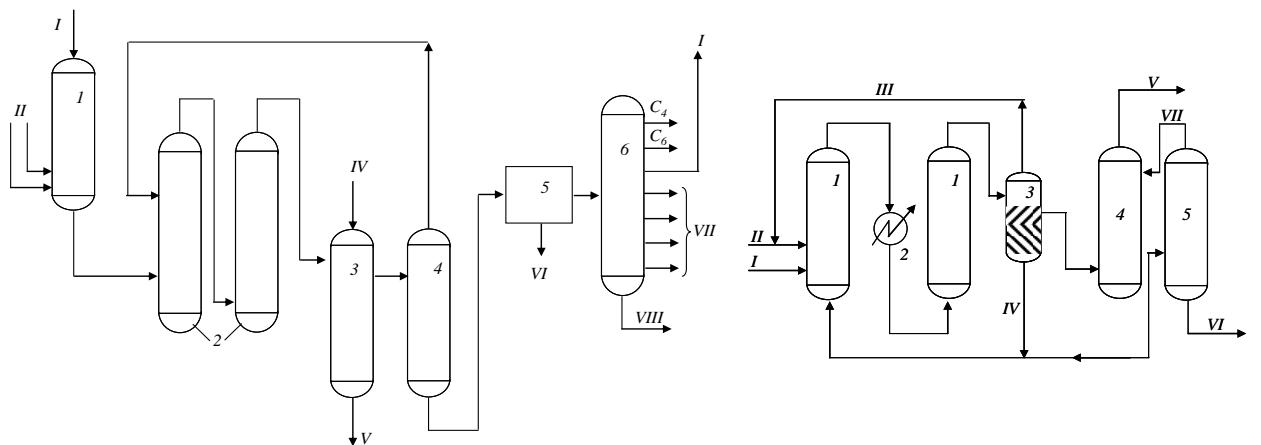
Etilenni o'zgaruvchan valentili metallar asosidagi kompleks katalizatorlar ishtirokida sanoat miqyoslarida oligomerlanishi joriy qilingan birgina amaliy jarayon Shell firmasi jarayonidir. Shell firmasi usulidan foydalanib α -olefinlar ishlab chiqarish ilk qurimasi yiliga 200 ming tonna quvvatlari bilan AQSH (Geysman, Luiziana) da qurilgan.

Shell firmasi jarayonida qo'llaniluvchi katalizator oligomerlarda erimaydigan qutblangan erituvchilardagi eritmalar holatida qo'llaniladi. Reaksiya etilen va katalizator eritmalarini beriluvchi reaktorlar kaskadida ("vaqtlar tanklarida") amalga oshiriladi (1.5-rasm).

4.4-jadval

α -Olefinlarning K-omilning o'sishiga bog'liq taqsimlanishining molekulyarmassga bog'liqligi

| K-omil o'sishi | Taqsimlanish, % | | | |
|-------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| | C ₄ | C ₆ - C ₁₀ | C ₁₂ - C ₁₈ | C ₂₀₊ |
| 0.45 | 39 | 51 | 9 | 1 |
| 0.60 | 22 | 50 | 22 | 6 |
| 0.70 | 13 | 40 | 30 | 17 |
| 0.80 | 6 | 26 | 28 | 40 |
| | | | | |



4.2-rasm. Etilenni Shell firmasi usulida oligomerlanish prinsipial sxemasi:

I-yangi katalizator; II-etilen; III-retsikldagi etilen; IV-retsikladjagi katalizator; V-oligomerlanish mahsulotlari; VI-chiqariluvchi katalizator; VII-erituvchi; 1-reaktor; 2-issiqlikalmashtrigich; 3-fazali separator; 4-yuvish kolonnasi; 5-erituvchini xaydash kolonnasi

Reaksiya katalizator saqlovchi erituvchi fazasida amalga oshiriladi, lekin oligomer hosil bo‘ilish zahotyoq u uglevodorodlar fazasiga o‘tadi. Shunday qilib, jarayon gazsimon va ikki o‘azro erimaydigan suyuq uch fazali sistemada olib boriladi. Reaksiya issiqligi reaksiyon oqimni ta’sir bosqichlari oralariga joylashtirilgan 2-issiqlik amashtirgichlar yordamida chiqariladi. Reaktordan chiqishda, oqim 3-separatorga beriladi, bundan gaz holatidagi etilen retsiklga qaytariladi. Separatorda ikki suyuq fazalar – retsiklga qaytariluvchi katalizator eritmasi va oz miqdor katalizator saqlovchi oligomerlar ajratiladi.

Bu oqim 4-kolonnada erituvchi bilan yuviladi va olingan rafinat ajratishga o‘tkaziladi. Ekstrakt ikki qismga bo‘linadi. Bir qismi reaktorga yo‘naltiriluvchi katalizator eritmasi bilan aralashtiriladi, boshqa qismi esa 5 qurilmada bug‘latiladi. Haydab olingan erituvchi 4 kolonnaga yuvish uchun qaytariladi, qolgan siqmi esa regeneratsiya uchun sistemadan chiqariladi.

Oligomerlanish jarayoni mos ravishda 80 - 120 °C 7 - 14 MPa bosim ostida olib boriladi. Yuqori bosim reaksiya tezligi va sintez qilinayotgan chiziqli α -olefinlarning talablar darajasida bo‘lishini taminlash uchun zarur bo‘ladi. Mahsulotlarin molekulyar massalari bo‘yicha taqsimlanishi K-omil o‘sishi bilan bog‘liq bo‘lib, olefin mollar soni $n+2$ uglerod atomlariga nisbiy bog‘liqligi bilan begilanadi, n-uglerod atomlari (n -juft) (2-jadval).

K-omilni boshqarish katalizator tarkibi bilan bog‘liq. K-omil nafaqat olefinlarni molekulyar-massali taqsimlanishini, balki tayyor mahsulotning umumiy morlekulyar massasini ham belgilab berishi bilan muhim hisoblanadi.

Shell firmasi usulida α -olefinlarning ajratilishi rektifikatsiya ketma-ketligi bo‘yicha α -butilen, $C_6 - C_{10}$, $C_{12} - C_{18}$, C_{20+} tartibida amalga oshiriladi. α -Olefinlar fraksiyasi $C_{12} - C_{18}$ quyidagi ko‘rsatgichlar bilan xarakterlanadi:

4.5.-jadval

α -Olefinlar fraksiyasi C₁₂ - C₁₈ xarakteristikaları

| Massa ulushi, % | C ₄ | C ₆ - C ₁₀ | C ₁₂ - C ₁₈ | C ₂₀₊ |
|------------------------------------|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Olefinlar jami | 99.5 | 99.5 | 99.5 | 99.5 |
| α -Olefinlar | >96 | >95 | >94.5 | >94 |
| Tarmoqlangan | 2 | 3 | 3.5 | 4 |
| Ichki | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Parafinlar, ko‘p emas | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Diolefinlar, ko‘p emas | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Aromatik uglevodorodlar, ko‘p emas | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |

C₁₂ - C₁₈ olefinlar miqdorini oshirishning muhim usullaridan biri yengil va og‘ir olefinlar fraksiyasini disproporsiyalashi orqali qayta ishlashdan iborat.

6. SABLIN – etilenni oligomerlash bilan α -olefinlar olish usuli (LAOs)

- Chiziqli α -olefinlar (LAO) kimyo sanoatidagi keng doiradagi amaliy masalalar uchun qo‘llaniladi. 1990-yillarda Linde Engineering va Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) kompaniyalari α -SABLIN texnologiyasini tadqiq qolish uchun faoliyatlarini birlashtirdilar. α - SABLIN birinchi texnologiyasi 2009-yilda Saudiya Arobistonida mahsulot chiqara boshladi va shundan buyon loyihalash quvvatlaridan ko‘proq mahsulot ishlab chiqarmoqda. Linde va SABIC kompaniyalari o‘zaro samarali aloqalarini mustaxkamlab, 1-geksen (LAO OP) ishlab chiqarish texnologiyasini joriy qilish bo‘ycha jadal tadqiqotlar olib bormoqdalar.
- \bullet α - SABLIN jarayonining muhim xususiyatlari va o‘ziga hos tomonlari quyidagilar:
 - reaksiya sharoitlarining mukammalligi;
 - bir bosqichli gomogen katalitik reaksiya ekanligi;
 - nazorat qilib bo‘lmaydigan reaksiyalardan sistemali himoyaning mavjudligi;
 - mahsulotlarni taqsimlashda yuqori tanlovchanlikning mavjudligi;
 - selektivlikning yuqoriligi va mahsulotlarni o‘ta yuqori reaktifikatsion ajratishsiz toza olish imkoniyatlarining mavjudligi;
 - yuqori rentabillik;
 - α -SABLIN qurilmasi uchta asosiy reaktor bloki, katalizator dezaktivatori va ajratish blokidan iborat;
 - reaktor bloki: α -SABLIN reaktori saqlaydi;

- α -SABLIN jarayoni katalizator sifatida Zr(IV)-karboksilat va sokatalizatorlar sifatida alyuminiy alkillarning maxsus komponentlari saqlaydi;

etilenni oligomerlanishi chiziqli α -olefinlarga (LAO) o‘tishi barbotajli kolonna tipidagi reaktorlarda 20 - 35 boar bosim ostida 50 dan 100 °C xaroratlarda olib boriladi. Erituvchi toluol va erituvchidagi katalizator komponentlari suyuq fazaga uzatiladi.

Etilen reaktorning pastki qismiga gaz taqsimga moslama orqali purkanadi. Og‘ir suyuq α -olefinlar (LAOs) reaktorning pastki qismidan erituvchi va katalizator bilan bilan chiqariladi.

LAO oligomerlanish reaksiyalari ekzotermik jarayonlar hsioblanadi. Reaksi boruvchi barcha issiqlikalmashtirgich yuzalari cho‘kmalar hosil bo‘lishi tufali ifloslangan bo‘ladi. α -SABLIN jarayonida bu muammo etilen bilan issiqlikning chiqarilishi orqali bartaraf etiladi. Sovituvchi vosita sifatida oligomerlanish LAO reaktorida etilenden foydalanilish α - SABLIN texnologiyasining o‘ziga xosligini belgilab beadi.

Ajratish bloki: α - SABLIN jarayoni mahsulotlarini ajratish

Oligomerlanish mahsulotlari (LAO) va erituvchi reaktor blokidan so‘ng ajratish bloki ichida amalga oshiriladi. Ajratish tizimida faqatgina standar distillyatsiya texnologiyasidan foydalaniladi. Katalitik sistemaning yuqori selektivligi tufayli, qo‘srimcha mahsulotlar va chiqindalarini ajratishda murakkab rektifikatsion tizimlarning qo‘llanilishi talab etilmaydi.

Nazorat savollari

1. Oligomerlanish mahsulotlarining respublika kimyo sanoati rivojidagi ahamiyati.
2. Oligomerlar ishlab chiqarishni joriy qilishning isteqbollarri.
3. Shell firmasi usuli bo‘yicha etilenni oligomerlanishi
4. SABLIN – etilenni oligomerlash bilan α -olefinlar olish usuli

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Wittcoff, Harold. Industrial organic chemicals.—2nd ed. / Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin. p. cm. Includes index. 2004. 686 p.
2. Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2003. Chemical Engineering -University of Oklahoma. – 81 p.

5–ma’ruza: Polivinilxlorid asosida ishlab chiqarish texnologiyasi

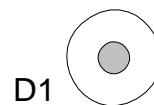
“Juydasin” ilmiy texnik kompaniyada PVX ishlab chiqarish texnologiyasi bo‘yicha qo‘yidagi reagentlar va qo‘srimchalar qo’llaniladi:

1. Dispergator 1 (Polivinil spiriti PVS) – polimerlanish darajasi 78,5-81,9;
2. Dispergator 2 (Polivinil spiriti PVS) – polimerlanish darajasi 78,5-81,9;
3. Oksipropilmetselyuloza;
4. Initsiator 1 – kapron kislotasi lateksi uchbutil peroksidi (kons-75%);
5. Initsiator 2 - kapron kislotasi lateksi izopropil benzoil peroksidi (kons-75%);
6. Merkaptoeanol;
7. Bikarbonat natriy – bufer eritma (neytrallashga);
8. Qo‘pik so‘ndiruvchi(emulsiya silikona);
9. Stablizator – tirietilenglikol bis3-tetrabutil-4-butil-4-gidro-5 metilfenil);
10. Vinilxlorid;

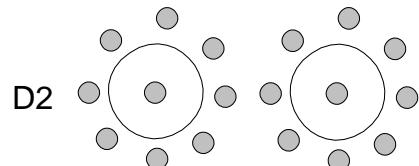
Polimerizatsiya jarayoni 4-6 soat davomida 45-68°C haroratda olib boriladi.

1-3 moddalar dispergator vazifasini bajaradi.

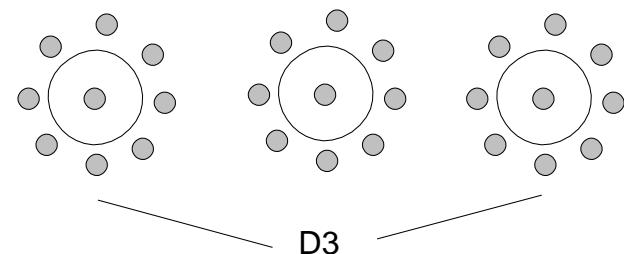
1chi dispergator PVS aralashtirishni taminlidi.



2 chi dispergator zarracha o‘lchamlarini bir biridan saqlaydi.



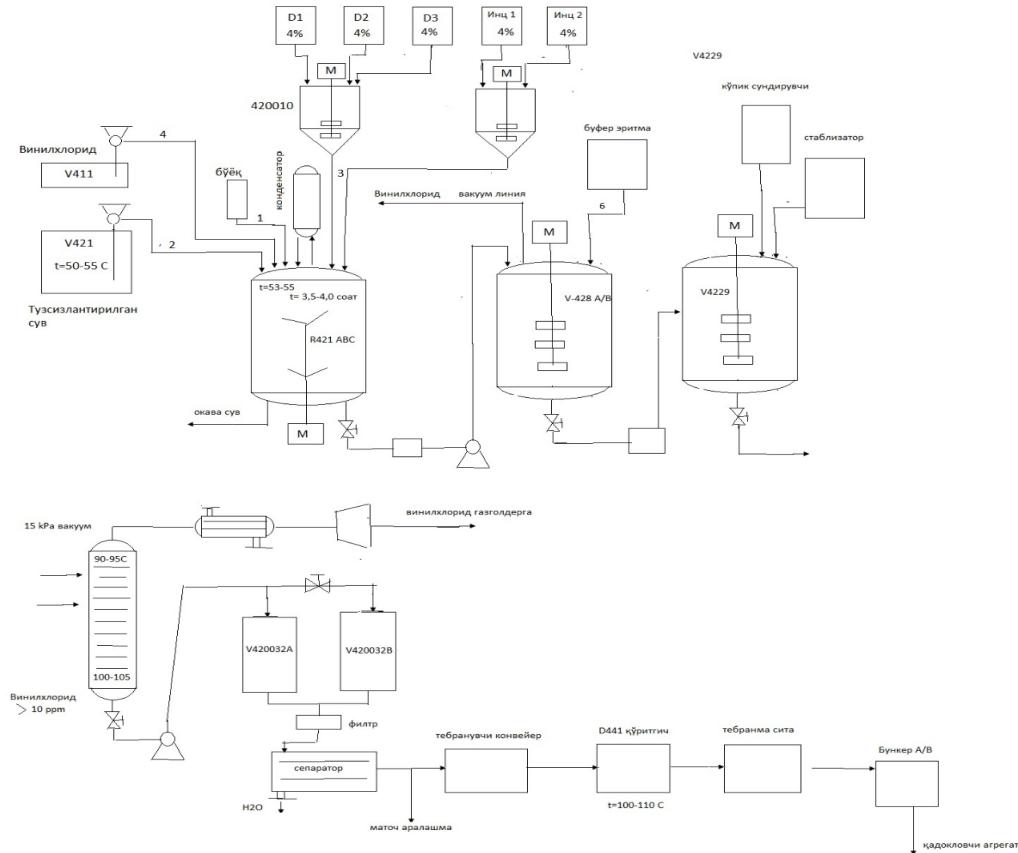
3 chi zarrachani kristallanish nuqtalarining yo‘qotadi.



Texnologiya bayoni. Dastlab reaktor R420001 ABC kondensator trubkalarini 16 kg bosim ostida maxsus issiq suyuqlik bilan yuviladi va asta sekin reaktor qobig‘ida 35°C gacha sovutiladi. Undan so‘ng reaktor devorlari gidrofil bo‘lishi uchun 10 kg bosim ostida moylovchi (sopolimer formaldegida i naftola) modda bilan qoplanadi yuviladi va qo‘srimcha baklarga qo‘yib olinadi. Avtoklavni yoqib V420002 sig‘imdan iliq tuzsizlantirilgan suv (50-55°C haroratda), undan so‘ng qo‘srimcha boshqa moddalar initsiator va vinilxlorid yuklanadi. Vinilxlorid 2 qismidan iborat bo‘ladi, birinchisi yangi qo‘rilma

sig‘imidan, ikkinchisi reaksiyaga kirishmagan vinilxlorid (qayta tozalangan) (3,5:1 nisbatida) qo‘llaniladi.

5.1.-rasm



Iliq suv berilgandan so‘ng dastlab aralashtirgichni tezligi 50 ayl/min ga ko‘tariladi va reaksiyaga kirishmagan vinilxlorid qayta tozalangan) toza vinilxlorid 1:3,5 nisbatda beriladi. So‘ngra idishlardan dispergator va initsiatorlar beriladi va asta sekin reaktorni aylanish tezligini 96 ayl/min gacha ko‘tariladi. Shu vaqtin o‘zida reaktorga 10 kg bosim bilan reaktor qobig‘iga bo‘g‘ berilib, qizdiriladi. Reaktor qobig‘i 90-95°C ko‘tarilib, aralashma ichida 53-54°C keltiriladi asta sekin polimerlanish boshlanadi.

Jarayon chiqayotgan kondensa, bosim va harorat yordamida (7-15°C suv orqali) avtomatik boshqariladi. Polimerlanish jarayoni 220-260 minut davot etadi. Polimerlanish jarayoni 7,5 kg bosimga tushganda polimerlanish jarayonini to‘xtatuvchi modda dietil gidroksilamin (35 kg) qo‘shiladi va 5 min aralashtiriladi.

Tayyor bo‘lgan polimer aralashmasi V428 sig‘imiga (filtr va nasos yordamida) o‘tkazilib, 50 kg bufer eritmasi beriladi. Undan so‘ng kompressor liniyaga (3-4kg) 300 sekund davomida ulanib, 15% reaksiyaga kirishmagan vinilxloridni ajratib olinadi. Ushbu jarayonda sig‘im bosimi 1kg ga tushganda vakkum kompressor yoqiladi.

Bunda ajratilgan vinilxlorid monomeri V410003 sig‘imiga yuboriladi va undan chiqib yana boshlanish zonaga qaytariladi. Vinilxlorid monomeridan ajratilgan polimer aralashmasi V420029 sig‘imga uzatiladi va shu yerda boshqa sig‘imlardan kelgan stablizator (30 kg) va qo‘pik sundiruvchi (25 kg) beriladi (har bir partiyaga). Aralashma yaxshi aralashtirilganda so‘ng yana T420001 raqamli qaynovchi kolonnaga o‘tkaziladi. Ushbu kolonna setkali nasadkalardan iborat bo‘lib, reboyler yordamida qizdirilsa, kolonnani tepe qismida 85-90°C va past qismida 100-105°C haroratda barboter (mavxum qaynatib) qilinib 14-15 kPa bosimda polimer qo‘ritiladi.

Bunda kolonnani tepe qismida polimer aralashmasida qolib ketgan vinilxlorid monomeri kompressor yordamida so‘rib olinib, sovutilib (9-10 °C), gazgolder yuboriladi. Tag qismidan chiqqan toza Polivinilxlorid (PVX) aralashmasi 235 m^3 йигувчи 2 та марказдан қочма насос ($500\text{m}^3/\text{soat}$) yordamida V420032 A/B sig‘imga o‘tkaziladi va u yerda sentrafuga (2500 ayl/soat) o‘tib, PVX aralashmadan suvli qismini ajratib olinadi. Sentrafugadan chiqqan tayyor PVX qo‘ritgich bilan biriktirilgan tebranuvchi sitaga beriladi, qo‘ritish 90-105°C haroratda sirkulyatsiya (barbotatsiya) qilib 2-4 soat amalga oshiriladi va tebranma sita yordamida bir hil o‘lchamdigi polimer zarrachalarini ajratib olinadi. Bir hil o‘lchamdagisi ajratilgan PVX pnevma transporter yordamida bunker V461A/B beriladi va u yerda standart qoplarga qadoqlanadi. Vinilxlorid monomerini polivinilxloridga aylanish konversiyasi 30-35% ni tashkil qiladi.

Tayanch iboralar: *Polimer, monomer, zveno, segment, makromolekula, konformatsiya, egiluvchanlik, yuqori elastiklik, polidisperslik, molekula-massaviy taqsimlanish, blokda polimerlash, emulsiyada polimerlash, suspenziyada polimerlash, eritmada polimerlash, ikki aralashmagan suyuqliklar chegarasida polimerlash, katalizatorlar, sokatalizatorlar, yuqori zichlikli polietilen, quyi zichlikli polietilen, Reaktorlar sistemasi, zamonaviy texnologiyalar, innovatsion texnologiyalarni O‘zbekistonga kirib kelish sabablari.*

1. Polietilen ishlab chiqarishning an’anaviy texnologiyalari

Xozirgi kunda zamonaviy innovatsion texnologiyalarning yaratilishi polimerlar ishlab chiqarish texnologiyasining bosqichma-bosqich rivojlanishi maxsuli xisoblanadi. Ushbu fikrni xozirgi kunda ishlab chiqarilayotgan barcha polimerlarni (230-240 million tonna yiliga) sal kam yarmini tashkil etadigan polietilen misolida tushuntirishga xarakat qilamiz.

Etilenni birinchi marotaba polimerlanishini A.M.Butlerov tadqiq qilgan. Past molekulali polietilenni birinchi bo‘lib 1884-yilda Gustavson sintez qilgan.

Ko‘pgina olimlarning izlanishlariga qaramay uzoq yillar molekula massasi 500 atrofidagi past molekulali suyuq polietilen olingan.

Sanoatda yuqori molekulali polietilen olish 1937-yilda Angliyada etilenni yuqori bosimda polimerlash usuli bilan amalga oshirilgan. Polimerlanish 180-200°C da 50 MPa bosim ostida olib borilgan.

1952-yilda Sigler va Natta tomonidan kashf qilingan katalizatorlar yuqori molekula massali qattiq polietilenni, oddiy atmosfera bosimi yoki kichik bosim ostida olish imkonini berdi. Bu katalizatorlar ishtirokida olingan etilen to‘laligicha polimerga o‘tishi aniqlandi. Sanoatda uchetilalyuminiyni to‘rtxlorli titan bilan kompleksi, bu turdagи katalizatorlarni ko‘plab ishlatiladigan xisoblanadi.

1950-yillarning o‘rtasida "Fillips" (AQSH) firmasi etilenni juda yuqori bo‘lmagan bosim (3-7 MPa) ostida polimerlovchi yangi katalizatorlar yaratdi. Bu katalizatorlar o‘zgaruvchan valentli metallarni oksidlaridir. Masalan, alyumosilikatlar yuzasiga o‘tqazilgan xrom oksidi shu usulda polimerlovchi katalizatorlarning eng ko‘p tarqalganidir. Bu katalizatorlar ishtirokida etilenni polimerlanishi 130-170°C da 3.5-7 MPa bosim ostida inert uglevodorodlar (pentan, geksan, oktan) muhitida olib boriladi. Hosil bo‘ladigan polietilen o‘z xususiyatlari bilan Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida olingan polietilenga o‘xshaydi.

Fillips jarayonini yangi-yangi katalizatorlar ishtirokida va sharoitlarda o‘tkazilishi ishlab chiqilgan bo‘lib, bu jarayonlar umumiyl nom - "o‘rtacha bosimda polimerlash" nomi bilan ataladilar.

Avvalgi asrning 70-yillaridan boshlab polietilen olishning yuqori samarali usullari ishlab chiqildi. Bu jarayonlardan biri bo‘yicha past bosimli polietilenni gaz fazasida, silikat tashuvchilarga o‘tkazilgan xrom birikmali katalizatorlar ishtirokida 2.2 MPa bosimda va 85-100°C haroratda ishlab chiqariladi. Yuqori samarali jarayonlarni ikkinchisi gaz fazasida muallaq qatlamda xrom birikmalari asosidagi o‘ta samarali katalizatorlar ishtirokida 0.68-2.15 MPa bosimda va 100°C haroratda chiziqli polietilen ishlab chiqarishdir (Yunipol jarayoni). Ikkala jarayon ham bir xil dastgohlarda o‘tkaziladi.

1980-yillardan boshlab polietilen keng miqyosda «Skleartech» texnologiyasi deb nomlangan yangi texnologiya asosida ishlab chiqarila boshlandi.

«Skleartech» («Sclairtech») texnologiyasi Kanadada Dyu-Pon kompaniyasi tomonidan ishlab chiqilgan bo‘lib, ushbu texnologiya birinchi marotaba Sarniya shaxrida ishga tushirilgan. «Skleartech» texnologiyasida polimerlanish jarayoni reaktorlar sistemasida siklogeksan erituvchisi muhitida 17Mpa bosimda, 300° C xaroratda va Sigler-Natta kompleks katalizatorlari

ishtirokida amalga oshiriladi. Bu texnologiyaning o‘ziga hosligi shundaki, ushbu texnologiya bo‘yicha sintez qilingan polietilen har hil zichlikka va strukturaga ega bo‘ladi. Shuning natijasida bu texnologiya bo‘yicha chiziqsimon past zichlikli (LLDPE), chiziqsimon o‘rta zichlikli (MDPE), va chiziqsimon yuqori zichlikli polietilen (HDPE) turlarini ishlab chiqarish mumkin. Yangi texnologiyada polimerlanish reaksiyasi katta tezlikda borganligi sababli, reaktorlarning hajmi uncha katta bo‘lishi shart emas, chunki monomerni polimerga aylanishi uchun bir necha daqiqa yetarli.

Hozirgi vaqtida sanoatda polietilen olishning quyidagi usullari keng qo‘llanilmoqda.

Etilenni yuqori bosimda (150-350 MPa) initsiatorlar ishtirokida (kislород, organik peroksidlar) kondensirlangan gaz fazasida 200-300°C da polimerlash. Olingan polietilen 916-930 kg/m³ zichlikka ega bo‘ladi. Bunday polietilen yuqori bosimli polietilen (YUBPE) yoki past zichlikli polietilen (PZPE) deb ataladi.

Etilenni past bosimda (0.2-0.5 MPa), 80°C da organik erituvchilar muhitida, metallorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlash. Olingan polietilen 959-960 kg/m³ зичликка эга бўлади. Xromorganik katalizatorlar ishtirokida etilennenning polimerlanishi 2.2 MPa bosim, 90-105°C haroratda erituvchilarsiz gaz fazasida o‘tkaziladi. Bunday polietilen 950-966 kg/m³ zichlikka ega bo‘ladi. Bu usullarda olingan polietilen past bosimli polietilen (PBPE) yoki yuqori zichlikli polietilen (YUZPE)deb ataladi.

Etilenni o‘rtacha bosimda (3-7 MPa), 150°C da erituvchilarda, o‘zgaruvchan valentli metallarning oksidlari ishtirokida polimerlash. Olingan polietilen 960-970 kg/m³ zichlikka ega bo‘ladi. Bunday polietilen, o‘rtacha bosimli polietilen (O‘BPE) deb ataladi.

Etilenni «Skleartech» texnologiyasi bo‘yicha (17Mpa), 300°C da erituvchilarda, Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlash. Olingan polietilen 918 kg/m³ dan 965 kg/m³ gachan zichlikka ega bo‘ladi. Bunday polietilen, chiziqli polietilen deb ataladi.

1.1. Yuqori bosimli polietilen (past zichlikli)

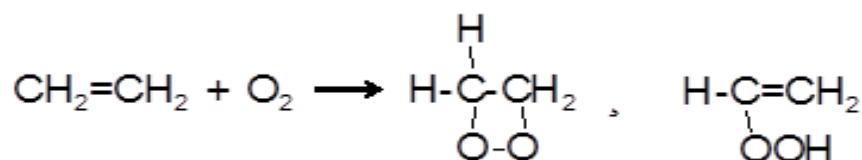
Sanoatda yuqori bosimli (YUBPE) polietilen etilenni 200-280°C да 150-300 MPa bosim ostida kondensirlangan gaz fazasida radikal polimerlanish initsiatorlari ishtirokida polimerlab olinadi. Olingan polimer 920-930 kg/m³ zichlikka, 80000-500000 o‘rtacha massaviy molekulyar og‘irlikka va 50-65% kristallik darajasiga ega bo‘ladi.

Polietilenning zichligini hamda zanjirning uzunligini polimerlanish sharoitini o‘zgartirish va reaksiya ketayotgan muhitga har xil qo‘srimcha

moddalarni (vodorod, propan, izobutan, spirtlar, aldegidlar, ketonlar) kiritish bilan o'zgartirish mumkin.

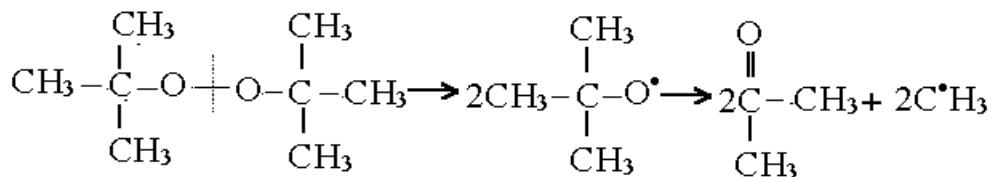
Katta bosim ta'sirlanayotgan molekulalarni yaqinlashishiga va reaksiya ketayotgan muhitni gomogenligini oshirishga olib keladi. Polimerlanish reaksiyasi katta miqdordagi issiqlikni ajralib chiqishi bilan ketadi (96.4 kDj/mol yoki 3.7 MDj/kg); adiabatik qizdirishda etilen konversiyasining 1% ga ortishi reaktordagi haroratni 12-13 gradus ortishiga olib keladi. Yuqori molekulali polietilen faqat etilenning yuqori konsentratsiyasi muhitida hosil bo'lganligidan polimerlanish reaksiyasi etilenni zichligini va demak konsentratsiyasini atmosfera bosimi sharoitidagiga nisbatan 450-500 barobar katta bo'lishini ta'minlab beradigan yuqori bosimda olib boriladi. Polimerlanish jarayoni monomerni kondensirlangan fazasida kislord yoki radikal polimerlanish initsiatorlari ishtirokida o'tkaziladi.

Etilen kislород bilan o'zaro ta'sirlanganda uning peroksid yoki gidroperoksid birikmalari hosil bo'ladi.

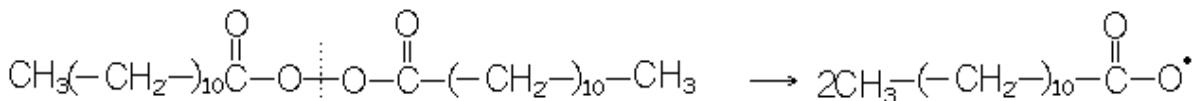


Issiqlik ta'sirida beqaror peroksid bog'i -O-O- gomolitik parchalanib $\bullet\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}\bullet$ va $\text{CH}_2\text{-CHO}\bullet$ bi- va monoradikallarini hosil qiladi. Hosil bo'lgan erkin radikallar etilenni polimerlanishini initsirlaydilar.

Initsiatorlar sifatida organik peroksidlar ishlatisa, muayyan haroratlarda ular parchalanib, ikkita erkin radikal hosil bo'ladi. Masalan, ditretbutilperoksidning parchalanishi quyidagicha amalga oshiriladi.



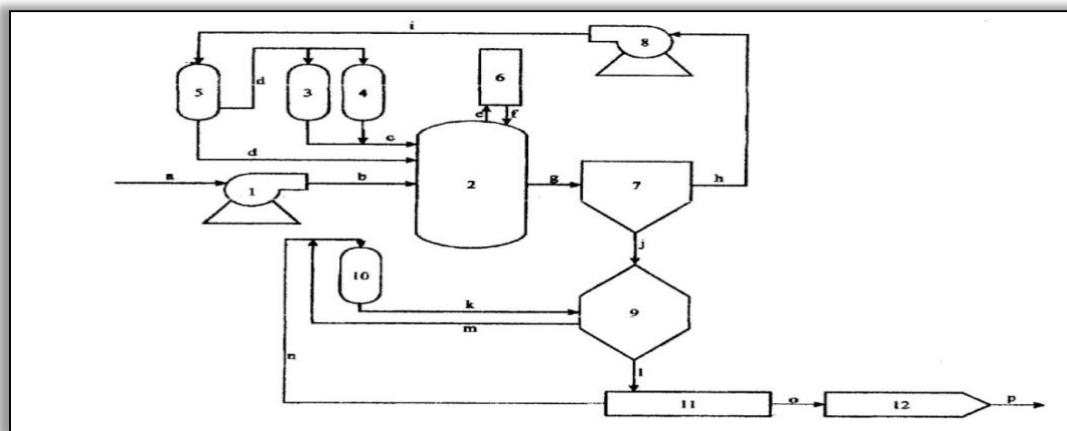
Lauril peroksidi ham shu yo'sinda parchalanadi.



Initsiatorlarning parchalanishidan hosil bo'lgan erkin radikallar ($\text{R}\cdot$) monomerlar bilan reaksiyaga kirishib faol markaz hosil qilganliklaridan, ular polimer makromolekulasi tarkibiga kiradilar va demak polimerlanish jarayonida sarf bo'ladi. Shunga qaramasdan etilenni polimerlanish reaksiyasini boshlab

berish uchun juda kam miqdorda initsiator kerak bo‘ladi. Masalan, initsiator sifatida ishlatiladigan kislorodni konsentratsiyasi reaksiya muhitida 0.002-0.008% ni tashkil etadi.

Etilenning poimerlanishini samaradorligi polimerlanish reaksiyasini tez ketishi, hosil bo‘layotgan polietilenning xususiyatlari va monomerni bir marotaba reaksiya muhitidan o‘tishidagi polimerga aylanish darajasi bilan bog‘liq. Polimerga aylanish darajasi esa, o‘z navbatida harorat, bosim, initsiator konsentratsiyasi va monomerni reaktorda bo‘lish vaqtiga bog‘liq.



5.2.-rasm. Yuqori bosim ostida polietilen ishlab chiqarish texnologiyasi.

1-birlamchi kompressor; 2-ikkilamchi kompressor; 3- reaktor; 4- yuqori bosim separator; 5,6- past bosim separator; 7,8-sovutgich; 9-ekstruder.

Haroratning ko‘tarilishi bilan polimerlanish tezligi va monomerni polimerga aylanish darajasi ortadi, lekin polimerning molekula massasi kamayadi. Haroratning ko‘tarilishi bilan polietilen makromolekulasi tarkibidagi qo‘sibog‘larning miqdori va ularning tarmoqlanishi ortadi.

Bosimning oshirilishi esa, polimerlanish tezligini va monomerni polimerga aylanish darajasini, polimerni molekula massasi, zichligi hamda fizik-mexanik xususiyatlarini orttiradi.

Etilenning polietilenga aylanish darajasini oshirish maqsadida ko‘pincha reaksiya ketayotgan muhitga ozgina initsiator qo‘silsa, reaksiyon hajmdan olinayotgan polietilen miqdorini oshirishga erishish mumkin.

1.2. Quvur ko‘rinishidagi apparatda yuqori bosimli polietilen ishlab chiqarish

Sanoatda ishlatiladigan quvurli polimerlovchi reaktorlar, quvur ichida quvur tipidagi ketma-ket ulangan issiqlik almashgichlardan iboratdir. Reaktor quvurlari o‘zgaruvchan diametrli bo‘ladi (50-75 mm). Quvurlarning bir xil bo‘limlari retubrent yoki kalach deb nomlanuvchi massiv ichi bo‘sh plitalar yordamida biriktiriladi. Quvur va kalachlar bir-biri bilan ketma-ket biriktirilgan

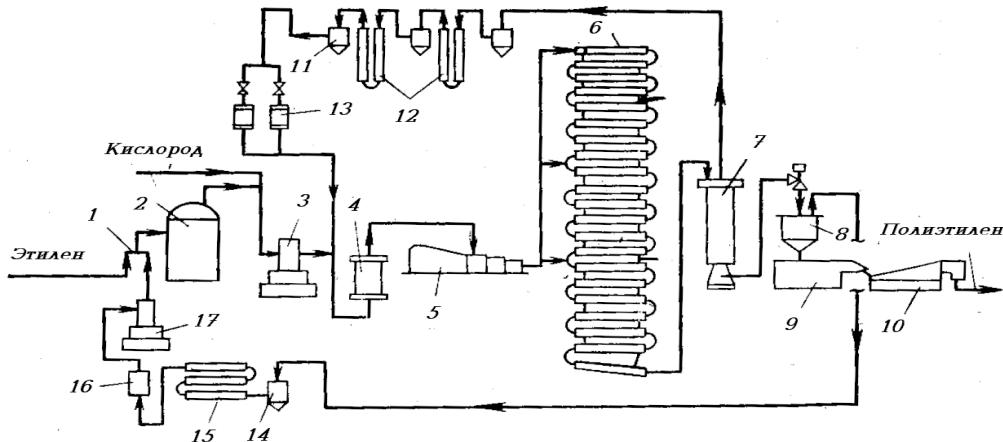
qobiq bilan o‘ralganlar. Etilenni qizdirish hamda ajralib chiqayotgan issiqlikni ortiq qismini reaksiya muhitidan olib chiqib ketish uchun issiqlik tashuvchi sifatida 190-230°C li o‘ta qizdirilgan suv ishlatiladi. O‘ta qizdirilgan suv quvurli reaktor qobig‘iga reaksiya massasi hamda etilen harakatiga qarama-qarshi tomonidan yuboriladi. Yuqori haroratli o‘ta qizdirilgan suv quvur devorlarida polimer pardasini hosil bo‘lishini oldini olish maqsadida ishlatiladi.

Reaktorda bir xil haroratni ushlab turish, hamda ajralib chiqayotgan issiqlikni uzlusiz olib chiqib ketish maqsadida, reaktorning uzunligi bo‘yicha turli bo‘limlariga qo‘srimcha etilen va initsiator kiritib turiladi. Ko‘p bo‘limli reaktorlar bir bo‘limli reaktorlardan anchagina unumli bo‘ladilar. Bir bo‘limli reaktor reaksiya harorati 300°C gacha bo‘lganda etilenni bir marotabalik reaktordan o‘tishida uni 15-17% ini polimerga aylantiradi. Ikki bo‘limli reaktorda esa (birinchi bo‘limga 50%, ikkinchi va uchinchi bo‘limlarga 25% dan etilenni initsiator bilan aralashmasi kiritiladi) etilenni polimerga aylanish darajasi 26-30% gacha ko‘tariladi. Reaktorning bo‘limlarini yanada ko‘paytirish ishlab chiqarish unumdorligini oshirmaydi. Bir xil xususiyatlarga ega bo‘lgan polietilen olish uchun reaktor bo‘limlarida doimo bir xil haroratni ushlab turish zarur.

Reaktorni ishlab chiqarish unumdorligi uning katta-kichikligiga bog‘liq bo‘lganligi sababli, hozirgi vaqtida turli uzunlikdagi va diametrдagi quvurlardan yasalgan quvurli reaktorlar ishlatilayapti. Katta quvvatli reaktorlarda quvurlarning uzunligi 1000 m va undan ham ko‘proq bo‘ladi. Yuqori bosimli polietilen olishning quvvati hozirgi vaqtida yiliga 75 ming tonnaga yetadi.

Yuqori bosimli polietilenni quvurli reaktorda ishlab chiqarish texnologik jarayoni quyidagi bosqichlardan iborat: yangi etilenni qaytma gaz va kislород bilan aralashtirish, gazni ikki marotaba siqish, etilenni kondensirlangan fazada polimerlash (etilenni zichligi 400-500 kg/m³), yuqori bosimli polietilenni va ta’sirlanmagan etilenni ajratish, ajratilgan etilenni yangitdan jarayonga qaytarish, polietilenni granulalash. Kerak bo‘lganida granula olishdan avval polietilenga bo‘yoq, barqarorlovchi va to‘ldirgichlar qo‘silib, keyin suyuqlanma holidan granulalarga aylantiriladi.

2- Rasm da quvurli reaktorda yuqori bosimli polietilenni uzlusiz usulda olishni umumiyy sxemasi keltirilgan.



5.3.-Rasm. Gaz fazasida yuqori bosimli polietilenni ishlab chiqarish jarayonining sxemasi:

1-kollektor; 2-past bosimli etilenni aralashtirgichi; 3-birinchi kaskad kompressori; 4-yuqori bosimli etilenni aralashtirgichi; 5-ikkinchi kaskad kompressori; 6-quvurli reaktor; 7-yuqori bosimli ajratgich; 8-past bosimli ajratgich; 9-granulalovchi jixoz; 10-tebranma elak; 11,14-siklonli separatorlar; 12,15-sovitgichlar; 13,16-filtrlar; 17-dastlabki sikish kompressori

Gazlarni ajratish sexidan yangi etilen 0.8-1.1 MPa bosim ostida kollektorga (1) va undan keyin aralashtirgichga (2) kelib tushadi. Bu yerda u past bosimli qaytma etilen bilan aralashtiriladi. Bu aralashmaga kislorod qo'shilib birinchi kskaddagi uch pog'onali kompressorga uzatiladi va bu yerda 25 Mpa bosimgacha siqiladi. Etilen har pog'onada siqilganidan keyin sovitgichlarda sovitilib, separatorlarda yog'dan ajratiladi va undan keyin aralashtirgichga (4) uzatiladi. Bu yerda u ajratgichdan (7) kelayotgan yuqori bosimdag'i qaytma etilen bilan aralashtiriladi. Keyin aralashma ikkinchi kaskaddagi ikki pog'onalik kompressorga (5) uzatiladi va bu yerda u 245 Mpa bosimgacha siqiladi. Birinchi siqilgan etilen sovitgichlarda sovitilib, separatorlarda yog'lardan tozalansa, ikkinchi pog'onada (bosqichda) siqilganidan keyin 70°C da (sovitilmasdan) polimerlash uchun quvurli reaktorni (6) uchta bo'limiga uzatiladi.

Polimerlovchi-reaktor uch bo'linmadan tashkil topgan bo'lib, har bir bo'limdan oldin ishlatilayotgan initsiator turiga qarab gaz va reaksiyon aralashmani 120-190°C gacha isitish uchun issiqlik almashgichlar o'rnatilgan. Uchinchi bo'lim oxirida sovitgich o'rnatilgan bo'lib, unda reaksiya massasi 200-250°C gacha sovitiladi (sxemada issiqlik almashgichlar va sovitgich ko'rsatilmagan).

Quvurli reaktorda etilenni polimerlanishi quyidagi sharoitlarda olib boriladi.

5.1-jadval

| | |
|---|-------------|
| Harorat, °C | 190-200 |
| Bosim, Mpa 245 | 245 |
| Kislород konsentratsiyasi, % | 0.002-0.008 |
| Etilenni bir siklda (aylanishda) polimerga o‘tish darajasi, % | 26-30 |
| Etilenni polimerga o‘tish umumiy darajasi, % | 95-98 |

Quvurli reaktordan (6) reaksiyaga kirishmagan etilen polimer bilan aralashma holida reduksiya ventili orqali 24.5-26.3 MPa bosim ostida yuqori bosimli ajratgichga (7) tushadi. Bu yerda etilen va polietilen bir-biridan ajratiladi. Ajratgichni yuqori qismidan reaksiyaga kirishmagan etilen siklonli separatorlar hamda sovitgichlarga (12) yo‘naltiriladi. Bu yerda etilen bilan birga olib ketilgan polietilen ajratiladi. Keyin etilen sovitiladi va yangi etilen bilan aralashtirish uchun aralashtirgichga (4) va undan siklga qaytariladi.

Suyuqlantirilgan polietilen yuqori bosimli ajratgichning pastki qismidan drosseli ventil orqali past bosimli ajratgichga (8) yo‘naltiriladi. Past bosimli ajratgichda bosim 0.15-0.59 MPa atrofida ushlanadi. Erigan etilen qoldiqlaridan tozalangan 180-190°C polietilen suyuqlanmasi shtutser orqali granulalovchi dastgohlarga (9) yo‘naltiriladi.

Granulalovchi dastgohlarga barqarorlovchi aralashma (fenil-(-naftilamin difenil-n-fenlendiamin bilan) va boshqa qo‘shiluvchi moddalar uzluksiz berib turiladi. Barqarorlovchi bilan aralashtirilgan polietilen granulalashga yo‘naltiriladi. Granulalarni tez sovitish maqsadida granulalovchi shakl tuzsizlantirilgan suv bilan sovitiladi. 60-70°C gacha sovitilgan polietilen granulalari suv bilan tebranma elakka (10) olib chiqiladi. Tebranma elakka suvdan tozalangan granulalarni quritish maqsadida issiq havo beriladi. Tayyor polietilen qoplarga joylanadi.

YUB polietilen qanday bo‘lsa o‘shandoq yoki turli ranglarga bo‘yalgan holda chiqariladi.

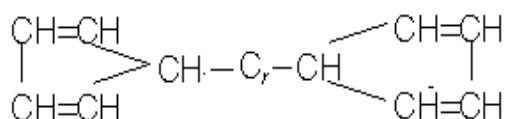
Reaktor devoridan olib chiqilayotgan issiqlik umumiy ajralib chiqayotgan issiqlikning 30% ini tashkil etadi. Bu holat issiqlik almashinish yuzasining chegaralanganligi bilan bog‘liq bo‘lgan, issiqlik uzatish koeffitsiyentini nisbatan kichkinligi bilan aniqlanadi. Shuning natijasida quvurli reaktorda etilenni polietilenga aylanishi 26-30% dan ortmaydi.

Jarayon sharoitlarini o‘zgartirish yo‘li bilan turli xususiyatlarga ega, zichligi 916-935 kg/m³, suyuqlanmasini oqish ko‘rsatkichi 0.2 dan 200 g/10 min gacha bo‘lgan turli xil polietilenlarni olish mumkin.

1.3. Past bosimli (yuqori zichlikli) polietilenni gaz fazasida olish

Past bosimli (PB) polietilen etilenni gazli fazada 2.2 Mpa bosim ostida, 100-105°C haroratda silikat asosga o‘tkazilgan xromorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlab olinadi.

Katalizatorlar sifatida eng keng tarqalganlari quyidagilardir: faollashtirilgan silikagel yuzasiga o‘tkazilgan xromotsenditsiklopentadiyenilxromat va alyuminiyalkil bilan qaytarilib faollashtirilgan, silikagel yuzasiga o‘tkazilgan sililxromat-bis (3-fenilsililoksi) xromat $[(C_6H_5)_3SiO]_2CrO_2$.



Polimerlanishda katalizatorlarni faolligi komponentni tozaligi, katalizator o‘tkazilgan asosning solishtirma yuzasi, g‘ovaklarning hajmi va ularning o‘rtacha diametri, xromorganik birikmalarni asos bilan o‘zaro ta’siri sharoitlariga bog‘liq bo‘ladi.

Xromotsen, silikagelda xemosorbsiyalanishi natijasida faollanadi. Polimer zanjirining o‘sishi Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokidagi polimerlanish mexanizmi bo‘yicha ketadi.

SiO_2 yuzasiga o‘tkazilgan bis (trifenilsilik) xromatni katalistik faolligi, uni alkilalyuminiy, masalan dietilalyuminiyepoksid $[Al(C_2H_5)_2OC_2H_5]$ bilan ishlanganda anchagina ortadi.

PB polietilenni olish texnologiyasi quyidagi jarayonlardan tashkil topgan: gazlarni tozalash, katalizatorlarni tayyorlash, etilenni polimerlanishi, polietilenga barqarorlovchi qo‘shib granulalash, qoplarga solish.

Etilenni yaxshilab tozalanmasa, u yaxshi polimerlanmaydi va undan tashqari katalizatorni ham tez ishdan chiqaradi. Katalizatorni tayyorlash ancha nozik jarayon bo‘lib, bu ishni juda aniqlik bilan amalga oshirish kerak. Bunda birinchi navbatda asos bo‘lgan silikat tashuvchi faollashtirib olinadi. Undan keyin xromorganik komponentlar (xromotsen va sililxromat) olish, 6% xromatsen va 6% sililxromatni izopentan muhitida faolashtirilgan silikagel yuzasiga o‘tkazish.

Silikagelni yuzasida hosil bo‘ladigan gidroksil guruuhlar soni va demak xromotsenni ular bilan reaksiyaga kirishib, tashuvchi bilan hosil qilgan kimyoviy bog‘lari soni silikagelni faollashtirish sharoitlariga bog‘liq bo‘ladi. Siklik tuzilishga ega strukturalar hosil bo‘lishini oldini olish maqsadida faollashgan silikagel yuzasida kamroq gidroksil guruhlari qolishi kerak. Bunga silikagelni 600-800°C da degidratlash natijasida erishiladi.

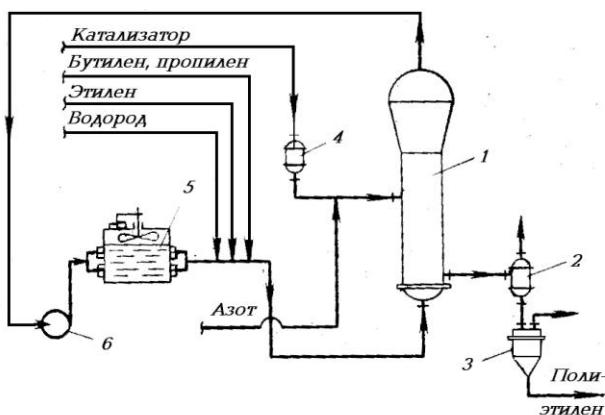
Tashuvchi-silikagelni yuqori harorat ta’sirida avvaliga issiq quritilgan havo, keyin esa azot yordamida qaynayotgan qatlamda faollashtiriladi. Faollashtirilgan silikagel kukun ko‘rinishida olinadi.

Xromotsenni olish uchun, avvaliga siklopentadiyen bilan metall ko‘rinishidagi natriydan quritilgan tetragidrofuran muhitida 5-10°C da natriy siklopentadiyenili sintez qilinadi. Ajralib chiqayotgan vodorod azot yordamida puflab chiqarilib turiladi. Natriy siklopentadiyenili hosil bo‘lgan reaktorga 40°C da xromni uch xloridli tuzi qo‘shilib, haroratni 60°C gacha ko‘tarilsa xromotsen hosil bo‘ladi. Reaktorga quritilgan toluol solinib xromotsenni 5% li eritmasi tayyorlanadi.

Silixromt to‘rtxloridli uglerod muhitida uchfenilsilanol bilan xrom trioksidini magniy sulfati ishtirokida, 60°C da ta’sir ettirib olinadi. Magniy sulfati ajralib chiqayotgan vodorodni yutish maqsadida ishlatiladi. Reaksion muhitni reaksiyaga kirishmagan moddalardan filtrlab tozalab olinadi.

Silixromatni 70°C da geptanda eritib, 36°C gacha sovitilsa, u toza kristallar holida ajralib chiqadi va 60°C da quritib olinadi.

Xromorganik komponentlarni silikat tashuvchi yuzasiga o‘tkazish maqsadida, aralashtirgichga faollangan kremniy ikki oksidi solinadi va qanday katalizator tayyorlanishiga qarab unga tozalangan izopentan, silixromat va dietilalyuminietoksidning izopentandagi eritmasi, yoki xromotsenni eritmasi bilan tetragidrofuran qo‘shiladi. Tozalab quritilgan katalizator kukun ko‘rinishida idishga tushiriladi va u yerdan pnevmotransport yordamida polimerlanish reaktoriga uzatiladi.



5.3-Rasm. Past bosimli polietilenni gaz fazasida ishlab chiqarish jarayonining sxemasi:

1-polimerlovchi reaktor; 2-ajratgich; 3-puflash idishi; 4-katalizator idishi; 5-havo bilan sovitgich dastgohi; 6-sirkulyatsiyalovchi kompressor.

Past bosimda polietilen olishning prinsipial sxemasi rasm 2 da keltirilgan.

Etilenni polimerlash polimerlovchi-reaktorda (1) o'tkaziladi. Reaktor, pastki qismini diametri 4 m va yuqori qismidagi diametri 8 m (hajmi 140 m³), balandligi 25 m bo'lgan kolonnadir. Ana shunday reaktor yiliga 70 ming t polietilen ishlab chiqaradi. Reaktorga 4chi idishdan tozalangan yuqori bosimdag'i azotli pnevmotransport yorda oli kukunsimon katalizator beriladi.

Uzatilayotgan katalizator miqdori rotorli meyorlagich yordamida o'zgartirib turilishi mumkin. Berilgan molekula massali polimer olish maqsadida reaktorga vodorod kiritiladi, zichlikni o'zgartirishga esa ozgina miqdorda butilen, propilen kabi somonomerlar qo'shish orqali erishiladi.

Etilenning polimerlanishi mavhum qaynashda amalga oshiriladi. Berilayotgan etilenni bir xil taqsimlanishini hamda mavhum qaynash qatlamini hosil qilish uchun reaktorning pastki qismida perforatsiyali panjara o'rnatilgan, tepe qismida esa gaz tezligini kamaytirish va polimer zarrachalarini ushlab qolish uchun kengaytirilgan bo'lim mavjud. Reaksion issiqlik sovitgichlar (5) orqali o'tib aylanayotgan gazlar yordamida chiqarib turiladi.

Gazni aylantirish bir pog'onalik markazdan qochma kompressor (6) yordamida amalga oshiriladi. Hosil bo'layotgan polietilen reaktorning pastki qismida yig'iladi. Etilenni polimerga aylanish darjasи 6 % ni tashkil etadi. Har 6 minutda polietilen reaktordan chiqarib turiladi.

Polimer reaktordan ajratgichga (2) uzatiladi va bu yerda reaksiyaga kirishmagan etilenden ajratiladi. Ajratilgan etilen tozalagichdan o'tib reaksiya muhitiga qaytariladi, polietilen esa 3chi idishga tushirilib, u yerda inert gaz (azot) bilan puflanadi. Puflangan gaz filtr orqali o'tib, filtrda polietilenning mayda zarrachalari ushlab qolinadi. Keyin polietilen barqarorlovchi qo'shilish granulalashga, u yerdan esa idishlarga solishga uzatiladi.

Texnologik sxemada katalizator, monomer, somonomer, vodorodlarni avtomatlar yordamida olishva hosil bo'lgan polimerni ham avtomatik tushirib turish ko'zda tutilgan. Bu jarayonda katalizatordan, erituvchidan, past molekulalali polimerdan tozalash ko'zda tutilmagan. Olingan polimer quritilmaydi.

Xromorganik katalizatorlarni ishlatish, 940-950 kg/m³ zichlikka, tor va keng molekulyar-massaviy bo'linishga (MMB) ega bo'lgan polietilen olishga imkon beradi. Bu PE mavjud qayta ishlash usullarining hammasi yordamida qayta ishlanishi mumkin.

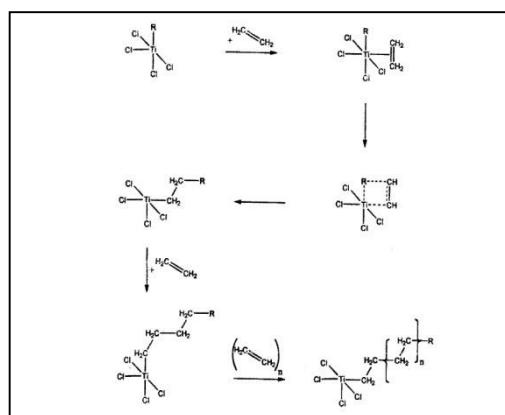
1.4. Suyuq faza va past bosimda (yuqori zichlikli) polietilen olish

Past bosimdagi (PB) polietilen bu usul bilan etilenni 0.3-0.5 MPa bosimda, 70-80°C da, organik erituvchilar (benzin va sh.k.) muhitida polimerlab olinadi. Polimerlanish Sigler-Natta katalizatorlari (dietilalyuminiyxlorid va titanetetraxloridi) ishtirokida olib boriladi. Alkilalyuminiyni titan to‘rtxloridga nisbati 1:1 dan 1:2 gacha olinadi.

Bu katalizator kompleksi havodagi kislorod va namlik ta’sirida parchalanib ketishi sababli, polimerlanish suvsizlantirilgan eritma muhitida va azot atmosferasida olib borilishi shart.

Sanoatda polietilen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ katalitik kompleksi ishtirokida yarim uzlusiz usulda olinadi. Uchetilalyuminiya nisbatan polimerlanishda dietilalyuminiyxloridni ishlatish ancha qulay. Chunki dietilalyuminiyxlorid oson tozalanadi, ancha arzon va eng muhimi yonish hamda portlashga moyilligi ancha kam.

Past bosimda polietilen ishlab chiqarish texnologik jarayoni (rasm 3) quyidagi bo‘limlardan iborat: katalizator kompleksini tayyorlash, etilenni polimerlash, polimerni yuvish, ajratish va quritish. Ushbu sxema bo‘yicha hamma bo‘limlarda jarayonlar uzlusiz amalga oshiriladi.



5.4-rasm. Polimerlanish mexanizmlari

Katalizator kompleksi 25-50°C da (1) va (2) o‘lchagichlardan uzatilayotgan dietilalyuminiyxlorid bilan tetraxlor titanni benzindagi eritmalarini 3chi aralashtirgichda aralashtirib olinadi. Olingan kompleks 15 minut ushlab turilgach, 4chi apparatda hisoblagich orqali tushayotgan benzin bilan 1 kg/m³ konsentratsiyagacha suyultiriladi.

Katalizatorning tayyor suspenziyasi 5- oraliq idishga uzatiladi va u yerdan meyoriy nasos bilan uzlusiz 6- polimerlanish apparatiga berib turiladi.

Polimerlanish apparatiga rostlagich yoki hisoblagich orqali toza etilenni vodorod bilan aralashmasi ham uzatib turiladi.

Etilenni polimerlash quyidagi sharoitlarda olib boriladi:

5.2-jadval¹

| | |
|---|-------------|
| Harorat, °C | 70-80 |
| Bosim, Mpa | 0.15-0.2 |
| Benzindagi katalizator konsentratsiyasi, kg/m ³ | 1 ga yaqin |
| Etilenning polietilenga aylanish darajasi, % | 98 ga yaqin |
| 1 m ³ apparat hajmidan olinadigan polietilen miqdori, kg | 100 |

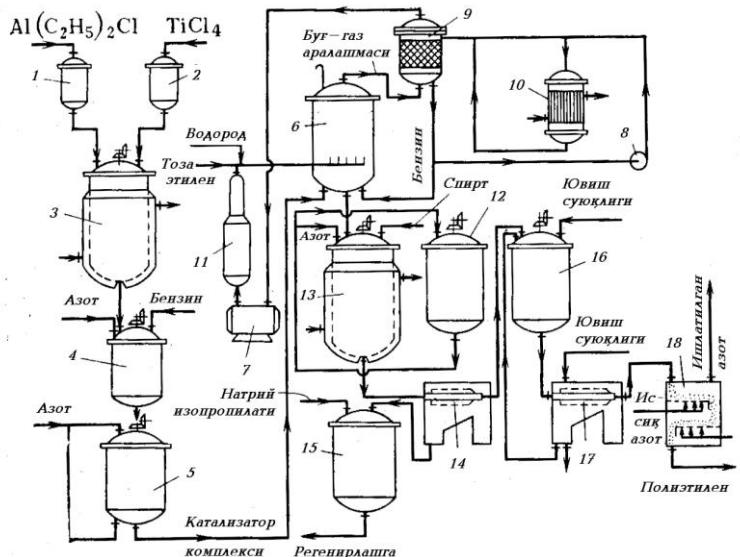
Polimerlanishdan ajralib chiqayotgan issiqlik 345 kDj/kg ni tashkil etadi. Reaktor devorlari polietilennenning yopishib qolishi natijasida, issiqliknini yomon o'tkazadi. Shu sababli reaksiyada ajralib chiqayotgan issiqlik gaz puflagich (7) yordamida aylanib turgan etilen-benzinning par-gaz aralashmasi orqali hamda 8chi nasos yordamida aylanib turgan benzin orqali olib chiqib ketiladi. Qizigan par-gaz aralashmasi, 9chi skrubberga uzatiladi va u yerda sovuq benzin bilan sovitiladi hamda polimerlanish apparatidan (6) olib chiqib ketilgan polimer zarrachalaridan tozalanadi.

Skrubberdan (9) benzin 8chi nasos yordamida sovitgich (10) orqali yana skrubber va polimerlanish apparatiga qaytariladi. Sovitilgan etilen esa 9chi skrubberdan 11chi gaz ajratgich orqali 6chi polimerlanish apparatiga qaytariladi. Toza etilenni miqdori polimerlanish apparatidagi bosim yordamida muvofiqlashtirib turiladi.

Polietilenni benzindagi suspenziyasi 13chi apparatga uzatiladi va u yerda katalizator qoldiqlarini parchalash maqsadida izopropil spirti bilan ishlanadi.

Katalizator komponentlari alkogolyat ko'rinishida eritmaga o'tadi va erituvchi bilan sentrifugaga uzatiladi. Uzlusiz ishlovchi sentrifugada (14) polimer suyuqliklardan ajratib olinadi. Spirt-benzin aralashmasidan iborat suyuqlik esa 14chi sentrifugadan 15chi apparatga uzatiladi va u yerda izopropilat natriyni 20%-li eritmasi yordamida neytrallanib regeneratsiyaga beriladi.

¹Andrew J. Peacock. *Handbook of Polyethelene structures, properties, and applications*, New York, 2000. -55-56 p.



5.5-Rasm. Suyuq fazada past bosimli polietilen ishlab chiqarish jarayonini sxemasi:
 1-dietilalyuminiyxloridni og‘irlik bo‘yicha meyorlovchi; 2-titan tetraxloridini og‘irlik bo‘yicha meyorlovchi; 3-katalizator kompleksi aralashtirgichi; 4-kompleksni suyuqlantirish idishi; 5-oraliq idish; 6-polimerlash apparati; 7-gaz puflagich; 8-markazdan qochma nasos; 9-skrubber;
 10-quvir qobiqli muzlatgich; 11-gaz ajratuvchi apparat; 12-suspenziya yig‘uvchi idish; 13-katalizatorni parchalash apparati; 14,17-sentrifugalar; 15-polimerlanishdan chiqqan erituvchini neytrallash; 16-yuvish idishi; 18-qaynash qatlamlili quritgich.

Polietilen pastasi 14-sentrifugadan 16chi apparatga uzatiladi va u yerda yuviladi. Polimer oxirgi marotaba 17chi sentrifugada regenirlangan ertuvchi yoki suv yordamida kul miqdori 0.05% qolgunicha yuviladi va quritishga uzatiladi. Quritish 18chi uzlusiz ishlovchi quritgichda, qaynash qatlamida issiq azot yordamida, polimer tarkibida 0.1% dan kam namlik qolgunicha amalga oshiriladi. Quritilgan polimer granullanadi va qoplarga solinadi.

Hozirgi vaqtida molekula massasi 2000000 dan 3000000 gacha bo‘lgan o‘ta yuqori molekula massali PB polietilen ishlab chiqarsh ham yo‘lga qo‘yilgan. Bunday polimerlar suyuq fazada geterogen metalorganik katalizatorlar (Sigler-Natta) ishtirokida etilenni polimerlab olinadi. Yuqori molekulali PB polietilenning zichligi 936-940 kg/m³ suyuqlanish harorati 133-137°C, zarbiy qovushqoqligi 100-150 kDj/m², egilishdagi qayishoqlik moduli 540-580 Mpa va darz ketishga chidamliligi 500 soatdan yuqori bo‘ladi. Bu polietilen kukun ko‘rinishida ishlab chiqarilib, undan presslash usulida ishqalanishga va zarbiy ta’sirga chidamli mahsulotlar olinadi.

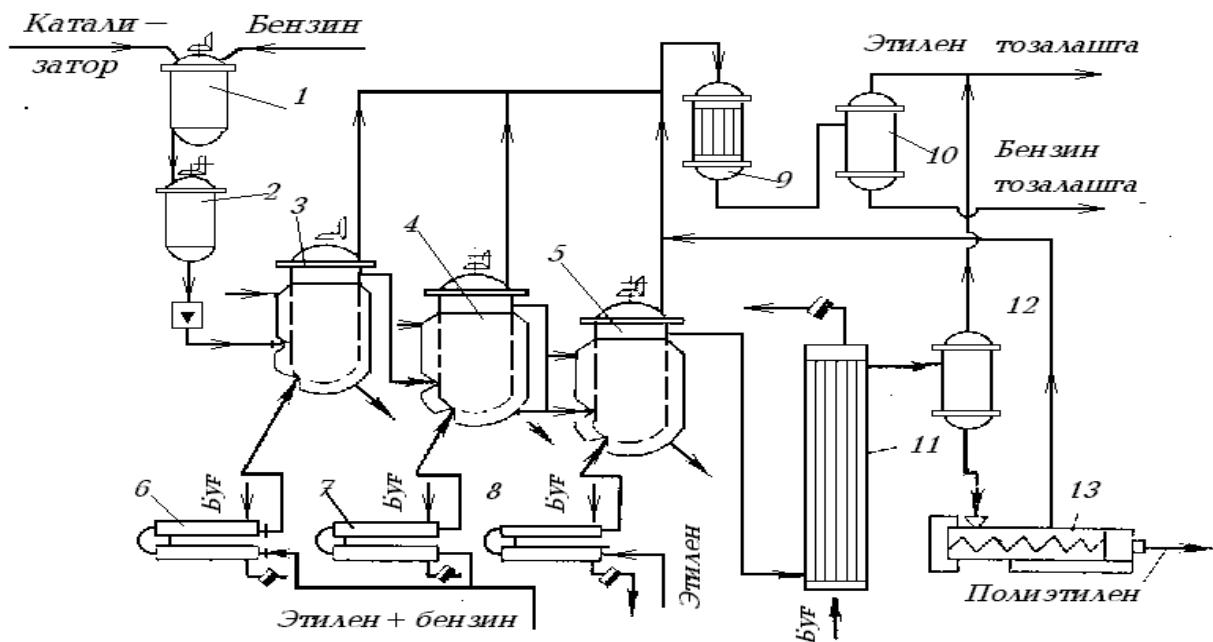
1.5. “FILIPS” firmasi texnologiyasi bo‘yicha, o‘rtacha bosimda olinadigan (yuqori zichlikli) polietilen

O‘rtacha bosimda (O‘B) polietilen, etilenni 130-150°C da, 3.5-4 MPa bosimda erituvchi muhitida alyumosilikat yuzasiga o‘tkazilgan o‘zgaruvchan valentli metall (Cr, Mo, V) oksidlaridan iborat katalizatorlar ishtirokida polimerlab olinadi. Katalizator tashuvchisi sifatida ishlatiladigan alyumosilikatni 75-90% i kremniyni ikki oksididan iborat.

Xrom oksidi asosidagi katalizator, alyumosilikat tashuvchini xrom uch oksidini (CrO_3) suvdagi eritmasi bilan shmdirib tayyorlanadi. Xrom oksidi bilan shmdirilgan tashuvchi 100-200°C da quritiladi. Xrom oksidlarini optimal miqdori 5-6 % ni tashkil etadi.

Katalizatorni faolligini oshirish maqsadida ishatishdan avval uni 500-550°C da 5 soat davomida quruq havo bilan qizdiriladi. Ushbu sharoitda ishlov berilgan katalizator tarkibidagi 80-90% xrom olti valentli holda bo‘ladi. Faollashtirilgan katalizator sovitilib yaxshilab berkitilgan idishda saqlanadi.

O‘rtacha bosimda polietilen olishni texnologik sxemasi rasm 4 da keltirilgan. Jarayon quyidagi bo‘limlardan iborat: xom ashyolarni (etilen, katalizator, erituvchi) tayyorlash, etilenni polimerlash, polietilen eritmasini quyiltirish, polimerni ajratish va granullash, katalizator va erituvchini regeneratsiya qilish.



5.6-Rasm. Suyuq fazada o‘rta bosimli polietilen ishlab chiqarish jarayoni:

1-katalizator suspenziyasini tayyorlash jihizi; 2-suspenziyanı yig‘ish jihizi; 3,4,5-polimerlash idishlari; 6,7,8-isitgichlar; 9-sovitgich; 10,12-separatorlar; 11-polietilen eritmasini konsentrlovchi dastgoh; 13-polietilenni granullovchi ekstruder.

Katalizatorni 1-apparatda tayyorlangan benzindagi supenziyasi 2-idishga tushadi va meyorlovchi yordamida (3), (4), (5) polimerlovchi idishlarning birinchisiga uzluksiz berib turiladi. Katalizator bilan bir vaqtida ushbu polimerlovchi idishga avvaldan issiqlik almashgichda (6) 120°C gacha qizdirilgan etilen va benzin beriladi. Polimerlovchi reaktorda 140-150°C va 4 Mpa bosimda katalizator ishtirokida etilen polietilenni benzindagi 8%-li eritmasi hosil bo‘lgunicha polimerlanadi. Polietilenning bu eritmasi isitib turilgan quvurlar orqali, hamda etilenni benzin bilan aralashmasi issiqlik almashgich (7) orqali, ikkinchi polimerlash reaktoriga uzatiladi. Bu yerda birinchi polimerlash reaktoridagi sharoitlarda polimerlanish, polietilenni eritmadi konsentratsiyasi 14% bo‘lgunicha davom ettiriladi. Reaksiyon aralashma uchinchi polimerlash reaktoriga o‘tkaziladi va bu yerda polimerning eritmadi konsentratsiyasi 18-20% bo‘lgunicha davom ettiriladi. Issiqlik, issiqlik almashgich (8) orqali isitib o‘tilayotgan etilen yordamida olib chiqib ketiladi.

Uchchala polimerlash reaktori bir xil konstruksiyaga ega bo‘lib hajmi 16 m³ li avtoklavdan iborat va bu avtoklavlar quvurli aralashtirgich hamda kerakli haroratni ushlab turuvchi qobiq bilan ta’minlangandirlar. Quyida reaktorlarga komponentlarni solish miqdorlari keltirilgan (kg/soat):

Polimerlovchi reaktordan par-gaz aralashmasi, past haroratli sovitish agenti bilan sovitilayotgan kondensatorga (9) uzatiladi. 60°C gacha sovitilgan aralashma 10chi separatorga uzatiladi va u yerda ajratilganidan keyin benzin va etilen alohida-alohida tozalagichga yo‘naltiriladi. U yerdan siklga qaytariladi. Polietilen eritmasi katalizatordan filtrlab ajratiladi va 11chi konsentrash dastgohiga o‘tkaziladi. Bu yerda bosimni 4 Mpa dan 1 Mpa gacha kamaytirish hisobiga benzin bilan erigan etilenni qisman uchib chiqishi natijasida polietilen eritmasi 35% li darajagacha keladi. Bu aralashma 12chi separator-dozatorga o‘tkaziladi va bu yerda polietilen benzin va etilenden ajratiladi. Polietilen 13chi ekstruderga uzatiladi va bu yerda bosimni atmosfera bosimi darajasigacha kamayishi hisobiga qolgan benzin qaynab chiqadi, toza polietilen esa granulalarga aylantirilib sovitiladi va qoplarga solinadi.

5.3-jadval

| | |
|--|------|
| Polimerlanish uchun etilen | 1000 |
| Katalizator | 1 |
| Issiqlikn ni olish uchun ishlataladigan etilen | 9000 |
| Benzin | 6000 |

O‘rtacha bosimda polietilen olishni yutuqlari sifatida ishlatalayotgan metal oksid katalizatorlarini kam zaharliligi va xavfsizligi hamda bu katalizatorlarni regeneratsiya qilish mumkinligini ko‘rsatish mumkin.

Usulni kamchiligi sifatida, polimerni ajratib olish va tozalash bilan bog‘liq qo‘sishimcha jarayonlarni ortishi, hamda erituvchining ko‘p xarj bo‘lishi va uni regenirlash bilan bog‘liq yangi jarayonlarni qiyinligini ko‘rsatish mumkin.

Turli polietilen markalarini xossalari

5.4-jadval

| Xossalari | HDPE | LDPE | LLDPE |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Zichlik g/sm ³ | 0.94-0.97 | 0.91-0.94 | 0.90-0.94 |
| Kristallanish darajasi, % | 62-82 | 42-62 | 34-62 |
| Egilish moduli, MPa | 145-225 | 35-48 | 40-160 |
| Chuzilish moduli , MPa | 155-200 | 25-50 | 38-130 |
| Shor bo‘yicha kattikli | 66-73 | 44-50 | 55-70 |
| Zarbiy qovushqoqlik, Izo | 0.4-4.0 | No break | - |
| Suyuqlanish harorati (0C) | 125-132 | 98-115 | 100-125 |
| Issiqbardoshlik 0C | 80-90 | 40-44 | 55-80 |
| Oquvchanlik (cal/g) | 38-53 | 21-37 | 15-43 |

6–ma’ruza: SKLEARTECH texnologi polietiyoen turlari SKLEARTECH texnologiyasi bo‘yicha turli markali polietilen olish

Bu texnologiya bo‘yicha polimerlanish jarayoni reaktorlarda siklogeksan erituvchisi muhitida 17 MPa bosimda, 300°C xaroratda va Sigler-Natta kompleks katalizatorlari ishtirokida amalga oshiriladi. Ushbu texnologiyaning o‘ziga xosligi shundaki, texnologiya bo‘yicha sintez qilingan polietilen har hil zichlikka va strukturaga ega bo‘ladi. Ushbu texnologiya bo‘yicha chiziqsimon Past zichlikli (LLDPE), chiziqsimon O‘rtalich zichlikli (MDPE) va chiziqsimon Yuqori zichlikli (HDPE) polietilen turlarini ishlab chiqarish mumkin. Polimerlanish reaksiyasi juda katta tezlikda borishi sababli, reaktorlarni xajmi uncha katta bo‘lishi shart emas, chunki monomerni reaktorda polimerga aylanishi uchun bir necha sekund yetarlidir (texnologik jarayon aniq bir rejimda ishlaganida bir minutda 270 – 290 kg. polimer ishlab chiqariladi). Ushbu texnologiya bo‘yicha olinayotgan polietilenni zichligini berilayotgan somonomer buten-1 ni miqdorini o‘zgartirish yordamida, molekul massasi va molekula massaviy taqsimotini esa polimerlanish reaktorlariga uzatilayotgan vodorodni berilish joylari va miqdorini o‘zgartirish orqali rostlanadi.

SKLEARTECH texnologiyasi bo‘yicha polietilen ishlab chiqarish.

Ushbu texnologiya bo‘yicha polietilen ishlab chiqarishning umumiy texnologik jarayoni rasm. 5 da keltirilgan. Jarayon asosan 3 ta bo‘limdan tashkil topgan:

Birinchi bo‘lim polimerni sintezqilish bo‘limi bo‘lib, bu bo‘limda xomashyo tayyorlanadi, monomer siklogeksanda eritiladi va polimerlanish o‘tkaziladi. So‘ngra polimerni katalizatorlardan tozalab, ajratib olinadi (1-14).

Ikkinci bo‘lim (retsikl bo‘limi) eritmani qayta tiklash bo‘limi bo‘lib, ushbu bo‘limda reaksiyaga kirishmagan xom-ashyo va materiallarni qayta ajratib tozalanadi, ularni toza xolda yana polimerlanish jarayoniga qaytariladi(15-20).

Uchinchi bo‘limda polimerni ekstruziyalash, granulaga aylantirish, granulalarni tozalash, quritish, aralashtirish va qadoqlash amalga oshiriladi (21-29)

Asosiy erituvchi siklogeksan tozalanganidan so‘ng, qaytma somonomer buten-1 bilan aralashtirilib, mahsus nasos orqalisovutuvchi absorberga uzatiladi. Sovutuvchi absorberda toza etilen va buten-1 aralashmasi qaytma erituvchida eritilib, asosiy erituvchida erigan buten-1 bilan aralashtiriladi va bu eritma reaktor uchun "xom-ashyo" eritmasi hisoblanadi.

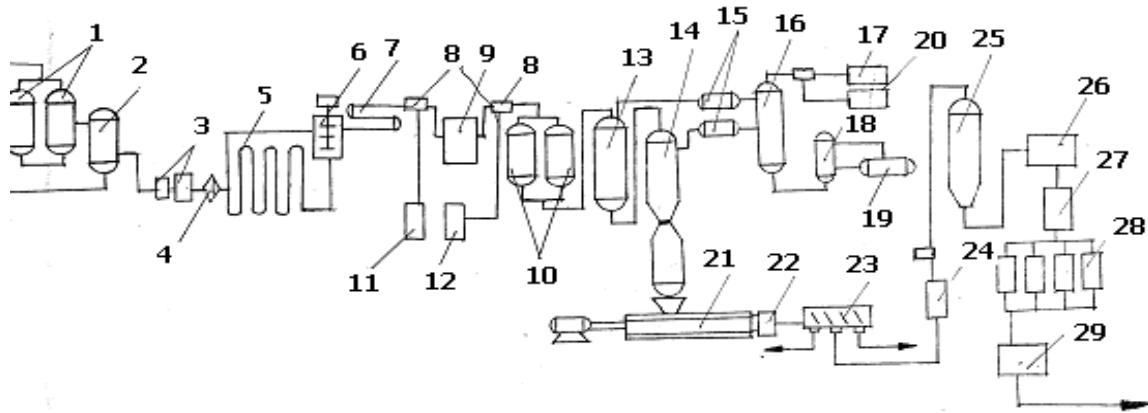
SKLEARTECH texnologik jarayonida ketma ket joylashgan 3 hil polimerlash reaktorlaridan foydalaniladi:

Reaktor №1 – aralashtirgichli avtoklav

Reaktor №3 – quvursimon adiabatik reaktor

Uchinchi reaktor quvursimon reaktorga o‘xshash bo‘lib, quvursimon rektordan ancha qisqa bo‘ladi va trimmer reaktori deb ataladi.

Uchta reaktordan turli kombinatsiyalarda foydalanish orqali turli molekula – massaviy taqsimotga, strukturaga va xossalarga ega polietilen ishlab chiqariladi.Buning uchun reaktorlarni uch hil rejimda ishlatiladi:



6.1.-rasm. SKLEARTECH texnologiyasi bo'yicha chiziqli polietilen ishlab chiqarishning texnologik jarayoni sxemasi:

1,2 – adsorber; 3 – nasos; 4 – o'chagich; 5 – reaktor №3; 6 – reaktor №1; 7 – Trimmer reaktor; 8 – aralashtirgich; 9 – isitgich; 10 – adsorber; 11 – PG saqlagich; 12 – PD saqlagich; 13 – IPS separatori; 14 – LPS separatori; 15 – kondensator; 16 – LB kolonna; 17 – FE kolonna; 18 – HB kolonna; 19 – RB kolonna; 20 – SM kolonna; 21 – ekstruder; 22 – granulyator; 23 – klassifikator; 24 – isitib beruvchi; 25 – bug'latish kolonnasi; 26 – quritgich; 27 – aralashtirgich; 28 – bunker; 29 – qadoqlash.

1) Reaktor №1 rejimi bo'yicha asosiy polimerlanish jarayoni avtoklav reaktorida amalga oshiriladi. Avtoklav reaktorining aralashtirgichi kurakchalar bilan jixozlangan bo'lib, xom-ashyoning asosiy qismi reaktorning tag tomonidan purkab beriladi. Lekin 50% ga yaqin xom-ashyo reaktor aralashtirgichi 4-chi kurakchasi balandligida purkab berilishi mumkin. Katalizator reaktorni tag tomonidan purkab beriladi. Ushbu rejimda reaktor №1 (6) dan oldin turgan №3 (5) quvurli reaktor oddiy quvur vazifasini bajaradi. Chunki quvurli reaktordan xom-ashyo katalizatorsiz o'tadi. Xom-ashyoni meyorlab, reaktorni turli joylaridan berilishi orqali reaktordagi xaroratni nazorat qilinib, reaktorning tepe va pastki qismidagi farqini 5-40°C bo'lishiga erishiladi. Reaktor №1 da polimerlanish 200-300°C xaroratda, 13.4 – 16.9 MPa bosimda amalga oshiriladi. Olinayotgan polietilenni molekulyar massasi xarorat va berilayotgan vodorodni miqdori orqali rostlab turiladi. Polimerni zchligi esa buten-1 miqdorini o'zgartirish orqali rostlanadi.

Monomer va somomerni polimerlanishi uzlusiz ravishda, siklogeksan eritmasida, aralashtirgichli reaktorda metall kompleks katalizatorlari ishtirokida ketadi. Qoldiq monomer, faol katalizator ishtirokida trimmerda qo'shimcha polimerlanadi va undan so'ng reaksiya massasi faolsizlantiriladi (katalizator faolsizlantiriladi). Bu rejimda olingan polietilen tor molekula-massaviy

taqsimotga ega bo‘lib, uning "Kuchlanish ko‘rsatgichi" 1.15 – 1.37 atrofida bo‘ladi.

2)3+1 reaktori sistemasi rejimi o‘z ichiga quvursimon (5) va aralashtirgichli reaktorlarni (6) qamrab oladi. Bu rejimda "xom-ashyo" ning bir qismi quvursimon reaktorda polimerga aylansa, ikkinchi qismi to‘g‘ridan-to‘g‘ri birinchi rektorni o‘rta qismiga beriladi. Katalizator purkash yo‘li bilan quvursimon reaktor(5)ga ham reaktor №1 (6)ga beriladi va u yerda xom-ashyo bilan aralashadi. Ikala reaktorda hosil bo‘lgan polimer aralashtirgichli reaktorda (6) bir hil aralashma hosil qiladi.

Polietilenni molekula massasi reaktorlardagi xaroratni, vodorod va xrm-ashyo miqdorini ikala reaktorga berish nisbatini nazorat qilish orqali rostlab turiladi. Molekula-massaviy taqsimoti esa katalizator tarkibi va uni quvursimon reaktorga kiritish xarorati, hamda etilenni polietilenga shu reaktorda aylanish darajasini nazorat qilish orqali rostlanadi. Ushbu rejim bo‘yicha "Kuchlanish ko‘rsatgichi" 1.4-1.6 bo‘lgan, o‘rtacha molekula-massaviy taqsimotga ega bo‘lgan polimer olinadi. Ikala reaktorga ham xom-ashyo va katalizator alohida-alohida berilganidan, ikkala reaktor bir-biriga bog‘lanmagan holda ishlaydi. Reaktor№1 dan chiqayotgan aralashma trimmerga uzatiladi va bu yerda polimerlanish davom ettirilib, etilenni polietilenga aylanish darjasini ko‘payadi.

3) Reaktor 3 → 1 (uchdan birkacha) rejimi bo‘yicha asosiy jarayon uchinchichi (5) quvurli reaktorda olib boriladi. Bu rejimda ikkala reaktor (5 va 6) quvursimon avtoklav ko‘rinishida ishlaydi va №1 avtoklavni arlashtirgichi ishlatilmaydi. Xom-ashyo va katalizator №3 rayektorga (5) beriladi. Odatda quvurli reaktorga(5) berilayotgan xom-ashyoning xarorati 120°C dan pastga tushib ketmasligi kerak. Reaktor№3 dan polimer eritmasi reaktor№1 ga o‘tadi va u yerda polimerlanish davom etadi. Reaktor№1 ga kirayotgan aralashmaning xarorati 200°C , chiqayotgan aralashmaning xarorati esa 300°C ni tashkil etadi. Odatda quvurli reaktorda 60% etilen polietilenga aylanadi va monomerni polimerga aylanish darjasini reaktor№1 da hamda trimmerda ortadi. Ushbu rejimda sintez qilingan polietilen keng molekula-massaviy taqsimotga ega bo‘lib, uning "Kuchlanish ko‘rsatgichi" 1.652 ni tashkil qiladi.

Yuqorida keltirilgan barcha rejimlarda polimerlanish tugaganidan so‘ng, katalizator tezlikda faolsizlantirilishi kerak, chunki yuqori xaroratda polimerlanishni davom etishi ko‘pgina qo‘srimcha va yordamchi reaksiyalarni ketishiga va polimerni struktura hamda hossalarini o‘zgarib ketishiga olib keladi. Faolsizlantiruvchilar sifatida ikki hil moda ishlatiladi: Birinchi faolsizlantirgich sifatida ishlatiladigan pelargon kislotosi (PG):

CH₃-(CH₂)-COOH polimer eritmasiga aralashtirgich (8)dan qo‘shiladi. Pelargon kislotosi katalizator bilan kuchsiz sovun ligandini hosil qiladi. Ligandni

hosil bo‘lishi qoldiq katalizator ni isitgich(9) devorida cho‘kma hsil qilishini oldini oladi. Ushbu isitgichda polimer eritmasi 285-300°C gacha isitiladi. PG ning suyuqlanish xarorati anchagina past bo‘lganligi tufayli faolsizlantiruvchi modda normal ish sharoitida yuqori qovushqoqlikka ega bo‘ladi. Shuning uchun PG berilganidan so‘ng, isitgichda isitilib, normal oqim ta’milanadi. So‘ngra keyingi aralashtirgichga (8) o‘tkaziladi. Bu yerda unga ikkinchi faolsizlantiruvchi modda atsetilatseton (PD) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ qo‘shiladi. Ikkinchi faolsizlantiruvchi modda atsetilatseton katalizator qoldig‘i bilan xelat modda hosil qiladi va eritma adsorberi (10) da katalizator qoldiqlarini adsorbsiyalanishiga yordam beradi.

Katalizator faolsizlantirilganidan so‘ng, uni polimer eritmasidan ajratib olish kerak. Polimer eritmasi adsorberlari (10) faollashtirilgan Al_2O_3 bilan to‘ldirilgan bo‘lib, faolsizlantirilgan katalizatorlarni oddiy filtrlash va fizik-kimyoviy adsorbsiyalash hisobiga ajratiladi.

Katalizator qoldiqlaridan tozalangan 285-310°C xarorat va yuqori bosim ostidagi aralashmadan polimerni ajratib olish uchun ajratuvchi separatorlarga uzatiladi. Bu separatorlar ikki hil bo‘lib, birinchisi o‘rta bosimli IPS (13), ikkinchisi past bosimli LPS (14), separatorlari deyiladi. O‘rta bosimli separatororda polietilen reaksiyaga kirishmagan etilen va buten-1 dan ajratiladi. Bu separatororda bosim 9-11 MPa dan 3 MPa gacha pasayadi (polimer markasiga qarab).

O‘rta bosimli separatorordan chiqayotgan mahsulot 50% atrofida polietilen saqlaydi. Past bosimli separator (14) ikkiga bo‘lingan idishdan iborat bo‘lib, yuqori qismi 1chi bosqich va past qismi 2chi bosqich separatori hisoblanadi. Ikkala bosqich o‘rtasiga filtr o‘rnatilgan.

Past bosimli separatororda polietilen siklogeksandan ajratiladi. Separator tagidan chiqayotgan polietilenda siklogeksan miqdori 2% dan oshmasligi kerak. Past bosimli separatororda xarorat 200°C ni, bosim birinchi bosqichda 0.5 MPa, ikkinchi bosqichda 0.07 MPa ni tashkil etadi. Ajralib chiqqan barcha yengil uchuvchi moddalar distilyatsiya kolonnalariga (16,17,18,19,20) uzatilib, u yerda tozalangach yana siklga qaytariladi.

Past bosimli separator tagidan polietilen ekstruder (21)ga tushadi va u yerda zichlantirilib, granulyator (22) ga uzatiladi. Turli hil qattiq xoldagi qo‘shimchalar (antiadgeziv va boshq.) asosiy ekstruderga qo‘shimcha ekstruder yordamida uzatiladi. Antioksidantlar, barqarorlovchi moddalar, sirg‘anishni oshiruvchi moddalar polimerga suyuq xolatida qo‘shiladi. Granulyatorda bir hil kattalikka ega granulalar olinib, suv yordamida klassifikator (23)ga uzatiladi. Klassifikatorda polietilen granulalari qoldiq siklogeksandan tozalanadi. Buning uchun (25) bug‘latgichdan chiqayotgan bug‘ granula yo‘nalishiga teskari qilib beriladi va polietilen tarkibidagi siklogeksaknni miqdorini 2% dan 0.05% gacha

kamaytiriladi. Yuqori zichlikka ega bo‘lgan polietilenni tozalash uchun bug‘ xarorati 108°C gacha, past zichlikka ega polietilen uchun esa 102-103°C dan oshmasligi lozim. Tozalangan polietilen granulalari quritgich (26)da quritilib, xavo yordamida aralashtiruvchi aralashtirgich (27)ga uzatiladi. Bu yerda xavo o‘zi bilan yengil uchuvchi moddalar, polietilenni 3x3 mm. dan kichik bo‘lgan granula va bo‘lakchalarini olib chiqib ketadi. Aralashtiruvchida olingan bir hil o‘lchamli granulalar bunkerlarga (28) va u yerdan qadoqlashga uzatiladi.

3. Turli texnologik usul va jarayonlarda olingan polietilenning xossalari

Polietilen zichligi 910-970 kg/m³, yumshash harorati 110-130°C bo‘lgan termoplastik polimerdir. Sanoatda turli usullarda ishlab chiqarilayotgan polietilen bir-biridan zichligi, molekula massasi va kristallik darajasi bilin farqlanadi.

6.1.-jadval

| Xossalari | Quyi zichlikli polietilen (YUB) | Yuqori zichlikli polietilen (PB va O‘B) |
|----------------------------|---------------------------------|---|
| Zichlik, kg/m ³ | 910-930 | 950-970 |
| Molekula massasi | 80000-500000 | 80000-800000 |
| Kristallik darajasi, % | 50-65 | 75-90 |

Xossalari va ishlatilish joyiga qarab polietilen bir-biridan zichligi, suyuqlanmasini oquvchanlik ko‘rsatkichi, barqarorlovchi qo‘shilgan va qo‘shilmaganligi bilan farqlanuvchi turli markalar ostida chiqariladi.

Quyida polietilenlarni asosiy fizikaviy-mexanik xususiyatlari keltiriladi:

6.2.-jadval

| | Quyi zichlikli polietilen | Yuqori zichlikli polietilen |
|--|---------------------------|-----------------------------|
| Buzilish kuchlanshi, MPa | | |
| Cho‘zilishda | 9.8-16.7 | 21.6-32.4 |
| Egilishda | 11.8-16.7 | 19.6-39.2 |
| Uzilishdagi nisbiy uzayish, % | 500-600 | 300-800 |
| Cho‘zilishdagi qayishoqlik moduli, MPa | 147-245 | 540-981 |
| Egilishdagi qayishoqlik moduli, MPa | 118-255 | 636-735 |
| Brinell bo‘yicha qattiqlik, Mpa | 13.7-24.5 | 44.2-63.8 |
| 180 °C ga egilish soni | 3000 | 1500-2000 |

Doimiy (statistik) og‘irlikni uzoq ta’siri natijasida polietilen deformatsiyalanadi. Quyi zichlikli polietilenni uzoq vaqtli baquvvatlik chegarasi

2.45 MPa, yuqori zichlikli polietilenniki esa 4.9 MPa ga teng.Uzoq vaqt kuchlanish holatida ishlatiladigan polietilen mahsulotlarini yorilish ehtimoli bor.Molekula massasini ortishi, kristallik darajasini va polidisperslikni kamayishi bilan polietilenni yorilishga chidamliligi ortadi.Polietilenni issiqlik xossalari 2.6-jadvalda keltirilgan.

Polietilen zichligini ortishi bilan uning suyuqlanish harorati ortadi.

6.3.-jadval

| Xossalari | Quyi zichlikli polietilen | Yuqori zichlikli polietilen |
|---|---------------------------|-----------------------------|
| Suyuqlanish harorati, °C | 105-108 | 120-130 |
| Haroratbardoshlik, °C | 108-115 | 120-135 |
| Issiqlik o'tkazuvchanlik, Vt/(m*K) | 0.29 | 0.42 |
| Issiqlik ta'sirida chiziqli kengayish koeffitsiyenti 0-100 °C o'rtasida, 1/grad | $(2.2-5.5)*10^{-4}$ | $(1-6)*10^{-4}$ |
| Issiqlik ta'sirida hajmiy kengayish koeffitsiyenti 50-100 °C o'rtasida, 1/grad | $(6.0-16.0)*10^{-4}$ | $(5-16.5)*10^{-4}$ |
| Mo'rtlik harorati (sovubardoshlik), °C | -80 dan -120 gacha | -70 dan -150 gacha |

Quyi zichlikli polietilenden olingan mahsulotlar 60°C gacha, yuqori zichlikli polietilenden olinganlari esa 100°C gacha ishlatilishi mumkin. Polietilen -70°C da mo'rt bo'ladi va shuning uchun undan olingan mahsulotlar qattiq sovuq sharoitlarida ham bemalol ishlatishi mumkin.

Polietilen yuqori suvga chidamlilik xossalarini namoyon etadi. Quyi zichlikli polietilen 20°C da 30 kun davomida 0.04%, yuqori zichlikli polietilen esa 0.01-0.04% suv shimadi.

Polietilen yaxshi dielektrik hisoblanadi. Quyida uning elektr xususiyatlari keltirilgan.

6.4.-jadval

| Xossalari | Quyi zichlikli polietilen | Yuqori zichlikli polietilen |
|--|---------------------------|-----------------------------|
| 1 MGs da dielektrik singdiruvchanlik | 2.2-2.3 | 2.1-2.4 |
| Dielektrik yo'qotishning tangens burchagi (1 MGs va 20 °C da) | $(2-3)*10^{-4}$ | $(2-5)*10^{-4}$ |

| | | |
|--|---------------|---------------|
| Solishtirma elektr qarshiligi sirt, Om hajmiy, Om*m | <1014 1015 | <1014 1015 |
| 1 mm qalnlikdagi buyumni o‘zgaruvchan tokka nisbatan elektr mustahkamligi, kV/mm | 45-60 | 45-60 |

Yuqoridagilardan ko‘rinib turibdiki polietilenni zichligi uning elektr xususiyatlariga sezilarli ta’sir ko‘rsatmaydi.

Polietilen oddiy sharoitda (xona haroratida) organik erituvchilarda erimaydi. Faqat 70°C dan yuqorida xlorli va aromatik erituvchilarda bo‘kadi hamda eriydi. U konsentrangan kislota, ishqor va tuz eritmalari ta’siriga chidamli.

Konsentrangan sulfat va xlorid kislotalari polietilenga umuman ta’sir etmaydi, azot kislotasi va unga o‘xhash kuchli oksidlovchilar polietilenni parchalab tashlaydi.

Atmosfera, quyosh nurlari ta’siriga va issiqlik ta’sirida oksidlanishga chidamliligin oshirish maqsadida, polietilenga turli xil barqarorlovchilar qo‘shiladi.

Nazorat savollari:

1. Polimerlarni past molekulali moddalardan ajratib turadigan asosiy farqlari.
2. Polimerlarni erituvchilarda erishing o‘ziga xossaligini tushuntiring.
3. Polimerlarning yuqori elastik holati va bu holatni namoyon etish sabablari.
4. Polimerlarni o‘rtacha massaviy va o‘rtacha raqamiy molekula massalarini topish va ularni farqi nimani bildiradi?
5. Polimerlar qanday reaksiyalar yordamida sintez qilinadi? Misollar keltiring.
6. Past bosimda polietilen olish texnologiyasida katalizator miqdori ,PE struktura va xossalariiga ta’siri.
7. O‘rta bosimda polietilen olish texnologiyasida katalizator hili, uni kiritilishi.
8. Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida stereoregulyar polimer hosil bo‘lish sabablarini reaksiyalarni misolida tushuntiring.
9. Initsiatorlar, katalizatorlar , sokatalizatorlar, rostlagichlar, ingibitorlar nima,ular polimerlanish reaksiyasida qanday vazifani bajaradilar? Misollar bilan tushuntiring.
10. SKLEARTECH texnologiyasidagi uch xil reaktorlar sistemasida olib boriladigan texnologik jarayonlar farqi.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Donald G. Baird, Dimitris I. Collias. Polymer Processing: Principles and Design, 2nd Edition. Wiley. SSHA 2014. R. 169

2. John A. Tyrell. Fundamentals of Industrial Chemistry: Pharmaceuticals, Polymers, and Business 1st Edition. Publisher: Wiley. SSHA, 2014. R. 655
3. Andrew J. Peacock. Handbook of Polyethylene structures, properties, and applications, New York, 2000. 3,15,16,43,45,49,55,56,58,59 p.

7-mavzu. Lotte Kemikal texnologiyasi asosida PP ishlab chiqarish texnologiyasi

1. Polipropilen ishlab chikarish
2. Katalizatorlar tayyorlash va uzatish
3. Polimerlanish
4. Monomerlarni kayta tiklash va uzatish
5. Sopolimerlanish
6. Kuritish va polimerlarni ajiratish
7. BLOW DOWN avariya xolatda ishlaydigan sistema Texnologik jarayyon buzilsa avariya xolati vujudga kelsa reaktordagi aralashmalar shu sistemaga tashlanadi.
8. Monomerlarni uzatish zonasi bu kompressorlar sistemasi buladi.
9. Granulalash zonasi
10. Granulalarni saklash va kadoklashga uzatish.

Korxonada yiliga 83 ming tonna polipropilen ishlab chiqarilmoqda 100 turdan ortiq polipropilen va polipropilen sapolimerlarini ishlab chiqarish mumkin. Somonomer sifatida etilen ishlatiladi. Tabiiy gazda oltin gugurt qo'shimchalari mavjud emas. Kerakmas qo'shimchalar dietanolamin bilan ushlanib qolinadi so'ngra tozalangan tabiiy gazni fraksiyalarga ajratish kerak fraksiyalar bu metan, etan, propan, butan va boshqalar. Tabiiy gazni fraksiyalash uchun aralashma qarib -200 gradusgacha sovutiladi bosim ham yuqori bo'ladi metandan tashqari boshqa uglevodarodlar suyuq holatga o'tadi so'ngra suyuq aralashma (metansiz quvirlar oqkali iste'molchilarga uzatiladi) Suyuq uglevodlardan aralashmasi asta sekin isitiladi avval metan haydalaniadi bu etandan piroliz bo'limida etilen olinadi kelgusida bu etilenden polietilen olamiz. Etilen haydalgandan so'ng propan butan aralashmasi qoladi. Bu aralashmaning yoniga o'zbekiston Respublikasining boshqa hududlaridan yana gazokondensat olib kelinadi. propan butan aralashmasi piroliz bo'limiga uzatiladi. Piroliz natijasida propilen va vodarod xosil bo'ladi so'ngra propilenden polipropilen olamiz ajiralib chiqayotgan vodarod polimerlanish reaksiyasida qatnashadi piroliz natijasida propilen moddasi va ko'p qoldig'i hosil bo'ladi ko'p qoldig'ini murakkab distilyad deb ataladi. Murakkab distilyad 2 fraksiyaga bo'linadi bu

piroliz distilyadi va piroliz moyi. Piroliz distilyadi Buxoroda qayta ishlanadi. Piroliz moyi chiqindi sifatida yig'ilib turibdi.

Pirolizdan o'tgan propilen suyuq holatga o'tkaziladi uning uchun 30 atmosfera bosim 15 gradus harorat kerak. Suyuq propilen hajmi 1,5 ming ko'p bo'lган shakli sharsimon bo'lган 2 ta sferaga solinadi. Piroliz natijasida ajiralgan vodarod tug'ridan to'g'ri polimerlanishga reaktorlar sistemasiga uzatiladi. Polipropilen gomopolimer va sopolimer holatda ishlab chiqariladi.

Sopolimerlar Yaponiyada ishlab chikarilgan LOTTE KEMIKAL tamonidan tadbiq etilgan texnologiya bo'yicha olinadi. Ishlab chikarish 9 ta zonadan iborat.

1. Katalizatorlar tayyorlash va uzatish
2. Polimerlanish
3. Monomerlarni qayta tiklash va uzatish
4. Sopolimerlanish
5. Quritish va polimerlarni ajiratish
6. BLOW DOWN avariya holatda ishlaydigan sistema Texnologik jarayon buzilsa avariya holati vujudga kelsa reaktordagi aralashmalar shu sistemaga tashlanadi.
7. Monomerlarni uzatish zonasini bu kompressorlar sistemasi bo'ladi.
8. Granulalash zonasini
9. Granulalarni saqlash va qadoqlashga uzatish.

100 - chi zona siglernat katalizator ishlatiladi aralashma tarkibiga maxsus moy simazka va katalizator qo'shiladi. 90 gradusgacha qizdiriladi hamma narsa aralashtiriladi kompazitsa 1,5 m kubli ikkita aralashtirgichda tayyorlanadi natijada salidorga o'xshagan qo'ng'ir rangli dispers sistema hosil bo'ladi. Aralashma +10 gradusgacha sovutiladi. Sopolimerning izotaktiklik strukturasini ta'minlash uchun SD-donor suyuqlik holatdagi katalizator ishlatiladi. Katalizatorlar aralashmasi maxsus 3 l-li aralashtirgichdan o'tkazilib keyin reaktorlar sistemasiga uzatiladi. Bu aralashtirgichdan sokatalizator ham o'tqaziladi. Sokatalizator suyuqlik trietilalyumiyni aralashtirgichdan o'tkaziladi ATMER degan amin shu 100 chi zonada tayyorlanadi. 5 m kubli aralashtirgichda. Atmerning vazifasi antistatik. Bu modda reaktorlardan chiqqandan keyin qo'shiladi.

200 chi zona Polimerlanish zonasini. Maxsus aralashtirgichdan chiqqan aralashma reaktorlar sistemasidan o'tadi.

Reaktor 046 m kubli prepolymerizator.

2-3 reaktorlar bir xil Petlevoy reaktorlar. Bu reaktorlardan gomopolimer va RANDOM polimer olinadi. (Sopolimer olish uchun 400 chi zonadan o'tkazish kerak). 1 chi reaktorda harorat 20 gr bosim 34 atmosfera polimerlanish monomer muxitida olib boriladi. Reaksiya davomiyligi 5 minut atrofida so'ngra aralashma 2-3 chi pitlevoy reaktor LOOP reaktiriga uzatiladi

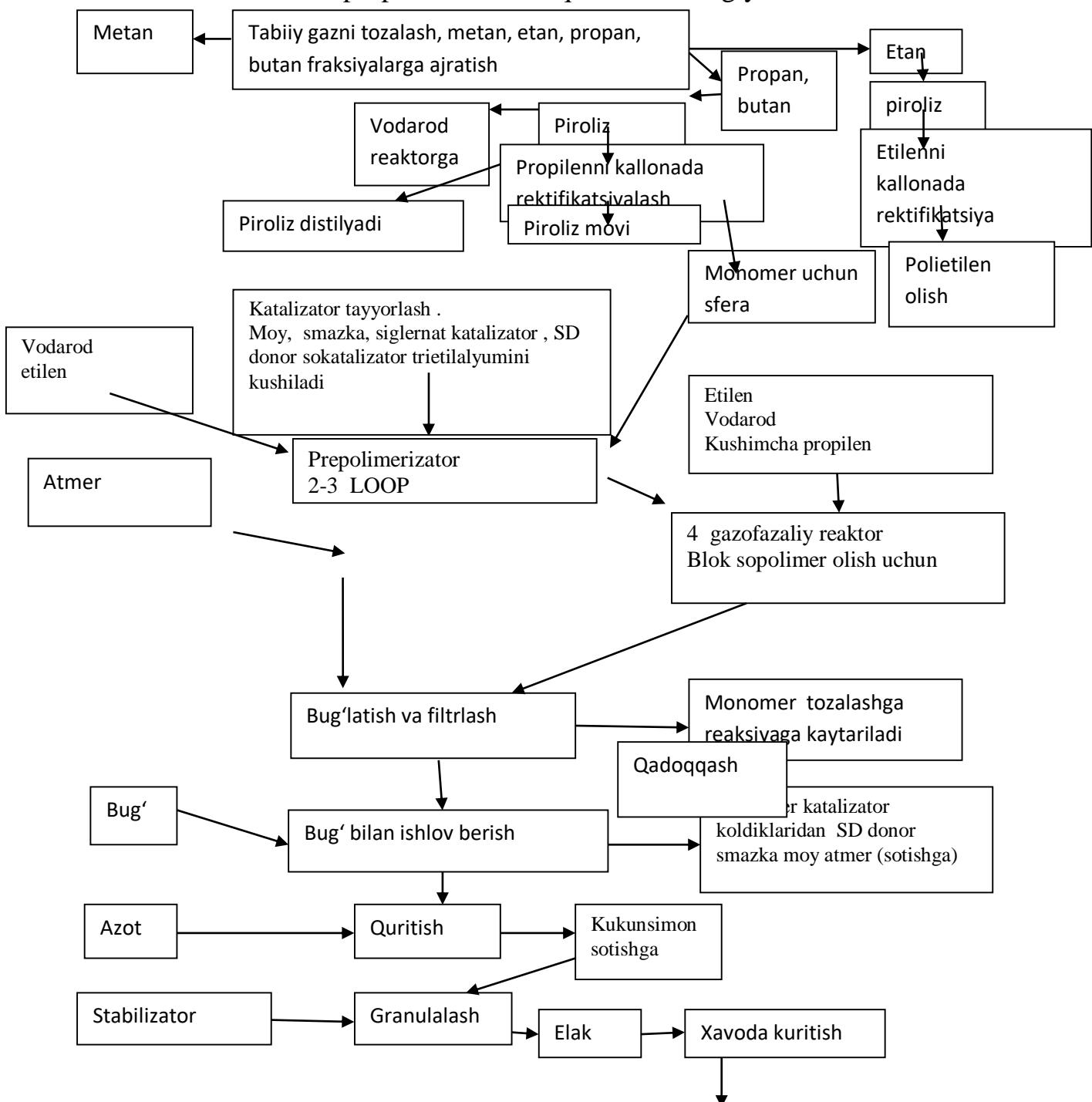
harorat 70 gr-dan 34 gr gacha tushadi reaktorning hajmi 32 m kub bosim 34 atm. Reaksiyaga 50 foiz monomer kirishadi nazorat zichlik bo'yicha bo'ladi reaktirga yana pirolizdan chiqqan vodarod beriladi. Gomopolimer toza polipropilenden RANDOM ga esa 3-4 foiz etilen qo'shiladi. Reaktordan polimer va propilenning aralashmasi suspenziya holatida chiqadi.

Propilen 300 chi zonaga polimerdan ajratish uchun yuboriladi. Ajratish bug'latish separatorida 18 atmosfera 90 gr da amalga oshiriladi. Buning natijasida 85 foiz gaz ajraladi. Polipropilendagi qolgan 15 foiz monomer maxsus filtrda 1 atm bosimda 90 gr haroratda ajratiladi hamma ajratilgan propilen gazi tozalanib yana reaksiyaga qaytariladi olingan polimer esa 500 chi zonaga yuboriladi.

400 chi zona Sopolimer olish. Bu zonada 1 ta gazafazali reaktorda propilen etilen blok sopolimeri olinadi. Buning uchun 1-2-3 reaktordan o'tgan suspenziya bug'latish separatoridan o'tkaziladi. Reaktorda 7 gr 14 atmosfera 6-12 foiz etilen uzatiladi vodarod uzatiladi va yana qo'shimcha propilen beriladi va sopolimerlanish jarayoni olib boriladi hosil bo'lgan sopolimerning propilen etilendagi suspenziyasi filtrdan o'tkaziladi filtrdan so'ng polimerdag'i monomerlarning mixdori 0.2 foiz bo'ladi. Ajralib chiqqan monomerlar tozalanib bir-biridan ajratilib reaksiyaga qaytariladi olingan polimer 500 chi zonaga yuboriladi.

500 chi zonaga polimerlanishdan keyin mahsulot kukun holatga keladi. Mahsulot tarkibida 0.2 foiz monomer mavjud. Shuning uchun aralashma bug' bilan 110 gr harorat 7-8 atmosferada maxsus kallonada ishlov beriladi. Natijada monomerlar katalizator qoldiklari SD-donor smazka moylardan polimer tozalaniladi (bug' bilan haydash). Polimer kukuni suvdan qurituvchidan azot oqimida 110 gr da quritiladi. Xoldik kukunda namlik 0.05 foizdan oshmasligi kerak. Maxsulot kukun holatda sotiladi yoki 800 chi zona granulalashga uzatiladi. Granulalash 2 shnekli bir tomonga aylanuvchi ekstruderda amalga oshiriladi.

Polipropilen ishlab chiqarish texnologiyasi.



IV. Amaliy mashg‘ulotlar uchun materiallar, topshiriqlar va ularni bajarish bo‘yicha tavsiyalar

1–amaliy mashg‘ulot: Galogenorganik birikmalar ishlab

Ishdan maqsad: Organik birikmalarga galogen atomlarini kiritish jarayonlarini o‘rganish.

1. Organik birikmalarga galogen atomlarini kiritish jarayonlarini galogenlash deyiladi. Galogenlash reaksiyalari galogen atomining tabiatiga mos farqlanadi va ularga ftorlash, xlorlash, bromlash va yodlash kiradi.

2. Galogenlash organik moddalar sintezida muxim o‘rin tutadi. Bu usul bilan quyidagi so‘f organik mahsulotlar olinadi:

3. xlororganik oralik maxsulotlar (1,2-dixloretan, xlorgidrinlar, alkilikloridlar);

4. xlor va ftororganik monomerlar (vinil xlorid, vinididenxlorid, tetraftoretilen);

5. xlororganik erituvchilar (metilen xlorid, uglerod turtxlorid, uch va turtxloretilen);

6. xlor va bromorganik pestitsidlar (geksaxlorsiklogeksan, pentaxlorfenol)

7. Galogenlash reaksiyalari 3 turga bulinadi:

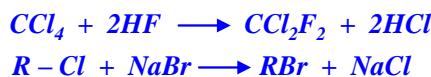
8. O‘rin almashish;

Biriktirish; /

Ajralish.

O‘rin almashinish reaksiyasida uglevod orod molekulasidagi vodorod atomi yoki reaksiya guruxiga logen bilan o‘rin almashadi.

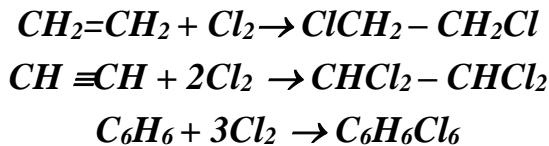
Galogen tutgan uglevodorodlardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomiga almashinishidan brom, ftor va yodli hosilalarni olish mumkin:



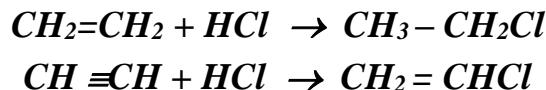
Organik birikmadagi OH-guruxni galogenga almashinishi natijasida kislotalarning xlor angidridlari olinadi:



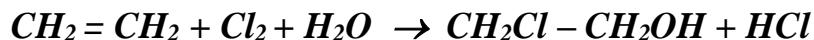
Biriktirib olish reaksiyalari to‘yinmagan uglevodorodga galogen birikishi bilan boradi. Erkin galogenlar $C=C$, $C\equiv C$ ba $C_{Ap}-C_{Ap}$ bog‘larga birikish qobiliyatiga ega:



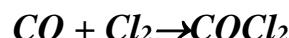
Gidrogalogenlar ham shunday reaksiyalarga kirishadi:



Olefinlar xlorgidrin birikish reaksiyasiga kirishadi:



Ba’zi xollarda xlorlash quyi valentlik holatidaxam ro‘y beradi. Masalan, uglerod oksid vaxlordan fosgen hosil qilib ta’sirlashadi:



Xlorli xosilalarni ajralishi reaksiyalarini bir nechta turlari bor:

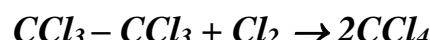
Degidro xlorlash:



Dexlorlash:



Xlorolizyokixlorinoliz (xlorta’siridauglerol – uglerodboginiuzilishi):



Yuqori temperatura ta’siri (piroliz):



Galogenlovchi agentlar. Eng muxim galogenlovchi agentlar – bu erkin galogenlar va suvsiz galogenvodorodlardir. Atmosfera bosimi ostida ularning qaynash temperaturalari quyidagicha, °C:

| | |
|---------------|-------------|
| $F_2 - 188.0$ | $HF +19.4$ |
| $Cl_2 -34.6$ | $HCl -83.7$ |
| $Br_2 +58.8$ | $HBr -67.0$ |

Ayni galogenlar organik erituvchilarda yaxshi eriydi; ularning eruvchanligi $Br_2 > Cl_2 > F_2$ ba $HBr > HCl > HF$ qatorida kamayib boradi. Bu xususiyatlari ularni suyuq fazada galogenlashda muxim ahamiyatga ega. Ular o’tkir xidli bo‘lib, ko‘zni, nafas olish organlarini yalliglanishiga sabab bo‘ladi, erkin galogenlar bo‘gish xususiyatiga ega.

Radikal zanjirli xlorlash

Barcha galogenlash jarayonlari, ularning amalga oshish mexanizmi bo‘yicha 2 guruhga bo‘linadi: radikal zanjirli va ion-katalitik.

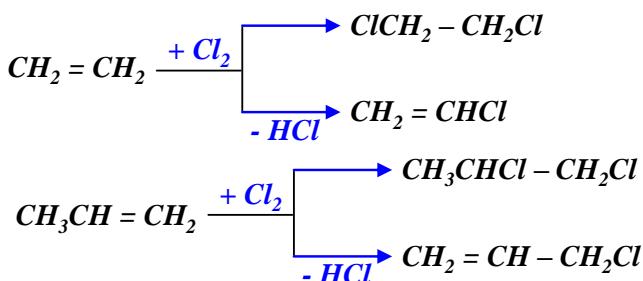
Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalarida parafin, olefin va aromatik uglevodorodlardi vodorod atomi hisobiga o‘rin almashinadi, shuningdek, galogenlarni $C = C$ ba $C_{Ap} - C_{Ap}$ bog’larga birikishi sodir bo‘ladi.

Parafin uglevodorodlari faqat o‘rin almashinish reaksiyasi orqali molekuladagi vodorod atomini birin-ketin galogenga almashtiradi.



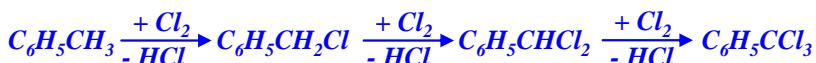
Olefinlar radikal-zanjirli xlorlanadi.

Reaksiya gaz muhitida ion katalizatorlarisiz amalga oshadi va xlorni qushbog’ga birikishi va vodorod atomini almashishi bilan boradi:



Olefinlarning xlor bilan reaksiyasi davomida harorat oshishi bilan birikish reaksiyasi sekinlashadi, o‘rin olish reaksiyasi esa tezlashadi.

Aromatik uglevodorodlar ham radikal-zanjirli mexanizm asosida xlorlash reaksiyasiga kirishadi. Olefinlar singari reaksiya 3 xil yunalishda borishi mumkin. Yon zanjirni urin almashishi, aromatik xalqada o‘rin almashinish va xalqadagi $C - C$ boga birikish hisobiga sodir bo‘ladi. Benzol qatori uglevodorodlarida yon zanjirdagi vodorod atomi o‘rinini birin-ketin xlor atomi olishi mumkin:

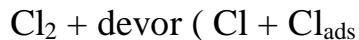


Agar aromatik halqaga ulangan zanjir uzun bulsa, o‘rin olish a-holat bo‘yicha boradi, masalan: etilbenzoldan a-xloretilbenzol $C_6H_5 - C - Cl_3$ hosil bo‘ladi.

Benzol gomologlarini xlorlashda xarorat pasayishi ($< 30^{\circ}\text{C}$) bilan xalqadagi $C - C$ bog’ bo‘yicha xlording birikishi ortadi, xaroart oshishi bilan esa $C - H$ bog‘dagi vodorodning xlorga almashishi ko‘payadi. Masalan, past xaroratda ($< 30^{\circ}\text{C}$) benzoldan geksa xlorsiklogeksan, yuqori temperaturada esa xlorbenzol hosil bo‘ladi:

Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari mexanizmi va kinetikasi
 Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari uch bosqichda sodir bo‘ladi:
 Zanjir xosil bulishi;
 Zanjirni davom etishi (zanjirni usishi);
 Zanjir uzilishi.

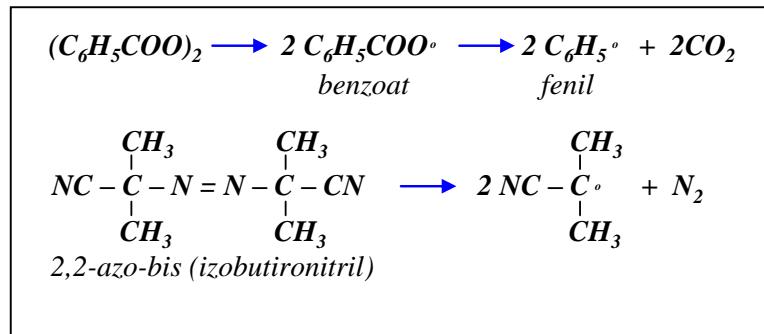
1. Zanjir hosil bo‘lishini bir necha usullari bor. Radikal-zanjirli xlorlash jarayonlari tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalar turiga mansub bo‘lib, reaksiya natijasida oraliq xlor atomlari va erkin radikallar hosil bo‘ladi. Gaz fazasida termik xlorlashda yuqori harorat ta’sirida xlor molekulalarining idish devorlari yoki nasadkaga urilishi natijasida xemosorbsiya orqali Cl – Cl bog’larining uzilishi osonlashadi:



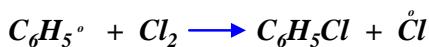
Ba’zi hollarda, termik xlorlash reaksiyasi past temperaturalarda (100 – 200°C) boshlanadi (xlor molekulasi ayni xaroratlarda atomlarga ajrala olmaydi), bunda atom va radikallarni hosil bo’lishi xlorni organik modda bilan o‘zaro ta’siri orqali amalgalashadi:

Fotokimyoviy xlorlashda xlor molekulasining atomlarga bo’linishi kvant nur energiyasini yutish hisobiga sodir bo‘ladi. Masalan, ultrabinafsha nurlar yordamida xlor molekulasi xlor radikallariga parchalanadi (simob – kvars lampasi yordamida):

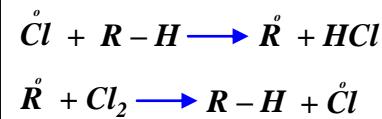
Kimyoviy initsiatorlar ishtirokida sodir bo‘ladi. Xlorlashda benzoil peroksidi yoki 2,2-a’zobis izobutironitril initsiatorlari (porofor) ishlatiladi.



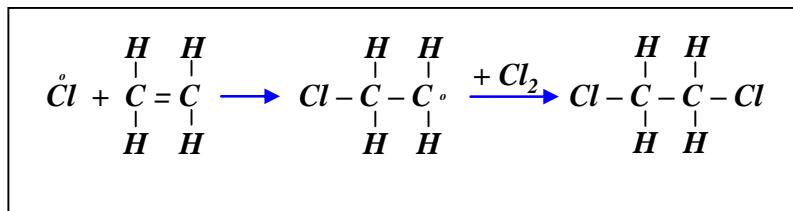
Hosil bo‘lgan fenil radikallari xlor molekulasiga birikishi natijasida xlor radikallari hosil bo‘ladi:



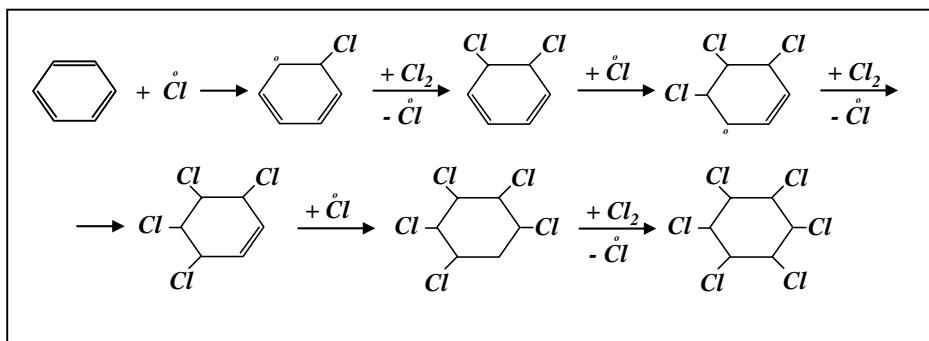
2. **Zanjirni davom etishi (zanjirni o’sishi)** xlor atomlari yordamida amalgalashadi:



Olefirlarga birikishi quyidagicha bo‘ladi:



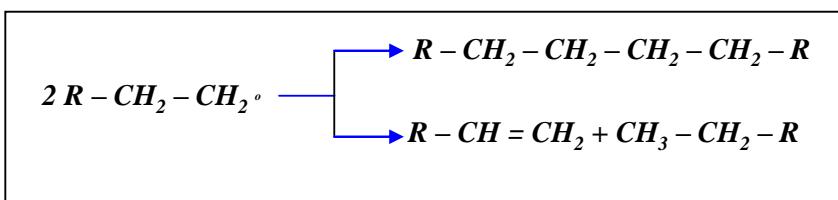
Aromatik uglevodorodlardagi xlorni birikish reaksiyasi qiyin amalga oshadi:



Zanjirning uzunligi, ya’ni zvenolarining soni o‘ta toza moddalar ishlatilganda bir necha o‘n mingtaga yetishi mumkin. Ishlab chiqarishda esa texnik tozalangan moddalar ishlatilgani uchun zanjir bir necha yuz zvenolardan iborat bo‘ladi.

3. Zanjirni uzilishi. Gazli muhitda xlorlashda quyidagi chiziqli zanjir uzilishlari sodir bo’lishi mumkin:

- a) nasadka yoki reaktor devoriga urilishdan
- b) uglevodorod radikallarining bir-biri bilan to’qnashishidan:



v) xlor radikallarining o‘zaro birikishi orqali:



g) uglerod radikalining xlor radikali bilan to’qnashishidan:



d) ingibitorlar ta'sirida (fenollar, kislorod, oltingugurt birikmalari orqali).

Suyuq muxitda xlорlash texnologiyasi

Suyuq muhitda radikal-zanjirli xlорlash nisbatan past temperaturada olib boriladi ($40\text{--}150^{\circ}\text{C}$) va har doim initsiator yoki aralashmani nurlatish talab qilinadi. Bu esa, termik xlорlashda ortiqcha iqtisodiy mablag' sarf bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun, suyuq muhitda xlорlash usuli termik be'qaror moddalar olishda, ya'ni HCl ni ajratuvchi moddalar sintezida o'zini oqlaydi (monoxlорparafinlar, polixloridlar C_2 va undan yuqori). Suyuq muhitda xlорlash molekulaga ikkita, uchta va undan ortiq xlор atomini kirgizishda qulay hisoblanadi. Bu usul bilan quyidagi moddalar olinadi.

Etanning polixlorli birikmalari:

- a) **1,1,2-trixloretan** - $\text{Cl}_2\text{CH-CH}_2\text{Cl}$ suyuq modda, $t_{qay}=113,9^{\circ}\text{C}$ (1,2-dixloretandan olinadi, qo'shimcha 1,1,2,2- ba 1,1,1,2-tetraxloretan hosil bo'ladi).
- b) **1,1,1-trixloretan yoki metilxloroform** suyuq modda $t_{qay}=74,1^{\circ}\text{C}$ (1,1-dixloretandan olinadi, qo'shimcha 1,1,2-trixloretan va tetraxloretan hosil bo'ladi). Kup mikdorda ishlab chikariladi va yaxshi erituvchi hisoblanadi.
- v) **Pentaxloretan** suyuq modda, $t_{qay}=186,8^{\circ}\text{C}$ (1,2-dixloretan yoki 1,1,2,2-tetraxloretanni xlорlab olinadi). Qimmat erituvchi – tetraxloretilen olish uchun ishlatiladi.

g) **Geksaxloretan** kristal modda, (xloretanlarni xlорlab olinadi). Erituvchi: triftortrixlor etan va freon triftorxloretilen olish uchun ishlatiladi.

Xlorparafinlar turli sifat ko'rsatgichlari bilan ishlab chiqariladi va turli sohalarda qo'llaniladi. Xloparafin-13, tarkibida 12 – 14 % xlор saqlaydi (kerosin yoki parafinli neftning ($\text{C}_{12}\text{--C}_{16}$) fraksiyasidan olinadi). Sirt faol moddalar sintezi uchun ishlatiladi. Suyuq parafinlar (tarkibida 40 – 49 % xlор saqlaydi) plastifikatorlar sifatida qushiladi. Qattiq parafinlar tarkibida 70 – 72 % xlор bo'ladi, plastmassa va kauchuklarga yonishini kamaytiruvchi qo'shimcha sifatida qo'shiladi. Xlorli polimerlarga xlorkauchuk, xlorli polietilen, polipropilen va xlorli polivinilxlorid (xlор 70 % gacha) kiradi. Polimerlar tarkibiga xlор kiritish bilan ularning elastikligi ortadi, adgezion xususiyatlari yaxshilanadi.

Xlorli aromatik uglevodorod mahsulotlari

- a) **Benzil xlorid**, suyuqlik, $t_{qay}=179,3^{\circ}\text{C}$, moddalar tarkibiga benzil guruhini kiritish reagent sifatida qo'llaniladi (benzilsellyuloza, benzil, efirlar,

benzil spirti, benzilsianid, butilbenzilftalit va b.sh.). Toluolni xlorlash yuli bilan olinadi.

b) Geksaxlorli va geksaxlor-p-ksilol, kristal moddalar – m- va n-ksilolni xlorlash orqali olinadi. Izoftal va tereftal kislotalarning angidridini olish uchun ishlatiladi. Meditsinada og‘riq qoldiruvchi sifatida qo’llaniladi.

g) 1,2,3,4,5,6- geksaxlorsiklogeksan yoki geksaxloran, kristall modda $m_{qay}=112-113^{\circ}C$. Benzolni xlorlash bilan olinadi, insektisid sifatida ishlatiladi.

Jarayonning texnologiyasi. Suyuq fazadagi radikal-zanjirli xlorlash texnologiyasi bir nechta bosqichlardan iborat:

xom-ashyoni tayyorlash, xlorlash, chiquvchi gazlarni qayta ishslash va HCl yig‘ish, suyuq reaksiya massasini qayta ishslash va reaksiya maxsulotlarini ajratish.

Reagentlarni tayyorlash. Asosan, suyuq xlor bug’latiladi va xona xaroratiga yaqin temperaturada isitiladi. Organik reagentlar ba’zi xollarda mahsus tozalanmasdan nasos orqali reaktorga yuboriladi. Ular tarkibidagi namlik sulfat kislota yordamida quritiladi. Organik reagent-azeotrop haydash orqali yoki qattiq adsorbentlar yordamida suvdan ajratiladi. Organik reagent tarkibidagi oltingugurtli birikmalar gidrotozalash orqali amalga oshiriladi.

Uchmaydigan moddalarni, masalan, yumshoq va qattiq parafinlarni xlorlashda, gazni suv bilan sovutishni o’zi yetarli. So’ngra gazdag HCl yutiltiriladi. O’rin almashinish reaksiyalari bilan xlorlashda ko’p mikdorda HCl hosil bo‘ladi, shuning uchun uni suv bilan absorbsiyalash natijasida 20 – 30 % li xlorid kislota olish mumkin.

Gaz fazasida xlorlash texnologiyasi.

Gaz fazasida xlorlash nisbatan kamroq qo’llaniladigan jarayon bo‘lib, aynan metanning xlorli hosilalari, allil- va metallil-xlorid, dixlorbutenlar olish uchun foydalaniladi.

Metanning xlorli xosilalari sanoatda muxim ahamiyatga ega.

Xlor metan (atmosfera bosimida gaz, $t_{qay}=23,7^{\circ}C$). Dimetildixlorsilan, metilmekaptan olishda metillovchi agent sifatida qo’llaniladi.

Metilenxlorid (dixlormetan) (suyuqlik, $t_{qay}=39,8^{\circ}C$), erituvchi.

Xloroform (trixlormetan) $CHCl_3$ (suyuqlik, $t_{qay}=61,2^{\circ}C$) xladagent – freon olishda, hamda muhim monomer tetraftor etilen olishda qo’llaniladi.

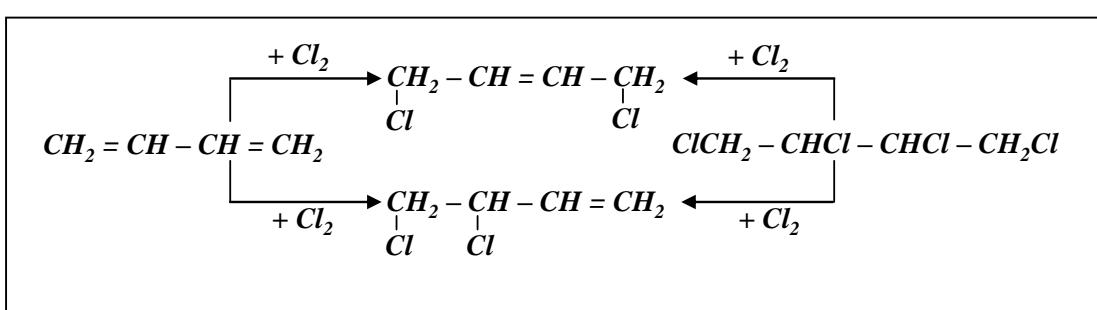
Tetraxlormetan (uglerod to‘rt xlorid) (suyuqlik $76,5^{\circ}C$) erituvchi sifatida qo’llaniladi.

Ushbu hosilalarni metanni xlorlash bilan olish mumkin. Biroq, xlor metanni sintez qilish uchun boshqa usuldan, ya’ni metanolni hidroxlorlashdan foydalaniladi:

Allilxlorid va metallikxlorid suyuqlik bo'lib, ularning qaynash xaroratlari 45,0 va 72,2°C ga teng. Allilxlorid turli moddalarga allil guruhi kiritishda (allil efirlari, allilamin, allilsaxarozalar) va ayniqsa epixlorgidrin olishda keng foydalilanildi.

Epiklorigidrindan epoksid polimerlari va gliserin sintez qilinadi. Metallilxlorid pestitsid sifatida qo'llaniladi, shuningdek molekulalar tarkibiga metallil guruxi kiritishda foydalaniladi, masalan: metallil sulfonat olish uchun. Allil va metallilxloridlar gaz fazasida propilen va izobutenni xlorlash bilan olinadi.

Bu moddalar gaz fazasida radikal zanjirli xlorlash bilan olinadi. Xom ashyo sifatida 1,3-butadiendan foydalanyladi. Bunda dastlab dixlorbutenlar aralashmasi hosil bo‘ladi, so’ngra qo‘sh bog’ni to’ynishi hisobiga tetraxlorbutan hosil bo‘ladi:



Oxirgi reaksiyani to‘xtatish uchun, xlorga nisbatan 1,3-butadienni miqdorini ortiqcha olish kerak. Dixlorbutenlar organik sintezida oraliq mahsulot sifatida muhim ahamiyatga ega. 1,4-Izomer adipodinitril, geksametilendiamin va adipin kislota olishda xomashyo hisoblanadi. 1,2-Izomerdan esa xloropren olinadi. Xlorlash jarayonida ikkala izomer aralashmasi hosil bo‘ladi, lekin ular rux yoki mis tuzlari katalizatorligida bir-biriga qayta izomerlanishi xususiyatiga ega.

Gaz fazasida xlorlashda suyuq xlorni bug'latish natijasida olingan xlordan foydalaniladi. Jarayonga ta'sir etuvchi eng muhim texnologik parametrlar harorat va reagentlar nisbati hisoblanadi. Allil va metallil xlorid olishda uglevodorodlarni xlorga nisbatan ortiqcha olish zarur bo'ladi. Masalan, allilxlorid sintez qilinganda uglevodorod \div xlor 5:1, metallilxlorid olishda esa 2:1 nisbatlarda olinadi. Allilxlorid ishlab chiqarishda harorat tanlash birikishga nisbatan o'rin almashinish selektivligiga asoslangan bo'lib, jarayon 500 – 520 °C da olib boriladi. Metallilxlorid ishlab chiqarishda reaksiya 150 – 200 °C da olib boriladi. Dixlorbutenlar sintezi \approx 300 °C da ortiqcha 1,3-butadien olinganda amalgam shadi.

Metanni xlorlashda quyidagi tayyor mahsulotlar hosil bo‘ladi: metilenxlorid, xloroform, tetraxlormetan va ularning aralashmasi. Xom ashyolar

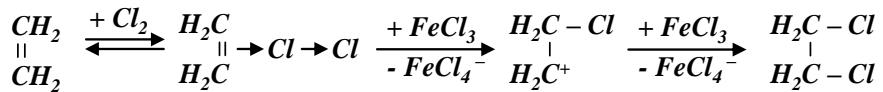
nisbati (0,8 : 1. Metanni xlorlash termik yo‘l bilan 500 – 550°C da, termokatalitik usulda esa 350 – 400°C da olib boriladi.

Gaz fazadagi xlorlash atmosfera bosimda reagentlar aralashmasini xloratorga uzluksiz yuborish bilan amalga oshiriladi.

ION KATALITIK GALOGENLASH

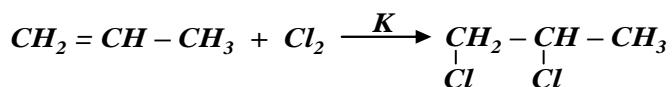
Bu jarayonlarga qo‘shbog’ va uch bog’larga galogenlarni birikish, olefinlarni xlorgidrirlash, gidroxlorlash, aromatik halqada o‘rin almashinish va ba’zi bir kislorod va azotli birikmalarini xlorlash kiradi.

Erkin galogenlar yordamida galogenlash. Galogenlarni $C=C$ bog’larga birikish hisoblanadi:



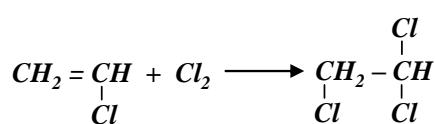
Olinadigan mahsulotlar:

1,2-dixloretan (suyuqlik, $t_{qay}=83,5^\circ C$):

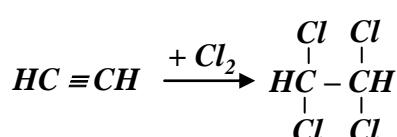


1,2-dixlorpropan (suyuqlik $t_{qay}=98,6^\circ C$):

1,1,2- trixloretan



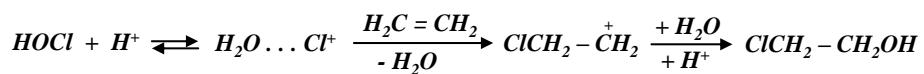
1,1,2,2- tetraxloretan



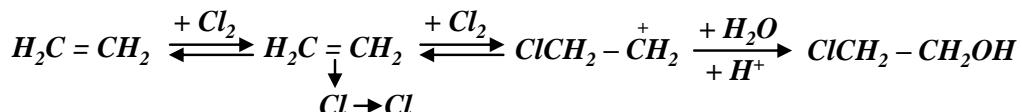
Jarayonning texnologiyasi. Yuqoridagi reaksiyalar yuqori tezlik va tanlovchanlikda sodir bo‘ladi, shuning uchun ularning xomashyolari toza bo’lishi

shart emas. Jarayon gazsimon reagentlarni suyuq maxsulotga barbotirlash yo'li bilan amalga oshiriladi, reaksiya eritmada $70\text{-}100^\circ\text{C}$ da kislород va katalizator ishtirokida sodir bo'ladi. Organik reagentning xlorga nisbatan stexiometrik koeffitsientiga yaqin yoki olefinning miqdorini 5 % ortiqcha olish mumkin. Bunda xlor to'liq reaksiyaga kirishadi.

Xlorgidrinlash reaksiyalari. Dastlab, xlorginlash reaksiyasi xlorni suvda gidrolizlanishi natijasida hosil bo'lgan gipoxloridni birikishi natijasida sodir bo'ladi deb xisoblanganligi sababli gipoxlorlash degan nom berilgan. Keyinchalik, neytral muhitda olefinlar bilan juda sekin reaksiyaga kirishi, lekin eritmaning kislotaliligi ortishi bilan reaksiya tezlashishi aniqlangan. Bu hodisani xlorning gidratlangan kation hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin, chunki u kuchli elektrofil agenti bulib olefinlardagi qo'shbog'ga birikishi hisobiga (-kompleks hosil qiladi va u suv bilan birikishi natijasida xlorgidrin xosil bo'ladi:



Reaksiya xlorning suvli eritmasida sodir bo'lsa, xlor kationi hosil bo'lishi extimoli kamayadi. Bu holda qo'shbog'ga ta'sir etuvchi elektrofil agent xlor molekulasi hisoblanadi:



Reaksiya tezligini ikkinchi tartibli tenglama bilan quyidagicha izohlash mumkin:

$$r = k[\text{RCH} = \text{CH}_2][\text{Cl}_2]$$

Olefinlarning reaksiyon faolligi bo'yicha quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:



Xlorgidrinlash reaksiyalari yordamida olinadigan mahsulotlar:

Propilenxlorgidrin izomerlari aralashmasi propilenni xlorgidrinlash natijasida xosil bo'ladi.

Dixlorgidrin gliserin va uning izomeri 5 % - li suvli eritma holida allilxloridni xlorgidrinlash bilan olinadi.

Xlorgidrinlashning 2 xil usuli mavjud: birinchi usulda propilen va xlor mahsulotlarning suvli eritmalari ustidan botirlanadi. Kolonnanining pastki qismidan suv yuboriladi, suvning qizishi hisobiga issiqlik tashqariga chiqariladi.

Agar gazlar tarkibida inert qo'shimchalar bo'lsa, unda issiqlikning bir qismi qaytar kondensator yordamida qayta bug'latish hisobiga kamaytiriladi. Bunda suv bilan birqalikda dixlorpropan ham bug'lanadi. Bug'lar kondensatsiyalanadi, ularni separatorda ajratiladi. Suv kolonnaga qaytariladi, 1,2-dixlorpropan tozalangandan so'ng iste'molga beriladi. Xlorgidrin eritmasi kolonnaning yon tomonidan chiqariladi, uni ohak yordamida neytrallanadi va propilenoksidi sintez qilishiga yuboriladi.

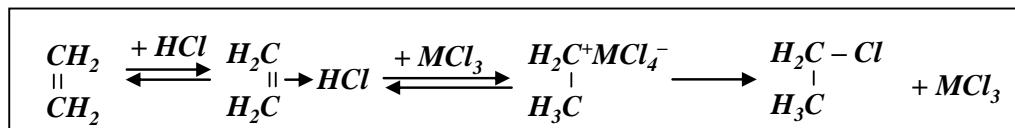
Bu usul dixlorgidrin, gliserin olish uchun qo'llaniladi, bunda allilxloridni bug' holida reaksiya zonasiga kiritiladi.

Gidrogalogenlash. Uglerod qo'sh yoki uchbog'lar hisobiga galogenlash jarayonlari muhim amaliy ahamiyatga ega.

$C = C$ bog'lar bo'yicha gidrogalogenlash. Gidrogalogenlash ekzotermik qaytar reaksiya. Uning muvozanati temperatura pasayishi bilan o'ng tomonga siljiydi, va $< 50^{\circ}\text{C}$ da reaksiya qaytmaydi.

Turli galogenvodorodlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati erkin galogenlarning faolligiga qarama-qarshi ravishda quyidagicha ortib boradi.

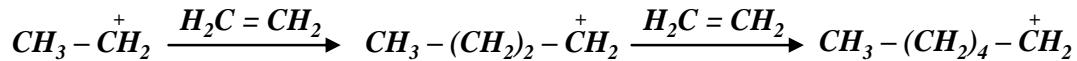
Gidroxlorlashda katalizator sifatida ko'pincha AlCl_3 yoki FeCl_3 qo'llaniladi. Reaksiya elektrofil mexanizm asosida sodir bo'ladi. MCl_3 faolligini π -komplekni σ -kompleksga o'tishining osonligida deb tushuntirish:



Ikkala mexanizm uchun bir xil kinetik tenglama mos keladi, u eksperiment asosida aniqlangan:

$$r = [\text{MCl}_3][\text{HCl}] [\text{RCH}=\text{CH}_2]$$

Gidroxlorlashda, asosan katalizator MCl_3 ishtirokida oraliq polimerlanish reaksiyasi ham sodir bo'ladi:



Bunda suyuq past molekulali polimerlar hosil bo'ladi, temperatura ortishi bilan ularning miqdori ortadi.

Olinadigan muhim mahsulotlar:

Etil xlорид, normal sharoitda gaz (kondensatsiyalanish xarorati $+12,3^{\circ}\text{C}$). Uni AlCl_3 ishtrokida etilenga HCl ta'sir ettirib olinadi:



Etilxlorid etillovchi agent sifatida qo'llaniladi. Masalan, dietildixlorsilan ishlab chiqarishda, to'rt etil qo'rg'oshin va x.k.

Etil bromid suyuqlik ($t_{qay}=38,4\text{ }^\circ C$). Uni, motor yoqilg'ilarini oktan sonini oshirish uchun tetra etil qo'rg'oshin eritmasini tayyorlashda ishlatiladi.

Mavzu buyicha savollar:

1. Galogenlash jarayonlarining tavsifi.
2. Galogenlash reaksiyalarining turlari.
3. Radikal zanjirli xlorlash.
4. Suyuq fazada xlorlash texnologiyasi.
5. Etanning polixlorli xosilalari.
6. Xlorparafinlar.
7. Arenlarning xlorli hosilalari.
8. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlorlash xloratorlari.
9. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlorlash texnologiyasi.
10. 1,1,1-trikloretanni olish texnologiyasi.

Nazorat savollari

1. Galogenorganik birikmalarning Respublika kimyo sanoati rivojidagi ahamiyati.

2. Texnologiya termini qanday ta'riflanadi
3. Vinilxlorid ishlab chiqarishni joriy qilishning istiqbollari.
4. Etandan vinilxlorid sintez qilishni takomillashtirish asoslari.
5. Etilendan vinilxloridning ikki bosqichli sintezi.
6. Etilendan vinilxlorid olishning bir bosqichli jarayoni. "Staffer" firmasi jarayoni
7. Oksidlash-xlorlash orqali etilendan vinilxlorid olish
8. Galogenlash jarayonlarining tavsifi.
9. Galogenlash reaksiyalarining turlari.
10. Radikal zanjirli xlorlash.
11. Suyuq fazada xlorlash texnologiyasi.
12. Etanning polixlorli xosilalari.
13. Xlorparafinlar.
14. Arenlarning xlorli xosilalari.
15. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlorlash xloratorlari.
16. Suyuq fazada radikal-zanjirli xlorlash texnologiyasi.

2-amaliy mashg‘ulot: Skleartech texnologiyasi bo‘yicha yiliga 125 ming tonna polietilen ishlab chiqarishda xomashyoni sarf balansini hisoblash

Ishdan maqsad: Skleartech texnologiyasi bo‘yicha yiliga 125 ming tonna polietilen ishlab chiqarishda xomashyoni sarf balansini hisoblash.

Texnologik jarayon bo‘yicha yiliga 6000 tonna buten-1 ishlab chiqarilib, turli markali polietilen olishda buten-1 har xil miqdorda somonomer sifatida ishlatiladi.

1. Buten-1 ishlab chiqarishda etilenni buten-1 ga aylanish miqdori 85%ni tashkil etadi. Demak, yiliga 6000 t buten-1 ishlab chiqarish uchun sarf bo‘ladigan etilen miqdori

$$6000 \cdot 85$$

X-100 $x = 6000 * 100 / 85 = 7058$ t.ni tashkil etadi. Reaksiyaga kirishmagan etilen yoqilg‘i gazlari sifatida ajralib chiqadi va yoqib yuboriladi.

Demak, buten-1 ishlab chiqarishda etilenni ishlatish (harajat qilish) koyeffsiyenti 7058 : $6000 = 1.1763$ ga teng.

2. 125000 tonna polietilen olishda ishlatiladigan etilen miqdorini aniqlaymiz. Bir yilda sarf bo‘ladigan etilenning umumiy miqdori 137000 t.ni tashkil etadi.

$$137000 - 7058 = 129942 \text{ tonna etilen.}$$

Demak, 125000 tonna polietilen ishlab chiqarish uchun 129 942 tonna etilen va 6000 tonna buten -1 sarf qilinadi.

3. 125 000 tonna polietilen ishlab chiqarish uchun harajat qilinayotgan monomerlarni miqdorini aniqlaymiz.

$$129942 + 6000 = 135942 \text{ tonna}$$

4. Texnologik jarayonda monomerlarning polimerga aylanish miqdori (konversiya) 95% ni tashkil etadi. Demak, 135 942 tonna monomerlar aralashmasidan polimerga aylanadigan miqdorini topamiz.

$$135942 - 100$$

$$X = 129144 \text{ tonna}$$

Demak, polimerlanish jarayonida polimerga aylanmagan monomerlar aralashmasi (etilen+ buten -1) miqdori:

$$135942 - 129144 = 6798 \text{ tonnani tashkil etadi.}$$

Bu miqdordagi monomerlar aralashmasi texnologik jarayonda qaytmas yo‘qotiladi.

Demak, buten -1 va polietilen ishlab chiqarish jarayonida hammasi bo‘lib $1058 + 6798 = 7856$ tonna etilen (etilen+buten-1 aralashmasi) qaytmas yo‘qotilayapti.

Endi polietilen ishlab chiqarish texnologik jarayoni oxiridan polimerlanishda hosil bo‘lgan yo‘qotishlarni hisoblab topamiz.

5. Hosil bo‘lgan polietilen granulalarini elashda kattaligi to‘g‘ri kelmagan granulalar miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.296 % ni tashkil etadi.

$$129144 \text{ --- } 100$$

$$X \text{ --- } 0.296 \quad X = 129144 * 0.296/100 = 382.3 \text{ tonna}$$

6. Granulaga qirqish vaqtida sovutish suvida yig‘ilib qolgan polimerni mayda zarrachalari, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.23% ini tashkil etadi.

$$129144 \text{ --- } 100$$

$$X \text{ --- } 0.23 \quad X = 129144 * 0.23 / 100 = 297 \text{ t.}$$

7. Ekstruderlash jarayonida uchib chiqayotgan siklogeksanni chiqarib yuborish tirkishidan yo‘qotilayotgan polimer miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.6574 % ini tashkil etadi.

$$129144 \text{ --- } 100$$

$$X \text{ --- } 0.6574$$

$$X = 129144 * 0.6574/100 = 849 \text{ tonna}$$

8. Qoldiq siklogeksandan tozalashda (bug‘latgichda) siklogeksan bug‘lari bilan olib chiqilayotgan polimer miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.183% ni tashkil etadi.

$$129144 \text{ --- } 100$$

$$X \text{ --- } 0.183$$

$$X = 129144 * 0.183/100 = 236.3 \text{ tonna}$$

9. Siklogeksanda erigan monomolekulyar (past molekulali) polietilen miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 1.8% ini tashkil etadi.

$$129144 \text{ --- } 100$$

$$X \text{ --- } 1.8$$

$$X = 129144 * 1.8/100 = 2324.6 \text{ tonna}$$

10. Faolsizlantirilgan katalizatorlar bilan cho‘kmaga tushib, olib chiqib ketilayotgan polimer miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.0424 % ini tashkil etadi.

$$129144 \text{ --- } 100$$

$$X \text{ --- } 0.0424$$

$$X = 129144 * 0.0424/100 = 54.8 \text{ tonna}$$

Buten -1 ishlab chiqarish material balansi 2.9-jadvalda keltirilgan.

2.1-jadval

| Kirish | | chiqish | |
|---------------|----------------|--|------------------------------|
| nomi | miqdori | nomi | miqdori |
| etilen | 7058 t. | 1.Buten – 1 2. Yoqilg‘i gazlar bilan chiqadigan va qaytmas gazlar | 6000 t. 1058 t. (qaytmas) |
| jami | 7058 t. | | 7058 t. |

Polietilen ishlab chiqarish jarayoni material balansi jadvali.

2.2-jadval

| kirish | | Chiqish | |
|-------------------------------|--------------------|--|---|
| nomi | Miqdori (t) | nomi | Miqdori (t) |
| 1. Etilen 2. buten-1 | 129942 6000 | 1.Polietilen 2.Polimerlashda polimerga aylanmay yo‘qoladigan monomerlar 3. Elashda kattaligi to‘g‘ri kelmagan granulalar 4.Granulaga qirqilayotganda hosil bo‘ladigan polietilen mayda zarrachalari 5.Yekstruder tirkishidan chiqayotgan polietilen 6.Siklogeksanda erigan past molekula massali polietilen 7.Past molekulali polietilen 8.Faolsizlantirilgan katalizator qoldiqlari bilan chiqib ketayotgan polietilen | 125000 6798 (qaytmas) 382.3 (qaytar) 297 (qaytar) 849 (qaytar) 236.3 (qaytar) 2324.6 (qaytmas) 54.8 (qaytmas) |
| Jami | 135 942 | Jami | 135 942 |

Buten -1 va polietilen ishlab chiqarishning umumi material balansi jadvali.

2.3-jadval

| Kirish | | Chiqish | |
|---|--------------------|--|------------------------------------|
| nomi | Miqdori | nomi | Miqdori |
| 1.Buten -1 olish uchun etilen 2.Polimerlanishga olingan etilen | 7058 t. 129 942 | 1.Polietilen 2.buten -1 olishda qaytmas yo‘qotiladigan etilen 3.Polietilen ishlab chiqarishda hosil bo‘lgan qaytar chiqindilar 4.Polietilen ishlab chiqarishdagi qaytmas yo‘qotishlar | 125000 1058 1764.6 9177.4 |
| Jami | 137000 | Jami | 137000 |

Turli markali polietilen ishlab chiqarishda qo‘shimchalar (antioksidantlar, sirg‘anish agentlari, antiadgezivlar va x.k.) texnologik jarayonni turli bosqichlarida polietilen tarkibiga qo‘shiladilar. Qo‘shimchalarni qaysi bosqichda qo‘shilishiga qarab, shu bosqichdan boshlab ularni harajati va yo‘qotilishi material balans tarkibiga kiritilishi shart.Undan tashqari material balans tarkibiga polimerlanishda qatnashayotgan katalizator kompleksini tashkil etuvchi moddalar, katalizatorlarni faolsizlantiruvchi moddalar, erituvchi sifatida ishlatilayotgan siklogeksanlarni ishlatilayotgan miqdori va ularni yo‘qotish miqdorlari ham kiritilishi kerak.

Polimerlar ishlab chiqarish korxonalarida assosiy va yordamchi jihoz va dastgohlarni tanlash va hisoblab chiqish.

Loyihani ushbu bo‘limida texnologik jarayonda ishlatiladigan barcha assosiy va qo‘shimcha jihoz va dastgohlar tanlanadi.Loyihalashda berilgan yillik ishlab chiqarish unumdarligidan, hamda har bir jihoz va dastgohni ishlab chiqarish unumdarligidan kelib chiqib, ushbu jihoz va dastgohlarni texnologik jarayonda ishlatilishi lozim bo‘lgan soni hisoblab topiladi. Ushbu hisob ishlarini bajarish uchun talaba loyihada ishlab chiqarilishi ko‘zda tutilgan mahsulotni ishlab chiqarish korxonasida qanday amalga oshirilishini (uzlukli, uzlucksiz, necha smenalik, haftasiga necha kun ishlanadi) bilishi kerak. Bir yil davomida necha kun va necha soat mahsulot ishlab chiqarishda sarflanishni hisoblab topilganidan

so‘ng, har bir jihoz va dastgohni 1 soatdagi ishlab chiqarish unumdorligiga qarab uni kerakli soni hisoblab topiladi.

Quyida uzlukli, 2 smenali, haftasiga 5 kun ishlaydigan korxonani bir yillik ish soatini hisoblab topish namuna sifatida keltirilgan.

365-(52-52-6-3)=252

bu yerda: 365 – bir yillik kunlar soni

52- bir yildagi shanba kunlari soni

52- bir yildagi yakshanba kunlari soni

6- bir yildagi bayram kunlari soni

3- bir yilda rejalashtirilmagan ta’mirlar uchun sarf bo‘ladigan kunlar soni.

Yuqorida keltirilganidek korxona 2 smenada (har bir smena ish vaqt 8 soatdan bo‘lganida) ishlashini hisobga olsak ,bir yillik ish soatlarini quyidagicha hisoblaymiz.

252x (8*2) =4032 soat.

Ushbu soatlar hisoblanib topilgach har bir tanlangan jihoz va dastgohni bir soatlik ishlab chiqarish unumdorligiga topilgan sonini ko‘paytirilsa, ushbu jihozni bir yilda ishlab chiqarishi mumkin bo‘lgan mahsulot miqdori aniqlanadi. Masalan soatiga 300 kg (0.3t) mahsulot ishlab chiqarish unumdorligiga ega jihozni bir yillik ishlab chiqarish unumdorligi

4032x 0,3= 1209,6 t.ni tashkil etadi.

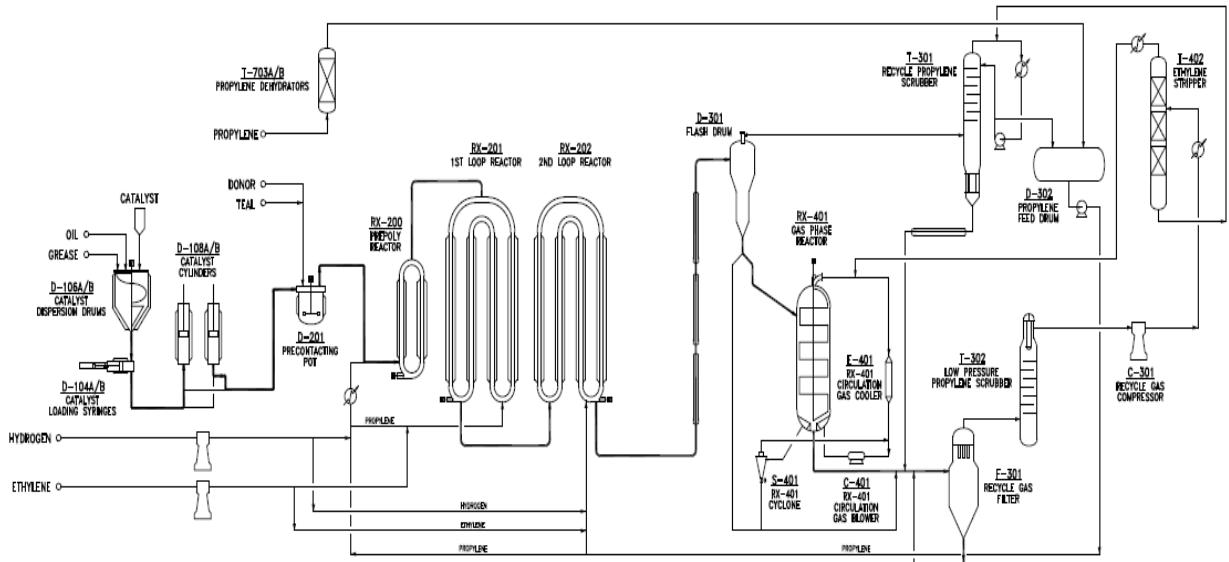
Agar ushbu mahsulotdan yiliga 7000 t. ishlab chiqarish rejalashtirilgan bo‘lsa, kerakli jihoz soni

7000:1209,6=5,78≈ 6 deb qabul qilinadi. Bunda jihozni foydali ish koyeffsiyenti

Nazorat savollari

1. Polimerlarni past molekulalı moddalardan ajratib turadigan asosiy farqlari.
2. Polimerlarni erituvchilarda erishining o‘ziga xosligini tushuntiring.
3. Polimerlarning yuqori elastik holati va bu holatni namoyon etish sabablari.
4. Polimerlarni o‘rtacha massaviy va o‘rtacha raqamiy molekula massalarini topish va ularni farqi nimani bildiradi?
5. Polimerlar qanday reaksiyalar yordamida sintez qilinadi? Misollar keltiring.
6. Past bosimda polietilen olish texnologiyasida katalizator miqdori ,PE struktura va xossalariiga ta’siri.

**3-amaliy mashg‘ulot: LOTTE CHEMICAL texnologiyasi bo‘yicha
yiliga polipropilen ishlab chiqarishda xom ashyoni sarf balansini hisoblash.
(4 soat)**



**ISHLAB CHIQARISHDA SARF BO‘LADIGAN XOM-ASHYO VA
MATERIALLARNI HISOBLASH**

Texnologik jarayon bo‘yicha yiliga 140000 tonna polipropilen ishlab chiqarish. Turli xil markali polipropilen ishlab chiqarishda monomer sifatida propilen ishlatiladi.

1. Polipropilen ishlab chiqarishda propilenni polipropilenga aylanish miqdori 99% ni tashkil etadi. Demak, yiliga 140 000 t polipropilen ishlab chiqarish uchun sarf bo‘ladigan propilenni miqdori

$$140000 \cdot 99$$

$x = 140000 * 100 / 99 = 141414$ t.ni tashkil etadi. Reaksiyaga kirishmagan propilen yoqilg‘i gazlari sifatida ajralib chiqadi va yoqib yuboriladi.

Demak, Polipropilen ishlab chiqarishda propilenni ishlatish (xarajat qilish) koeffitsiyenti $141414 : 140000 = 1.0101$ ga teng.

2. Texnologik jarayonda monomerlarning polimerga aylanish miqdori (konversiya) 99% ni tashkil etadi. Demak, 141414 tonna monomerlar polimerga aylanadigan miqdorini topamiz.

$$141414 - 100 = 140414$$

$$x = 140414 / 99 = 141414$$

Demak, polmerlanish jarayonida polimerga aylanmagan monomer propilennenning miqdori:

$$141414 - 140414 = 1000$$

Bu miqdordagi monomerlar aralashmasi texnologik jarayonda qaytmas yo‘qotiladi.

Demak, polipropilen ishlab chiqarish jarayonida hammasi bo‘lib 1414 tonna propilen qaytmas yo‘qotilayapti.

Endi polipropilen ishlab chiqarish texnologik jarayoni oxiridan polimerlanishda hosil bo‘lgan yo‘qotishlarni hisoblab topamiz.

3. Hosil bo‘lgan polipropilen granulalarini elashda kattaligi to‘g‘ri kelmagan granulalar miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.2 % ni tashkil etadi.

141414---100

$$X \text{ --- } 0.2 \quad X = 141414 * 0.2 / 100 = 282.8 \text{ tonna}$$

4. Granulaga qirqish vaqtida sovutish suvida yig‘ilib qolgan polimerni mayda zarrachalari, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.23% ini tashkil etadi.

141414 --- 100

$$X \text{ --- } 0.23 \quad X = 141414 * 0.23 / 100 = 325.5 \text{ t.}$$

5. Ekstruderlash jarayonida uchib chiqayotgan Vent gaz chiqarib yuborish tirkishidan yo‘qotilayotgan polimer miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.3 % ini tashkil etadi.

101010 ---100

X ---0.3

$$X = 141414 * 0.3 / 100 = 424.2 \text{ tonna}$$

6. Qoldiq propilendan tozalashda (bug‘latgichda) propilen bug‘lari bilan olib chiqilayotgan polimer miqdori, polimerga aylanayotgan monomerlar miqdorini 0.18 % ni tashkil etadi.

141414 --- 100

X --- 0.18

$$X = 141414 * 0.18 / 100 = 254,5 \text{ tonna}$$

7. Polipropilenni kukun holatda quritgich qurilmasidan kukun yig‘uvchi bunkeriga tashish paytida yuqotishlar 0.09 % ini tashkil etadi.

141414 --- 100

X --- 0.09

$$X = 141414 * 0.09 / 100 = 127,2 \text{ tonna}$$

Polipropilen ishlab chiqarish jarayoni material balansi jadvali.

6-jadval

| Kirish | | Chiqish | |
|---------------|------------------------|--|--|
| nomi | Miqdori (t) | Nomi | Miqdori (t) |
| 1. Propilen | 141414 | 1.Polipropilen 2. Elashda kattaligi to‘g‘ri kelmagan granulalar 3.Granulaga qirqilayotganda hosil bo‘ladigan polietilen mayda zarrachalari 4. Ekstruder tirkishidan chiqayotgan polietilen 5. Propilen bilan olib chiqilayotgan polimer miqdori 6.Polipropilenni kukun holatda quritgich qurilmasisidagi polpropilen kukunlari | 140000 282,8 (qaytmas) 325,5 (qaytmas) 424,2 (qaytar) 254,5 (qaytmas) 127,2 (qaytmas) |
| Jami | 141414 | Jami | 141414 |

Turli markali polipropilen ishlab chiqarishda qo‘srimchalar (antioksidantlar, sirg‘anish agentlari, antiadgezivlar va x.k.) texnologik jarayonni turli bosqichlarida polipropilen tarkibiga qo‘shiladilar. Qo‘srimchalarini qaysi bosqichda qo‘shilishiga qarab, shu bosqichdan boshlab ularni harajati va yo‘qotilishi material balans tarkibiga kiritilishi shart.Undan tashqari material balans tarkibiga polimerlanishda qatnashayotgan katalizator kompleksini tashkil etuvchi moddalar, katalizatorlarni faolsizlantiruvchi moddalar, erituvchi sifatida ishlatilayotgan siklogeksanlarni ishlatilayotgan miqdori va ularni yo‘qotish miqdorlari ham kiritilishi kerak

ASOSIY VA YORDAMCHI JIHOZ VA DASTGOHLARNI TANLASH VA HISOBLAB CHIQISH

Loyihani ushbu bo‘limida texnologik jarayonda ishlatiladigan barcha asosiy va qo‘srimcha jihoz va dastgohlar tanlangan.Loyihalashda berilgan yillik ishlab chiqarish unumdarligidan, hamda har bir jihoz va dastgohni ishlab chiqarish unumdarligidan kelib chiqib, ushbu jihoz va dastgohlarni texnologik jarayonda ishlatilishi lozim bo‘lgan soni hisoblab topiladi. Ushbu hisob ishlarini bajarish uchun talaba loyihada ishlab chiqarilishi ko‘zda tutilgan mahsulotni ishlab chiqarish korxonasida qanday amalga oshirilishini (uzlukli, uzluksiz, necha

smenalik, haftasiga necha kun ishlanadi) bilishi kerak. Bir yil davomida necha kun va necha soat mahsulot ishlab chiqarishda sarflanishni hisoblab topilganidan so‘ng, har bir jihoz va dastgohni 1 soatdagi ishlab chiqarish unumdorligiga qarab uni kerakli soni hisoblab topiladi.

Quyida uzluksiz, 2 smenali, haftasiga 7 kun ishlaydigan korxonani bir yillik ish soatini hisoblab topamiz.

365-30=335 kun

bu yerda: 365 – bir yillik kunlar soni

30 .bir yilda rejalashtirilgan ta’mirlar uchun sarf bo‘ladigan kunlar soni.

Yuqorida keltirilganidek korxona 2 smenada (har bir smena ish vaqt 12 soatdan bo‘lganida) ishlashini hisobga olsak ,bir yillik ish soatlarini quyidagicha hisoblaymiz.

335x (12*2) =8040 soat.

Ushbu soatlar hisoblani

b topilgach har bir tanlangan jihoz va dastgohni bir soatlik ishlab chiqarish unumdorligiga topilgan sonini ko‘paytirilsa, ushbu jihozni bir yilda ishlab chiqarishi mumkin bo‘lgan mahsulot miqdori aniqlanadi. Prepoly Reaktorimizning ishlab chiqarish quvvati soatiga 13 t mahsulot ishlab chiqarish unumdorligiga ega jihozni bir yillik ishlab chiqarish unumdorligi
8040x 13= 104520 t.ni tashkil etadi.

Agar ushbu mahsulotdan yiliga 140000t. ishlab chiqarish rejalashtirilganligi sababli, kerakli jihoz soni

104520:140000=0,7465≈1 deb qabul qilinadi. Bunda jihozni foydali ish koeffitsiyenti

0,7465:1*100% = 74,65 %ni tashkil etadi

V. Bitiruv ishlari uchun mavzular

- 1.“Organik sintez usullari” fanidan “Organik moddalarni tozalash va ajratish usullari” mavzusi bo‘yicha video maruza yaratish.
- 2.”Organik sintez mahsulotlari uchun qo‘llaniladigan tabiiy va sintetik xomashyo manbalari “mavzusini o‘quv modulini yaratish.
- 3“Organik sintez mahsulotlarini fizik kimyoviy tahlil qilish usullari” fanidan “Optik tadqiqot usullari” bobining elektron o‘quv modulini yaratish.
- 4.“Organik mahsulotlar ishlab chiqarish texnologiyasi” fanidan “Eterifikatsiya jarayoni” bobining elektron o‘quv modulini yaratish.
- 5.“Organik moddalar kimyosi va texnologiyasi” fanidan “Atsetilen olish texnologiyasi” bobining elektron o‘quv modulini yaratish.
- 6.“Elastomer kompozitsiyalarini yaratish asoslari” fanining elektron o‘quv modulini yaratish

- 7.“Polimer kompozitsiyalarining xossalari va ishlatilishi” bo‘yicha elektron o‘quv moduli yaratish
- 8.“Elastomer va polimer kompozitsiyalarining ingridiyentlari” bo‘yicha elektron o‘quv moduli yaratish
- 9.“Elastomer kompozitsiyalaridan mahsulotlar olish texnologiyalari” bo‘yicha elektron o‘quv moduli yaratish
- 10.“Shina ishlab chiqarish texnologiyasi” bo‘yicha elektron o‘quv moduli ishlab chiqish
- 11.“Armirlangan rezino-texnik buyumlar ishlab chiqarish texnologiyasi” bo‘yicha elektron o‘quv moduli ishlab chiqish
- 12.“Rezina-texnika buyumlari ishlab chiqarish texnologiyasi” bo‘yicha elektron o‘quv moduli ishlab chiqish
- 13.“Qoliplangan rezina-texnik mahsulotlari ishlab chiqarish texnologiyasi” bo‘yicha elektron o‘quv moduli ishlab chiqish
- 14.“Qoliplanuvchi rezina-texnik buyumlari ishlab chiqarish texnologiyasi” bo‘yicha elektron o‘quv moduli ishlab chiqish
- 15.“Sellyuloza sanoadagi muammolar va uni rivojlantirishning innovatsion yo‘llari” bo‘yicha elektron o‘quv moduli ishlab chiqish
- 16.“Qog‘oz sanoadagi muammolar va uni rivojlantirishning innovatsion yo‘llari” bo‘yicha elektron o‘quv moduli ishlab chiqish

VI. Keyslar banki

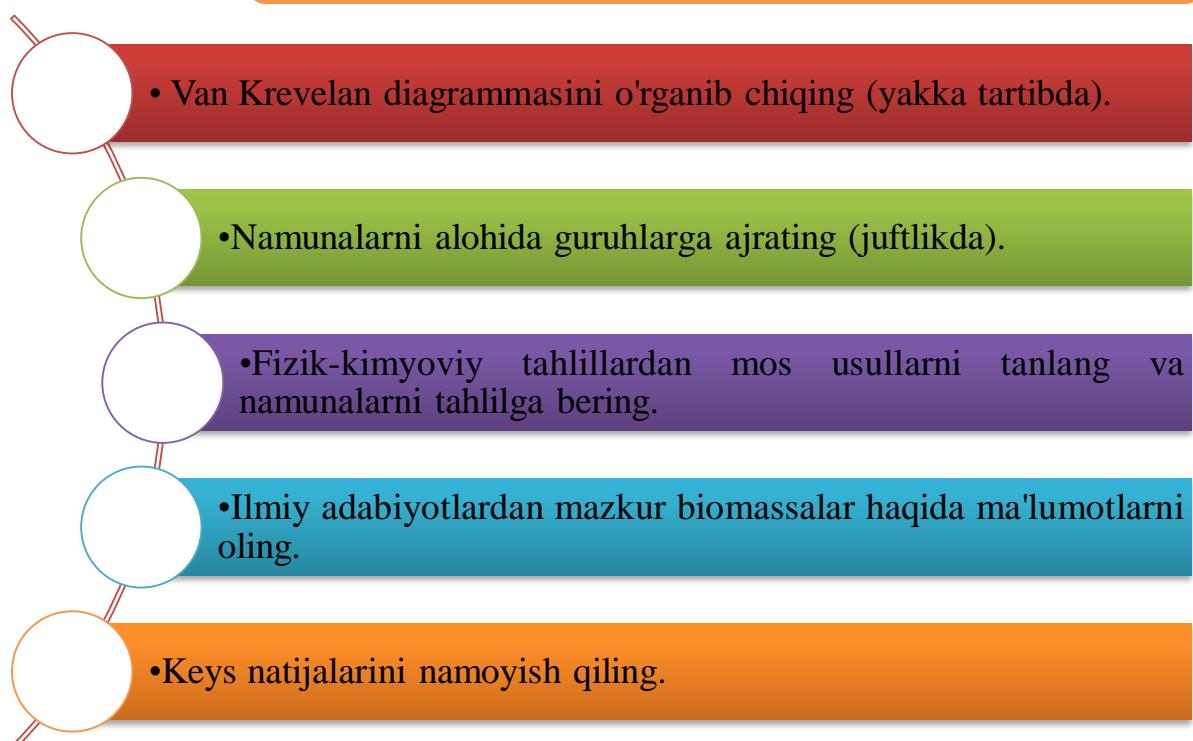
1-keys dan olingen yoqilg'i briketida kul miqdori meyordan yuqori ekanligi
anquranai. Kul miqdorini kamaytirish yo'llarini izlang.

Keysni bajarish bosqichlari va topshiriqlar:

- Keysdagi muammoni keltirib chiqargan asosiy sabablarni belgilang, zarur bilimlar ro'yxatini tuzing (individual va kichik guruhda).
- Kul miqdorini kamaytirish uchun bajariladigan ishlar ketma ketligini belgilang (juftlikda ishlash).
- Kuydirilgan biomassadan kulni yo'qotish yo'llarini izlang.
- Bajarilgan ishlarni taqdimot qiling.

2-keys biomassalar namunalari, ko'mir, kuydirilgan biomassalar, briketlar
baholash jarayonida ularning tarkibida qancha uglerod, qancha vodorod, qancha kislород borligini aniqlash masalasi ko'ndalang qo'yildi.
Muammoni qanday hal qilish mumkin.

Keysni bajarish bosqichlari va topshiriqlar:



3-keys

O‘zbekistonda poliolefin kompozitsiyalarini ishlab chiqarish sharoitlari

Toshkent shahrida joylashgan “Sepla” QK polipropilen va polietilen kompozitsiyalarini ishlab chiqarish korxonada asosiy xomashyo sifatida polietilen, somonomer, propilen, talk, poliamid, kalsiy karbonat, rovinglaran foydalanadi. Avtomobil detallarini maqsadli mexanik xossalarini yaxshilash uchun ushbu ingrediyentlardan foydalaniladi.

Ma’lumki polietilen kompozitsiyalar o‘zida antioksiyantlar, pigmentlar, stablizator va boshqa turdagи ingrediyentlar qo‘silishi hisobiga olinadi. Ushbu kompozitsiyalar ikki shnekli ektruder yoki qizdiruvchi smesitellarda amalgalashadi. Hosil bo‘lgan polietilen kompozitsiyalarning mexanik xususiyatlari 10-20% ga oshishiga olib keladi. Undan tashari polietilen kompozitsiyalarini olish, poliolefinlarning qo’llash sohalari kengayishiga olib keladi. Undan tashqari oxirgi vaqtarda kompolibitazor termini kiritilib ushbu turagi moddalar ikki xil turdagи polimer kompozitsiyalarini yaxshi orishish imkoniyatini beradi.

TOPSHIRIQ:

- 1) Sizning fikringiz bo‘yicha, polietilenni cho‘zilishga bo‘lgan mustahkamligini oshirish maqsada qanday ingrediyentlar maqsada muvofiq? Afzal va kamchiliklari qaysilar?
- 2) Avtomobil buyumlarini olishda qanday talablarga javob beradigan kompozitsiyalarni ishlatish avzal. Javoblarni misollar bilan keltiring.
- 3) Sizni fikringizcha kompozibilyatorlasiz polietilen va entereftalat polimerlarian gomogen kompozitsiya olish mumkin-mi? Afzal va amchiliklarini keltiring.
- 4) Polipropilen va polietilentereftalat kompozitsiyalarni olish mumkin-mi? Olingan mahsulotning hossalarini keltiring.

4-keys

O‘zbekistonda poliolefinlar ishlab chiqarish turlarini xosslariga ta’siri

Hozirgi kunda zamонави innovatsion texnologiyalarning yaratilishi polimerlar ishlab chiqarish texnologiyasining bosqichma-bosqich rivojlanishi mahsuli hisoblanadi. Ushbu fikrni hozirgi kunda ishlab chiqarilayotgan barcha polimerlarni (230-240 million tonna yiliga) sal kam yarmini tashkil etadigan polietilen misolida tushuntirishga harakat qilamiz.

Sanoatda yuqori molekulali polietilen olish 1937-yilda Angliyada etilenni yuqori bosimda polimerlash usuli bilan amalga oshirilgan. Polimerlanish 180-200°C da 50 MPa bosim ostida olib borilgan.

1952-yilda Sigler va Natta tomonidan kashf qilingan katalizatorlar yuqori molekula massali qattiq polietilenni, oddiy atmosfera bosimi yoki kichik bosim

ostida olish imkonini berdi. Bu katalizatorlar ishtirokida olingen etilen to‘laligicha polimerga o‘tishi aniqlandi. Sanoatda etil alyuminiyni to‘rt xlorli titan bilan kompleksi, bu turdagи katalizatorlarni ko‘plab ishlatiladigani hisoblanadi.

1980-yillardan boshlab polietilen keng miqyosda «Skleartech» texnologiyasi deb nomlangan yangi texnologiya asosida ishlab chiqarila boshlandi.

«Skleartech» («Scleartech») texnologiyasi Kanadada Dyu-Pon kompaniyasi tomonidan ishlab chiqilgan bo‘lib, ushbu texnologiya birinchi marotaba Sarniya shahrida ishga tushirilgan. «Skleartech» texnologiyasida polimerlanish jarayoni reaktorlar sistemasida siklogeksan erituvchisi muhitida 17Mpa bosimda, 300° C xaroratda va Sigler-Natta kompleks katalizatorlari ishtirokida amalga oshiriladi. Bu texnologiyaning o‘ziga hosligi shundaki, ushbu texnologiya bo‘yicha sintez qilingan polietilen har xil zichlikka va strukturaga ega bo‘ladi. Shuning natijasida bu texnologiya bo‘yicha chiziqsimon past zichlikli (LLDPE), chiziqsimon o‘rta zichlikli (MDPE), va chiziqsimon yuqori zichlikli polietilen (HDPE) turlarini ishlab chiqarish mumkin. Yangi texnologiyada polimerlanish reaksiyasi katta tezlikda borganligi sababli, reaktorlarning hajmi uncha katta bo‘lishi shart emas, chunki monomerni polimerga aylanishi uchun bir necha daqiqa yetarli.

Ma’ruzada yuqorida keltirilgan usullarning ishlab chiqarish texnologiyalari bilan tanishdik.

Shuni ta’kilash lozimki, sklertek texnologiya an’anaviy texnologiyadan butunlay farq qilib, texnologik liniya, jihoz va retsikl jarayoni bilan ajralib turadi.

TOPSHIRIQ:

- 1)Sizning fikringiz bo‘yicha, O‘zbekistonda SKLERTEK texnologiyasini yo‘lga qo‘yish sabablarini keltiring.
- 2) An’anaviy va zamonaviy texnologiya va jarayonlarining o‘xhash va farqini taqqoslang. Javoblarni grafik ko‘rinishida taqdim eting.
- 3) Olingen polietilen xossalalarini solishtiring. Afzal va kamchiliklarini keltiring.

1-jadval

**Keys bilan ishslash jarayonini baholash mezonlari va
ko'rsatkichlari(auditoriyadan tashqarida va auditoriyada bajarilgan ish
uchun)**

Auditoriyadan tashqari bajarilgan ish uchun baholash mezonlar va
ko'rsatkichlari

| | | | | |
|--------------------|--|--|--|--------------|
| Talabalar ro'yxati | Asosiy muammo ajratib olinib tadqiqot obyekti aniqlangan mak. 1b | Muammoli vaziyatning kelib chiqish sabablari aniq ko'rsatilgan mak. 2b | Vaziyatdan chiqib ketish xarakatlari aniq ko'rsatilgan mak. 2b | Jami mak. 5b |
| | | | | |

2-jadval

Auditoryada bajarilgan ish uchun baholash mezonlari va ko'rsatkichlari

| | | | | |
|-------------------|------------------------|--|--|-------------|
| Guruhlar ro'yxati | Guruh faolligi mak. 2b | Ma'lumotlar ko'rgazmali taqdim etildi mak.1b | Javoblar to'liq va aniq berildi mak.2b | Jami mak.5b |
| | | | | |

VI. Glossariy

| Termin | O'zbek tilidagi sharhi | Definition in English |
|--|--|---|
| Xlororganik birikmalar | Organik modda tarkibida xlor atomi yoki atomlarini saqlovchi birikmalar | Organic substances containing chlorine atom or atoms of the protective compounds |
| Radikal zanjirli xlorlash reaksiyalari | Parafin, olefin va aromatik uglevodorodlardagi vodorod atomi hisobiga o'rinni almashinadigan hamda galogenlarni C = C va C _{Ar} – C _{Ar} bog'larga birikishi amalga oshuvchi reaksiyalar | Reactions carried out at the expense of accession of halogens to the C = C and C _{Ar} – C _{Ar} , as well as due to the replacement of a hydrogen atom in paraffins, olefins and aromatic hydrocarbons |
| Initiator | Reaksion muhitga jarayonni boshlab berish yoki uni tezlashtirish uchun kiritilib, so'ngi mahsulot tarkibidan ajratib olingmaydigan modda | The substance is not deducible from the final product, the substance is introduced to start the reaction medium or process to speed up the process |
| Katalizator | Organikreaksiyanitezlashtirishda ishtiroketib, reaksiya so'ngida o'z dastlabki holatini tiklovchi modda | The substance that restores to its original state at the end of the reaction, as well as participating in the acceleration of organic reactions |
| Galogenlash | Organikmodda molekulasiga galogen atomi yoki atomlarini kiritish | Introduction into the molecule of organic matter atom or halogen atoms |
| Sovol | Tarkibida 4 – 5 xlor atomlari saqlagan, polimerlar plastifikatori sifatida foydalilaniladigan bifenil molekulasi | Biphenyl molecule which contains 4 – 5 chlorine atoms and is used as a plasticizer of polymers |
| Birlashtirilgan jarayonlar | Turli jarayonlar, qurilma, xom-ashyolardan bir xil mahsulot olish va ishlab chiqarishni umumiy texnologiyaga birlashtirish | Merging into the overall production technology and getting the same product from different raw |

| | | |
|-------------------------------|---|--|
| | | materials, plants and processes |
| O‘rin almashinish reaksiyasi | Uglevodorod molekulasidagi vodorod atomi yoki atomlar guruhi galogen bilan o‘rin almashinish reaksiyasi | The displacement reaction in the molecule hydrogen atoms or hydrocarbon groups with halogen atoms |
| Biriktirib olish reaksiyalari | To‘yinmagan uglevodorod molekulasidagi qo‘sbg‘ (yoki qo‘sbg‘lar) uchbog‘ (yoki uchbog‘lar) bo‘yicha galogen atomi yoki atomlarining birikishi bilan boradigan reaksiyalar | Reactions carried out at the expense of joining a halogen in the unsaturated hydrocarbons to the double (or twin), triple (or triple) bonds |
| Vinilxlorid | Sistematik xloreten, radikal-Funksional monoxloretilen deb nomlanuvchi, rangsiz gazsimon efir hidiga ega, empirik formulasi C_2H_3Cl , molekulyar massasi 62,63 bo‘lgan muhim monomerlardan hisoblanib, turli polimer materiallar olish uchun ishlataladi | Systematic name chloroethyl. Radical – functional name monohloretan. A colorless gas, has the smell of ether. Empirical formula C_2H_3Cl . The molecular weight of 62,63. It is an important monomer. It used to produce different polymer materials |
| Piroliz | Grekcha so‘z bo‘lib, “pur” – olov va “lizis” – parchalanish degan ma’nosilda keladi, organik birikmalarni yuqori xaroratlar-da parchanishi natijasida kichik molekula massasiga ega bo‘lgan mahsulotlar o‘tkazish uchun qo’llaniladi | In Greek, "Pur" – fire and "lysis" – splitting. It is used to obtain products with a smaller molecular weight, which are formed by cleavage of organic compounds at high temperature |
| Allilxlorid | 45.0°C da qaynaydigan, suyuq, turli molekulalar tarkibiga allil guruhi kiritish uchun qo’llaniladigan hamda epixlorgidrin olish | Compound which is liquid, boils in 45°C temperature, is used to introduction allyl group into molecules, and main raw material |

| | | |
|--|---|---|
| | uchun zaruriy xom ashyo hisoblanuvchi modda | in epichlorohydrin production |
| Xloropren | 59.4°C qaynaydigan, suyuq, sanoatda vinilatsetilenni suyuq fazada 40–60°C Cu ₂ Cl ₂ katalizatori ishtirokida gidroxlorolash orqali ishlab chiqariluvchi, moybardoshligi bilan farqlanuvchi sun’iy kauchuk olishda muhim monomer hisoblangan modda | Compound which is liquid, boils in 59,4°C temperature, produced with hydrochlorination with participation of Cu ₂ Cl ₂ catalyst in 40 – 60°C, important monomer in production synthetic resin with oil resistance |
| Xlorbenzol | Tarkib formulasi C ₆ H ₅ Cl bo‘lgan, 132°C qaynaydigan, suyuq, benzolni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorlash orqali ishlab chiqariluvchi, erituvchi sifatida qo‘llaniladigan, nitrobenzol, xloranilin, nitrofenol olishda asosiy xom ashyo hisoblanuvchi modda | Compound which molecular formula is C ₆ H ₅ Cl liquid, boils in 132,4°C temperature, produced with direct chlorination of benzene, used as a solvent important material in production of nitrobenzene, chloroaniline, nitrophenol |
| Trubasimon reaktor | Yuqori bosim ostida polietilen uchun mo‘ljallangan bo‘lib, truba ichidagi truba shaklidagi trubalar to‘plamidan iboratdir. Ichki va tashqi trubalarning diametri va qalinligi bosimga bog‘liq. Trubasimon reaktorning umumiy uzunligi 1000 m bo‘ladi | Designed for high-pressure polyethylene tube in the tube-shaped set of pipes. Depends on the thickness of the inner and the outer diameter of the pipe and pressure. Tube reactor with a total length of 1000 m. |
| SKLEARTECH texnologiyasi bo‘yicha polietilen ishlab chiqarish bo‘limlari | Birinchi bo‘lim polimerni sintez qilish bo‘limi bo‘lib, bu bo‘limda xom-ashyo tayyorlanadi, monomer siklogeksanda eritiladi va polimerlanish o‘tkaziladi. So‘ngra polimerni katalizatorlardan tozalab, | The first synthesis of the polymer in this section of raw materials, polymers dissolved in the monomer cyclohexane. Clear catalyst for the |

| | | |
|---------------------------------|---|---|
| | <p>ajratib olinadi. Ikkinch bo‘lim (retsikl bo‘limi) eritmani qayta tiklash bo‘limi bo‘lib, ushbu bo‘limda reaksiyaga kirishmagan xomashyo va materiallarni qayta ajratib tozalanadi, ularni toza xolda yana polimerlanish jarayoniga qaytariladi. Uchinchi bo‘limda polimerni ekstruziyalash, granulaga aylantirish, granulalarni tozalash, quritish, aralashtirish va qadoqlash amalga oshiriladi</p> | <p>polymer, and then separated. The second part (retsikl) solution in this section to restore the reactive raw materials extraction to clean, clean them with the polymer to be returned to the process. The third section of polymers into extrusion granules, pellets cleaning, drying, blending and packaging is carried out</p> |
| Yuqori bosimda polietilen olish | <p>Etilenni yuqori bosimda (150-350 MPa) initsiatorlar ishtirokida (kislорod, organic peroksidlar) kondensirlangan gaz fazasida 200-300°C da polimerlanadi. Olingan polietilen 916-930 kg/m³ zichlikka ega bo‘ladi. Bunday polietilen yuqori bosimli polietilen (YUBPE) yoki past zichlikli polietilen (PZPE) deb ataladi</p> | <p>Ethylene high pressure (150-350 MPa) with the participation of Syntez (oxygen, organic peroxides) condensation gas phase 200-300°C by polymerization. PE 916-930 kg /m³ density. Such polethylene, high density polethylene (HDPE) or low density polethylene (LDPE) is called</p> |
| Past bosimda polietilen olish | <p>Etilenni past bosimda (0.2-0.5 MPa), 80°C da organic erituvchilar muhitida, metallorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlanadi. Olingan polietilen 959-960 kg/m³ zichlikka ega bo‘ladi. Xromorganik katalizatorlar ishtirokida etilennen polimerlanishi 2.2 MPa bosim, 90-105°C haroratda erituvchilarsiz gaz fazasida</p> | <p>Ethylene at low pressure (0.2-0.5 MPa), at 80°C organic solution environment, the presence of a catalyst organometallic polymerization. PE 959-960 kg /m³ density. The presence of a catalyst hromoorganik</p> |

| | | |
|-----------------------------------|--|---|
| | o‘tkaziladi. Bunday polietilen 950-966 kg/m ³ zichlikka ega bo‘ladi. Bu usullarda olingan polietilen past bosimli polietilen (PBPE) yoki yuqori zichlikli polietilen (YUZPE)deb ataladi | polymerization ethylene pressure of 2.2 MPa at a temperature of 90-105°C with out solution gas phase going to. Such polethylene 950-966 kg / m ³ density. This method polethylene, low density polethylene (LDPE) or high-density polethylene (HDPE) is referred to as |
| O‘rtacha bosimda polietilen olish | Etilenni o‘rtacha bosimda (3-7 MPa), 150°C da erituvchilarda, o‘zgaruvchan valentli metallarning oksidlari ishtirokida polimerlanadi. Olingan polietilen 960-970 kg/m ³ zichlikka ega bo‘ladi. Bunday polietilen, o‘rtacha bosimli polietilen (O‘BPE) deb ataladi | Ethylene, the average pressure (3-7 MPa), 150°C solvents, variable valence metal oxides polymerization participation. PE 960-970 kg /m ³ density. This poethylene , medium density polethylene (MDPE) is called |
| Rezina aralashma | Tarkibida kauchuk va boshqa ingrediylardan tashkil topgan ko‘p komponentli, bir jinsli sistema. | rubber compound - composed of rubber and other ingredients the current lot of component, system. |
| Vulkanizatsiya | Rezina aralashmani vulkanizatsion to‘r hosil bo‘lish hisobiga rezinaga aylanish texnologik jarayoni. | The process of linking rubber molecules together by chemical cross links. Vulcanisation is generally carried out by chemical reaction of sulphur, giving rise to mono or poly sulphide cross links. |
| Texnologik tizim (Technology) | Kerakli xom-ashyolarga ishlov berish yo‘li bilan ma’lum xossa va | Is the collection of techniques, skills, methods and processes |

| | | |
|--|---|---|
| | xususiyatlarga ega bo‘lgan mahsulotlarni ishlab chiqarishning uzviy bog‘langan jarayonlari majmuasi. | used in the production of goods or services or in the accomplishment of objectives, such as scientific investigation. |
| Matochli rezina aralashma | Kauchukni bir yoki ikki ingrediyyent bilan, keyinchalik turli xossaga ega bo‘lgan rezina xosil qilish uchun kerakli rezina aralashmasi. | Rubber obtained from uncultivated trees, as distinguished from cultivated plantations. |
| Qorishma aralashmasi (Masonry mortar) | Bog‘lovchi modda, mayda to‘ldirg‘ichning qotmagan aralashmasi. | A mixture of binder, fine aggregate . |
| Elastomer | Yuqori elastik holatdagi polimerlar va ular asosidagi materiallar. | A macromolecular material, which at room temperature, is capable of recovering substantially in shape and size after removal of a deforming force. |
| Kauchuk | Rezina asosini tashkil etuvchi, yuqori elastik sintetik va tabiiy bog‘lovchi material. | French name for natural rubber. |
| Termoyog‘och | Kimyoiy moddalarni ishlatmasdan yog‘ochga termik ishlov berib olinadi. Bunda yog‘och hujayralari 240°C temperatura va 0,1–0,2 MPa bosimda to‘yingan bug‘ta’siriga uchraydi. Termoyog‘och maxsus germetik kameralarda olinadi. | Production received by heat treatment without use of chemicals. On this process wood cages couple with the temperature of 240 °C and pressure of 0,1-0,2 MPas is affected. Thermowood turns out on hermetic chambers. |
| RUF-briketlar | To‘g‘ri to‘rtburchakli prizma shaklidagi briketlar. Bu nom briket ishlab chiqaruvchi jihoz nomidan olingan. RUF-briketlarning shakli xuddi g‘ishtga o‘xshaydi. Bu briketlar gidravlik presslarda | Briquettes in the form of rectangles. This name is received from the name of the equipment. RUF briquettes have a brick appearance. They turn |

| | | |
|----------------------|--|---|
| | yuqori bosimda (300-400 bar) presslab chiqariladi. | out with a high pressure (300-400 bars) on hydraulic pressa. |
| Pellet | Yoqilg‘i sifatida ishlataladigan mayda briket. U mayda granula shaklida ishlab chiqariladi. | The small briquette used in the form of fuel. It is made in the form of small granules. |
| Pin-Kay - briketlari | Briketlarning 4 yoki 6 qirrali turi. Ularning o‘rtasida radial teshik bo‘ladi. Briket mexanik shnekli presslarda yuqori bosimda (1000-1100 bar) presslanadi. Presslanayotganda briketlarni sirti issiqlik ta’sirida kuyadi va qorayib qoladi. | 4-6-faced types of briquettes. On their middle there are radial openings. The briquette turns out mechanical screws with a pressure of 1000-1100 bars. When pressing the surface of a briquette burns and takes a dark look. |
| Torrefaction | "Torrefaction" (fransuzcha "kuydirish") - biomassaga issiqlik bilan asta-sekin dastlabki ishlov berish va tozalash jarayonidir. Ishlov berish harorati 200-350°C oralig‘ida bo‘lib, bu jarayon huddi kofe donalarini qovurishdagiga o‘xshab ketadi. Kuydirilgan biomassa qattiq energiya tashuvchi bo‘lib, biomassa va yog‘och ko‘miri o‘rtasidagi tabiiy xossalari yaxshilangan mahsulot hisoblanadi. | Torrefaction is a mild thermal pretreatment and refinement process presently attracting extensive interest and attention. Operating temperatures are between 200 and 350°C and it quite closely resembles the process of roasting coffee beans. The resulting torrefied biomass is an excellent solid energy carrier and product intermediate between biomass and charcoal, exhibiting several advantages in terms of improved inherent material characteristics. |

| | | |
|--|--|--|
| Kuydirilgan biomassani yuvish | Kuydirilgan yog‘och gidrofob modda bo‘lganligi uchun uni suv bilan kuldan tozalash g‘alati tuyuladi. Biroq, kuydirilgan yog‘ochdagi ko‘pchilik suvda eruvchan moddalarning chiqarib yuborilishi–bu yaxshi g‘oya. Buning oqibatida mahsulot namligini va oqova suvlarni yo‘qotish muammosi ham paydo bo‘ladi. | Because of the hydrophobic characteristics of the torrefied material, it is alluring to introduce some kind of washing process for potentially separating ash-forming elements from the torrefied material. There are strong reasons to believe that a significant fraction of water-soluble elements can be separated and the idea is thus exciting. Further validation for problematic biomass materials are needed, as are cost estimations in terms of increased investments; material losses to the leachate; handling of process water; and increased moisture in the product. |
| Massani saralash (separation of pulp) | Massani (tolalarga) ajratish Dastlabki, birlamchi saralash Nozik (qayta) saralash | Separation of pulp coarse separation fine-separation |
| Sellyulozani quritish (drying cellulose) | Sellyulozani aerofontan usulda quritish Sellyulozani havo bilan quritish Sellyulozani kamera usulida quritish Sellyulozani kontakt usulida quritish | Aerofountain drying of cellulose air-drying of cellulose chamber drying of cellulose contact drying of cellulose |
| Yog‘och massa olish(obtaining woodpulp) | Yog‘ochni (g‘o‘lani) tolali massaga aylantirish Sovuq holatda fibrillalarga ajratish | Woodpulp grinding cold grinding bleached woodpulp |

| | | |
|--|---|--|
| | Oqartirilgan yog‘och massa (bo‘tqa) | |
| Yog‘och massa (woodpulp) | Tozalanadigan yog‘och massa Termomexanik yog‘och massa Oqartirilgan yog‘och massa (bo‘tqa) Kimyoviy termomexanik yog‘och massa | Refiner woodpulp thermomechanical woodpulp bleached woodpulp chemicothermal woodpulp |
| Sellyuloza(ning) sifatini yaxshilash (pulprefining) | Sellyulozaga kislorod-ishqor bilan ishlov berish Qaytaruvchilar bilan oqartirish Gipoxlorit bilan oqartirish Oksidlovchilar bilan oqartirish Peroksidlar bilan oqartirish | Oxy- caustic treatment Bleaching deoxidizing agent , reducing agent, deoxidizer, reducer hypochlorite bleaching bleaching by oxidation (oxidation bleaching) bleaching by peroxide (peroxide bleaching) |
| Abrazivli (najdakli) qog‘oz (abrasive paper) | Abrazivli (najdakli) qog‘oz | Abrasive paper, emery paper, finishing paper, polishing paper, sandpaper |
| Sanitariya uchun qog‘oz (paper for the sanitary) | Sanitariya-gigiyena buyumlari tayyorlanadigan qog‘oz | Paper for the sanitary and hygienic means |
| Dekulyator (deaerator) | Massani gaz-havosizlantirish Dekulyator, havosizlantirgich | Mass deaeration deaerator |
| Kalandr(calender roll) | Mashina kalandri Ho‘l, yarimquruq kalandr Bosma naqsh tushiruvchi kalandr | Machine calender. Wet calender embossing calender |
| Kanifol (colophony) | Kanifol | Colophony, common resin, resin, wood rosin, rosin |

VIII. Adabiyotlar ro‘yxati

Maxsus adabiyotlar:

1. D.R. H. Jones, Michael F. Ashby. Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures and Processing. Fourth Edition. Elsevier, 2012. - 576p.
2. William D.Callister, Jr., David G.Rethwisch. Materials Science And Engineering. An Introduction. Eight Edition. USA, Wiley, 2010.- 1000 p.
3. Donald G. Baird, Dimitris I. Collias. Polymer Processing: Principles and Design, 2nd Edition. Wiley. США 2014. P. 542
4. John A. Tyrell. Fundamentals of Industrial Chemistry: Pharmaceuticals, Polymers, and Business 1st Edition. Publisher: Wiley. США, 2014. P. 673
5. Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. Vinyl Chloride Production. Capstone Design Project. Spring 2013. Chemical Engineering -University of Oklahoma. P. 731
6. M. Toth, M. D. Liptak, D. L. Phillips, and G. C. Shields, J. Chem. Phys., 114, 4595 (2001).
7. J.Bundschuh.Technologies for converting biomass to useful energy.CRC Press, Taylor&Fransic group. USA, 2013, 217-244 pp.
8. R.D. Perlack, G.G. Stevenson, R.B. Shelton. Prospects for Coal Briquettes as a Substitute Fuel for Wood and Charcoal in U.S. Agency for International Development Assisted countries. Oak Ridge National Laboratory. 1986. P. 7
9. Monica Ek, Goran Gellerstedt, Gunnar Henriksson Pulp and Paper Chemistry and Technology. De Gruyter. Germany 2009 y. p. 411
10. J. Newell, Stephenson.The manufacture of pulp and paper: a textbook of modern pulp and paper mill practice. USA 2011. P. 238
11. Я.Сеппяля. Роль древесной биомассы в биоэнергетическом бизнесе в России и в мире. Весенний биотопливный конгресс, Санкт-Петербург, Россия. 22.03.2016 г, 41 стр.
12. Темирбаева А.Л. Термическая обработка измельченной древесины в реакторах тарельчатого типа. Дисс. на соиск. уч.степ. канд.тех.наук., Казань, 2017. 173 с.

Internet resurslari:

1. <http://fabrikadecora.ru/katalog.cgi?base=katalog&id=74>
2. <http://www.termo-drevesina.ru/istoriyatmd.html>
3. <http://www.thermowood.fi/albumi/thermewoodtechnology/>
4. [/?gclid=CNqhxISGmMwCFYHOcgoddBkFhttp://thermoarena.com/?gclid=CNqhxISGmMwCFYHOcgoddBkaQ](http://thermoarena.com/?gclid=CNqhxISGmMwCFYHOcgoddBkFhttp://thermoarena.com/?gclid=CNqhxISGmMwCFYHOcgoddBkaQ)
5. <http://lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/2021>
6. <http://www.st-profi.ru/products/26/130/>
7. <http://www.briklis.ru/>
8. <http://www.ogniv.ru/index.php?id=briket>
9. <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/torrefaction>
10. <http://orbit.dtu.dk/en/publications/torrefaction-of-biomass-for-power-production%28f1dba92a-523f-4101-891d-8d2a757304cc%29.html>
11. <http://www.google.de/patents/US9057037>
12. http://www.cleandex.ru/articles/2012/05/16/biougol_chernye_pellety ili torrefaktsiya drevesnyh othodov
13. <http://www.findpatent.ru/patent/255/2559491.html>
14. <http://www.wood-pellets.com/cgi-bin/cms/index.cgi?ext=content&lang=1&pid=1736>
15. https://induforgroup.com/wp-content/uploads/2017/08/the_role_of_the_woody_biomass_in_bioenergy_business_ru_id_85929-min.pdf

