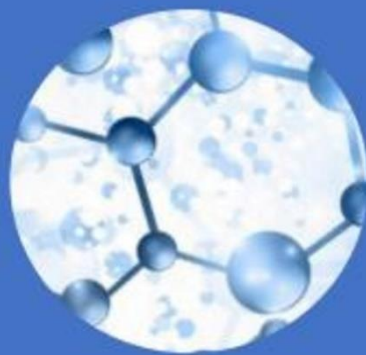


ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАЎБАР КАДРЛАРИНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ
ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ ТАШКИЛ ЭТИШ
БОШ ИЛМИЙ-МЕТОДИК МАРКАЗИ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ПЕДАГОГ КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ
ТАРМОҚ МАРКАЗИ



КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ
(органик моддалар ишлаб
чиқариш бўйича)
йўналиши

TOSHKENT
KIMYO-TEKNOLOGIYA
INSTITUTI

“СТРАТЕГИК РЕСУРСЛАР АСОСИДА ИННОВАЦИОН ОРГАНИК
МАҲСУЛОТЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШНИНГ ЗАМОНАВИЙ
ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ”

модули бўйича

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

ТОШКЕНТ – 2021 й.

Мазкур ўқув-услугий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 7 декабрдаги 648-сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида тайёрланди.

Тузувчилар:

Д.Н.Исмаев – Тошкент кимё-технология институти, “Нефтни қайта ишлаш кимёвий технологияси” кафедраси профессори, к.ф.д.

Х.Э.Қодиров – Тошкент кимё-технология институти, “Органик кимё ва оғир органик синтез технологияси” кафедраси доценти, к.ф.д.

А.Б.Жўраев – Тошкент кимё-технология институти “Юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар технологияси” кафедраси доценти, т.ф.д.

Р.А.Хабибуллаев – Тошкент кимё-технология институти “Целлюлоза ва ёғочсозлик технологияси” кафедраси доценти, т.ф.н.

Тақризчи:

А.М. Бочек – Россия Фанлар Академияси юқори молекулали бирикмалар институти Федераль фан муассасалари табиий полимерлар лабораторияси (Россия, Санкт-Петербург), етакчи илмий ходим, к.ф.д., проф.

Ўқув-услугий мажмуа Тошкент кимё-технология институти Кенгашининг 2020 йил 30-декабрдаги 4-сонли қарори билан наширга тавсия қилинган.

МУНДАРИЖА

1. Ишчи дастур	4
2. Модулни ўқитишда фойдаланиладиган интерфаол таълим методлари.....	12
3. Маъруза матнлари.....	22
4. Амалий машғулотлар учун материаллар, топшириқлар ва уларни бажариш бўйича тавсиялар.....	186
5. Битирув ишлари учун мавзулар.....	258
6. Кейслар банки.....	260
7. Глоссарий.....	265
8. Адабиётлар рўйхати.....	272
9. Мутахассис томонидан берилган тақриз.....	274

1. Ишчи дастур

Кириш

Дастур ривожланган мамлакатлардаги хорижий тажрибалар асосида “Кимёвий технология (органик моддалар ишлаб чиқариш бўйича)” қайта тайёрлаш ва малака ошириш ўналиши бўйича ишлаб чиқилган ўқув режа ва дастур мазмунидан келиб чиққан ҳолда тузилган бўлиб, у замонавий талаблар асосида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг мазмунини такомиллаштириш ҳамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг билимини ва касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қилади.

Қайта тайёрлаш ва малака ошириш йўналишининг ўзига хос хусусиятлари ҳамда долзарб масалаларидан келиб чиққан ҳолда дастурда тингловчиларнинг махсус фанлар доирасида органик моддалар ишлаб чиқаришнинг прогрессив технологиялари, истиқболли импорт ўрнини босувчи ва экспортга йўналтирилган технологиялар билан таништириш, кимё саноати маҳсулотларининг сифатини ва ишлаб чиқариш жараёнларини назорат қилиш, замонавий технологияларнинг ўзига хос хусусиятларига оид билим, кўникма ва малакаларини янгилаб боришга қаратилган муаммолари баён этилган.

Модулнинг мақсади ва вазифалари

“Кимёвий технология (органик моддалар ишлаб чиқариш бўйича)” йўналиши бўйича олий таълим муассасалари педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш курсининг ўқув дастурининг махсус фанлар блокига киритилган “Стратегик ресурслар асосида инновацион органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари” фани ишчи дастурининг **мақсади** – мутахассислик фанларидан дарс берувчи профессор ўқитувчиларни кимё саноатида ишлаб чиқаришнинг прогрессив технологиялари, Ўзбекистон Республикасида органик моддалар ишлаб чиқариш замонавий корхоналари, замонавий истиқболли импорт ўрнини босувчи ва экспортга йўналтирилган технологиялари тўғрисида назарий ва касбий тайёргарликни таъминлаш ва янгилаш, касбий компетентликни

ривожлантириш асосида таълим-тарбия жараёнларини самарали ташкил этиш ва бошқариш бўйича билим, кўникма ва малакаларни такомиллаштиришга қаратилган.

“Стратегик ресурслар асосида инновацион органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари” фанининг *вазифаси* -технологик ишлаб чиқаришни режалаштириш ва ташкиллаштиришни; технологик жараёнлар ўтказилиши учун оптимал омиллар танлашни; органик моддалар ишлаб чиқариш жараёнларидаги мавжуд долзарб амалий масалаларини ечиш учун янги технологияларни қўллаш, махсус фанлар соҳасидаги ўқитишнинг инновацион технологиялари ва илғор хорижийтажрибаларни ўзлаштириш; “Кимёвий технология (органик моддалар ишлаб чиқариш бўйича)” йўналишида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг фан ва ишлаб чиқариш билан интеграциясини таъминлашдир.

Модул бўйича тингловчиларнинг билим, кўникма, малакаси ва компетенцияларига қўйиладиган талаблар

“Стратегик ресурслар асосида инновацион органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари” фани бўйича тингловчиларқуйидаги янги билим, кўникма, малака ҳамда компетенцияларгаэга бўлишлари талаб этилади:

Тингловчи:

- органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш корхоналаридаги замонавий технологияларнинг турлари;
- инновацион технологияларнинг технологик жараёнда қўлланилиши;
- инновацион технологияларда қўлланиладиган материаллар, ишлаб чиқариладиган янги маҳсулот турлари;
- органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришда истиқболли импорт ўрнини босувчи ва экспортга йўналтирилган технологияларни *билиши* керак.

Тингловчи:

- муайян турдаги органик маҳсулот ишлаб чиқариш учун технологик жараённинг зарур технологик параметрларни танлаш;
- инновацион технологияларнинг афзаллик ва камчилик томонларини фарқлаш;
- инновацион технологияларни тадбиқ қилишда амалдаги ускуна ва жиҳозларнинг имкониятларидан фойдаланиш;
- инновацион технологияларнинг тузилмаси, жараёнлари ва операцияларининг мазмун-моҳиятини тушунтириб бериш *қўникмаларига* эга бўлиши лозим.

Тингловчи:

- Республикамизда ишлаб чиқариш корхоналари моддий базасини модернизация қилишда илм-фан, техника ва технологияларнинг ютуқлари қўллаш;
- муайян турдаги органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш бўйича инновацион технологияларни жорий қилиш;
- инновацион технологиялардаги нозик бўғинни аниқлаш;
- Интернет тизимидан замонавий инновацион технологияларни излаб топиш ва уларни муайян турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқиш учун тавсия қилиш;
- органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришни инновацион технологияларни қўллаган ҳолда лойиҳалаш *малакаларига* эга бўлиши зарур.

Тингловчи:

- технологик ишлаб чиқаришни режалаштириш ва ташкиллаштириш;
- технологик жараёнлар ўтказилиши учун оптимал омиллар танлаш;
- органик моддалар ишлаб чиқариш корхоналарида комплекс масалаларни ечиш;
- мутахассисликка мос янги илмий натижалар, илмий адабиётлар ёки илмий-тадқиқот лойиҳаларини таҳлил қилиш;
- органик моддалар ишлаб чиқариш жараёнларидаги мавжуд долзарб амалий масалаларини ечиш учун янги технологияларни қўллаш;

- намунавий методикалар ва бошқалар бўйича экспериментал тадқиқотларни ўтказиш ва уларнинг натижаларига ишлов бериш;
- органик маҳсулотларнинг хоссаларини аниқлаш ва йўналтирилган ҳолда бошқариш, хусусиятларининг сифатини назорат қилиш усулларини ишлаб чиқиш ва амалда қўллаш *компетенцияларига* эга бўлиши лозим.

Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар

“Стратегик ресурслар асосида инновацион органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари” курси маъруза ва амалий машғулотлар шаклида олиб борилади.

Курсни ўқитиш жараёнида таълимнинг замонавий методлари, педагогик технологиялар ва ахборот-коммуникация технологиялари қўлланилиши назарда тутилган:

- маъруза дарсларида замонавий компьютер технологиялари ёрдамида презентацион ва электрон-дидактик технологиялардан;
- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест сўровлари, ақлий хужум, гуруҳли фикрлаш, кичик гуруҳлар билан ишлаш, коллоквиум ўтказиш, ва бошқа интерактив таълим усулларини қўллаш назарда тутилади.

Модулнинг ўқув режадаги бошқа модуллар билан боғлиқлиги ва узвийлиги

“Стратегик ресурслар асосида инновацион органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари” модули қайта тайёрлаш ва малака ошириш йўналишини бўйича ўқув режадаги бошқа мутахассислик фанлари билан узлуксиз боғлиқ бўлиб, ушбу фанларни ўзлаштиришда амалий ёрдам беради. “Стратегик ресурслар асосида инновацион органик маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари” фанини тўлиқ ўзлаштириш ва амалий вазифаларни бажаришда юқори блоклардаги фанлар катта ёрдам беради.

Модулнинг олий таълимдаги ўрни

Модулни ўзлаштириш орқали тингловчилар Кимёвий технология (органик моддалар ишлаб чиқариш бўйича) – органик моддалар ишлаб чиқаришларининг замонавий усулларини ўрганиш, амалда қўллаш ва баҳолашга доир касбий компетентликка эга бўладилар.

Модул бўйича соатлар тақсимоти

№	Модул мавзулари	Тингловчининг ўқув юкلامаси, соат			
		Ҳаммаси	Аудитория ўқув юкلامаси		
			жумладан		
			Жами	назарий	амалий
1.	Органик синтез саноати стратегик ресурслари ва улар асосида инновацион маҳсулот ишлаб чиқариш технологиялари	10	10	4	6
2.	Юқори молекулали бирикмалар ишлаб чиқаришдаги стратегик ресурслар ва улар асосида инновацион полимер маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологиялари	10	10	4	6
3.	Ёғочга ишлов бериш ва целлюлоза саноатининг стратегик ресурслари ва улар асосида инновацион маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологиялари	10	10	4	6
4.	Органик маҳсулотларни тадқиқ қилишда физик-кимёвий таҳлил усуллари.	10	10	4	6
Жами:		40	40	16	24

Назарий машғулотлар мазмуни

1-мавзу: Органик синтез саноати стратегик ресурслари ва улар асосида инновацион маҳсулот ишлаб чиқариш технологиялари. Хлор органик моддалар ишлаб чиқаришнинг янги технологиялари. Метанол ишлаб чиқаришнинг инновацион технологиялари. Олефинларни олигомерланиш жараёнлари кимёвий технологияси.

2-мавзу:Юқори молекулали бирикмалар ишлаб чиқаришдаги стратегик ресурслар ва улар асосида инновацион полимер маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологиялари. Полимерлар синтез қилишнинг анъанавий технологиялари. Юқори босимли полиэтилен (паст зичликли). Қувур кўринишидаги аппаратда юқори босимли полиэтилен ишлаб чиқариш. Паст босимли (юқори зичликли) полиэтиленни газ фазасида олиш. Суюқ фаза ва паст босимда (юқори зичликли) полиэтилен олиш. "ФИЛИПС" фирмаси технологияси бўйича, ўртача босимда олинган полиэтилен (юқори зичликли). SKLEARTECH технологияси бўйича турли маркали полиэтилен олиш. Турли технологик усул ва жараёнларда олинган полиэтиленнинг хоссалари.

3-мавзу:Ёғочга ишлов бериш ва целлюлоза саноатининг стратегик ресурслари ва улар асосида инновацион маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологиялари.

Термоёғоч ва унинг хоссалари. Ёқилғи брикети, унинг хоссалари ва ишлатилиши. Куйдирилган биомасса ва унинг хоссалари.Целлюлоза саноатдаги муаммолар ва ривожлантиришнинг инновацион йўллари.

4-мавзу:Органик маҳсулотларни тадқиқ қилишда физик-кимёвий таҳлил усуллари.

Оптик, спектрал таҳлил, инфрақизил спектроскопия, ядро магнит резонанси, масс-спектрометрия. Хроматография. Сифат ва миқдорий таҳлил. Асосий таҳлил ускуналари.

Амалий машғулотлар мазмуни

1-амалий машғулот: Галогенорганик бирикмалар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари.

Углеводородларни хлорлаш жараёнлари назарий асослари ўрганилиб, муҳим галогенорганик моддалар – винилиденхлорид, хлоропрен, эпихлоргидрин, винилфторид, хладонлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари ҳамда галогенлашнинг металласосли, криоген ва электрохимёвий усуллари таҳлил қилинади.

2-амалий машғулот: SKLEARTECH технологияси бўйича йилига 125 минг тонна полиэтилен ишлаб чиқаришда хом ашёни сарф балансини ҳисоблаш.

Йилига 6000 т бутен-1 ишлаб чиқариш учун сарф бўладиган этилен миқдори. Бир йилда сарф бўладиган этиленнинг умумий миқдори. 125 000 тонна полиэтилен ишлаб чиқариш учун харажат қилинаётган мономерлар миқдори. Мономерлар аралашмасидан полимерга айланадиган миқдор. Ҳосил бўлган полиэтилен гранулаларини элашда катталиги тўғри келмаган гранулалар миқдори, полимерга айланаётган мономерлар миқдори. Гранулага қирқиш вақтида совутиш сувида йиғилиб қолган полимерни майда заррачалари, полимерга айланаётган мономерлар миқдори. Экструдерлаш жараёнида учиб чиқаётган циклогексани чиқариб юбориш тирқишидан йўқотилаётган полимер миқдори. Қолдиқ циклогександан тозалашда (буғлатгичда) циклогексан буғлари билан олиб чиқиладиган полимер миқдори. Циклогександа эриган мономерлар (паст молекулали) полиэтилен миқдори. Фаолсизлантирилган катализаторлар билан чўкмага тушиб, олиб чиқиб кетиладиган полимер миқдори. Полимерлар ишлаб чиқариш корхоналарида асосий ва ёрдамчи жиҳоз ва дастгоҳларни танлаш ва ҳисоблаш.

3-амалий машғулот: Ёғочсозлик ва целлюлоза саноатидаги инновацион технологияларни ўрганиш.

Термоёғоч хоссаларини ўрганиш. Ёқилғи брикетларини ўрганиш. Куйдирилган биомассани ўрганиш.

Қоғоз саноатдаги муаммолар ва ривожлантиришнинг инновацион йўллари. Таркибида целлюлоза сақловчи хом ашёлардан целлюлоза олишнинг инновацион технологиялари.

4-амалий машғулот: Органик маҳсулотларни тадқиқ қилишда физик-кимёвий таҳлил усуллари.

Эритмада пикрин кислотасининг миқдорини спектрофотометрия усулида аниқлаш. Азобўёқ ҳосил бўлишида 4–нитроанилин миқдорини аниқлаш.

Органик маҳсулотларини спектрал таҳлили, моддаларнинг спектрларини ўрганиш.

Ўқитиш шакллари

Мазкур модул бўйича қуйидаги ўқитиш шаклларидан фойдаланилади:

- маърузалар, амалий машғулотлар (маълумотлар ва технологияларни англаб олиш, ақлий қизиқишни ривожлантириш, назарий билимларни мустаҳкамлаш);
- давра суҳбатлари (кўрилаётган лойиҳа ечимлари бўйича таклиф бериш қобилиятини ошириш, эшитиш, идрок қилиш ва мантиқий хулосалар чиқариш);
- баҳс ва мунозаралар (лойиҳалар ечими бўйича далиллар ва асосли аргументларни тақдим қилиш, эшитиш ва муаммолар ечимини топиш қобилиятини ривожлантириш).

2.Модулни ўқитишда фойдаланиладиган интерфаолтаълим методлари

“SWOT-таҳлил” методи.

Методнинг мақсади: мавжуд назарий билимлар ва амалий тажрибаларни таҳлил қилиш, таққослаш орқали муаммони ҳал этиш йўллари топишга, билимларни мустаҳкамлаш, такрорлаш, баҳолашга, мустақил, танқидий фикрлашни, ностандарт тафаккурни шакллантиришга қаратилган.



Намуна: Куйдирилганбиомасса учун SWOT таҳлилини амалга оширинг.

• S	• Кучли томонлари	<ul style="list-style-type: none"> • экологиянинг турли чиқиндилар билан ифлосланишининг олди олинади; • ҳажмий энергия сиғими ошади (зичлик ортиши билан); • ёниш иссиқлиги ошади; • таркибидаги кислород миқдори камаяди; • курук ва гидрофоб бўлади; • таркибидаги биологик моддалар камаяди; • таркибидаги хлор миқдори камаяди; • мўртлиги ортади, майдалаш харажатлари ва заррачаларнинг ўлчамлари камаяди, заррачаларнинг сирт юзаси ортади; • сифати ва гомогенлиги яхшиланади; • кислота ажратмасдан тоза ёнади.
• W	• Кучсиз томонлари	<ul style="list-style-type: none"> • инвестиция учун харажатлар талаб этилади; • жорий харажатлар сарфланади; • маҳсулот ишлаб чиқаришда энергия йўқотилади; • маҳсулотнинг зичлигини ва сифатини таъминлаш ва сақлаш муаммоси; • сотиб олиш, мижозга сотиш муаммолари.
• O	• Имкониятлари (ички)	<ul style="list-style-type: none"> • экологиянинг ортикча чиқиндилар билан ифлосланишининг олди олинади; • барча биомассалардан олинadиган қўшимча юқори калорияли ёқилғи ҳисобланади; • минитехнологияларини ишлаб чиқиш мумкин.
• T	• Тўсиқлар (ташқи)	<ul style="list-style-type: none"> • қишлоқ хўжалик чиқиндиларининг (ғўзапоя, сомон, шоли қобиғи ва х.к.) "эга" лари бор; • истеъмолчилар бозори шаклланмаган; • бошқа ўчоқларга мослаштириш зарур.

Хулосалаш методи

Методнинг мақсади: Бу метод мураккаб, кўптармоқли, мумкин қадар, муаммоли характеридаги мавзуларни ўрганишга қаратилган. Методнинг моҳияти шундан иборатки, бунда мавзунинг турли тармоқлари бўйича бир хил ахборот берилади ва айти пайтда, уларнинг ҳар бири алоҳида аспектларда муҳокама этилади. Масалан, муаммо ижобий ва салбий томонлари, афзаллик, фазилат ва камчиликлари, фойда ва зарарлари бўйича ўрганилади. Бу интерфаол метод танқидий, таҳлилий, аниқ мантиқий фикрлашни муваффақиятли ривожлантиришга ҳамда ўқувчиларнинг мустақил ғоялари, фикрларини ёзма ва оғзаки шаклда тизимли баён этиш, химоя қилишга имконият яратади. “Хулосалаш” методидан маъруза машғулотларида индивидуал ва жуфтликлардаги иш шаклида, амалий ва семинар машғулотларида кичик гуруҳлардаги иш шаклида мавзу юзасидан

билимларни мустаҳкамлаш, таҳлили қилиш ва таққослаш мақсадида фойдаланиш мумкин.

Методни амалга ошириш тартиби:



тренер-ўқитувчи иштирокчиларни 5-6 кишидан иборат кичик гуруҳларга ажратади;



тренинг мақсади, шартлари ва тартиби билан иштирокчиларни таништиргач, ҳар бир гуруҳга умумий муаммони таҳлил қилиниши зарур бўлган қисмлари туширилган тарқатма материалларни тарқатади;



ҳар бир гуруҳ ўзига берилган муаммони атрофлича таҳлил қилиб, ўз мулоҳазаларини тавсия этилаётган схема бўйича тарқатмага ёзма баён қилади;



навбатдаги босқичда барча гуруҳлар ўз тақдимотларини ўтказадилар. Шундан сўнг, тренер томонидан таҳлиллар умумлаштирилади, зарурий ахборотлар билан тўлдирилади ва мавзу яқунланади.

Намуна:

Алтернатив ёқилғи турлари					
Ёқилғи брикетлари		Пеллетлар		Қуйдирилган ёғоч	
афзаллиги	камчилиги	афзаллиги	камчилиги	афзаллиги	камчилиги
					и
Хулоса:					

“Кейс-стади” методи

«Кейс-стади» - инглизча сўз бўлиб, («case» – аниқ вазият, ҳодиса, «stadi» – ўрганмоқ, таҳлил қилмоқ) аниқ вазиятларни ўрганиш, таҳлил қилиш асосида ўқитишни амалга оширишга қаратилган метод ҳисобланади. Кейсда очик ахборотлардан ёки аниқ воқеа-ҳодисадан вазият сифатида таҳлил учун фойдаланиш мумкин. Кейс ҳаракатлари ўз ичига қуйидагиларни камраб олади: Ким (Who), Қачон (When), Қаерда (Where), Нима учун (Why), Қандай/ Қанақа (How), Нима-натижа (What).

“Кейс методи” ни амалга ошириш босқичлари

Иш босқичлари	Фаолият шакли ва мазмуни
1-босқич: Кейс ва унинг ахборот таъминоти билан таништириш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ якка тартибдаги аудио-визуал иш; ✓ кейс билан танишиш (матнли, аудио ёки медиа шаклда); ✓ ахборотни умумлаштириш; ✓ ахборот таҳлили; ✓ муаммоларни аниқлаш
2-босқич: Кейсни аниқлаштириш ва ўқув топшириғни белгилаш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ индивидуал ва гуруҳда ишлаш; ✓ муаммоларни долзарблик иерархиясини аниқлаш; ✓ асосий муаммоли вазиятни белгилаш
3-босқич: Кейсдаги асосий муаммони таҳлил этиш орқали ўқув топшириғининг ечимини излаш, ҳал этиш йўлларини ишлаб чиқиш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ индивидуал ва гуруҳда ишлаш; ✓ муқобил ечим йўлларини ишлаб чиқиш; ✓ ҳар бир ечимнинг имкониятлари ва тўсиқларни таҳлил қилиш; ✓ муқобил ечимларни танлаш
4-босқич: Кейс ечимини ечимини шакллантириш ва асослаш, тақдимот.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ якка ва гуруҳда ишлаш; ✓ муқобил вариантларни амалда қўллаш имкониятларини асослаш; ✓ ижодий-лойиҳа тақдимотини тайёрлаш; ✓ якуний хулоса ва вазият ечимининг амалий аспектларини ёритиш

Кейс. Биомассадан олинган ёқилғи брикетда кул миқдори меъёрдан юқори эканлиги аниқланди. Кул миқдорини камайтириш йўлларини изланг.

Кейсни бажариш босқичлари ва топшириқлар:

- Кейсдаги муаммони келтириб чиқарган асосий сабабларни белгиланг, зарур билимлар рўйхатини тузинг (индивидуал ва кичик гуруҳда).
- Кул миқдорини камайтириш учун бажариладиган ишлар кетма-кетлигини белгиланг (жуфтликда ишлаш).
- Куйдирилган биомассадан кулни йўқотиш йўлларини изланг.
- Бажарилган ишларни тақдимот қилинг.

«ФСМУ» методи

Технологиянинг мақсади: Мазкур технология иштирокчилардаги умумий фикрлардан хусусий хулосалар чиқариш, таққослаш, қиёслаш орқали ахборотни ўзлаштириш, хулосалаш, шунингдек, мустақил ижодий фикрлаш кўникмаларини шакллантиришга хизмат қилади.

Мазкур технологиядан маъруза машғулотларида, мустаҳкамлашда, ўтилган мавзунини сўрашда ҳамда амалий машғулот натижаларини таҳлил этишда фойдаланиш тавсия этилади.

Технологияни амалга ошириш тартиби:

- қатнашчиларга мавзуга оид бўлган якуний хулоса ёки ғоя таклиф этилади;
- ҳар бир иштирокчига ФСМУ технологиясининг босқичлари ёзилган қоғозларни тарқатилади:
- иштирокчиларнинг муносабатлари индивидуал ёки гуруҳий тартибда тақдирот қилинади.



ФСМУ таҳлили қатнашчиларда касбий-назарий билимларни амалий машқлар ва мавжуд тажрибалар асосида тезроқ ва муваффақиятли ўзлаштирилишига асос бўлади.

Намуна: Қуйидаги фикрни ФСМУ орқали таҳлил қилинг.

ФИКР: “Шоли қобиғи асосида юқори калорияли брикет олиш мумкин”.

САБАБ: “Пиролиз натижасида ҳосил бўладиган кулни камайтириш учун турли имкониятлар мавжуд”.

МИСОЛ: “Қуйдирилган шоли қобиғини ювиш ва қуритиш усулларида фойдаланиш мумкин”.

УМУМЛАШТИРИШ: “Шоли қобиғи асосида юқори калорияли брикет олиш учун пиролиз натижасида ҳосил бўлган кулни ювиш ва қайта қуритиш орқали йўқотиш мумкин”.

“Инсерт” методи

Методнинг мақсади: Мазкур метод ўқувчиларда янги ахборотлар тизимини қабул қилиш ва билимларни ўзлаштирилишини енгиллаштириш

мақсадида қўлланилади, шунингдек, бу метод ўқувчилар учун хотира машқи вазифасини ҳам ўтайди.

Методни амалга ошириш тартиби:

➤ ўқитувчи машғулотга қадар мавзунинг асосий тушунчалари мазмуни ёритилган инпут-матнни тарқатма ёки тақдимот кўринишида тайёрлайди;

➤ янги мавзу моҳиятини ёритувчи матн таълим олувчиларга тарқатилади ёки тақдимот кўринишида намойиш этилади;

➤ таълим олувчилар индивидуал тарзда матн билан танишиб чиқиб, ўз шахсий қарашларини тегишли сўзларнинг остига чизиб ёки чизмасдан, махсус белгиларни (v - таниш маълумот, ? - мазкур маълумотни тушунмадим, изоҳ керак, + - бу маълумот мен учун янгилик, "-" - бу фикр ёки мазкур маълумотга қаршиман ва ҳ.к.) варақ ҳошиясига қўйиш орқали ифодаляйдилар.

Белгиланган вақт якунлангач, таълим олувчилар учун нотаниш ва тушунарсиз бўлган маълумотлар ўқитувчи томонидан таҳлил қилиниб, изоҳланади, уларнинг моҳияти тўлиқ ёритилади. Саволларга жавоб берилади ва машғулот якунланади. Техник матнни инсерт усулида белгилашни амалий машғулотнинг уй вазифаси (мустақил иш) сифатида бериш ҳам мумкин.

“Тушунчалар таҳлили” методи

Методнинг мақсади: мазкур метод талабалар ёки қатнашчиларни мавзу буйича таянч тушунчаларни ўзлаштириш даражасини аниқлаш, ўз билимларини мустақил равишда текшириш, баҳолаш, шунингдек, янги мавзу буйича дастлабки билимлар даражасини ташҳис қилиш мақсадида қўлланилади.

Методни амалга ошириш тартиби:

- иштирокчилар машғулот қоидалари билан таништирилади;
- ўқувчиларга мавзуга ёки бобга тегишли бўлган сўзлар, тушунчалар номи туширилган тарқатмалар берилади (индивидуал ёки гуруҳли тартибда);
- ўқувчилар мазкур тушунчалар қандай маъно англатиши, қачон, қандай ҳолатларда қўлланилиши ҳақида ёзма маълумот берадилар;

- белгиланган вақт якунига етгач ўқитувчи берилган тушунчаларнинг тўғри ва тўлиқ изоҳини ўқиб эшиттиради ёки слайд орқали намойиш этади;
- ҳар бир иштирокчи берилган тўғри жавоблар билан ўзининг шахсий муносабатини таққослайди, фарқларини аниқлайди ва ўз билим даражасини текшириб, баҳолайди.

Намуна: “Модулдаги таянч тушунчалар таҳлили”

Тушунчалар	Сизнингча бу тушунча қандай маънони англатади?	Қўшимча маълумот
Pin-Kay -брикетлари	Брикетларнинг 4 ёки 6 қиррали тури. Уларнинг ўртасида радиал тешик бўлади. Брикет механик шнекли прессларда юқори босимда (1000-1100 бар) прессланади. Прессланаётганда брикетларни сирти иссиқлик таъсирида қуяди ва қорайиб қолади.	
Torrefaction	"Torrefaction" (французча "қуйдириш") - биомассага иссиқлик билан аста-секин дастлабки ишлов бериш ва тозалаш жараёнидир. Ишлов бериш ҳарорати 200-350°C оралиғида бўлиб, бу жараён худди кофе доналарини қовуришдагига ўхшаб кетади. Қуйдирилган биомасса қаттиқ энергия ташувчи бўлиб, биомасса ва ёғоч кўмири ўртасидаги табиий хоссалари яхшиланган маҳсулот ҳисобланади.	
Пеллет	Ёқилғи сифатида ишлатиладиган майда брикет. У майда гранула шаклида ишлаб чиқарилади.	
RUF-брикетлар	Тўғри тўртбурчакли призма шаклидаги брикетлар. Бу ном брикет ишлаб чиқарувчи жиҳоз номидан олинган. RUF-брикетларнинг шакли худди ғиштга ўхшайди. Бу брикетлар гидравлик прессларда юқори босимда (300-400 бар) пресслаб чиқарилади.	

Изоҳ: Иккинчи устунчага қатнашчилар томонидан фикр билдирилади. Мазкур тушунчалар ҳақида қўшимча маълумот глоссарийда келтирилган бўлиши мумкин.

"Венн диаграммаси" методи

Методнинг мақсади: Бу метод график тасвир орқали ўқитишни ташкил этиш шакли бўлиб, у иккита (учта, тўртта ва ҳ.к.) ўзаро кесишган айлана тасвири орқали ифодаланади. Мазкур метод турли тушунчалар, асослар, тасавурларнинг анализ ва синтезини икки аспект орқали кўриб чиқиш, уларнинг умумий ва фарқловчи жиҳатларини аниқлаш, таққослаш имконини беради.

Методни амалга ошириш тартиби:

- иштирокчилар икки кишидан иборат жуфтликларга бирлаштириладилар ва уларга кўриб чиқиладиган тушунча ёки асоснинг ўзига хос, фарқли жиҳатларини (ёки акси) доиралар ичига ёзиб чиқиш таклиф этилади;

- навбатдаги босқичда иштирокчилар тўрт (3-5) кишидан иборат кичик гуруҳларга бирлаштирилади ва ҳар бир жуфтлик ўз таҳлили билан гуруҳ аъзоларини таништириладилар;

- жуфтликларнинг таҳлили эшитилгач, улар биргалашиб, кўриб чиқиладиган муаммо ёхуд тушунчаларнинг умумий жиҳатларини (ёки фарқли) излаб топадилар, умумлаштириладилар ва доирачаларнинг кесишган қисмига ёзадилар.

Намуна: Анимациялар яратиш имкониятлари бўйича



“Блиц-ўйин” методи

Методнинг мақсади: ўқувчиларда тезлик, ахборотларни таҳлил қилиш, режалаштириш, башоратлаш кўникмаларини шакллантиришдан иборат. Мазкур методни баҳолаш ва мустаҳкамлаш мақсадида қўллаш мумкин.

Методни амалга ошириш босқичлари:

1. Дастлаб иштирокчиларга белгиланган мавзу юзасидан тайёрланган топшириқ, яъни тарқатма материаллар алоҳида-алоҳида берилди ва улардан материални синчиклаб ўрганиш талаб этилади. Шундан сўнг, иштирокчиларга тўғри жавобларни тарқатмадаги «якка баҳо» колонкасига белгилаш кераклиги тушунтирилади. Бу босқичда вазифа якка тартибда бажарилади.

2. Навбатдаги босқичда тренер-ўқитувчи иштирокчиларга уч (3-5) кишидан иборат кичик гуруҳларга бирлаштиради ва гуруҳ аъзоларини ўз фикрлари билан гуруҳдошларини таништириб, баҳслашиб, бир-бирига таъсир ўтказиб, ўз фикрларига ишонтириш, келишган ҳолда бир тўхтамга келиб, жавобларини «гуруҳ баҳоси» бўлимига рақамлар билан белгилаб чиқишни топширади.

3. Барча кичик гуруҳлар ўз ишларини тугатгач, тўғри ҳаракатлар кетма-кетлиги тренер-ўқитувчи томонидан ўқиб эшиттирилади ва ўқувчилардан бу жавобларни «тўғри жавоб» бўлимига ёзиш сўралади.

4. «Тўғри жавоб» бўлимида берилган рақамлардан «якка баҳо» бўлимида берилган рақамлар таққосланиб, фарқ бўлса «0», мос келса «1» балл қўйиш сўралади. Шундан сўнг «якка хато» бўлимидаги фарқлар юқоридан пастга қараб қўшиб чиқилиб, умумий йиғинди ҳисобланади.

5. Худди шу тартибда «тўғри жавоб» ва «гуруҳ баҳоси» ўртасидаги фарқ чиқарилади ва баллар «гуруҳ хатоси» бўлимига ёзиб, юқоридан пастга қараб қўшилади ва умумий йиғинди келтириб чиқарилади.

6. Тренер-ўқитувчи якка ва гуруҳ хатоларини тўпланган умумий йиғинди бўйича алоҳида-алоҳида шарҳлаб беради.

7. Иштирокчиларга якка тартибда (50%) ва гуруҳда (50%) олган баҳоларига қараб, уларнинг мавзу бўйича ўзлаштириш даражалари аниқланади.

«Турли биомассаларни торрефикация қилиш» кетма-кетлигини жойлаштиринг. Ўзингизни текшириб кўринг!

Ҳаракатлар мазмуни	Якка баҳо	Якка хато	Тўғри жавоб	Гуруҳ баҳоси	Гуруҳ хатоси
Дағал қуритиш					
Аниқ қуритиш					
Торрефикация					
Совутиш					
Майдалаш					
Пресслаш					
Совутиш					

“Брифинг” методи

“Брифинг”- (инг. briefing-қисқа) бирор-бир масала ёки саволнинг муҳокамасига бағишланган қисқа пресс-конференция.

Ўтказиш босқичлари:

1. Такдимот қисми.
2. Муҳокама жараёни (савол-жавоблар асосида).

Брифинглардан тренинг яқунларини таҳлил қилишда фойдаланиш мумкин. Шунингдек, амалий ўйинларнинг бир шакли сифатида қатнашчилар билан бирга долзарб мавзу ёки муаммо муҳокамасига бағишланган брифинглар ташкил этиш мумкин бўлади. Талабалар ёки тингловчилар томонидан яратилган мобил иловаларнинг такдимотини ўтказишда ҳам фойдаланиш мумкин.

3. Маъруза матнлари

1-маъруза: Органик синтез саноати стратегик ресурслари ва улар асосида инновацион маҳсулот ишлаб чиқариш технологиялари.

1–қисм: Хлорорганик моддалар ишлаб чиқаришнинг янги технологиялари

Режа:

1. Хлорорганик бирикмаларнинг асосий синфлари, уларни ишлаб чиқариш истиқболлари.
2. Винилхлорид ишлаб чиқариш технологияси.
3. Этандан винилхлорид синтез қилиш.
4. Этилендан винилхлориднинг икки босқичли синтези.
5. Этилендан винилхлорид олишнинг бир босқичли жараёни. “Staffer” фирмаси жараёни.
6. Оксидлаш-хлорлаш орқали этилендан винилхлорид олиш.

Таянч иборалар: *Органик синтез, органик моддалар, технология, хлорлаш, комплекс технологиялар, этилен, ацетилен, “Стаффер”, галогенлаш реакторлари, «Виннолит», оксидлаш-хлорлаш, бирлаштирилган усул*

1. Хлорорганик бирикмаларнинг асосий синфлари, уларни ишлаб чиқариш истиқболлари

“Биз ҳаётимизнинг турли жабҳаларида, халқ хўжалигининг барча соҳаларида туб ислоҳотларни амалга ошириб, янгиланиш сари борар эканмиз, ушбу ислоҳотларнинг ижобий томонга ўзгариши, маънавий юксалишимизга кўмак бериши ҳамда миллий ғурур ва ифтихоримизни кучайтириши кўп жиҳатдан ҳар томонлама етук кадрларга боғлиқ эканини унутмаслигимиз лозим. Республикамизнинг иқтисодий, сиёсий ва маънавий жиҳатдан ҳар томонлама раванқ топишида, бу соҳалардаги муаммоларни ҳал қилишимизда ҳам миллий кадрлар бош омиллардан бири бўлади” – дея таъкидлайди Президентимиз ўзининг “Замонавий кадрлар тайёрлаш – ислоҳотлар муваффақиятининг асоси” номли маърузасида.

Айтиш мумкинки, бугунги кунда ҳукуматимиз томонидан амалга оширилаётган ислохотларнинг аксарияти биз чуқур билим олишимиз, касб-хунар сирларини мукамал ўзлаштиришимиз учун етарли шарт-шароитлар яратишни таъминлашга қаратилган. Шундай экан, бизлар ўзимиз учун яратилаётган имкониятлардан самарали фойдаланган ҳолда ўз билимимизни оширишимиз ва олган билимларимиздан ватанимиз равнақи йўлида фойдаланишимиз лозим.

Органик синтез маҳсулотларини олиш ва улар асосида материаллар ишлаб чиқариш ҳозирги кун кимё саноати олдида турган муҳим вазифадир. Бир йилда ер юзининг турли нуқталарида юз миллионлаб тонна органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқарилади. Булар асосий органик синтез маҳсулотлари – углеводородлар ва улар асосидаги материаллар (этилен, пропилен, бутиленлар, бутадиен, бензол, толуол, ксилоллар, стирол ва бошқалар), галогенли ҳосилалар (метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, тўртхлорли углерод, этилхлорид, дихлоретан, хлорбензол, хлоропрен ва бошқалар), спиртлар, феноллар, алдегидлар ва кетонлар, карбон кислотлар, оддий ва мураккаб эфирлар, нитриллар ва аминлар, сулфокислоталар, азо- ва дазобирикмалар ҳамда бошқалар; нозик органик синтез маҳсулотлари (бўёқлар, доривор воситалар, хушбўй хидли моддалар, пестицидлар, киноматериаллар, кимёвий реактивлар), табиий энергия ташувчилар ва углеродли материаллар, кимёвий толалар ҳамда каучук ва резина маҳсулотларидир. Органик синтез маҳсулотларининг бу турлари кўплаб адабиётларда ёритиб берилган ва уларнинг хусусиятлари батафсил ўрганилган.

Юқоридаги кимё йўналишлари орасида галогенли ҳосилалар етакчи қаторларда саналиб, улардан моно-, ди-, трихлорметанлар, винилхлорид, хлоропрен, хлорбензоллар халқ ва қишлоқ хужалигини турли маҳсулотлар билан таъминлашга хизмат қилиб келмоқда.

Каустик соданинг алтернатив ўринбосарлари мавжуд эмаслиги, уни ишлаб чиқаришда ҳосил бўлувчи хлорнинг бартараф этилишини талаб этади. Технологик тизимларда бир йилда ҳосил бўлувчи 50 млн. тонна хлорнинг

40% винилхлорид олиш учун сарфланиши ҳисоблаб чиқилган ва бу кўрсаткич нафақат винилхлорид муҳим мономер эканлигини балки қатор экологик муаммоларнинг ечими эканлигини ҳам асослайди.

Винилхлорид ишлаб чиқариш бўйича етакчилик, АҚШ, Германия, Япония каби дунёнинг ривожланган мамлакатлари улушига тўғри келади. Бу соҳада Германия компанияларидан «ВинТек» тасаруфидаги «Виннолит» фирмаси етакчилик қилиб, йиллик қуввати 650000 т ПВХ ва 630000 т ВХМ ишлаб чиқарилади.

2. Винилхлорид ишлаб чиқариш технологияси

Винилхлорид хлорорганик бирикмалар синтези саноатининг энг муҳим маҳсулотларидан бири ҳисобланади, ер юзидаги хлорнинг 25 – 30 % гача винилхлорид синтези учун сарфланади. Винилхлорид ўз навбатида ишлаб чиқариш хажми бўйича полиэтилендан сўнг иккинчи қаторда саналувчи поливинилхлорид олиш учун мономер ҳисобланади. 1990 йил аввалида 5 млн. тонна бўлса, 2000 йилга келиб дунёда 25 млн. тоннадан зиёд ишлаб чиқарила бошланди. Поливинилхлорид саноатнинг кўпгина тармоқларида, жумладан қурилда, электротехникада ва электроникада, целлюлоза ва қоғоз, эластомерлар ва толаҳосил қилувчи полимерлар ишлаб чиқаришда, пол, кийим-кечак, пояфзал ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

Поливинилхлориднинг асосий истемолчиси газ- ва сувузатиш учун қувирлар ишлаб чиқарувчи саноат бўлиб, жами полимернинг 20 – 55 % гача ушбу мақсадларда сарфланади. Ҳозирда ёғоч материалларини ўрнини босувчи маҳсулотлар ишлаб чиқаришда ҳам кенг қўлланила бошланди. Винилхлорид ишлаб чиқариш учун дастлабки хом ашёлар бўлиб, этан, этилен ва ёки ацетилен хизмат қилади.



Винилхлорид олишнинг тўрт хил саноат усули мавжуд:

1. Этиленни тўғридан-тўғри хлорлаш ёки оралик маҳсулот сифатида 1,2-дихлорэтан ҳосил бўлиб, сўнгра пиролизланишидан винилхлорид ва водород хлоридлар ҳосил бўлувчи оксидлаш-хлорлаш босқичларини ўз ичига олган икки босқичли усул



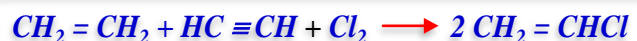
Ҳосил бўлувчи водородхлорид этиленни оксидлаш-хлорлаш жараёни учун ҳам ашё ҳисобланади.

2. Этилен ва ацетилендан ҳам ашё сифатида фойдаланилувчи комбинирланган усул, бу жараён этиленни дихлорэтангача хлорлаш ва унинг пиролизи босқичларини қамраб олади:

Ҳосил бўлувчи водородхлорид эса ацетиленни винилхлоридгача гидрохлорлаш учун сарфланади:



ёки умумий



3. Бензинни пиролизи орқали этилен ва ацетилен аралашмалари ҳосил қилиш ва сўнгра ушбу аралашмани гидрохлорлаш ҳамда хлорлаш орқали винилхлорид олиш бочқичларидан иборат бўлган, енгил бензин асосий хом ашё ҳисобланувчи комбинирланган усул. Ҳосил бўлувчи дихлорэтан сўнгра рекциклга қайтарилади ва пиролизга учратилади ҳамда водородхлорид ажралиши билан винилхлоридга ўзгартирилади.

4. Ацетиленни гидрохлорлаш:



Юқорида келтирилган усуллардан саноат миқёсида этилен асосида винилхлорид ишлаб чиқариш кенг жорий қилинган. Масалан, АҚШ 1989 йилга қадар ишлаб чиқарилаётган барча винилхлорид айнан шу усул билан олинган.

3. Этандан винилхлорид синтез қилиш.

Этилен асосида винилхлорид олишнинг умумлаштирилган усули

Ушбу усул асосида учта кимёвий реакциялар сақланади:

- *этиленни тўғридан-тўғри дихлорэтангача хлорлаш;*
- *этиленни дихлорэтангача оксидлаш-хлорлаш;*
- *дихлорэтанни винилхлоридгача пиролизи.*

Этиленни тўғридан-тўғри хлорлаш.

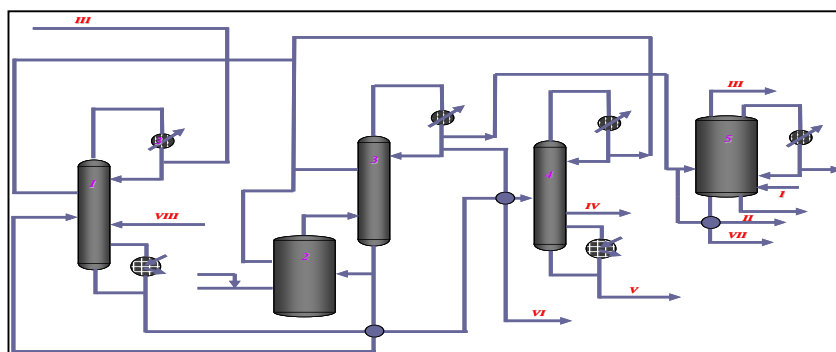
Винилхлоридни умумлаштирилган жараёнлар орқали ишлаб чиқариш усулларида этиленни тўғридан-тўғри хлорлаш босқичи муҳим аҳамиятга эга. Айнан шу босқичда пиролиз жараёни учун дихлорэтан ҳосил бўлади. Тўғридан-тўғри ва оксидлаш хлорлаш жараёнларида хом ашё нисбатлари одатда 1:1 танланади. Льюис кислоталари катализаторлигида амалга ошувчи этиленни хлорлаш реакцияси электрофил бирикиши механизми орқали амалга ошади.



Хлор ва этиленнинг таъсирлашувчи қайнаётган дихлорэтан муҳитида 90 – 110 °С олиб борилади. Қўшимча реакциялар, масалан три- ва этан

полихлоридлар ҳосил бўлишини реакцияни 50 – 70 °С ҳароратларда олиб бориш билан олдини олиш мумкин. Ингибиторлардан (кислород, темир хлориди) фойдаланиш реакция ҳароратларини 40 – 60 °С гача камайтириш имкониятини беради ва бунда дихлорэтан бўйича селективлик деярли 100 % бўлиши аниқланган.

Этиленни тўғридан-тўғри хлорлаш жараёни принципиал технологик схемаси 1-расмда келтирилган.



1.1-расм. Этиленни тўғридан-тўғри хлорлаш жараёни принципиал технологик схемаси

1, 3, 4 – ректификацион колонналар; 2 - реактор; 5 – хлорлаш реактори Оқимлар: I – хлор; II – этилен; III – абгазлар; IV – қайта ишлаш учун; V –ёқиш учун; VI – тайёр дихлорэтан; VII – ювилиши зарур бўлган дихлорэтан; VIII – енгил учувчан маҳсулотлар қайта ишлашга.

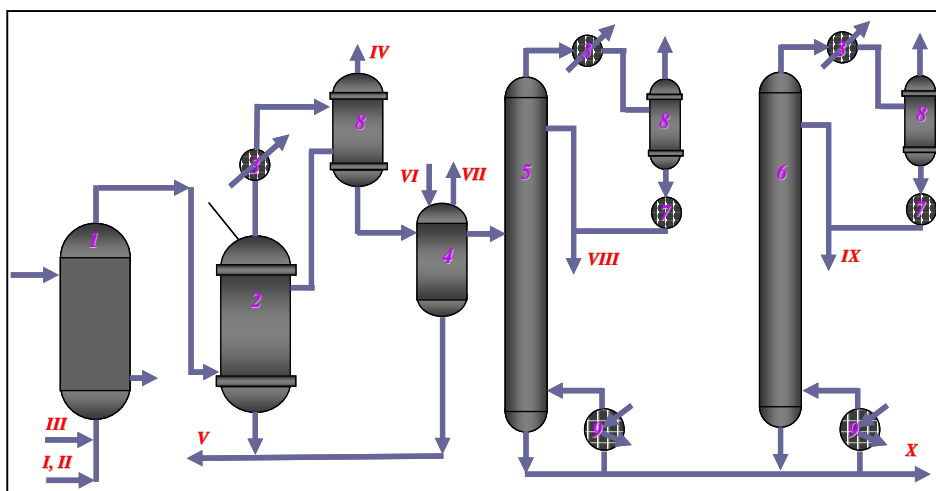
Оксидлаш-хлорлаш орқали этилендан винилхлорид олиш

Умумлаштирилган усулда винилхлорид ишлаб чиқаришдаги асосий босқичлардан яна бири этиленни оксидлиш-хлорлаш босқичи ҳисобланади. Этиленни оксихлорлаш жараёнларининг барча саноат усуллари асосий икки кўрсаткичлари билан фарқланиши мумкин: жараённи кўзғолмас ёки “қайнаётган қатлам” катализаторларида олиб бориш ҳамда оксидловчи сифатида кислород ёки ҳаводан фойдаланиш. Ҳозирда катта миқдорларда винилхлорид ишлаб чиқрувчи гигант корхоналар “қайнаётган қатлам” катализаторлари усулидан фойдаланади.

Table 1: Direct Chlorination Reactor Modeling Results

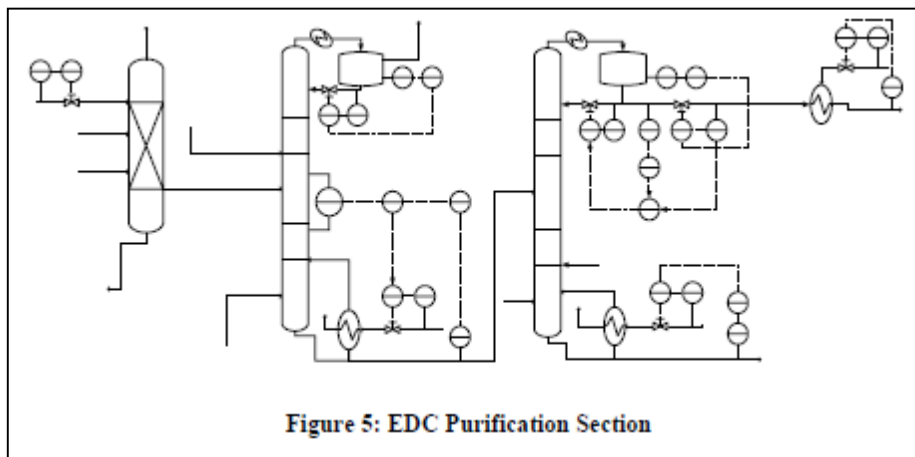
	Modeling Results	Literature Values
Conversion of ethylene	99.93%	99.94%
Selectivity to EDC	99.8%	99.4%

Этиленни оксихлорлаш газ фазада 327 - 342 °С ҳарорат ва 150 кПа босим остида стационар ёки “қайнаётган қатлам” катализаторлари иштирокида олиб борилади. Катализатор сифатида турли ташувчиларга мис, калий, натрий ва бошқа металл хлоридлари юттирилган композициялардан фойдаланиш мумкин. Шу билан бирга саноат катализатори сфера шаклидаги алюминий оксидига юттирилган мис хлориди тузларидан иборат; бунда мич миқдори 4 – 6 % (масс.) ни ташкил этади. Оксидловчи сифатида ҳаво ёки кислороддан фойдаланиш мумкин. Кислороднинг қўлланилиши чиқувчи газлар миқдорининг бир неча ўн мартаба камайишини тامينлайди ва жараёни нисбатан паст ҳароратларда олиб бориш имкониятини беради. Бундан ташқари катализаторнинг фаол ишлаш муддати узаяди ва қурилма унумдорлиги ортади. Ҳозирги вақтда тоза кислороднинг тан нархи қиммат бўлишига қарамасдан саноатда кислороддан фойдаланиш кенгайиб бормоқда.



1.2-расм. 1,2-дихлорэтан олишнинг оксихлорлаш жараёни принципиал технологик схемаси

1 - реактор; 2 – тобловчи колонна; 3 - совитгич; 4 – нейтрализатор; 5, 6 – ректификацион колонналар; 7 – насос; 8 – йиггич; 9 - буглатгич. Оқимлар: I – водород хлорид; II – ҳаво; III – этилен; IV – абсорбция учун маҳсулотлар; V – оқова сувлар; VI – сув; VII – NaOH; VIII – енгил фракция; IX – 1,2-ДХЭ; X – куб қолдиги



Оксихлорлаш жараёни принципал технологик схемаси 2-расмда берилган.

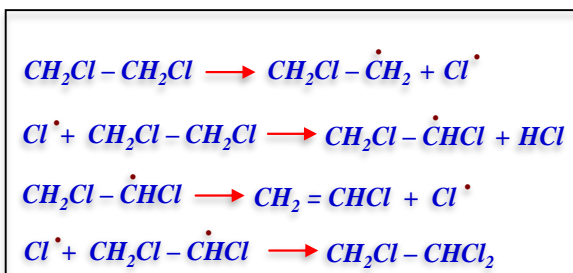
1-Қувирли реакторга этилен, водородхлорид ва ҳаво аралашмаси узатилади; реакция 210-260°C да алюминий оксидига ёки алюмосиликатга юттирилган мис хлориди катализаторлигида олиб борилади. Этилендан мўл нисбатларда фойдаланиш тавсия этилади. 2-Тобловчи колоннада HCl ажратилиб, кислота олиш учун тозалашга юборилади. Инерт газлар 8-йиғичнинг юқори қисмидан чиқарилади, юқори қатлами 2-колоннага узатилади; хлорсақловчи маҳсулот нейтралланади ва 4-колоннада юқилади, сўнгра 5- ва 6-колонналарда енгил фракция ва дихлорэтанга ажратилади. Бунда куб қолидиғи доимий чиқариб турилиши талаб этилади. 5-колоннада намланган дихлорэтанни азеотроп ҳайдаш орқали қуриштириш амалга оширилади.

Дихлорэтан пиролизи. Умумлаштирилган усулда винилхлорид олишнинг сўнги босқичи дихлорэтанни дегидрохлорлаш (пиролиз) жараёни ҳисобланади. Дихлорэтаннинг пиролизи 450 – 520 °C ҳароратларда, 2 МПа босим остида олиб борилиши тавсия этилган:



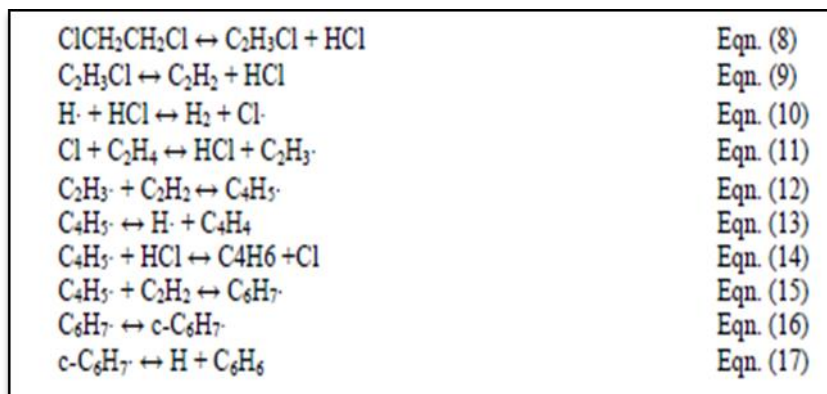
Бунда циклда бир марта айланиши билан дихлорэтаннинг конверцияси 50 – 60 %, винилхлорид бўйича селективлиги 96 – 99 % бўлишлиги аниқланган.

Дихлорэтаннинг пиролизи радикалзанжирли механизмда амалга оширилади. Реакция дихлорэтан молекуласидаги $C - Cl$ боғнинг узилиши билан эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши, уларнинг ўз навбатида занжирнинг узайиши билан хлор сақлаган углерод атомидаги водородлардан бирини тортиб олиши ва 1,2-дихлорэтил радикалининг ҳосил бўлиши билан молекуляр парчаланишига сабаб бўлади. Занжирнинг узилиш реакцияси радикалларнинг рекомбинацияси орқали амалга ошади:



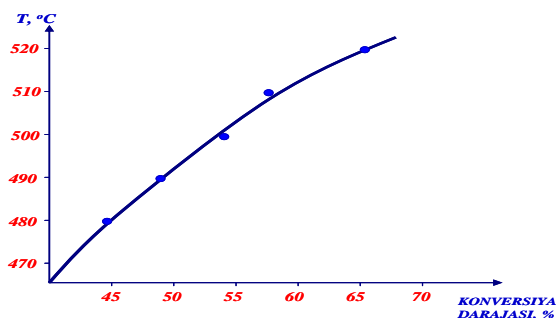
Дихлорэтаннинг пиролизига ва винилхлорид чиқимиға таъсир этувчи асосий кўрсаткичлардан бири ҳарорат ҳисобланади. 3-расмда дихлорэтан конверсиясининг ҳароратга боғлиқлиги берилган.

Жараёнда ҳосил бўлувчи қўшимча маҳсулотлар:



Жараён тезлиги ва маҳсулотлар таркибига жараён ҳарорати билан бирга реакциянинг инциаторлар ва ингибиторлари ҳам катта таъсир кўрсатади.

Пиролиз жараёнида одатда софлиги 99,2 % дан кам бўлмаган дихлорэтандан фойдаланилади. Бунда қўшимчалар бўлиб, хлорэтанлар, хлорэтенлар ва бензол сақланади. 1- ва 2-жадвалларда баъзи моддаларнинг инциаторлик ва ингибиторлик хусусиятлари берилган.



1.3-расм. Дихлорэтан конверсия даражасининг жараён хароратига боғлиқлик графиги

1.1-жадвал

Баъзи бирикмаларнинг 375°C даги инициаторлик кўрсаткичлари

Инициатор	Инициатор миқдори, % (масс)	Дихлорэтан конверсия даражаси, %
Инициаторсиз (термик пиролиз)	0	0.8
Азот оксиди	1.0	1.8
Азот диоксиди	1.0	8.4
Тетраэтилкўрғошин	0.1	8.5
Тетраэтилкўрғошин+хлор	0.1+0.1	12.4
Азот диоксиди + хлор	0.5+0.5	20.5
Гексахлоретан	2.5	25.0
Гексахлоретан+хлор	2.5+0.1	32.0
Азот оксиди+хлор	0.5+0.5	55.9
Хлор	0.5	56.1
	1.0	63.7
Нитрозил хлорид	1.0	66.3
Кислород	1.0	67.9
	1.5	71.0

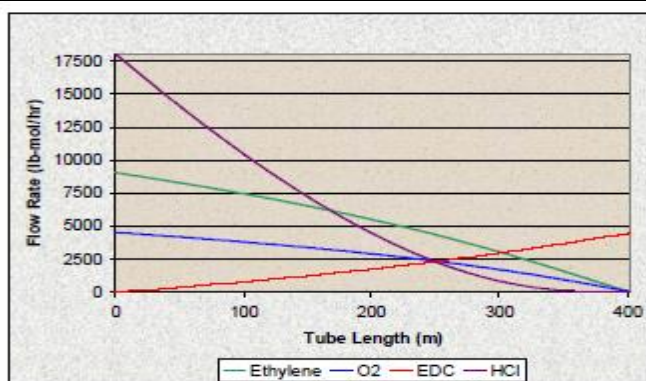


Figure 3: Orychlorination Reactor

Table 4: Oxychlorination Reactions

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	$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$

1.2-жадвал

Баъзи бирикмаларнинг дифференциал реакторларда 500°C ҳароратларда ингибирлаш фаоллиги

Ингибитор	Ингибитор миқдори, % (масс.)	Дихлорэтан конверсияси, %
Ингибиторсиз (термик пиролиз)	0	41.2
1,1-дихлорэтан	0.1	21.2
1,2-дихлорпропан	0.1	24.2
Бензол	0.3	27.5
1,2,3-трихлорпропан	0.1	28.0
Бензол	0.1	29.0
Аллил хлорид	0.1	31.0
Бензол	0.5	32.5

Этилен асосида винилхлорид олишнинг умумлаштирилган усули Ю.А.Тергер томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, Россия ва бошқа қатор четэл корхоналари томонидан ишлаб чиқаришга жорий қилинган.

4. Этилендан винилхлориднинг икки босқичли синтези

Юқорида кўриб чиқилган усулларнинг асосий камчиликлари кўпбосқичлиги билан боғлиқ бўлиб, дихлорэтанни термик дегидрохлорлаш жараёнида катта иссиқлик талаб этилиши, ҳосил бўлувчи қўшимча маҳсулотлар: ацетилен, бутадиен, хлоропренларнинг утилизацияси, шунингдек қатрон ва коксланишнинг мавжудлиги ҳисобланади.

Фаолланиш энергиясининг пасайтириш ва мос равишда жараён ҳароратларини пасайтириш учун катализаторлардан фойдаланилади. Бундан ташқари умумлаштирилган усулда экзотермик (238.8 кДж/мол) ҳисобланувчи этиленни оксихлорлаш реакциясида ажралувчи иссиқликдан эндотермик (71.2 кДж/мол) реакция дихлорэтанни дегидрохлорлаш фойдаланиш имкониятлари чегараланган. Бу икки қарама-қарши реакцияларни бир

реакцион зонада ўтказиш ажралувчи ва ютилиувчи иссиқликларни бошқариш имкониятини беради.

Винилхлорид олишнинг бирлаштирилган усуллар кожухкувирли реакторларда стационар (кўзғолмас) катализатор қатламида олиб борилади. Катализатор жойланган 1-реакторга, 0,4 МПа босим билан 150 °С хароратга эга бўлган этилен, водородхлорид ва ҳаво узатилади. Реакция 350 °С хароратда олиб борилади. Жараённинг асосий кўрсаткичлари қуйида келтирилган.

Винилхлорид бўйича селективлик, %	54
СО ва СО ₂ бўйича селективлик, %	5
Конверсия даражаси, %	
этиленнинг	76
водород хлориднинг	66
кислороднинг	91

Винилхлорид олишнинг бу усули асосий икки босқичлардан иборат: этиленни тўғридан-тўғри хлорлаш ва этиленни оксихлорлаш ва ҳосилбўлувчи оралиқ маҳсулот дихлорэтанни пиролизи. 1-реакторда реакциянинг амалга ошиши билан иссиқлик ажралиши кузатилади ва бу иссиқликни юттириш учун қувирлар орасига иссиқлик ташувчи агент узатилади. Иссиқлик ташувчининг регенрацияси 2-утилизатор ўчоғида олиб борилади. Органик маҳсулотлар (винилхлорид, 1,2-дихлорэтан, дихлорэтилен ва б.)дан ҳамда углерод оксидлари, сув буғи, азот ва таъсирлашмай қолган этилен, водород хлорид, кислороддан иборат бўлган реактордан чиқувчи реакцион газлар 350 °С да 3-тобловчи колоннага юборилади. Колоннада газларнинг ҳарорати 110 – 120 °С гача туширилади.

Совитилган ва нейтралланган газлар 3-тобловчи колоннанинг юқори қисмидан 4-конденсаторга берилади ва бунда намлик ва дихлорэтаннинг қисман конденсатланиши амалга ошади. Конденсат 5-қурилмага фазалар бўйича ажратиш учун юборилиб, бундан дихлорэтан 8-хом дихлорэтан йиғичга берилади, сув эса 7-аралаштиргичга ишқор эритмасини тайёрлаш учун узатилади. Винилхлорид, этилен, конденсатланмаган органик

маҳсулотлар, намлик, инерт газлар сақловчи газ оқими 9-совитгичга берилиб бунда 5°C ҳароратгача совитилади, 10- сепаратор ва 11- скрубберлар орқали ўтказилади ва бунда намлик 1 млн. қисмга 10 – 20 қисм қолғунига қадар қуритилади, сўнгра 12-абсорбцион колоннага йўналтирилади. Жараён анъанавий ҳисобланувчи умумлаштирилган жараёнга рақобат бўла олиши учун этиленнинг винилхлоридга ўзгариш умумий даражаси 89 % дан кам бўлмаслиги керак.

Этаннан винилхлорид синтез қилиш

Этилен ва ацетилендан винилхлорид олишнинг замонавий усуллари кам сарф харажатлар қилиниб юқори унум билан тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш билан боғлиқ. Шунинг учун бу жараёнларни янада такомиллаштириш арзон ва мавжуд углеводород хом ашёсидан фойдаланишга йўналтирилиши зарур. Бунда хом ашё бўлиб эса, этан хизмат қилади.

Бизга таниш бўлган Россиянинг “СИНТЕЗ” фирмасида Ю.А.Трегер раҳбарлигида винилхлоридни этаннан синтез қилиш жараёни кенг ўрганилиб, куйидаги босқичларни қамраб олади:

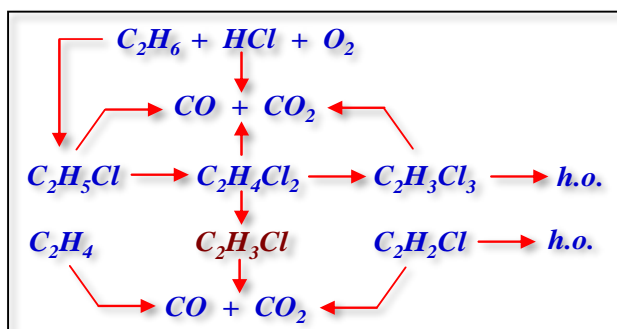
- этанни винилхлорид ва этиленгача оксихлорлаш;
- этиленни дихлорэтангача хлорлаш;
- дихлорэтанни пиролизи;
- хлорорганик бирикмаларин три- ва перхлорэтилен ҳосил қилиш билан қайта ишлаш.

Этанни оксихлорлашдан ташқари барча жараёнлар бизга маълум бўлган этилендан винилхлорид олишнинг умумлаштирилган ва бирлаштирилган жараёнлари тизимларига ўхшаш.

Этанни оксихлорлаш – гетероген-каталитик жараён бўлиб, қатор кетма-кет амала ошувчи реакцияларни қамраб олади. Реакцияни амалга ошириш шароитларидан келиб чиқиб, этан ва этиленнинг турли хилдаги хлорли ҳосилалари ҳосил бўлиши мумкин. Винилхлорид синтези 450 – 500 °C ҳароратлар чегарасида олиб борилади. Нисбатан паст ҳароратларда (300 –

350 °C) реакциянинг асосий маҳсулотлари этилхлорид ва дихлорэтан бўлиб, винилхлорид жуда оз миқдорларни ташкил этади.

Этанни оксихлорлаш жараёни ўрин олиш, аддитив хлорлаш, дигидрирлаш ва хлоралканларни дигидрохлорлаш каби қўшимча реакциялар амалга ошиши ҳамда этилен ва хлорэтиленлар аралашмаси ҳосил бўлиши билан боради. Винилхлориднинг ҳосил бўлиш йўллари ва унинг кейинги ўзгаришлари тахмин қилинувчи реакцияларни қуйидаги умумий схема билан ифодалаш мумкин:



Винилхлорид фақатгина 1,2-дихлорэтаннинг дегидрохлорланиши натижасида ҳосил бўлади. Этанни оксихлорлаш жараёнида углеводородларнинг ва хлоруглеводородларнинг оксидланиши тугайли катта миқдорларда углерод оксидлари ҳосил бўлади. Этаннан винилхлорид олишнинг блок схемаси 1-схемада берилган.

Этанни оксихлорлаш жараёни қўзғалувчан катализатор қатламида 820°C ҳароратда ва 0,2 МПа босимда олиб борилади. Катализатор сифатида мис ва калий хлоридлари юттирилган силикагелдан фойдаланилади.

Умумлаштирилган ва бирлаштирилган усулларнинг асосий камчиликлари тизимнинг узлукли олиб борилиши билан изоҳланади ва винилхлорид ишлаб чиқариш қувватига мос равишда кетма-кет жойлаштирилган бир нача қурилмалардан фойдаланиш керак бўлади. Бундан ташқари ишқор ва спирт сарфи ҳам муҳим бўлиб, 1 тонна винилхлорид ишлаб чиқариши учун 0,82 т қаттиқ ишқор ва 92 кг спирт сарфланиши ҳисоблаб чиқилган.

Юқоридаги барча усуллар такқосланиб, дихлорэтандан пиролиз орқали винилхлорид ишлаб чиқариш технологик тизимидаги муҳим омилларни кузатиб ўтамыз.

Юқорида айтилганидек винилхлорид олиш жараёни асосан ҳароратнинг назоратига боғлиқ:

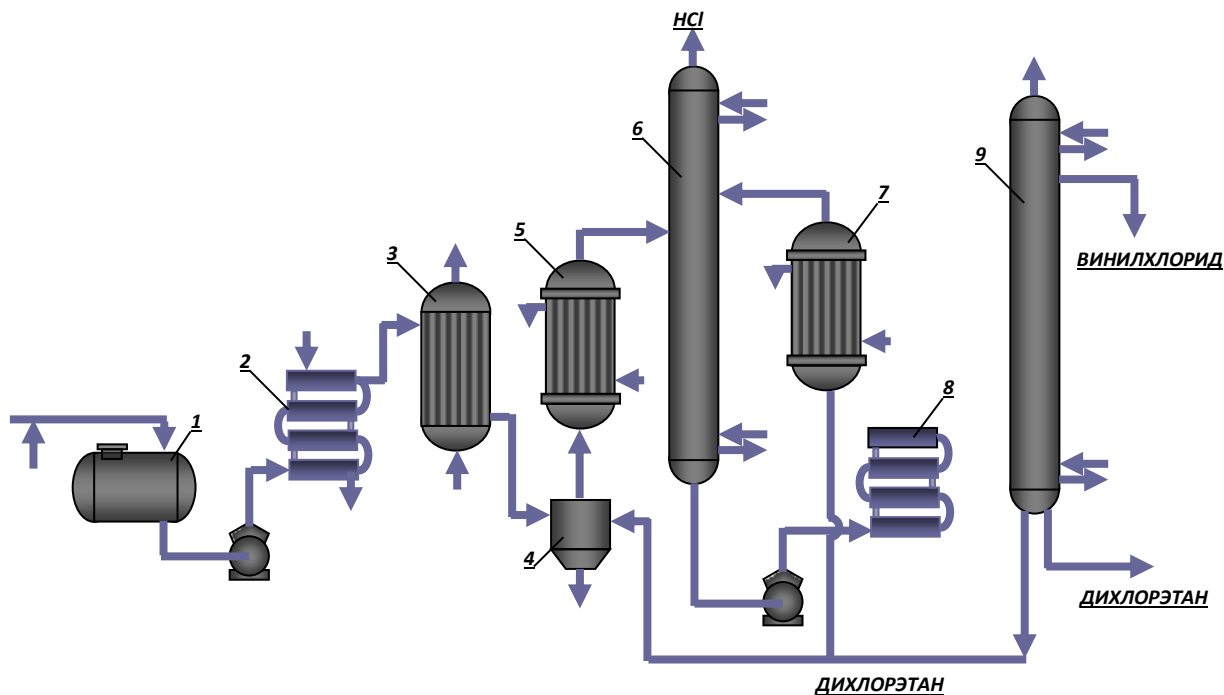
Ҳарорат, °С	200	284	400	500
Унум, %					
Дихлорэтан	83,4	50	16,7	7
Винилхлорид	16,5	50	83,3	93

Винилхлоридни юқори унумларда ишлаб чиқаришини таъминлаш учун ҳароратни доимий юқори бўлишини таъминлаш зарур, лекин шу билан бирга айни ҳароратларда қўшимча реакциялар ҳам амалга ошиши кузатилади ва буларда қурум ҳосил бўлиши, углеводородларни чуқур хлорлаш ва б. реакция унумига кескин таъсир кўрсатади. реакцияни 400°С гача қиздирилган $KCl+CaCl_2$ тузлари иштирокида олиб бориш билан винилхлорид чиқимини 65 – 67 % гача етказиш мумкинлиги ўрганилган.

Пиролиз орқали дихлорэтандан винилхлорид ишлаб чиқариш қуйидаги реакция бўйича амалга ошиши бизга маълум:



Дихлорэтан буғлари 480 – 500°С да реакторнинг 70 ва 100 мм ли кувирлардан ясалган ҳалқали қисмидан ўтказилади. Реактор ички кувирларнинг пастки қисмида жойлаштирилган гарелкалар ёрдамида қиздирилади. Винилхлорид унуми максимал бўлишига юқори тозаликдаги (99,9 %) дихлорэтандан фойдаланилганда эришилади ва бунда хом ашё тарихида темир оксидлари ва хлоридлари сақланмаслиги муҳим аҳамиятга эга.



1.4-расм. Дихлорэтанни пиролизи орқали винилхлорид олиш технологик тизими

1-дихлорэтан учун сизим; 2-буғлатгич; 3-реакцион печ; 4-қатрон ажратгич; 5,7-совитгичлар; 6-абсорбцион колонна; 8-қиздиргич; 9-буғлатгич колонна; 10,12-ректификацион колонналар; 11-конденсатор

Реакциянинг газсимон маҳсулотлари, таҳлиллар кўрсатишича 37.5 % винилхлорид, 40.8 % водородхлорид, 20.5 % тасирлашмаган дихлорэтан ва 1.2 % қўшимча маҳсулотлар сақлайди ва катронажратгич орқали ўтиб, кувирли совитгичларда совитилади ҳамда дихлорэтан буғларининг конденсацияси амалга оширилади. Сўнгра реакция маҳсулотлари дихлорэтан билан бойитилган абсорберга берилади. Винилхлоридни дихлорэтан билан сорбцияланиш жараёни 1.5 атм босимида олиб борилиб, абсорбернинг юқори қисмидаги харорат – 10 дан – 20 °С гача, пастки қисмида эса +40 дан +50 °С гача бўлиши таъминланади. Сўнгра винилхлорид юттирилган дихлорэтан мақсаддаги маҳсулотни хайдаб олиш учун буғлатгич колоннага юборилади; буғлатгич колоннанинг пастки қисмидан дихлорэтан ажартиб олиниб унинг бир қисми бойитиш учун абсорберга қайтарилади, бир қисми эса катронларни эритиш учун фойдаланилади. Дихлорэтаннинг асосий қисми чиқиндилар ва қўшимчалардан тозалаш учун ректификацион колонналарга

юборилади; ректификацион колонналардан чиқувчи дихлорэтан циклга қайтарилади.

Хайдаш колоннасидан чиқувчи винилхлорид ректификацияга берилади. Винилхлорид унуми 97 – 98 % ни ташкил этади ва бунда дихлорэтаннинг конверсияси циклдаги бир марталик айланишида 70 % бўлиши кузатилади.

Технологик тизим таҳлили, жараёнда иккиламчи маҳсулотлар (ишқор, спирт ва б.) талаб этилмаслигини кўрсатади. Бу эса жараёнинг иқтисодий жиҳатдан самарали усулларини ва жаҳон амалиётида ҳам муҳим аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади.

Назорат саволлари:

1. Галогенорганик бирикмаларнинг Республика кимё саноати ривожига аҳамияти.
2. Технология термини қандай таърифланади
3. Винилхлорид ишлаб чиқаришни жорий қилишнинг истиқболлари.
4. Этаннан винилхлорид синтез қилишни такомиллаштириш асослари.
5. Этилендан винилхлориднинг икки босқичли синтези.
6. Этилендан винилхлорид олишнинг бир босқичли жараёни. “Staffer” фирмаси жараёни
7. Оксидлаш-хлорлаш орқали этилендан винилхлорид олиш

Фойдаланилган адабиётлар:

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-қисм. МЕТАНОЛ ИШЛАБ ЧИҚАРИШНИНГ ИННОВАЦИОН ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ

Режа:

1. Синтез газ ишлаб чиқариш усуллари
2. Метанол ишлаб чиқариш усуллари
3. Метанол ишлаб чиқариш технологиялари
4. Табиий газ асосида метанол ишлаб чиқариш технологияси

Таянч сўз ва иборалар: Синтез газ, метанол, катализ, катализаторлар, регенерация, конверция, селективлик, ҳужум маркази, фаол марказлар, сунъий ёқилғи.

Ҳозирги кунда органик синтез саноатининг, хусусан органик моддалар ва улар асосидаги материаллар ишлаб чиқариш мамлакатимиз иқтисодиётини ривожлантиришдаги муҳим аҳамиятга эга бўлиб бормоқда. Органик синтез саноатининг ривожланишини муҳим вазифаларидан бири саноатнинг барча тармоқларида ва турмушда замонавий кимё ютуқларидан тўла фойдаланиш бўлиб, мукамалроқ ва арзон ишлаб чиқариш воситалари ҳамда халқ истеъмол моллари ишлаб чиқаришдир. Ҳозирги кунда фан ва техниканинг ривожини саноатни деярли барча тармоқларида кенг қўлланиладиган полимер материалларсиз тасаввур қилиб бўлмайди. Демак бугунги куннинг долзарб вазифаларидан бири бу сифатли юқори молекулали бирикмалар синтез қилиш.

Органик материалларни рангли ва қора металлларни ўрнига қўллаганда буюмларни таннархи ва оғирлиги камаяди. Органик синтез маҳсулотлари автомобилсозлик, сув, ҳаво ва ер транспортида, радиоэлектроника ва электроника саноатида, қурилишда, қишлоқ хўжалигида, тиббиётда, озиқ-овқат ва энгил саноатда кенг қўлланилмоқда. Аммо саноат тармоқларининг полимер композицион материалларга бўлган талаби, уларни ишлаб чиқариш суръатларидан илгарилаб кетмоқда.

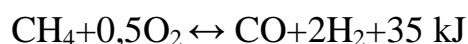
Иқтисодиётни кимёлаштиришнинг долзарб муаммоларидан бири табиий ва синтетик реагентлардан оқилона фойдаланиш, арзон органик

маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш ва улар асосида турли материаллар яратиш масаласидир.

1. Синтез газ ишлаб чиқариш усуллари

Синтез газ синтези. Метан конверсиясининг (конверсия латинча «conversio» сўзидан олинган бўлиб, ўзгариш, айланиш маъносини англатади) биринчи маҳсулоти синтез газ ($mCO+nH_2$) деб аталади. У водород олишдан ташқари метанол синтези, юқори молекулароғирликка эга бўлган спиртлар синтези, синтетик бензин, синтези ва бошқалар (сўнгги пайтларда СО гази темир рудаларидан, темирни қайтариб, тоза темир олишда ҳам ишлатила бошланди) синтезида ҳамкўп ишлатилади.

Конверсия усули метаннинг сув буғи ёки кислород билан оксидланишига асосланган:



Кейин ҳосил бўлган СО ни сув буғи билан конверсия қилинади.



Метанни сув буғи билан конверсияси реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



Жараён эндотермик ҳолда содир бўлади. Метан ва СО конверсиялари катализатор иштирокида (CH_4 учун никел, СО учун темир, хром, рух, хром, мисли катализаторлар қўлланилади) боради.

Рух хром мисли катализатор қўлланганда СО конверсияси пастҳароратда ($250-300^\circ\text{C}$) боради. Конверсияланган газ таркибида қолган СО нинг миқдори 0,2-0,4 % дан (ҳажм бўйича) ошмайди. Бундай ҳолларда кўпинча СО дан тозалаш учун адсорбцион усул ўрнига фақат метанлаш-гидрогенлашдан фойдаланиш мумкин.

Юқорида келтирилган реакциялардан маълумки, олинган водородгази тоза эмас, таркибида 30 % гача CO_2 0,5-4 % гача СО сақлайди. Озроқ миқдор O_2 бирикмалари билан ифлосланган бўлади. Бу аралашмалар аммиак

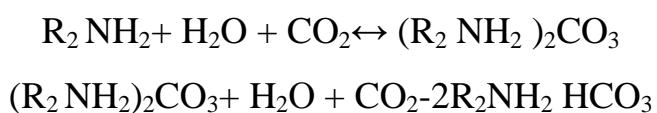
синтезида ишлатиладиган катализаторни захарлайди. Шунинг учун улани тозалаш керак бўлади.

Конверсия газини CO₂ дан тозалаш. Конверсия газини таркибида 17-30 % гача CO₂ сақлайди. Уни суюқ сорбентлар ёрдамида: сув, этаноламин, ишқор, эритмалари билан тозалайдилар. CO₂ бошқақўшимчаларга нисбатан босим остида совуқ сувда яхши эрийди. Мана шу хоссасига асосланиб CO₂ сув билан юттириб ажратиш олинади. Бунинг учун ичи насадкали минораларда газ, сув сачратиш билан (2-3 мПа босимда) ювилади. Минорадан оқиб тушувчи сув турбинани айлантиради, қайсики, у насос билан бирга маҳкамланган бўлади. Насос сувни кўтариб яна минорани суғоришга беради. Натижада унга берилувчи энергия тежалди. Турбинада босим пасаяди атмосфера босимига тенглашади.

Натижада сувда эриган CO₂ ва водород газлари (80 % CO₂, 11 % H₂) десорбцияланиб ажралиб чиқади. Бу газ (CO₂) йиғиб олинади, турли мақсадларда ишлатилади (масалан, карбамид синтезида, қуруқ муз тайёрлашда ва бошқа маҳсулотлар олишда ишлатилади).

Бу усулнинг камчилиги кўп электр энергияси сарфланиши ва анча водороднинг йўқотилишидир. Шунинг учун ҳам кейинги йилларда бу усул кўп қўлланилмайди, балки сорбцион ва селективлик хоссасисувдан анча юқори бўлган этаноламин билан тозалаш кенг қўлланилмоқда.

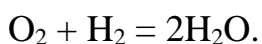
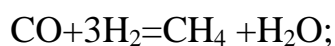
Бунда моно ва диетаноламиннинг (HO-CH₂-CH₂)-NH₂ ва (HO-CH₂-CH₂)-NH₂ ларнинг 15% ли эритмасига CO₂ юттирилади. HO-CH₂-CH₂- гурӯҳни R билан белгилаб RNH₂ ва R₂NH деб оламиз.



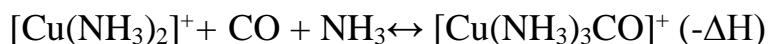
Юттириш жараёни 40-45°C да олиб борилади. Абсорбцияланиш натижасида ҳосил бўлган карбонат ва гидрокарбонатлар 120°C да десорбтерда CO₂ ажратиш парчаланди. Юттирувчи сифатида метанол, пропилен карбонат, сулфолан каби моддалар ҳам ишлатилиши мумкин (C₃H₆CO₃-пропилен карбонат, C₄H₈SO₂-сульфолан).

Конверсия газини СО дан тозалаш. Мис аммиакли эритма билан юттириш, суюқ азот билан ювиш, каталитик гидрогенлаш каби усуллар билан амалга оширилади.

Суюқ азот билан ювиш кенг қўлланиладиган усулидир. Бунда газ катализатор захарларидан (СО, Н₂С), қисман СН₄ ва ароматик углеводородлардан инерт аралашмалардан тозаланади. Бу қўшимчалар ҳаммаси суюқ азотнинг ҳароратидан кўра юқори ҳароратда қайнайди, шунинг учун конденсияланади ва суюқ азотда эрийдир. Ювиш колоннасида шундай ҳарорат сақланадики, бунда, N₂:Н₂ нисбати тахминан 3:1 бўлиб, водород газини Н₂ билан тўйинади. Каталитик гидрогенлаш (метанлаш), СО ва СО₂ миқдори 1 % гача бўлганда қўлланилади. Бунда никел катализатори (алюминий оксидига шимдирилган бўлади) ва 200-400°С ҳароратда қуйидагича реакция асосида боради:



Газини СО дан тозалаш ис газининг (СО) мис-аммиакли эритмага абсорбцияланганда мис аммиакли комплекс ҳосил бўлишига асосланган. Оддий шароитда мис-аммиакли эритманинг ютиш қобилияти паст, аммо ҳароратни пасайтириб босим оширилса, у кучаяди. Шунинг учун ҳам СО ни тозалаш юқори босим (10-32 МПа) ва паст ҳароратда (0-10°С бундан паст бўлса, эритма кристалланиб қолиши мумкин) олиб борилади. Одатда кучсиз кислоталар: сирка, чумоли, карбонат кислоталарининг мис аммиакли эритмалари қўлланилади. Масалан, мис асетатининг мис аммиакли эритмасига СО ни абсорбцияланиш реакцияси қуйидагича боради:



Реакция қайтар реакциядир. Абсорбентни регнерациялаш учун босимни атмосфера босимигача камайтирилиб, 80°С гача қиздирилади.

Тозалашнинг адсорбцион усулида конверсияланган газ таркибида 1 % гача (ҳажм бўйича) СО₂ ва СО қолади. Сўнгра у фақат каталитик гидрогенлаш йўли билан тозаланади.

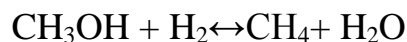
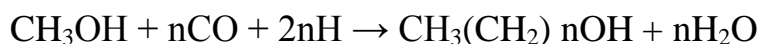
2. Метанол ишлаб чиқариш усуллари

Метанол синтези тарихи. Р.Бойл 1661-йилда ёғочни куруқ хайдаш (хавосиз муҳитда) маҳсулотлари таркибида метанол борлигини аниқлади. Унинг номи ҳам шундан келиб чиқиб ёғочспирти деб аталган. Уни 1834-йилда Ж.Дюма ва Э.Пелиголар тоза ҳолда ажратиб олишга муваффақ бўладилар.

Биринчи марта у 1923-йилда Германияда синтез қилина бошланди. Метанолуглерод-(II)-оксидини гидрогенлаш усули билан, яъни синтез газдан олинади.



Синтез газ метанни сув буғибилан оксидловчи конверциясидан ёки табиий газни термооксидловчи крекинг қилиш билан ҳам (бунда синтез газ билан бир вақтда асетелин олинади) олинади. Метанол синтезлаш учун CO ва H₂ газларининг 1:4 дан 1:8 гачанисбатдагиаралашмаси олинади. Жараён 2035 МПа босимда 370- 420°С ҳароратда рух-хромли катализаториштироқида олиб борилади. Метанолнинг унуми унчалик катта эмас, шунинг учун синтез дастлабки газлар аралашмасини кўпмарт айлантириш (циркуляциялаш) билан амалга оширилади. Босимнинг камайиши ёки ҳароратнинг оптимал қийматидан ортиши метан, формальдегид, диметилэфир ва юқори спиртлар кабиқўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлишга олиб келади.



Реакция жараёнида метанолнинг ҳосил бўлиши реакцион аралашма ҳажмининг камайиши билан боради, шунинг учун Ле-Шателе принципига мувофиқ системада босимнинг ортиши мувозанатнинг спирт ҳосил бўлиши томонга силжишга ҳамда қўшимча реакцияларнинг боришини камайишига олиб келади. Реакция экзотермик бўлганлигидан ҳароратнинг кўтарилиши мувозанатни чапга силжитади ва синтез газнинг метанолга айланиш даражасини камайтиради. Ишлатилиш соҳасига кўра, у эритувчи сифатида ва

турли хил органик синтезларда формальдегид, баъзи бўёқлар, фотореактивлар, фармацевтика препаратлари олишда ишлатилади.

Шу билан бир қаторда паст ҳароратда мувозанат метанол ҳосил бўлиши томонга кучли силжийди, аммо метанолнинг синтезланиш тезлиги жуда суст бўлади, ҳамда бундай шароитда синтезни тезлатувчи катализатор ҳам ҳозирча маълум эмас. Шунинг учун ҳам саноатда жараён жуда кичик ҳарорат (20-30°C) интирвалида олиб борилади.

Саноатда газлар аралшмасини сиқиш учун зарур бўладиган энергия сарфини камайтириш учун жараён одатда 20-35 МПа босимда олиб борилади.

Амалда энг оптимал шароит яратилганида ҳам газлар аралашмасида реактор орқали бир марта ўтганида ҳосил бўладиган метанолнинг унуми 5-20 % ни ташкил қилади. Шу боисдан дастлабки газлар аралашмасида ҳосил бўлган метанол ажратиб олиниб, реакцияга киришмай қолган газлар яна қайта реакторга киритилади, яъни бир неча бор циркуляция қилинади, унум 84-87 % га чиқади.

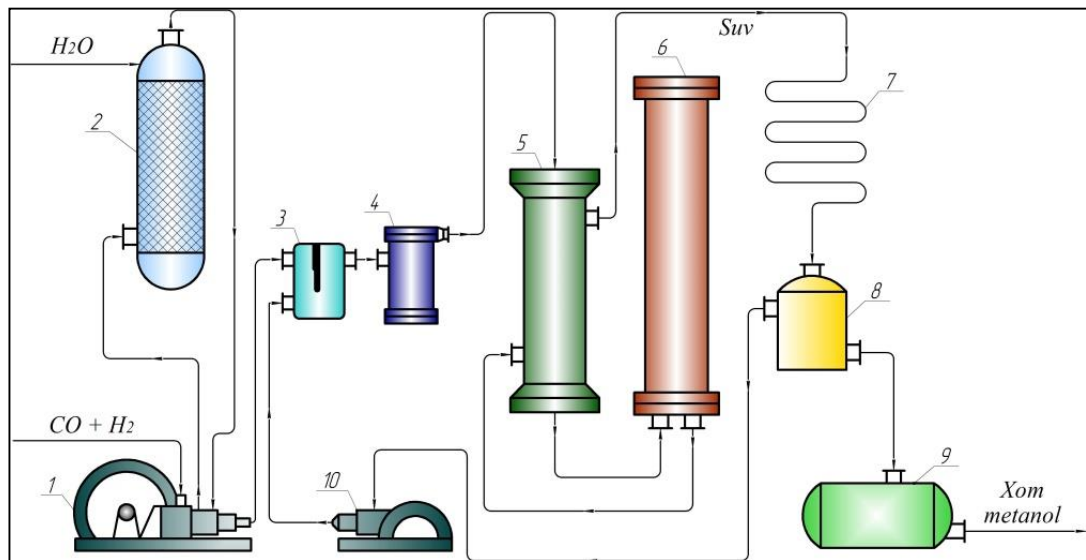
Саноатда икки хил катализатордан фойдаланилади:

1) рух-хромли ($8\text{ZnO}\cdot\text{CrO}_3\cdot\text{CrO}_3$), у юқори ҳароратга, контакт захарларига чидамли, захарланганда ҳам яна қайта активлаш мумкин, осон регенерацияланади, селективлиги юқори. Бунинг учун оптимал шароит 370-400°C ва 25-30 МПа босимда бўлади;

2) мис катализатори активлиги жуда юқори, аммо контакт захарларига ва юқори ҳароратга чидамсиз, қайтмас захарланади. Шунинг учун ҳам 300°C ва 15 МПа босимда фойдаланилади.

3. Метанол ишлаб чиқариш технологиялари

Углерод (II) оксиди ва водород асосида метанол ишлаб чиқариш. Метанол олишнинг турли усуллари мавжуд. Шу усуллардан бири, углерод (II) оксиди ва водородни беш босқичли компрессорда сиқиш билан метанол олиш. Углерод (II) оксиди ва водороддан метанол ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси 1-расмда келтирилган.



1.5-расм. Углерод (II) оксиди ва водороддан метанол синтези қурилмасининг технологик схемаси.

1-компрессор; 2-скруббер; 3-аралаштиргич; 4-филтр; 5-иссиқлик алмаштирагич; 6-синтез колоннаси; 7-конденсатор; 8-сепаратор; 9-хом спирт йиғгич; 10-сиркуляция.

Олтингугуртли бирикмалардан тозаланган дастлабки газ аралашмаси беш босқичли компрессорда 1 дан 25 МПа гача сиқилади. Учинчи ва тўртинчи босқичлар оралиғида газ 2-насадкали скрубберда CO_2 дан тозалаш учун 3 МПа босим остида сув билан ювилади. Компрессорнинг бешинчи босқичидан чиққан сиқилган газ 3-аралаштиргичда мойлардан тозалаш мақсадида 4-филтрага юборилади. Сўнгра газлар аралашмаси 5-иссиқлик алмаштирагичнинг қувурлар оралиғидаги бўшлиғи орқали ўтказилади, у ерда чиқиб кетувчи контакт газлар билан 220°C гача қизиб 6-синтез колоннасига киради.

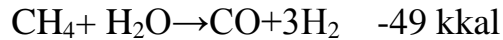
Синтез колоннадан чиққан газлар аралашмаси иссиқлик алмаштирагичнинг қувурлари ичидан ўтиб анча совийди ва 7-конденсаторда тўлиқ совиб ҳосил бўлган хом спирт конденсатланади ва 8-сепараторда реакцияга киришмай қолган газлардан ажралиб йиғгичга тушади, газлар эса компрессор орқали сўриб олинади, айланма газ аралаштиргичда тоза синтез газ қўшилади. Шу ерда цикл қўшилади. Демак хом спирт 92-93 % бўлиб, тозалангач ва ректификациялангач, 99.5-99.7 % тоза метанол олинади.

4. Табиий газ асосида метанол ишлаб чиқариш технологияси

Метанни чала оксидланган углерод икки оксиди ва водородга айланади, реакция схемаси қуйидагича:

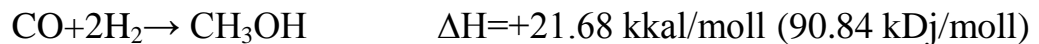


Саноатда қўлланиладиган усулга эса метанни сув буғи билан конверсиялаш реакцияси содир бўлади:



Биринчи тенглама бўйича реакция экзотермик, иккинчисида эса эндотермик тарзда боради.

Углерод икки оксиди ва бодород (синтез-газ) асосида катализатор иштирокида метанол синтез қилиш реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Реакция экзотермик тарзда ҳажм камайиши билан боради. Бундан кўриниб турадики, метанолнинг максимал чиқиши ва синтез газининг метанолга максимал айланиш даражаси паст температура ва юқори босимда амалга ошар экан:

Табиий газдан метанол олиш жараёни бир неча босқичдан иборат. Ушбу жараённинг функционал схемасини 2-расмда ифодалаш мумкин:

Табиий газдан метанол олиш қурилмаси табиий газни ва буғ-газ аралашмасини иситиш кетма-кет ва ўзаро бир-бири билан боғланган 4 ва 6 иссиқлик алмаштиргич системасидан ташкил топган; 1-риформинг реактори конвертирлангангаз олиш учун; 2-синтез реактори конвертирланган газдан метанол олиш учун хизмат қилади; 8-иссиқлик алмаштиргич конвертирланган газни иситиш ва 2-синтез реакторига узатади.

1-реформинг реакторидан конвертирланган газнинг 2-синтез реакторига чиқиши 14-утилизатор-қозони орқали амалга оширилади.

2-синтез реактори 11-иссиқлик алмаштиргич, 22-23-сепараторлар орқали битта тармоқда 3-ректификация колонна билан боғланган.

3-ректификация колонна куби 12-иссиқлик алмаштиргич билан уланган бўлиб, унинг турбалар орқали 9-иссиқлик алмаштиргичдан кейин, конвертирланган газ 2-синтез реакторига ўтади.

Метанол олиш қурилмасига конверсия технологик жараёнига танланган табиий газнинг бир қисми 6-иссиқлик алмаштиргичга келади, у ерда 350-450°С температурагача қиздирилади. Сўнгра табиий газ иситилган сув буғи билан аралаштирилади. Тўйинга сув буғи 5-иссиқлик алмаштиргич-буғ иситгичда исийди.

Табиий газ ва буғ сарфи нисбати автоматик тарзда бошқарилади, буғ:газаралашмаси 2.7-3.2 : 1 нисбатда бўлади.

Ҳосил бўлган буғ-газ аралашмаси 350-450°С температурада 4-иссиқлик алмаштиргичга юборилади. Ис газларининг иссиғи ҳисобига 500-580°С гача исиган буғ-газ аралашмаси 1-риформинг реакторининг реакция турбаларига келади. У ерда никелли катализатор иштироқида 780-850°С температура ва 2.0-2.5 МПа босим остида табиий газнинг сув буғ билан конверсия реакцияси рўй беради, натижада таркибида 4-5 % ҳажмда метан, 45-50 % ҳажмда водород, углерод оксиди 9-10 % ва сув буғи 30-35 % бўлган конвертирланган газ ҳосил бўлади.

Конвертирланган газнинг чиқиши температураси 780-850°С, шунингдек 1-реактор радиант қисмидан чиқадиган ис газларининг температураси 950°С автоматик тарзда бошқарилиб турилади.

Ёнилғи газ сифатида 1-реакторга келаётган табиий газнинг бир қисмидан фойдаланилади. 1-реакторга юборилишидан аввал, табиий газ иккита оқимга, яъни „пилот“ ва „асосий“ горелкаларга тақсимланади.

Ис газлар 200°С температурагача 29-димосослар орқали атмосферага (30 м баландликда) чиқарилади.

Конвертирланган газнинг иссиқлигидан 14-газ совутгич утилизатор қозонда фойдаланиш кўзда тутилаган. Газнинг 780-850°С дан 300-350°С совиши натижасида 2.0-2.5 МПа босимда тўйинган сув буғи ҳосил бўлади. У 15-сепаратор барабанидан 5-иссиқлик алмаштиргичбуғ иситгичга узатилади.

Бирламчи тайёрлаш блокида керакли сифатгача тайёрланган муҳит суви 31-тайёрлаш блоки, 9-иссиқлик алмаштиргич, 30-деаератор, 26-насос орқали 7-иссиқлик алмаштиргичга ўтказилади. У ерда ис газлари иссиқлиги

ҳисобига тўйиниш температурасигача исийди ва қисман нам буғ ҳосил қилади. Сўнгра муҳит суви 15-барабан сепараторга узатилади.

Технологик жараёнда конвертирланган газ иссиқлигидан 9-иссиқлик алмаштиргичга юмшатирилган сувни иситиш усули амалга оширилади.

Сўнгра 12-иссиқлик алмаштиргич, 3-рефтикация колонна қайнатгичида конвертирланган газ иссиқлигидан фойдаланиш назарда тутилган, метанол хомашёсини ректификация жараёни учун керакли бўлган. Қайнатгичдан сўнг конвертирланган газ 20-сепараторга ўтади. 141.5°C температурада ажралган конденсатдан буғ ҳосил қилишда фойдаланиш мумкин.

Конвертирланган газ 20-сепаратордан сўнг 10-совитгичконденсаторга йўналтирилади, у ерда оралиқ иссиқлик ташувчи сифатида тосолдан фойдаланилади. Газни совиши ҳисобига қолдиқ намликни конденсацияланиши содир бўлади, у 21-сепараторда ажратилади. Ажратилган конденсат шунингдек, буғ ҳосил қилиш тармоғига юборилади, қуритилган конвертирланган газ 24-компрессор агрегатига йўналтирилади.

5 МПа босимда сиқилган ковертерланган ва серкулланган газлар аралашмаси 25-компероссор агрегатидан 8-иссиқлик алмаштиргичга сўнгра 11-иссиқлик алмаштиргич рекуператорга ўтади, у ерда метанол синтези реакция махсулотлари билан исийди. Ундан кейин конвертирланган ва серкулланган газлар аралашмаси 2-метанол синтези реакторига юборилади.

2-реакторга паст температурали мисли катализатор жойлаштирилади ушбу катализаторни қўллаш натижасида синтез жараёни параметрлари қуйидаги кўринишга эга бўлади: температура 200-280°C ва босим 4.5-5.5 МПа атрофида. Серкулланган (айланма) газ 22-сепаратордан сўнг тоза конвертирланган газ билан аралаштириш учун юборилади.

2-реакторда температура автоматик тарзда бошқарилади. 2-реактордан чиқаётган реакция газлари иссиқлигидан 11-иссиқлик алмаштиргичида конвертирланганга ва серкулланган газлар аралашмасини иситишда қўлланилади. Сўнгра совутилган реакция газни метанолни конденсацияланиши учун 19-ҳаво совутгичига ўтказилади, сўнгра 22-сепараторга юборилади, у ерда газ-суёқлик аралашмасидан метанол-

конденсат аралаштирилади. 22-сепаратордан ажратилган метанол конденсат 23-сепараторга ўтказилади, у ердан босим камайгандан сўнг ректификацияга йўналтирилади.

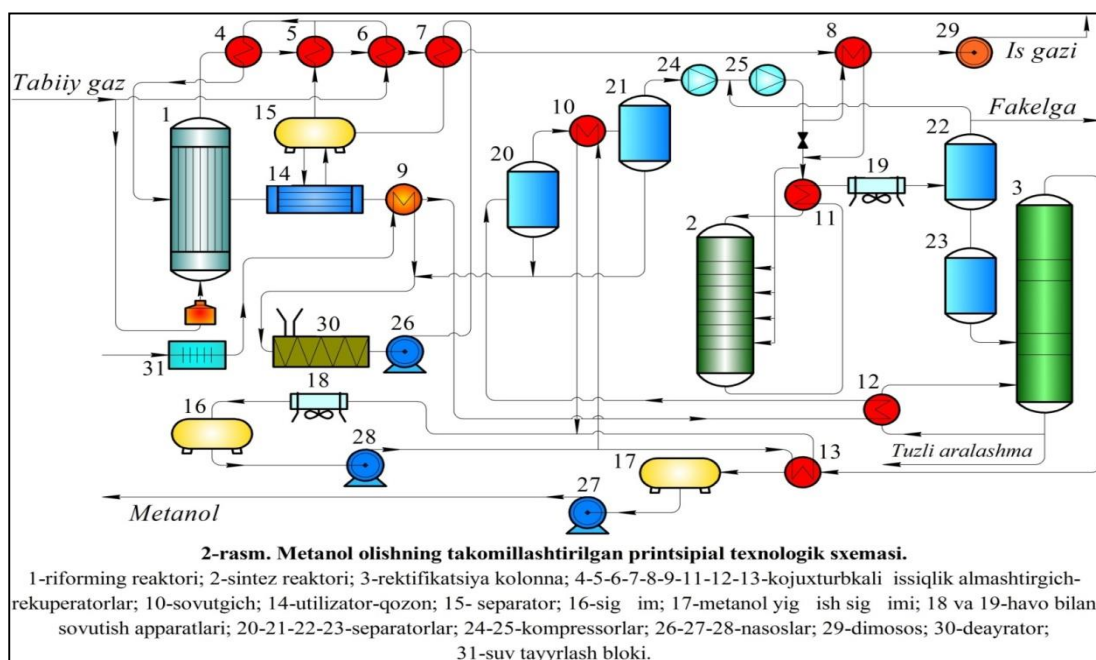
Метанол конденсатнинг ректификация жараёни 3-насадкали ректификация колоннада олиб борилади.

3-колоннанинг пастки қисмидан куб суюқлиги 12-иссиқлик алмаштиргич-қайнатгичдан ўтиб 3-ректификация колоннага йўналтирилади.

3-колоннанинг куб махсулоти (тузли) тозалаш иншоотларига юборилади.

3-колонна дистилляти 13-иссиқлик алмаштиргичда конденсацияланади ва 17-метанол йиғгичга йўналтирилади, у ерда метанол махсулоти 27-насос ёрдамида метанол складига юборилади.

Технологиянинг авзаллиги. Ушбу технологиянинг авзаллиги шундан иборатки, бунда энергия ва ресурслар тежалади, яъни реформинг жараёнида реакцияга киришмаган сув 20-21-сепараторларда ажратилади ва буғ ҳосил системасига қайтарилади. Унинг натижасида саноат оқова сувлари камаяди. Шунингдек, капитал маблағларнинг тежалиши имконияти ҳосил бўлади. Метанол олиш қурилмасини интеграллашуви, яъни газни комплекс тайёрлаш қурилмаси таркибида бўлиши ҳисобига эришилади.



Бунинг натижасида нафақат капитал маблағлар сарфи камайишигина эмас, балки метанолнинг таннархини камайиши ҳам кузатилади.

Интеграллашган технолигиянинг ананавийдан фарқ қиладиган томонлари куйидагича:

- хомашёни тайёрлаш блоки бўлиши зарур эмаслиги, чунки Шўртон газ кимё мажмуасида тайёрланган табиий газ таркибидан катализаторларни захарлайдиган олтингугуртли бирикмалар бўлмайди;

- хом метанолни аралашмалардан тозалаш блоки бўмайди, чунки унинг 85-95% ли концентрациясини гидрат ҳосил бўлишидаги ингибитор сифатида қўллаш мумкин;

- бирламчи сув тайёрлаш блоки талаб этилмайди, чунки бундай блок технология таркибида мавжуд.

Ҳаво билан 4.0-75 %и портловчи аралашма ҳосил қилади. Шу сабабли синтез газ ишлаб чиқариш корхоналарида техника хавфсизлиги қоидаларига катъий риоя қилиш талаб этилади.

Назорат саволлари

1. Кислородли органик бирикмаларнинг республика кимё саноати ривожига аҳамияти.
2. Метанол ишлаб чиқаришни жорий қилишнинг истекболлари.
3. Синтез газ асосидаги метанол синтез қилишни такомиллаштириш асослари.
4. Метанол асосидаги синтезлар.

Фойдаланилган адабиётлар

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-қисм. ОЛЕФИНЛАРНИ ОЛИГОМЕРЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИКИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Режа:

1. Олигомерланишдаги товар маҳсулотлари сифатига қўйилувчи талаблар
2. Кислотали катализаторларда олефинларни олигомерланиш реакциялари қонуниятлари
3. Фосфоркислотали катализаторлар иштирокида олигомерланиш технологик жараёнлари
4. Олефинларни олигомерлашдаги қўшимча жараёнлар
5. Шелл фирмаси усули бўйича этиленни олигомерланиши
6. SABLIN – этиленни олигомерлаш билан α -олефинлар олиш усули (Iaos)

Таянч сўз ва иборалар: этилен, пропилен, олигомерланиш, полимерланиш, катализатор, Шелл усули, SABLIN усули, сунтетик бензин.

Бугунги замон барча соҳалар қаторида илм-фанни ҳам янги босқичга кўтаришни талаб қилмоқда. Зотан, жамият олдида турган долзарб масалаларни илм-фансиз ечиш қийин. Мазкур соҳани ва олимларни ҳар томонлама қўллаб-қувватлаш давлатимизнинг устувор вазифаларидандир. “Мамлакатимизда амалга оширилаётган тадқиқотларнинг ҳаммасини ҳам илм-фаннинг бугунги юқори ривожланиш даражасига тўла жавоб беради, деб бўлмайди. Юқори технологик илмий маҳсулотларни амалиётга жорий этиш учун янги замонавий тажриба-ишлаб чиқариш, конструкторлик-технологик ташкилотлар ҳамда инновация марказларини ташкил этиш зарур. Маркетинг ва лицензиялаш хизматлари талаб даражасида эмас. Бу мамлакатимиз илмий-инновацион маҳсулотларини амалиётга кенг татбиқ этишда яққол сезилмоқда”, дейди давлат раҳбари.

Республикамыз 2017 йилдан бошлаб янги ривожланиш босқичларига кадам қўймоқда. Бундай ўзгаришлардан “Шўртан газ-кимё мажмуасининг тозаланган метани негизида синтетик суюқ ёқилғи (GTL) ишлаб чиқаришни ташкил этиш” лойиҳаси газ-кимё саноати йўналишида дунёнинг илғор технологик ечимларини ўзида акс эттирган. Ушбу лойиҳа МДХ доирасидаги

энг йирик мега-лойихалардан биридир. Лойиха “Ўзбекнефтегаз” компанияси таъсислигида амалга оширилиши мамлакатимизнинг ёқилғи энергетика хавфсизлигини таъминлашда катта аҳамиятга эга бўлиш баробарида, соҳанинг жадал суръатларда тараққий этиб бораётганидан далолат беради.

Лойиха доирасида йилига 3,6 миллиард метр куб табиий газни қайта ишлаш орқали 1,5 миллион тонна юқори сифатли "Евро-5" талабларига жавоб берадиган синтетик ёқилғи ишлаб чиқарилади. Шундан 743 минг тоннаси дизель ёқилғиси, 311 минг тоннаси авиакеросин, 431 минг тоннаси нафта ва 21 минг тоннаси суюлтирилган газни ташкил этади. Янги завод ишга туширилиши натижасида иқтисодиётнинг реал тармоқларини ривожлантириш, мамлакатимизнинг транзит салоҳиятини янада ошириш, шунингдек, нефть маҳсулотларига бўлган эҳтиёжнинг асосий қисмини қаноатлантириш ва нефть импорти ҳажмини камайтириш орқали хорижий валюта сарфини тежашга эришилади. Қурилиш-монтаж ишлари 2020 йилнинг иккинчи ярмида ниҳоясига етказилиши, заводда қўшимча 682 янги иш ўрни яратилиши мўлжалланган. Кимё саноатини ривожланишига ўзнинг самарали улушини қўша оладиган инновацион технологиялардан яна бири қуйи алкенларни олигомерланиш жараёнларини тадқиқ қилиш билан боғлиқ. Қуйи алкенларнинг олигомерланиши олтингугуртсиз ва ароматик углеводородлар сақламаган, юқориоктанли мотор ёқиғиси компонентларини ишлаб чиқариш имкониятларини берувчи истеқболли жараён бўлиб, ички ёнув двигателлари учун замонвий ёқилғиларга мукамал ва қаътий экологик талаблар қўйилувчи ҳозирги даврда далзарб муаммоларни ҳал этиш имкониятларини беради.

Олигомерланиш жараёни учун хом ашё сифатида нефть ашёсини крекинг ёки пиролиз, шунингдек табиий газни Фишер-Тропш жараёни технологияси бўйича қайта ишлаш ва оксидлаш пиролиз жараёндан ҳосил бўлувчи енгил (қуйи) олефинлар хизмат қилади. Ҳозирги вақтда C_2-C_4 алкенларни олигомерлаш қаттиқ кислотали, “қаттиқ фосфор кислотаси”, катионалмашинувчи смолалар ва сеолитлар, этилен хом ашёсида эса ўтиш ҳолати металлари масалан никел сақловчи, катализаторларда амалга

оширилади. Лекин бу каталитик системалар қатор камчиликларга эга. Масалан, олигомерланишнинг фосфор кислотали катализаторлари қисқа муддатларда фаол бўлиб, регенерациялаш имкониятларига эга эмас. Цолитлар асосидаги системалар учун юқори дезактивланиш тезликалари хос, ионалмашинувчи смолалар эса термик барқарорлиги чегараланган. Шунинг учун алкенларни олигомерланиш жараёнларини такомиллаштиришнинг асосий вазифаларидан бири юқорисамарали, селектив ва таъсир барқарорлигига эга бўлган катализаторлар яратишдан иборат.

Этиленни селектив олигомерланиш жараёнлари катта молекуляр массаларга эга бўлган алфа-олефинлар олиш самарали усуллари сифатида маълум бўлиб, кимё саноатида яримтайёр маҳсулотлар ёки бевосита полимерлар кимёсида мақсадли хом аёшлар сифатида ишлатилади. Шу жумладан, этиленнинг олигомерланиш маҳсулотлари - димери (1-бутен), тримери (1-гексен) ва тетрамери (1-октен) мономер ёки сомономер (этилен билан) сифатида кўплаб гомо- ва сополимерлар (ўрта ва қуйи зичликларга эга бўлган чизикли полиэтилен (ПЭ)) ишлаб чиқаришда ишлатилади. Сўнги йилларда олефин мойларига ва алфа-олефинларни (C_4-C_8) гидроформиллаш маҳсулотларига бўлган талаб ҳам ортиб бормоқда.

Тоза полимерланиш даражасига эга юқори алфа-олефинлар ишлаб чиқаришнинг истиқболли биргина усули этиленни селектив олигомерлаш усули ҳисобланади. Бу мақсадларда одатда эрувчан уч- ёки ундан ортик компонентли каталитик системалар (КС), таркибида дастлабки (IV- ва V- гуруҳ) ёки “сўнгги” (VI- ва VII-гуруҳлар) ўзгарувчан металлари, барқарорлаштирувчи лигандлар ва алюминий органик бирикмалар сақловчи системалардан фойдаланилади. Шундан сўнг бундай комплекс катализаторларни индивидуал алфа-олефинлар олиш учун фаолиги ва селективлигини ошириш мақсадида модификациялаш талаб этилади.

Ҳозирги вақтда чизикли олефинлар углеводородларнинг муҳим синфи бўлиб, нефткимёси саноатида хом ашё сифатида ишлатилади. Булар орасида қўшбоғлари чеккадаги углерод атомларида жойлашган алфа-олефинлар ўзига хос гуруҳчани ташкил этади. Булар полимер ишлаб чиқаришда, синтетик

сурков мойлар, техник ювиш воситалари, синтетик ёғ кислоталари, флотореагентлар, эмулгаторлар, сурков-совитувчи ва бурғулаш суюқликлари компонентлари, оксосинтез жараёнлари пластификаторлари, турли присадкалар, нефт ва нефтмаҳсулотлари депрессаторлари. Юқори алкиламинлар, юқори алюминий органик бирикмалар, иссиқлик ташувчилар, турли композициядаги – мастиклар, герметиклар, қопламалар ишлаб чиқаршида ишлатилади.

Замонавий нефткимёси хом ашё сифатида ишлаб чиқариши мунтазам ривожланиб борувчи қуйи (этилен, пропилен) ва юқори алфа-олефинлар (1-бутен, 1-гексен, 1-октенлар)дан фойдаланишга таянади. Юқори алфа-олефинлардан фойдаланишнинг тахминан 40 % улуши 1-бутен, 1-гексен ва 1-октенлар билан этилендан сополимерлар сифатида фойдаланиш, гомо- ва сополимерлар (ўрта ва қуйи зичликларга эга бўлган чизиқли полиэтилен (ПЭ)) ишлаб чиқариш учун сарфланади. Сўнги йилларда олефин мойларига ва алфа-олефинларни (C₄-C₈) гидроформиллаш маҳсулотларига бўлган талаб ҳам ортиб бормоқда.

1. Олигомерланишдаги товар маҳсулотлари сифатига қўйилувчи талаблар

Пропилен тример ва тетрамерларидан ноионоген сирт фаол моддалар СФМ (жумладан, оксиетилланган алкилфеноллар), изогексил ва изотригексил спиртларига бўлган эҳтиёжнинг юқорилиги билан олигомерланиш товар маҳсулотларига қўйладиган талабалар ҳам кескин оширилди.

Агар алкилфенол присадкалар ва изооктан ишлаб чиқариш учун кенг фракцион таркибли полимер дистиллятлардан фойдаланиш мумкин бўлса, СФМ ва спиртлар олиш учун 95 % дан ортиқ асосий маҳсулотдан иборат пропилен тримерлар зарур бўлади.

Қуйида алкилфенолли мой присадкалар ишлаб чиқаришда фойдаланилувчи полимер дистиллятлар учун талаблар берилган (ТУ 381-64210-76):

20 °С даги зичлиги, г/см ³ кам эмас	0.730	ГОСТ 189951-73
Фракцион таркиби		
н.к., °С дан кам эмас	70	ГОСТ 2177-66
Ҳайдалади, %		
90 °С гача, дан ошмаслиги керак	3	ГОСТ 2177-66
90 °С дан 127 °С гача, кам эмас	60	ГОСТ 2177-66
180 °С гача, кам эмас	92	ГОСТ 2177-66
к.к., °С дан ошмаслик керак	225	ГОСТ 2177-66
Ёдлар сони, г 1/100 г полимер дистиллят, кам эмас	200	ГОСТ 2070-55
Сулфирланиши (хажми бўйича), % дан кам эмас	90	ТУ 38164210-72
Масса улуши, %		
Сувда эрувчи кислота ва ишқорлар	йўқ	ГОСТ 6307-60
Олтингугурт, ошмаслиги керак	0.05	ГОСТ 13380-81
сув	йўқ	ГОСТ 2477-65
Механик аралашмалар	йўқ	ГОСТ 6370-59
Тўйинган буғлар босими, кПа	33.325	ГОСТ 1756-62
Гидрирланган полимердистиллятнинг октан сони (к.к. 170 °С дан кам эмас) тетраетилкўрғошинга нисбатан (1кг +3.3 г), дан кам эмас	104	ТУ 38164210-72
100 мл полимердистиллятдаги фактик смоллар миқдори, мг, дан ошмаслиги керак	35	ГОСТ 8439-58 ёки ГОСТ 1567-56

Пропиленни фосфоркислотали катализатор иштирокида тримерлаш маҳсулотига қўйилган талабалар (ТУ 384022-78):

Кўриниши	Шаффоф рангсиз суюқлик	ГОСТ 2706.1-74
20 °С даги зичлиги, г/см ³	0.739-0.745	ГОСТ 189951-73
Фракцион таркиби, °С		
н.к., дан кам эмас	127	ГОСТ 2177-66
к.к., дан кўп эмас	149	«
Масса улуши, %		
Пропилен тримерлари, дан кам эмас	95	ТУ 384022-78
С8 ва ундан қуйи олефинлар, дан кўп эмас	2	«
С10 ва ундан юқори олефинлар, дан кўп эмас	3	«

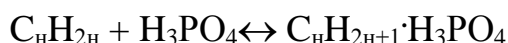
Намлик, дан кўп эмас	0.01	ГОСТ 14870-77
Бромлар сони, г Бр/100 г дан кам эмас	5	«
Малеинлар сони, 1 мг га нисбатан малиен ангидриди мг, дан кўп эмас	5	«
Пероксидлар сони, 1 л фаол кислородга нисбатан мг, дан кўп эмас	5	«
Умумий олтингугурт миқдори, мин ⁻¹ , дан кўп эмас	6	ГОСТ 13380-81

Пропиленни тримерларга 70 - 75 % селективлик билан олигомерланиш жараёни. Жараён фосфоркислотали катализаторларда кожухкувур турдаги изотермик реакторларда амалга оширилади. Хом ашё сифатида концентрланган пропилендан фойдаланилади. Унинг ўзгариш даражаси 25-45 % ни ташкил этгани учун таъсирлашмай қолган хом ашё ва реакция маҳсулотлари димер фракциясининг рециркуляцияси назарда тутилган. Асосий қўшимча маҳсулот – пропиленнинг тетрамери суртма мойлар учун присадкалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Олигомерларнинг суммадаги унуми ушбу жараёнда 900 кг/(м³·соат).

Пропилен тримерлари кўптонажли ишлаб чиқариш қурилмаларини жорий қилиш, яқин йилларда олефинларни кислотали катализаторларда олигомерлаш жараёнларининг истекболли йўналишларидан бири бўлиб қолишини башорат қилиш қийин эмас. Бу билан ноионоген СФМ, мойлар учун присадкалар ва С₄-С₁₅ оксоспиртлар ишлаб чиқариш саноатларини зарурий ва сифатли хом ашёлар билан таъминлаш имкониятларини беради.

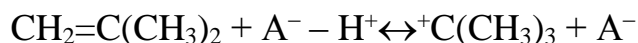
2. Кислотали катализаторларда олефинларни олигомерланиш реакциялари қонуниятлари

Олефинларни олигомерланиши кислотали, жумладан фосфоркислотали катализаторлар иштирокидаги реакциялари, 100 йилдан ортиқ тарихга эга. Даставвал бу кислоталарнинг каталитик таъсири, оралик маҳсулот сифатида қуйидаги схема бўйича олефин-эфирлари ҳосил бўлиши билан асосланар эди:



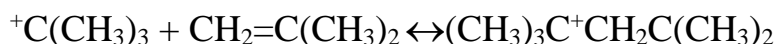
Бу механизм кўплаб каталитик реакцияларнинг – олигомерланиш, изомерланиш, деструкция, гидрополдимерланиш ва х.к. бир вақтда бир неча элементар босқичлар орқали амалга ошиши билан тушунтирилади.

Биринчи босқичда олефинга (масалан, изобутиленга) кислотали катализатор протонининг кўшбоғ бўйича қайтар бирикиши билан карбокатионнинг ҳосил бўлиши тахмин қилинади:

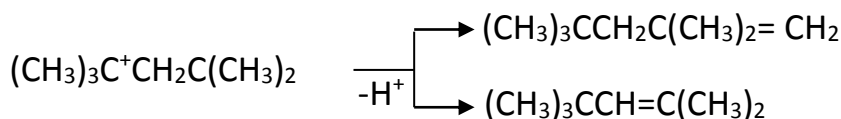


Реакция бориш механизмини таҳлил қилишда анионнинг ҳолати, мусбат зарядга жуда яқин бўлиши тахмин қилинсада қоидаги мос равишда ўрганилмаган.

Карбокатионнинг иккинчи молекула олефин билан таъсири натижасида димер ҳосил бўлади:

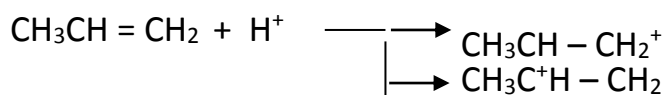


Протоннинг олефинга ёки бошқа акцепторга узатилиши билан димер молекуласи ҳосил бўлади:

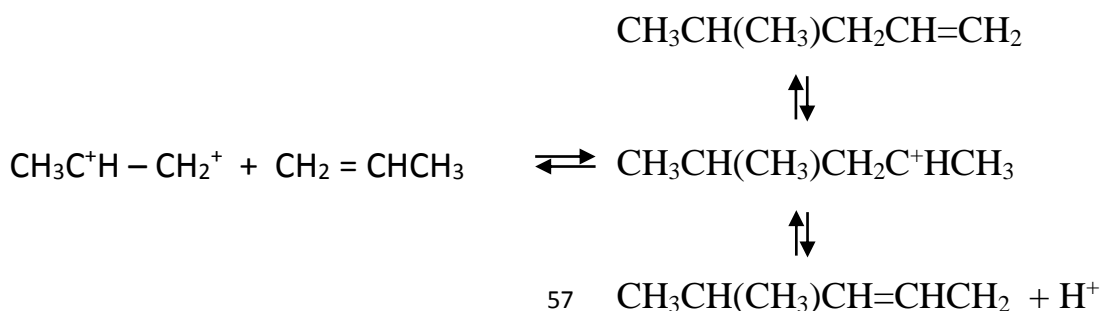


Димерларнинг изобутилен карбокатиони билан таъсирлашуви натижасида ҳам тримерлар ҳосил бўлади.

Маълумки, учламчи карбокатион иккиламчисига нисбатан, иккиламчилар эса ўз навбатида бирламчиларига нисбатан барқарор. Шунга мос равишда, пропилендан кўпроқ изопропил карбокатионлари ҳосил бўлиши керак:

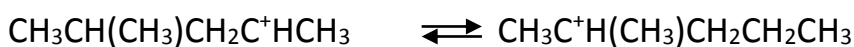


Иккинчи молекула пропилен билан таъсирлашувидан қуйидаги усуллардан бири орқали протонни узатувчи димер карбокатионни ҳосил қилиши мумкин:

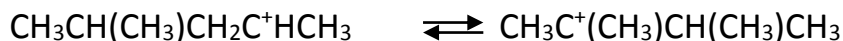


Лекин ҳосил бўлувчи изогексил иони иккиламчи бўлиб, унинг беқарорлигини ва изомерланишга мойлигининг юқорилигини кўрсатади:

-протоннинг миграцияси орқали изомерланиш



-углерод скелетининг ўзгариши билан изомерланиш:



Пропиленни олигомерлашдаги димер фракция таркибида 2-метилпентен ва 2,3-диметилбутенларнинг кўпроқ бўлиши изогексил карбкатионларнинг депротонланишдан аввал тез изомерланиши билан асосланади.

3. Фосфоркислотали катализаторлар иштирокида олигомерланиш технологик жараёнлари

Олефинларни фосфоркислотали катализаторлар иштирокида олигомерланиш жараёнлари хом ашёни тайёрлаш, таъсир блоки ва реакция маҳсулотларини ажратиш бўлимларидан иборат.

Фосфоркислотали катализаторларнинг ишлаш муддатлари ва уларнинг масса бирликларида олинган олигомерлар миқдори, асосан фойдаланилаётган хом ашёдаги катализатор заҳарларининг, жумладан олефинлар таркибига ювувчи сувлардан ёки водород сульфид адсорбцион тозалаш қурималаридан ўтувчи азотли бирикмаларнинг мажудлиги билан боғлиқ. Заҳарланган қаттиқ катализаторларни таҳлил қилиш, азотнинг катализаторнинг дастлабки қатламларида ўрганшганлигини ва катализатор таркибидаги азот 6.1-0.2 % бўлиши билан қурилмалар ишлаш кўрсаткичлари кечкин камайганлигини кўрсатади.

Аммиак ва хом ашёда сақланувчи органик асослардан ташқари, катализатор заҳарлари бўлиб, кислород ($2.0 \cdot 10^{-3} \%$) излари ҳамда бутадиен таъсир кўрсатади. Булар катализатор юзасида турли қотишмалар ҳосил бўйлишига олиб келади ва катализаторни дезактивлаштиради.

Хом ашёдан системада фойдаланиш олефин концентрацияси билан боғлиқ бўлади. Кўпинча нефткимёси газларининг $\text{C}_3\text{-C}_4$ таркибли

фракцияларидан фойдаланилганда жараён ишқорий ва сувли ювиш босқичлари билан боғланиб, таркибдаги меркаптанлар, водород сульфид ва азотли бирикмалардан тозаланади. Лекин шу билан бирга бундай қайта тозалаш ҳам етарли эмаслиги ҳақида маълумотлар бор. Диолефинлар ва кислородли чиқиндилардан тозалаш учун хом ашё оқимини гидротозалаш мақсадга мувофиқ бўлади. Пиролиз газларидан ажратиб олинган, юқоритозаланган концентрланган пропилендан хом ашё сифатида фойдаланилганда, олигомерланиш жараёнидани тозалаш бўлимнинг зарурати бўлмаганлиги сабабли технологик схемасидаги муаммолар ва мураккабликлар кескин камайиши билан бирга реакцияни амалга ошириш шароитлари яхшиланади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, фосфоркислотали катализаторлар самарали ишлашлари улар таркибидаги фосфор кислотасининг миқдори билан боғлиқ. Оптимал фаоллик билан орто- ва пирофосфор кислотаси аралашмалари ишлайди.

Фосфоркислотали катализаторларини эксплуатация қилиш жараёнида олефинларни гидротация реакциялари кузатилиши сабаб оддий эфирлар ва спиртлар ҳосил бўлиши ҳисобидан ҳамда сувнинг физиологик йўқотилиши билан доимий сувсизланиш аниқланилган.

Катализаторни унинг оптимал фаоллик талабларига мос равишда бўлишини таминлаш учун, унинг остида сув буғининг аниқ парциал босими бўлиши керак. Тушунарлики, бу босим катталиги жараён амалга оширилувчи ҳарорат билан боғлиқ. Шунга мос равишда 70 °С да буғ босими 0.13 дан 2.0 МПа гача бўлган шароитларда катализатор фаоллиги тахминан 25 мартта камаяди. Босимнинг айна кўрсаткичларида ҳарорат 120 °С га оширилса, катализатор фаоллигининг 5 мартта ортишига олиб келади, буғ босимининг янада оширилиши эса катализатор фаоллигининг сусайишига олиб келади.

Катализаторнинг сув буғи босими (хом ашё таркибидаги намликнинг ҳам) таъсирига бундай сезгирлиги жараённи назорат қилиш ва бошқаришда қатор мураккабликларни келтириб чиқаради, айниқса катализаторни

эксплуатация қилиш вақтида фаоллигини йўқотишини ҳароратни ошириш билан қопланишини назорат қилиш зарур бўлади.

Кислота концентрацияси нафақат фаолликни, балки катализатор ишлаш давомийлигини ҳам белгилаб беради. Шунинг учун хом ашё саноат жараёнларида шундай миқдор сув сақлаши керакки, бунда кислотанинг концентрацияси 103 – 110 % бўлиши таъминланиши зарур. Концентрациянинг камайиши билан нафақат катализатор фаоллиги сусайишига балки, унинг газлар оқими билан олиб чиқилиб кетишининг ортишига ҳам сабаб бўлади. Концентрациянинг юқори бўлиши билан туташ полимерланиш жараёнлари кучайиб, ҳосил бўлувчи смолали полиолефинларнинг миқдори ортади, улар ўз навбатида катализатор юзасида қопланади, унинг юзасини тўсилишига сабаб бўлади, хом ашёнинг катализатор билан таъсирини қийинлаштиради ва бу билан катализаторни дезактивлаштиради.

Катализатор фаоллигини оптимал бўлишини қувватлаш учун хом ашёнинг намлигини жараён ҳарорати билан боғлиқлигини назорат қилиб зарур. Бундай назоратни олиб боришда, УОП фирмаси томонидан жараён учун таклиф этилган “умумий полимерланиш” кўрсаткичини белгиловчи графикдан фойдаланиш муҳимдир.

Реакция кинетикасини ўрганишлар олефинларни ўзгариши 2.0 МПа да қониқарли натижаларни беришини кўрсатади, саноат қурилмалари 8.0 МПа босим остида ишлаши таъминланади ва бундай юқори босим билан катализаторнинг ишлаш муддатларининг давомийлиги таъминланади. Бу юқори босимларда полимернинг катализатор юзасидан осон чиқарилиши билан изоҳланади.

Олигомерланиш жараёнидаги ҳарорат чегараларини танланиши ҳам катализатор ишлаш муддатларининг давомийлиги, туташ полимерланиш реакцияларини бартараф этилиши билан боғлиқ.

Суялтирилган ҳамда концентранган пропиленнинг олигомерланиш жараёнлари 180 – 230 °С да 1.7-8 МПа босим остида, 0.8 – 10 м³/(м³·соат) ҳажмий тезликларда ўтказилади. Бундай шароитларда олефинларнинг ўзгариш даражаси 80 - 92 %, олигомерларнинг ҳосил бўлиши 1500 – 2000

кг/(м³·соат) ни ташкил этади. Реакция иссиқлик ажаралиши билан амалга ошгани учун (104-125 кДж/мол олигомер) реакцион қурилманинг конструкцияси ва хом ашёни узатиш тезлиги иссиқликни ишончли ҳамда самарали ютилиши билан белгиланади. Олигомерланиш реакцияси қожухтрубали жиҳозларда, минора типигаги реакторларда қаттик катализатор қатламлар орасига жойлаштириш учун поғанали тўсиқларда ёки “труба ичида труба” шаклидаги реакторларда амалга оширилади.

Қожух трубали реакторларда катализатор диаметри 50 – 100 мм бўлган қувирларга жойланади. Реакция иссиқлигини чиқариш қувирлараро иссиқлик ташувчи агент (одатда тузли сув) ёрдамида 0.3-0.5 МПа босимда олиб борилади.

Минора туридаги реакторлар цилиндрик колонналар бўлиб, катализатор ўзаро устма-уст терилган махсус “саватлар”га жойланади. Катализатор қатламларидан чиқувчи реакцион газларнинг ҳарорати бир хил бўлишини (одатда 180 °С) хом ашёнинг бир қисмини ёки рециркуляциядаги парафинлар компонентини катализатор қатламлари орасига пуркаш билан сақланади.

Труба ичида турба туридаги қурилмалар 150 мм диаметрга эга бўлиб, ҳар бири реактор (шағам) алоҳида қайновчи сувли рубашкаларга жойланади. Ўн-ўн икки шундай шағамлар параллел жойлаштирилиб, умумий хом ашё оқими берилувчи ҳамда умумий иссиқлик чиқарилувчи битта реакцион системани ташкил қилади.

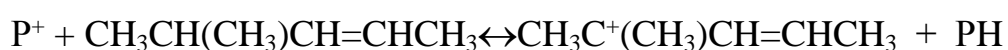
4. Олефинларни олигомерлашдаги қўшимча жараёнлар

Кислотали катализаторларда пропиленни олигомерланишидан, трмерлар, тетрамерлар ва оз миқдорларда димерлар, пропилен пентамерлари ҳосил бўлиши билан амалга ошувчи асосий реакция олигомерланиш билан бир қаторда, олигомернинг сифат кўрсаткичларини камайтирувчи ва таркибини мураккаблаштирувчи иккита қўшимча жараёнлар гетеро- ва гидрополимерланиш ҳам кузатилади.

Олефинларни гетерополимерланиш реакция маҳсулотлари нафақат жуфт углерод атомлари саловчи таркибга, балки дастоалки мономерга

нсабатан тоқ углерод атомлар сақловчи тузилишга ҳам эга бўлади. Изонониллар, масалан, бутиленлар ва амиленлар ҳосил қилиб парчаланади, бу “парчалар” мўл миқдорларда мавжуд бўлган мономерлар билан реакция киришади. Гетерополимерланиш 150 °С дан юқори ҳароратларда амалга ошади 300 °С дан юқори ҳароратларда амалга ошувчи гидрополимерланишда, олефин олигомерларидан ташқари кўп миқдорда тўйинган углеводородлар – парафинлар, циклопарафинлар, ароматик углеводородлар ва кам миқдорда ди- ва полиолефинлар ҳосил бўлади.

Гидрополимерланишнинг ёки “туташ” полимерланиш, водород ионларининг узталиши билан амалга ошади. Карбокатион олефиндан водород ионининг тортиб олади, олефин карбокатиони ва парафин ҳосил бўлади. Олефин карбокатионлари ди- ва полиолефин қотишмалар манбаи бўлиб, олигомерланиш катализаторларини захарлайди

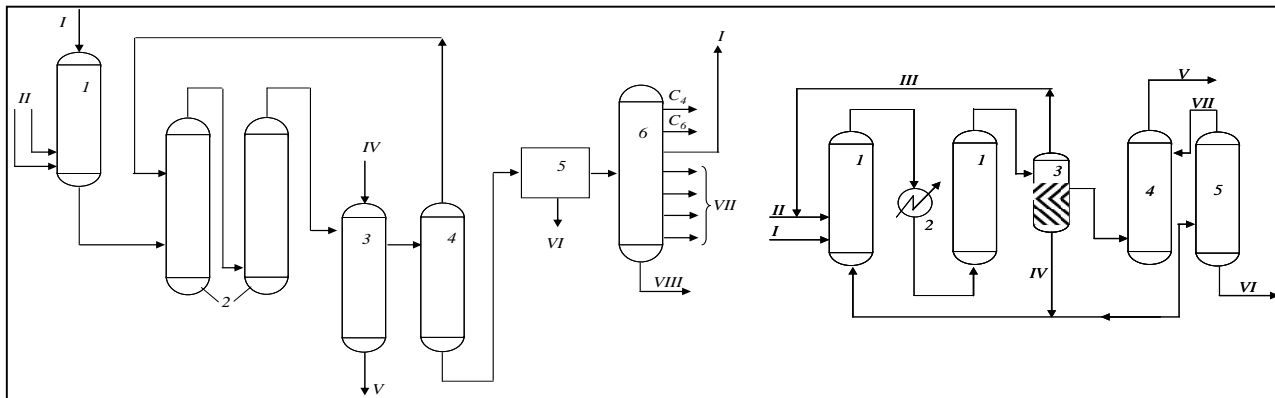


Фосфат кислотаси иштирокида асталик билан 100 °Сда амалга ошувчи “ҳақиқий” олигомерланишдан 290-300 °Сда борадиган туташ реакцияларга ўтади. Кислота концентрациясининг юқори бўлиши туташ полимерланишнинг амалга ошиши учун оптимал шароитлар яратади. Сульфат кислотаси иштирокида ҳароратлар чегараси сезиларли паст бўлиб, реакция турлари кўпинча кислота концентрациясига боғлиқ; сульфат кислотаси концентрацияси 90 % дан юқори бўлганда асосий реакция туташ полимерланиш бўлиб қолади.

Эссо фирмаси жараёни технологиясида (1-расм) катализатор компонентлари эритувчи билан дастлабки тайёрлаш 1-қурилмасида аралаштирилади ва бунда каталитик комплекси ҳосил қиланади. Катализатор сақловчи эритма 2-олигомерлаш реакторига берилади, шу ернинг ўзига этилен ҳам узатилади. Реакторлар сони ишлаб чиқариш қувватлари билан белгиланади. Олигомерланиш маҳсулоти 3-колоннага берилиб, шу ернинг ўзига реакцияни тўхтатиш учун стопер берилади. Стопер сифатида сув, спиртлар, органик кислоталар, гидроксидлар, ишқор ёки ишқорий ер

металлари карбонатлари, алюминий гидроксидидан фойдаланиш мумкин. Катализатор ажратилиб, рециркуляциядаги этилен 4-сепараторда сепарациялангандан сўнг, олигомерлар 5-филтрдан ўтказилади ва қаттиқ чиқиндилардан ажратилади.

Этиленни Эссо усулида олигомерланиши технологияси



**1.6-расм. Эссо фирмаси усули бўйича этиленни олигомерланиш
принципиал схемаси**

I-эритувчи; II-катализатор компонентлари; III-этилен; IV-ишқор эритмаси; V-оқова сувлар; VI-қаттиқ полимерлар; VII-юқори алфа-олефинлар; VIII-воск; 1-дастлабки тайёрлаш қурилмаси; 2-реактор; 3-катализаторни ювиш колоннаси; 4-сепаратор (буғлатгич); 5-филтр; 6-ректификация системаси

Сўнгра маҳсулотлар ректификация бўлимига берилади, α -бутилен, -1-гексен, рециркуляцияланган эритувчи, юқори олефинлар фракцияси ва воск ажратилади. Рециклга киритилувчи маҳсулотлар (этилен ва эритувчи) маҳсус қуришдан ўтказилади. Эссо фирмаси жараёни ўртача молекуляр массаси 70 дан 300 гача бўлган чизикли α -олефинлар олиш имкониятларини беради. Олефинлар ўз навбатида 4 тадан 1000 гача чегаралардаги жуфт сонли углерод атомлари сақлайди. Худди шунингдек схема ва шунга яқин катализаторлар Мицуи фирмаси томонидан ҳам фойдаланилган. Бу фирма томонидан титан тўрт хлорид учламчи фосфинлар, кетонлар, мураккаб ёки оддий эфирлар, нитриллар, аминлар, олтингугуртли органик бирикмалар ва алюминиялکیلгалогенидди комплекс катализаторлари ишлаб чиқарилмоқда.

Этиленни титан тўртхлориди ва алюминий сесквихлорид билан ўзаро таъсирдан олинган комплекс катализаторлар иштирокида юқори α -

олефинлар олигомерланиши кўрсаткичлари 1.4-жадвалда берилган. Жараён мавжуд узлуксиз ишловчи модел қурилмаларда амалга оширилган.

1.3-жадвал

Этиленни титаналюминийли катализатор иштирокида олигомерланиши.

Концентрация (мол/л): $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_{1,5}Cl_{1,5-0.01}$

Дастлабки эритмалар концентрацияси, %		Олигомерланиш шароитлари			Тезлиги, г/(л·соат)		Чизиқли α- олефинларнинг масса улуши
$Al(C_2H_5)_{1,5}Cl_{1,5}$	$TiCl_4$	Харорат, °C	Босим, МПА	Вақт, мин	Реакция	ЮМБ ҳосил бўлиши	
Эритувчи – бензол							
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	0.62	6	2.2	30	160	17.6	70.0
Эритувчи – толуол							
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

Ҳароратнинг -5 дан 10 °C га оширилиши билан реакция тезлигини 100 дан 250 (г/л·соат) ортисини кўрсатади. Асосий қийинчиликлар қаттиқ полимерларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Қаттиқ полимерларнинг ҳосил бўлиши дастлабки титан тўртхлориди концентрацияси билан боғлиқ бўлиб, титан тўртхлориднинг концентрацияси 1 дан 3-5 % гача оширилиши билан 16-18 дан 5 г/л·соат гача ўзгаради. Қаттиқ полимерларнинг ҳосил бўлишига эритувчининг (бензол, толуол) намлиги ҳам катта таъсир кўрсатади. Кўплаб патентларнинг мавжудлигига ва экспериментал ишлар қилингалигига қарамадан этиленни титан тўртхлоридли комплекс катализаторларда олигомерлашнинг саноат усули ҳозиргача тадбиқ қилинмаган.

Бунинг асосий сабаби, узлуксиз жараённи тадбиқ қилишга сезиларли таъсир кўрсатувчи полимерлар ҳосил бўлишини тўлиқ бартараф этишнинг мукамал тадқиқотларининг йўқлиги билан боғланади. Бундан ташқари ароматик эритувчилардан фойдаланилганда, алкилароматик бирикмалар ҳам

ҳосил бўлиб, товар α -олефинларнинг сифат кўрсаткичларига салбий таъсир этади. Адабиётларда, шунингдек, цирконий сақловчи катализаторлардан фойдаланиб маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг саноат миқёсларида жорий қилингани ҳақидаги маълумотлар йўқ.

5. Шелл фирмаси усули бўйича этиленни олигомерланиши

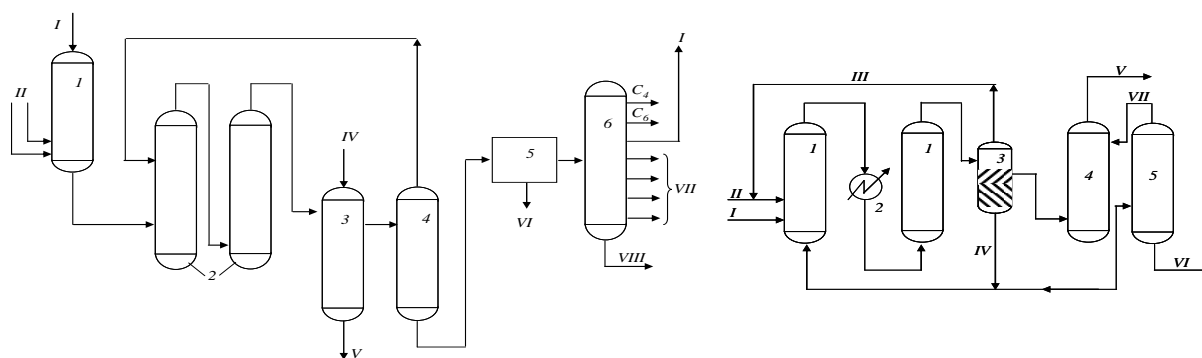
Этиленни ўзгарувчан валентили металллар асосидаги комплекс катализаторлар иштирокида саноат миқёсларида олигомерланиши жорий қилинган биргина амалий жараён Шелл фирмаси жараёнидир. Шелл фирмаси усулидан фойдаланиб α -олефинлар ишлаб чиқариш илк қурумиси йилига 200 минг тонна қувватлари билан АҚШ (Гейсман, Луизиана) да қурилган.

Шелл фирмаси жараёнида қўлланилувчи катализатор олигомерларда эримайдиган қутбланган эритувчилардаги эритмалар ҳолатида қўлланилади. Реакция этилен ва катализатор эритмалари берилувчи реакторлар каскадида (“вақтлар танкларида”) амалга оширилади (1.5-расм).

1.4-жадвал

α -Олефинларнинг К-омилнинг ўсишига боғлиқ тақсимланишининг молекуляр-масса боғлиқлиги

К-омил ўсиши	Тақсимланиш, %			
	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



1.7-расм. Этиленни Шелл фирмаси усулида олигомерланиш принципиал схемаси:

I-янги катализатор; II-этилен; III-рециклдаги этилен; IV-рециклдажаги катализатор; V-олигомерланиш маҳсулотлари; VI-чиқарилувчи катализатор; VII-эритувчи; I-реактор; 2-иссиқликалмаштиргич; 3-фазали сепаратор; 4-ювиш колоннаси; 5-эритувчини хайдаш колоннаси

Реакция катализатор сақловчи эритувчи фазасида амалга оширилади, лекин олигомер ҳосил бўилиш заҳотиёқ у углеводородлар фазасига ўтади. Шундай қилиб, жараён газсимон ва икки ўазро эримайдиган суюқ уч фазали системада олиб борилади. Реакция иссиқлиги реакцион оқимни таъсир босқичлари ораларига жойлаштирилган 2-иссиқлик амаштиргичлар ёрдамида чиқарилади. Реактордан чиқишда, оқим 3-сепараторга берилади, бундан газ ҳолатидаги этилен рециклга қайтарилади. Сепараторда икки суюқ фазалар – рециклга қайтарилувчи катализатор эритмаси ва оз миқдор катализатор сақловчи олигомерлар ажратилади.

Бу оқим 4-колоннада эритувчи билан ювилади ва олинган рафинат ажратишга ўтказилади. Экстракт икки қисмга бўлинади. Бир қисми реакторга йўналтирилувчи катализатор эритмаси билан аралаштирилади, бошқа қисми эса 5 қурилмада буғлатилади. Ҳайдаб олинган эритувчи 4 колоннага ювиш учун қайтарилади, қолган сикми эса регенерация учун системадан чиқарилади.

Олигомерланиш жараёни мос равишда 80 - 120 °С 7 - 14 МПа босим остида олиб борилади. Юқори босим реакция тезлиги ва синтез қилинаётган чизикли α -олефинларнинг талаблар даражасида бўлишини тامينлаш учун зарур бўлади. Маҳсулотларин молекуляр массалари бўйича тақсимланиши К-омил ўсиши билан боғлиқ бўлиб, олефин моллар сони $n+2$ углерод атомларига нисбий боғлиқлиги билан бегиланади, n -углерод атомлари (n -жуфт) (2-жадвал).

К-омилни бошқариш катализатор таркиби билан боғлиқ. К-омил нафақат олефинларни молекуляр-массали тақсимланишини, балки тайёр маҳсулотнинг умумий морлекуляр массасини ҳам белгилаб бериши билан муҳим ҳисобланади.

Шелл фирмаси усулида α -олефинларнинг ажратилиши ректификация кетма-кетлиги бўйича α -бутилен, $C_6 - C_{10}$, $C_{12} - C_{18}$, C_{20+} тартибида амалга

оширилади. α -Олефинлар фракцияси $C_{12} - C_{18}$ қуйидаги кўрсаткичлар билан характерланади:

1.7-жадвал

α -Олефинлар фракцияси $C_{12} - C_{18}$ характеристикалари

Масса улуши, %	C_4	$C_6 - C_{10}$	$C_{12} - C_{18}$	C_{20+}
Олефинлар жами	99.5	99.5	99.5	99.5
α -Олефинлар	>96	>95	>94.5	>94
Тармоқланган	2	3	3.5	4
Ички	1.5	1.5	1.5	1.5
Парафинлар, кўп эмас	1.5	1.5	1.5	1.5
Диолефинлар, кўп эмас	1.5	1.5	1.5	1.5
Ароматик углеводородлар, кўп эмас	1.5	1.5	1.5	1.5

$C_{12} - C_{18}$ олефинлар миқдорини оширишнинг муҳим усулларида бири энгил ва оғир олефинлар фракциясини диспропорциялаши орқали қайта ишлашдан иборат.

6. SABLIN – этиленни олигомерлаш билан α -олефинлар олиш усули (LAOs)

Чизиқли α -олефинлар (**LAO**) кимё саноатидаги кенг доирадаги амалий масалалар учун қўлланилади. 1990 йилларда Linde Engineering va Saudi Basic Industries Corporation (**SABIC**) компаниялари α -**SABLIN** технологиясини тадқиқ қилиш учун фаолиятларини бирлаштирдилар. α - **SABLIN** биринчи технологияси 2009 йилда Саудия Арабистонида маҳсулот чиқара бошлади ва шундан буён лойиҳалаш қувватларидан кўпроқ маҳсулот ишлаб чиқармоқда. Linde ва **SABIC** компаниялари ўзаро самарали алоқаларини мустахкамлаб, 1-гексен (LAO OP) ишлаб чиқариш технологиясини жорий қилиш бўйча жадал тадқиқотлар олиб бормоқдалар.

α - **SABLIN** жараёнининг муҳим хусусиятлари ва ўзига ҳос томонлари қуйидагилар:

- реакция шароитларининг мукамаллиги;
- бир босқичли гомоген каталитик реакция эканлиги;
- назорат қилиб бўлмайдиган реакциялардан системали ҳимоянинг мавжудлиги;

- маҳсулотларни тақсимлашда юқори танловчанликнинг мавжудлиги;
- селективликнинг юқорилиги ва маҳсулотларни ўта юқори реактификацион ажратишсиз тоза олиш имкониятларининг мавжудлиги;
- юқори рентабиллик;
- α -**SABLIN** қурилмаси учта асосий реактор блоки, катализатор дезактиватори ва ажратиш блокидан иборат;
- реактор блоки: α -**SABLIN** реактори сақлайди;
- α -**SABLIN** жараёни катализатор сифатида Zr(IV)-карбоксилат ва сокатализаторлар сифатида алюминий алкилларнинг махсус компонентлари сақлайди;
- этиленни олигомерланиши чизиқли α -олефинларга (**LAO**) ўтиши барботажли колонна типдаги реакторларда 20 - 35 боар босим остида 50 дан 100 °C хароратларда олиб борилади. Эритувчи толуол ва эритувчидаги катализатор компонентлари суюқ фазага узатилади.

Этилен реакторнинг пастки қисмига газтақсимлаги мослама орқали пурканади. Оғир суюқ α -олефинлар (**LAOs**) реакторнинг пастки қисмидан эритувчи ва катализатор билан билан чиқарилади.

LAO олигомерланиш реакциялари экзотермик жараёнлар ҳсиобланади. Реакци борувчи барча иссиқликкаштирашчи юзалари чўкмалар ҳосил бўлиши туфали ифлосланган бўлади. α -**SABLIN** жараёнида бу муаммо этилен билан иссиқликнинг чиқарилиши орқали бартараф этилади. Совитувчи восита сифатида олигомерланиш **LAO** реакторида этилендан фойдаланилиш α - **SABLIN** технологиясининг ўзига хослигини белгилаб беради.

Ажратиш блоки: α - **SABLIN** жараёни маҳсулотларини ажратиш

Олигомерланиш маҳсулотлари (**LAO**) ва эритувчи реактор блокидан сўнг ажратиш блоки ичида амалга оширилади. Ажратиш тизимида фақатгина стандар дистилляция технологиясидан фойдаланилади. Каталитик системанинг юқори селективлиги туфайли, қўшимча маҳсулотлар ва чиқиндаларни ажратишда мураккаб ректификацион тизимларнинг қўлланилиши талаб этилмайди.

Назорат саволлари

- 1.Олигомерланиш маҳсулотларининг республика кимё саноати ривожига аҳамияти.
2. Олигомерлар ишлаб чиқаришни жорий қилишнинг истекболлари.
3. Шелл фирмаси усули бўйича этиленни олигомерланиши
4. SABLIN – этиленни олигомерлаш билан α -олефинлар олиш усули

Фойдаланилган адабиётлар

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.

2–маъруза: Юқори молекулали бирикмалар ишлаб чиқаришдаги стратегик ресурслар ва улар асосида инновацион полимер маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологиялари.

Режа:

1. Полиэтилен ишлаб чиқаришнинг анъанавий технологиялари.
2. SKLEARTECH технологияси бўйича турли маркали полиэтилен олиш.
3. Турли технологик усул ва жараёнларда олинган полиэтиленнинг хоссалари

Таянч иборалар:*Полимер, мономер, звено, сегмент, макромолекула, конформация, эгилувчанлик, юқори эластиклик, полидисперслик, молекула-массавий тақсимланиш, блокда полимерлаш, эмулсияда полимерлаш, суспензияда полимерлаш, эритмада полимерлаш, икки аралашмаган суюқликлар чегарасида полимерлаш, катализаторлар, сокатализаторлар, юқори зичликли полиэтилен, қуйи зичликли полиэтилен, Реакторлар системаси, замонавий технологиялар, инновацион технологияларни Ўзбекистонга кириб келиш сабаблари.*

1. Полиэтилен ишлаб чиқаришнинг анъанавий технологиялари

Хозирги кунда замонавий инновацион технологияларнинг яратилиши полимерлар ишлаб чиқариш технологиясининг босқичма-босқич ривожланиши маҳсули ҳисобланади. Ушбу фикрни хозирги кунда ишлаб чиқарилаётган барча полимерларни (230-240 миллион тонна йилига) сал кам ярмини ташкил этадиган полиэтилен мисолида тушунтиришга ҳаракат қиламиз.

Этиленни биринчи мартаба полимерланишини А.М.Бутлеров тадқиқ қилган. Паст молекулали полиэтиленни биринчи бўлиб 1884 йилда Густавсон синтез қилган. Кўпгина олимларнинг изланишларига қарамай узок йиллар молекула массаси 500 атрофидаги паст молекулали суюқ полиэтилен олинган.

Саноатда юқори молекулали полиэтилен олиш 1937 йилда Англияда этиленни юқори босимда полимерлаш усули билан амалга оширилган. Полимерланиш 180-200°C да 50 МПа босим остида олиб борилган.

1952 йилда Циглер ва Натта томонидан кашф қилинган катализаторлар юқори молекула массали қаттиқ полиэтиленни, оддий атмосфера босими ёки кичик босим остида олиш имконини берди. Бу катализаторлар иштирокида олинган этилен тўлалигича полимерга ўтиши аниқланди. Саноатда учэтилалюминийни тўртхлорли титан билан комплекси, бу турдаги катализаторларни кўплаб ишлатиладигани хисобланади.

1950 йилларнинг ўртасида "Филлипс" (АҚШ) фирмаси этиленни жуда юқори бўлмаган босим (3-7 МПа) остида полимерловчи янги катализаторлар яратди. Бу катализаторлар ўзгарувчан валентли металларни оксидларидир. Масалан, алюмосиликатлар юзасига ўтказилган хром оксиди шу усулда полимерловчи катализаторларнинг энг кўп тарқалганидир. Бу катализаторлар иштирокида этиленни полимерланиши 130-170°C да 3.5-7 МПа босим остида инерт углеводородлар (пентан, гексан, октан) муҳитида олиб борилади. Ҳосил бўладиган полиэтилен ўз хусусиятлари билан Циглер-Натта катализаторлари иштирокида олинган полиэтиленга ўхшайди.

Филлипс жараёнини янги-янги катализаторлар иштирокида ва шароитларда ўтказилиши ишлаб чиқилган бўлиб, бу жараёнлар умумий ном - "ўртача босимда полимерлаш" номи билан аталадилар.

Аввалги асрнинг 70 йилларидан бошлаб полиэтилен олишнинг юқори самарали усуллари ишлаб чиқилди. Бу жараёнлардан бири бўйича паст босимли полиэтиленни газ фазасида, силикат ташувчиларга ўтказилган хром бирикмали катализаторлар иштирокида 2.2 МПа босимда ва 85-100°C ҳароратда ишлаб чиқарилади. Юқори самарали жараёнларни иккинчиси газ фазасида муаллақ қатламда хром бирикмалари асосидаги ўта самарали катализаторлар иштирокида 0.68-2.15 МПа босимда ва 100°C ҳароратда чиқиқли полиэтилен ишлаб чиқаришдир (Юнипол жараёни). Иккала жараён ҳам бир хил дастгоҳларда ўтказилади.

1980 йиллардан бошлаб полиэтилен кенг миқёсда «Skleartech» технологияси деб номланган янги технология асосида ишлаб чиқарила бошланди.

«Skleartech» («Sclairtech») технологияси Канадада Дю-Пон компанияси томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, ушбу технология биринчи мартаба Сарния шахрида ишга туширилган. «Skleartech» технологиясида полимерланиш жараёни реакторлар системасида циклогексан эритувчиси муҳитида 17Мпа босимда, 300° С ҳароратда ва Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Бу технологиянинг ўзига ҳослиги шундаки, ушбу технология бўйича синтез қилинган полиэтилен ҳар хил зичликка ва структурага эга бўлади. Шунинг натижасида бу технология бўйича чизиксимон паст зичликли (LLDPE), чизиксимон ўрта зичликли (MDPE), ва чизиксимон юқори зичликли полиэтилен (HDPE) турларини ишлаб чиқариш мумкин. Янги технологияда полимерланиш реакцияси катта тезликда борганлиги сабабли, реакторларнинг ҳажми унча катта бўлиши шарт эмас, чунки мономерни полимерга айланиши учун бир неча дақиқа етарли.

Ҳозирги вақтда саноатда полиэтилен олишнинг қуйидаги усуллари кенг қўлланилмоқда.

Этиленни юқори босимда (150-350 МПа) инициаторлар иштирокида (кислород, органик пероксидлар) конденсирланган газ фазасида 200-300°С да полимерлаш. Олинган полиэтилен 916-930 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен юқори босимли полиэтилен (ЮБПЭ) ёки паст зичликли полиэтилен (ПЗПЭ) деб аталади.

Этиленни паст босимда (0.2-0.5 МПа), 80°С да органик эритувчилар муҳитида, металлорганик катализаторлар иштирокида полимерлаш. Олинган полиэтилен 959-960 кг/м³ зичликка эга бўлади. Хроморганик катализаторлар иштирокида этиленнинг полимерланиши 2.2 МПа босим, 90-105°С ҳароратда эритувчиларсиз газ фазасида ўтказилади. Бундай полиэтилен 950-966 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бу усулларда олинган полиэтилен паст босимли полиэтилен (ПБПЭ) ёки юқори зичликли полиэтилен (ЮЗПЭ) деб аталади.

Этиленни ўртача босимда (3-7 МПа), 150°С да эритувчиларда, ўзгарувчан валентли металлларнинг оксидлари иштирокида полимерлаш. Олинган полиэтилен 960-970 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен, ўртача босимли полиэтилен (ЎБПЭ) деб аталади.

Этиленни «Skleartech» технологияси бўйича (17Мпа), 300°С да эритувчиларда, Циглер-Натта катализаторлари иштирокида полимерлаш. Олинган полиэтилен 918кг/м³ дан 965кг/м³ гачан зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен, чизикли полиэтилен деб аталади.

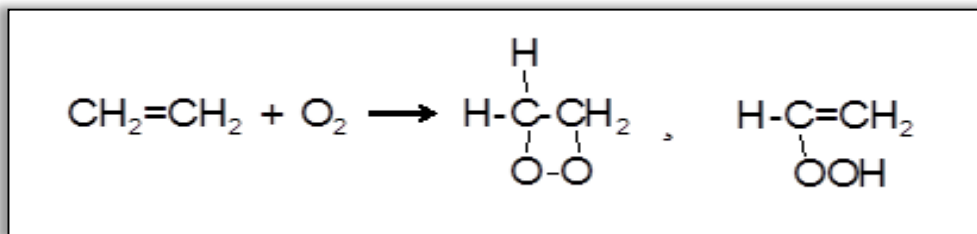
1.1. Юқори босимли полиэтилен (паст зичликли)

Саноатда юқори босимли (ЮБПЭ) полиэтилен этиленни 200-280°С да 150-300 МПа босим остида конденсирланган газ фазасида радикал полимерланиш инициаторлари иштирокида полимерлаб олинади. Олинган полимер 920-930 кг/м³ зичликка, 80000-500000 ўртача массавий молекуляр оғирликка ва 50-65% кристаллик даражасига эга бўлади.

Полиэтиленнинг зичлигини ҳамда занжирнинг узунлигини полимерланиш шароитини ўзгартириш ва реакция кетаётган муҳитга ҳар хил қўшимча моддаларни (водород, пропан, изобутан, спиртлар, алдегидлар, кетонлар) киритиш билан ўзгартириш мумкин.

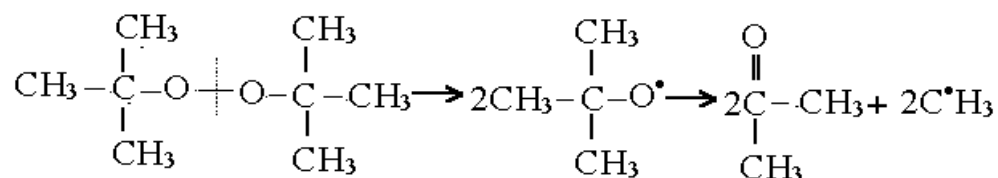
Катта босим таъсирланаётган молекулаларни яқинлашишига ва реакция кетаётган муҳитни гомогенлигини оширишга олиб келади. Полимерланиш реакцияси катта миқдордаги иссиқликни ажралиб чиқиши билан кетади (96.4 кДж/мол ёки 3.7 МДж/кг); адиабатик қиздиришда этилен конверсиясининг 1% га ортиши реактордаги ҳароратни 12-13 градус ортишига олиб келади. Юқори молекулали полиэтилен фақат этиленнинг юқори концентрацияси муҳитида ҳосил бўлганлигидан полимерланиш реакцияси этиленни зичлигини ва демак концентрациясини атмосфера босими шароитидагига нисбатан 450-500 баробар катта бўлишини таъминлаб берадиган юқори босимда олиб борилади. Полимерланиш жараёни мономерни конденсирланган фазасида кислорд ёки радикал полимерланиш инициаторлари иштирокида ўтказилади.

Этилен кислород билан ўзаро таъсирланганда унинг пероксид ёки гидропероксид бирикмалари ҳосил бўлади.

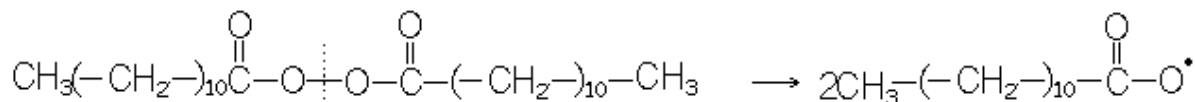


Иссиқлик таъсирида бекарор пероксид боғи -O-O- гомолитик парчаланиб $\cdot\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ва $\text{CH}_2-\text{CHO}\cdot$ би- ва монорадикалларини ҳосил қилади. Ҳосил бўлган эркин радикаллар этиленни полимерланишини иницирлайдилар.

Инициаторлар сифатида органик пероксидлар ишлатилса, муайян ҳароратларда улар парчаланиб, иккита эркин радикал ҳосил бўлади. Масалан, ди-третбутилпероксиднинг парчаланиши қуйидагича амалга оширилади.



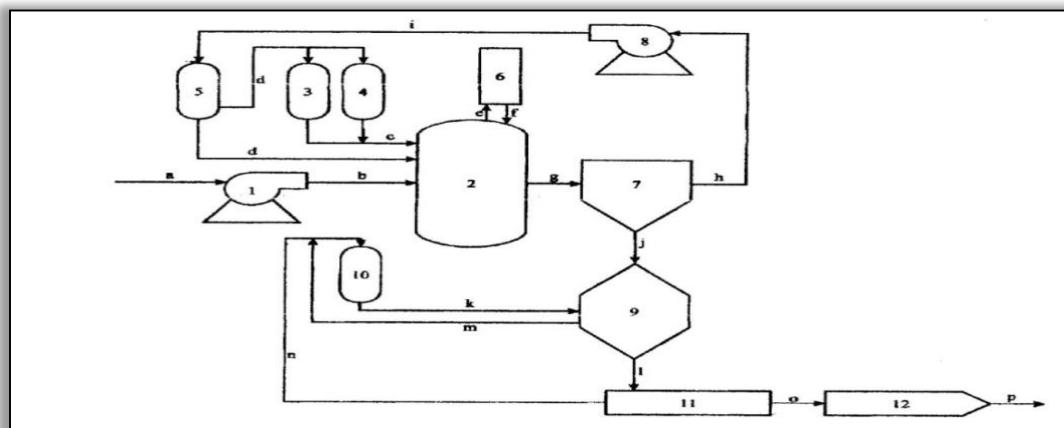
Лаурил пероксиди ҳам шу йўсинда парчаланаяди.



Инициаторларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган эркин радикаллар ($\text{R}\cdot$) мономерлар билан реакцияга киришиб фаол марказ ҳосил қилганликларидан, улар полимер макромолекуласи таркибига кирадилар ва демак полимерланиш жараёнида сарф бўладилар. Шунга қарамасдан этиленни полимерланиш реакциясини бошлаб бериш учун жуда кам миқдорда инициатор керак бўлади. Масалан, инициатор сифатида ишлатиладиган кислородни концентрацияси реакция муҳитида 0.002-0.008% ни ташкил этади.

Этиленнинг полимерланишини самарадорлиги полимерланиш реакциясини тез кетиши, ҳосил бўлаётган полиэтиленнинг хусусиятлари ва мономерни бир мартаба реакция муҳитидан ўтишидаги полимерга айланиш даражаси билан боғлиқ. Полимерга айланиш даражаси эса, ўз навбатида

ҳарорат, босим, инициатор концентрацияси ва мономерни реакторда бўлиш вақтига боғлиқ.



2.1-Расм. Юқори босим остида полиэтилен ишлаб чиқариш технологияси.

1-бирламчи компрессор, 2-иккиламчи компрессор; 3- реактор; 4- юқори босим сепаратор; 5,6- паст босим сепаратор; 7,8-совутгич; 9-экструдер¹.

Ҳароратнинг кўтарилиши билан полимерланиш тезлиги ва мономерни полимерга айланиш даражаси ортади, лекин полимернинг молекула массаси камаяди. Ҳароратнинг кўтарилиши билан полиэтилен макромолекуласи таркибидаги қўшбоғларнинг миқдори ва уларнинг тармоқланиши ортади.

Босимнинг оширилиши эса, полимерланиш тезлигини ва мономерни полимерга айланиш даражасини, полимерни молекула массаси, зичлиги ҳамда физик-механик хусусиятларини орттиради.

Этиленнинг полиэтиленга айланиш даражасини ошириш мақсадида кўпинча реакция кетаётган муҳитга озгина инициатор қўшилса, реакцион ҳажмдан олинаётган полиэтилен миқдорини оширишга эришиш мумкин.

1.2. Қувур кўринишидаги аппаратда юқори босимли полиэтилен ишлаб чиқариш.

Саноатда ишлатиладиган қувурли полимерловчи реакторлар, қувур ичида қувур типдаги кетма-кет уланган иссиқлик алмашгичлардан иборатдир. Реактор қувурлари ўзгарувчан диаметрли бўлади (50-75 мм). Қувурларнинг бир хил бўлимлари ретубрент ёки калач деб номланувчи

массив ичи бўш плиталар ёрдамида бириктирилади. Қувур ва калачлар бири-бири билан кетма-кет бириктирилган қобик билан ўралганлар. Этиленни қиздириш ҳамда ажралиб чиқаётган иссиқликни ортиқ қисмини реакция муҳитидан олиб чиқиб кетиш учун иссиқлик ташувчи сифатида 190-230°C ли ўта қиздирилган сув ишлатилади. Ўта қиздирилган сув қувурли реактор қобиғига реакция массаси ҳамда этилен ҳаракатига қарама-қарши томондан юборилади. Юқори ҳароратли ўта қиздирилган сув қувур деворларида полимер пардасини ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида ишлатилади.

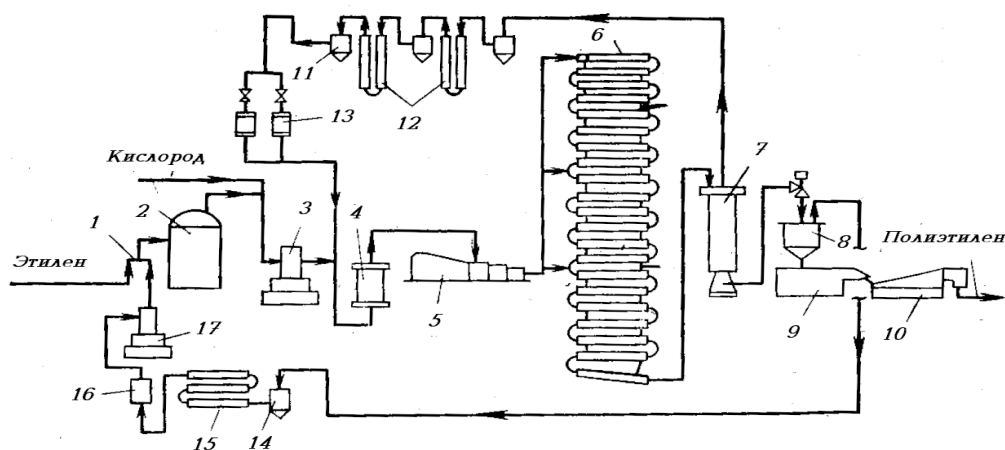
Реакторда бир хил ҳароратни ушлаб туриш, ҳамда ажралиб чиқаётган иссиқликни узлуксиз олиб чиқиб кетиш мақсадида, реакторнинг узунлиги бўйича турли бўлимларига кўшимча этилен ва инициатор киритиб турилади. Кўп бўлимли реакторлар бир бўлимли реакторлардан анчагина унумли бўладилар. Бир бўлимли реактор реакция ҳарорати 300°C гача бўлганда этиленни бир маротабалик реактордан ўтишида уни 15-17% ини полимерга айлантиради. Икки бўлимли реакторда ушбу ҳароратда этиленни 21-24% и полимерга айланади. Уч бўлимли реакторда эса (биринчи бўлимга 50%, иккинчи ва учинчи бўлимларга 25% дан этиленни инициатор билан аралашмаси киритилади) этиленни полимерга айланиш даражаси 26-30% гача кўтарилади. Реакторнинг бўлимларини янада кўпайтириш ишлаб чиқариш унумдорлигини оширмайди. Бир хил хусусиятларга эга бўлган полиэтилен олиш учун реактор бўлимларида доимо бир хил ҳароратни ушлаб туриш зарур.

Реакторни ишлаб чиқариш унумдорлиги унинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлганлиги сабабли, ҳозирги вақтда турли узунликдаги ва диаметрдаги қувурлардан ясалган қувурли реакторлар ишлатилаяпти. Катта қувватли реакторларда қувурларнинг узунлиги 1000 м ва ундан ҳам кўпроқ бўлади. Юқори босимли полиэтилен олишнинг қуввати ҳозирги вақтда йилига 75 минг тоннага етади.

Юқори босимли полиэтиленни қувурли реакторда ишлаб чиқариш технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: янги этиленни қайтма газ ва кислород билан аралаштириш, газни икки маротаба сиқиш, этиленни

конденсирланган фазада полимерлаш (этиленни зичлиги 400-500 кг/м³), юқори босимли полиэтиленни ва таъсирланмаган этиленни ажратиш, ажратилган этиленни янгитдан жараёнга қайтариш, полиэтиленни гранулалаш. Керак бўлганида гранула олишдан аввал полиэтиленга бўёк, барқарорловчи ва тўлдиргичлар қўшилиб, кейин суёқланма ҳолидан гранулаларга айлантирилади.

Расм-2 да қувурли реакторда юқори босимли полиэтиленни узлуксиз усулда олишни умумий схемаси келтирилган.



2.2-Расм. Газ фазасида юқори босимли полиэтиленни ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-коллектор; 2-паст босимли этиленни аралаштиргичи; 3-биринчи каскад компрессори; 4-юқори босимли этиленни аралаштиргичи; 5-иккинчи каскад компрессори; 6-қувурли реактор; 7-юқори босимли ажратгич; 8-паст босимли ажратгич; 9-гранулаловчи жихоз; 10-тебранма элак; 11,14-циклонли сепараторлар; 12,15-совитгичлар; 13,16-филтрлар; 17-дастлабки сикиш компрессори

Газларни ажратиш цехидан янги этилен 0.8-1.1 МПа босим остида коллекторга (1) ва ундан кейин аралаштиргичга (2) келиб тушади. Бу ерда у паст босимли қайтма этилен билан аралаштирилади. Бу аралашмага кислород қўшилиб биринчи каскаддаги уч поғонали компрессорга узатилади ва бу ерда 25 Мпа босимгача сиқилади. Этилен ҳар поғонада сиқилганидан кейин совитгичларда совитилиб, сепараторларда ёғдан ажратилади ва ундан кейин аралаштиргичга (4) узатилади. Бу ерда у ажратгичдан (7) келаётган юқори босимдаги қайтма этилен билан аралаштирилади. Кейин аралашма иккинчи каскаддаги икки поғоналик компрессорга (5) узатилади ва бу ерда у 245 Мпа

босимгача сиқилади. Биринчи сиқилган этилен совитгичларда совитилиб, сепараторларда ёғлардан тозаланса, иккинчи поғонада (босқичда) сиқилганидан кейин 70°C да (совитилмасдан) полимерлаш учун қувурли реакторни (6) учта бўлимига узатилади.

Полимерловчи-реактор уч бўлинмадан ташкил топган бўлиб, ҳар бир бўлимдан олдин ишлатилаётган инициатор турига қараб газ ва реакцион аралашмани 120-190°C гача иситиш учун иссиқлик алмашгичлар ўрнатилган. Учинчи бўлим охирида совитгич ўрнатилган бўлиб, унда реакция массаси 200-250°C гача совитилади (схемада иссиқлик алмашгичлар ва совитгич кўрсатилмаган).

Қувурли реакторда этиленни полимерланиши куйидаги шароитларда олиб борилади.

2.1-жадвал

Ҳарорат, °C	190-200
Босим, Мпа	245
Кислород концентрацияси, %	0.002-0.008
Этиленни бир циклда (айланишда) полимерга ўтиш даражаси, %	26-30
Этиленни полимерга ўтиш умумий даражаси, %	95-98

Қувурли реактордан (6) реакцияга киришмаган этилен полимер билан аралашма ҳолида редукция вентили орқали 24.5-26.3 МПа босим остида юқори босимли ажратгичга (7) тушади. Бу ерда этилен ва полиэтилен бири-биридан ажратилади. Ажратгични юқори қисмидан реакцияга киришмаган этилен циклонли сепараторлар ҳамда совитгичларга (12) йўналтирилади. Бу ерда этилен билан бирга олиб кетилган полиэтилен ажратилади. Кейин этилен совитилади ва янги этилен билан аралаштириш учун аралаштиргичга (4) ва ундан циклга қайтарилади.

Суюқлантирилган полиэтилен юқори босимли ажратгичнинг пастки қисмидан дрессели вентил орқали паст босимли ажратгичга (8) йўналтирилади. Паст босимли ажратгичда босим 0.15-0.59 МПа атрофида

ушланади. Эриган этилен қолдиқларидан тозаланган 180-190°C полиэтилен суюқланмаси штуцер орқали гранулаловчи дастгоҳларга (9) йўналтирилади.

Гранулаловчи дастгоҳларга барқарорловчи аралашма (фенил- α -нафтиламин дифенил- n -фенлендиамин билан) ва бошқа қўшилувчи моддалар узлуксиз бериб турилади. Барқарорловчи билан аралаштирилган полиэтилен гранулалашга йўналтирилади. Гранулаларни тез совитиш мақсадида гранулаловчи шакл тузсизлантирилган сув билан совитилади. 60-70°C гача совитилган полиэтилен гранулалари сув билан тебранма элакка (10) олиб чиқилади. Тебранма элакка сувдан тозаланган гранулаларни қуритиш мақсадида иссиқ ҳаво берилади. Тайёр полиэтилен қопларга жойланади.

ЮБ полиэтилен қандай бўлса ўшандоқ ёки турли рангларга бўялган ҳолда чиқарилади.

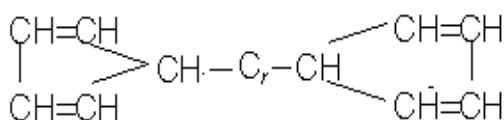
Реактор деворидан олиб чиқилаётган иссиқлик умумий ажралиб чиқётган иссиқликнинг 30% ини ташкил этади. Бу ҳолат иссиқлик алмашиниш юзасининг чегараланганлиги билан боғлиқ бўлган, иссиқлик узатиш коэффициентини нисбатан кичкиналиги билан аниқланади. Шунинг натижасида қувурли реакторда этиленни полиэтиленга айланиши 26-30% дан ортмайди.

Жараён шароитларини ўзгартириш йўли билан турли хусусиятларга эга, зичлиги 916-935 кг/м³, суюқланмасини оқиш кўрсаткичи 0.2 дан 200 г/10 мин гача бўлган турли хил полиэтиленларни олиш мумкин.

1.3. Паст босимли (юқори зичликли) полиэтиленни газ фазасида олиш

Паст босимли (ПБ) полиэтилен этиленни газли фазада 2.2 Мпа босим остида, 100-105°C ҳароратда силикат асосга ўтказилган хроморганик катализаторлар иштирокида полимерлаб олинади.

Катализаторлар сифатида энг кенг тарқалганлари қуйидагилардир: фаоллаштирилган силикагел юзасига ўтказилган хромоцен-дициклопентадиенилхромат



ва алюминийалкил билан қайтарилиб фаоллаштирилган, силикагел юзасига ўтказилган силилхромат-бис (3-фенилсилилокси) хромат $[(C_6H_5)_3SiO]_2CrO_2$.

Полимерланишда катализаторларни фаоллиги компонентни тозаллиги, катализатор ўтказилган асоснинг солиштирма юзаси, ғовакларнинг ҳажми ва уларнинг ўртача диаметри, хроморганик бирикмаларни асос билан ўзаро таъсири шароитларига боғлиқ бўлади.

Хромоцен, силикагелда хемосорбцияланиши натижасида фаолланади. Полимер занжирининг ўсиши Циглер-Натта катализаторлари иштирокидаги полимерланиш механизми бўйича кетади.

SiO_2 юзасига ўтказилган бис (трифенилсилил) хроматни каталитик фаоллиги, уни алкилалюминий, масалан диэтилалюминийэпоксид $[Al(C_2H_5)_2OC_2H_5]$ билан ишланганда анчагина ортади.

ПБ полиэтиленни олиш технологияси қуйидаги жараёнлардан ташкил топган: газларни тозалаш, катализаторларни тайёрлаш, этиленни полимерланиши, полиэтиленга барқарорловчи қўшиб гранулалаш, қопларга солиш.

Этиленни яхшилаб тозаланмаса, у яхши полимерланмайди ва ундан ташқари катализаторни ҳам тез ишдан чиқаради. Катализаторни тайёрлаш анча нозик жараён бўлиб, бу ишни жуда аниқлик билан амалга ошириш керак. Бунда биринчи навбатда асос бўлган силикат ташувчи фаоллаштириб олинади. Ундан кейин хроморганик компонентлар (хромоцен ва силилхромат) олиш, 6% хромацен ва 6% силилхроматни изопентан муҳитида фаолаштирилган силикагел юзасига ўтказиш.

Силикагелни юзасида ҳосил бўладиган гидроксил гуруҳлар сони ва демак хромоценни улар билан реакцияга киришиб, ташувчи билан ҳосил қилган кимёвий боғлари сони силикагелни фаоллаштириш шароитларига боғлиқ бўлади. Циклик тузилишга эга структуралар ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида фаоллашган силикагел юзасида камроқ гидроксил гуруҳлари қолиши керак. Бунга силикагелни 600-800°C да дегидратлаш натижасида эришилади.

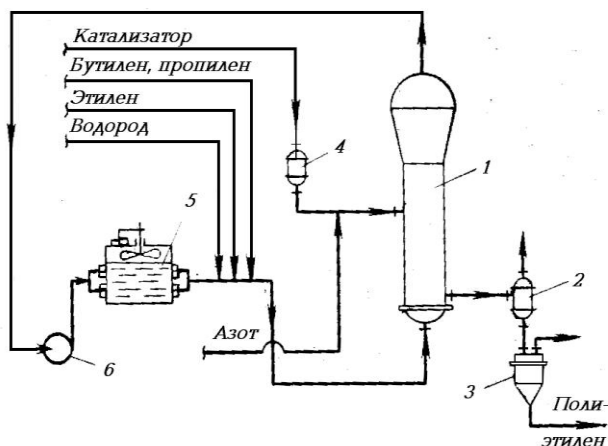
Ташувчи-силикагелни юқори ҳарорат таъсирида аввалига иссиқ қуритилган ҳаво, кейин эса азот ёрдамида қайнаётган қатламда фаоллаштирилади. Фаоллаштирилган силикагел қуқун кўринишида олинади.

Хромоценни олиш учун, аввалига циклопентадиен билан металл кўринишидаги натрийдан қуритилган тетрагидрофуран муҳитида 5-10°C да натрий циклопентадиенили синтез қилинади. Ажралиб чиқаётган водород азот ёрдамида пуфлаб чиқарилиб турилади. Натрий циклопентадиенили ҳосил бўлган реакторга 40°C да хромни уч хлоридли тузи қўшилиб, ҳароратни 60°C гача кўтарилса хромоцен ҳосил бўлади. Реакторга қуритилган толуол солиниб хромоценни 5% ли эритмаси тайёрланади.

Силилхромт тўртхлоридли углерод муҳитида учфенилсиланол билан хром триоксидини магний сулфати иштирокида, 60°C да таъсир эттириб олинади. Магний сулфати ажралиб чиқаётган водородни ютиш мақсадида ишлатилади. Реакцион муҳитни реакцияга киришмаган моддалардан филтраб тозалаб олинади.

Силилхроматни 70°C да гептанда эритиб, 36°C гача совитилса, у тоза кристаллар ҳолида ажралиб чиқади ва 60°C да қуритиб олинади.

Хроморганик компонентларни силикат ташувчи юзасига ўтказиш мақсадида, аралаштиргичга фаолланган кремний икки оксиди солинади ва қандай катализатор тайёрланишига қараб унга тозаланган изопентан, силилхромат ва диэтилалюминийэтоксиднинг изопентандаги эритмаси, ёки хромоценни эритмаси билан тетрагидрофуран қўшилади. Тозалаб қуритилган катализатор қуқун кўринишида идишга туширилади ва у ердан пневмотранспорт ёрдамида полимерланиш реакторига узатилади.



2.3-Расм. Паст босимли полиэтиленни газ фазасида ишлаб чиқариш

жараёнининг схемаси:

1-полимерловчи реактор; 2-ажратгич; 3-пуфлаш идиши; 4-катализатор идиши; 5-ҳаво билан совитгич дастгоҳи; 6-циркуляцияловчи компрессор.

Паст босимда полиэтилен олишнинг принципиал схемаси расм 2 да келтирилган.

Этиленни полимерлаш полимерловчи-реакторда (1) ўтказилади. Реактор, пастки қисмини диаметри 4 м ва юқори қисмидаги диаметри 8 м (ҳажми 140 м³), баландлиги 25 м бўлган колоннадир. Ана шундай реактор йилига 70 минг т полиэтилен ишлаб чиқаради. Реакторга 4чи идишдан тозаланган юқори босимдаги азотли пневмотранспорт ёрда82оли кукунсимон катализатор берилади.

Узатилаётган катализатор миқдори роторли меъёрлагич ёрдамида ўзгартириб турилиши мумкин. Берилган молекула массали полимер олиш мақсадида реакторга водород киритилади, зичликни ўзгартиришга эса озгина миқдорда бутилен, пропилен каби сомономерлар қўшиш орқали эришилади.

Этиленнинг полимерланиши мавҳум қайнашда амалга оширилади. Берилаётган этиленни бир хил тақсимланишини ҳамда мавҳум қайнаш қатламини ҳосил қилиш учун реакторнинг пастки қисмида перфорацияли панжара ўрнатилган, тепа қисмида эса газ тезлигини камайтириш ва полимер заррачаларини ушлаб қолиш учун кенгайтирилган бўлим мавжуд. Реакцион иссиқлик совитгичлар (5) орқали ўтиб айланаётган газлар ёрдамида чиқариб турилади.

Газни айлантириш бир поғоналик марказдан қочма компрессор (6) ёрдамида амалга оширилади. Ҳосил бўлаётган полиэтилен реакторнинг пастки қисмида йиғилади. Этиленни полимерга айланиш даражаси 6 % ни ташкил этади. Ҳар 6 минутда полиэтилен реактордан чиқариб турилади.

Полимер реактордан ажратгичга (2) узатилади ва бу ерда реакцияга киришмаган этилендан ажратилади. Ажратилган этилен тозалагичдан ўтиб реакция муҳитига қайтарилади, полиэтилен эса 3чи идишга туширилиб, у ерда инерт газ (азот) билан пуфланади. Пуфланган газ филтр орқали ўтиб,

филтрда полиэтиленнинг майда заррачалари ушлаб қолинади. Кейин полиэтилен барқарорловчи қўшилиб гранулалашга, у ердан эса идишларга солишга узатилади.

Технологик схемада катализатор, мономер, сомономер, водородларни автоматлар ёрдамида олишва ҳосил бўлган полимерни ҳам автоматик тушириб туриш кўзда тутилган. Бу жараёнда катализатордан, эритувчидан, паст молекулалали полимердан тозалаш кўзда тутилмаган. Олинган полимер қуритилмайди.

Хроморганик катализаторларни ишлатиш, 940-950 кг/м³ зичликка, тор ва кенг молекуляр-массавий бўлинишга (ММБ) эга бўлган полиэтилен олишга имкон беради. Бу ПЭ мавжуд қайта ишлаш усулларининг ҳаммаси ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

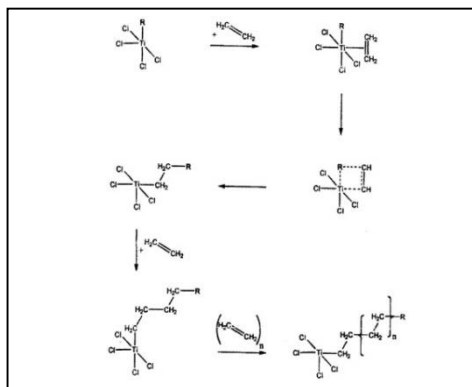
1.4. Суюқ фаза ва паст босимда (юқори зичликли) полиэтилен олиш

Паст босимдаги (ПБ) полиэтилен бу усул билан этиленни 0.3-0.5 МПа босимда, 70-80°С да, органик эритувчилар (бензин ва ш.к.) муҳитида полимерлаб олинади. Полимерланиш Циглер-Натта катализаторлари (диэтилалюминийхлорид ва титантетрахлориди) иштирокида олиб борилади. Алкилалюминийни титан тўртхлоридга нисбати 1:1 дан 1:2 гача олинади.

Бу катализатор комплекси ҳаводаги кислород ва намлик таъсирида парчаланиб кетиши сабабли, полимерланиш сувсизлангирлан эритма муҳитида ва азот атмосферасида олиб борилиши шарт.

Саноатда полиэтилен $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ каталитик комплекси иштирокида ярим узлуксиз усулда олинади. Учэтилалюминийга нисбатан полимерланишда диэтилалюминийхлоридни ишлатиш анча қулай. Чунки диэтилаюминийхлорид осон тозаланади, анча арзон ва энг муҳими ёниш ҳамда портлашга мойиллиги анча кам.

Паст босимда полиэтилен ишлаб чиқариш технологик жараёни (расм 3) куйидаги бўлимлардан иборат: катализатор комплексини тайёрлаш, этиленни полимерлаш, полимерни ювиш, ажратиш ва қуритиш. Ушбу схема бўйича ҳамма бўлимларда жараёнлар узлуксиз амалга оширилади.



2.4-расм. Полимерланиш механизмлари

Катализатор комплекси 25-50°C да (1) ва (2) ўлчагичлардан узатилаётган диэтилалюминийхлорид билан тетрахлор титанни бензиндаги эритмаларини 3чи аралаштиргичда аралаштириб олинади. Олинган комплекс 15 минут ушлаб турилгач, 4чи аппаратда ҳисоблагич орқали тушаётган бензин билан 1 кг/м³ концентрациягача суюлтирилади.

Катализаторнинг тайёр суспензияси 5чи оралик идишга узатилади ва у ердан меъерий насос билан узлуксиз 6чи полимерланиш аппаратига бериб турилади. Полимерланиш аппаратига ростлагич ёки ҳисоблагич орқали тоза этиленни водород билан аралашмаси ҳам узатиб турилади.

Этиленни полимерлаш қуйидаги шароитларда олиб борилади:

2.2-жадвал²

Ҳарорат, °C	70-80
Босим, Мпа	0.15-0.2
Бензиндаги катализатор концентрацияси, кг/м ³	1 га яқин
Этиленнинг полиэтиленга айланиш даражаси, %	98 га яқин
1 м ³ аппарат ҳажмидан олинadиган полиэтилен миқдори, кг	100

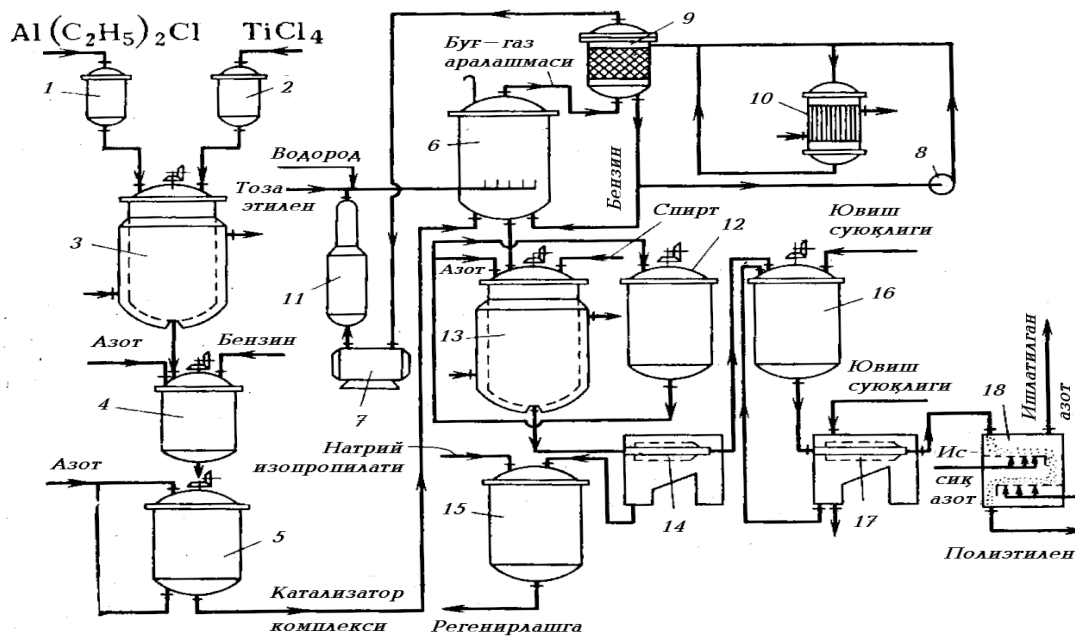
Полимерланишдан ажралиб чиқаётган иссиқлик 345 кДж/кг ни ташкил этади. Реактор деворлари полиэтиленнинг ёпишиб қолиши натижасида, иссиқликни ёмон ўтказади. Шу сабабли реакцияда ажралиб чиқаётган иссиқлик газ пуфлагич (7) ёрдамида айланиб турган этилен-бензиннинг пар-газ аралашмаси орқали ҳамда 8чи насос ёрдамида айланиб турган бензин орқали олиб чиқиб кетилади. Қизиган пар-газ аралашмаси, 9чи скрубберга

узатилади в у ерда совуқ бензин билан совитилади ҳамда полимерланиш аппаратидан (6) олиб чиқиб кетилган полимер заррачаларидан тозаланади.

Скруббердан (9) бензин 8чи насос ёрдамида совитгич (10) орқали яна скруббер ва полимерланиш аппаратига қайтарилади. Совитилган этилен эса 9чи скруббердан 11чи газ ажратгич орқали 6чи полимерланиш аппаратига қайтарилади. Тоза этиленни миқдори полимерланиш аппаратидаги босим ёрдамида мувофиқлаштириб турилади.

Полиэтиленни бензиндаги суспензияси 13чи аппаратга узатилади ва у ерда катализатор қолдиқларини парчалаш мақсадида изопропил спирти билан ишланади.

Катализатор компонентлари алкоголят кўринишида эритмага ўтади ва эритувчи билан центрифугага узатилади. Узлуксиз ишловчи центрифугада (14) полимер суюқликлардан ажратиб олинади. Спирт-бензин аралашмасидан иборат суюқлик эса 14чи центрифугадан 15чи аппаратга узатилади ва у ерда изопропилат натрийни 20%-ли эритмаси ёрдамида нейтралланиб регенерацияга берилади.



2.5-Расм. Суюқ фазада паст босимли полиэтилен ишлаб чиқариш жараёнини схемаси:

1-диэтилалюминийхлоридни оғирлик бўйича меёрловчи; 2-титан тетрахлоридини оғирлик бўйича меёрловчи; 3-катализатор комплекси аралаштиргичи; 4-комплексни суюқлантириш идиши; 5-оралиқ идиши; 6-полимерлаш аппарати; 7-газ пуфлагич; 8-марказдан қочма насос; 9-скруббер; 10-қувир қобикли музлатгич; 11-газ ажратувчи аппарат; 12-суспензия йиғувчи

идиши; 13-катализаторни парчалаши аппарати; 14,17-центрифугалар; 15-полимерланишидан чиққан эритувчини нейтраллаши; 16-ювиши идиши; 18-қайнаши қатламли қуритгич.

Полиэтилен пастаси 14-центрифугадан 16чи аппаратга узатилади ва у ерда ювилади. Полимер охирги маротаба 17чи центрифугада регенирланган эртувчи ёки сув ёрдамида кул миқдори 0.05% қолгунича ювилади ва қуритишга узатилади. Қуритиш 18чи узлуксиз ишловчи қуритгичда, қайнаш қатламида иссиқ азот ёрдамида, полимер таркибида 0.1% дан кам намлик қолгунича амалга оширилади. Қуритилган полимер грануллади ва қопларга солинади.

Ҳозирги вақтда молекула массаси 2000000 дан 3000000 гача бўлган ўта юқори молекула массали ПБ полиэтилен ишлаб чиқарш ҳам йўлга қўйилган. Бундай полимерлар суюқ фазада гетероген металорганик катализаторлар (Циглер-Натта) иштирокида этиленни полимерлаб олинади. Юқори молекулали ПБ полиэтиленнинг зичлиги 936-940 кг/м³ суюқланиш ҳарорати 133-137°C, зарбий қовушқоқлиги 100-150 кДж/м², эгилишдаги қайишоқлик модули 540-580 Мпа ва дарз кетишга чидамлилиги 500 соатдан юқори бўлади. Бу полиэтилен кукун кўринишида ишлаб чиқарилиб, ундан пресслаш усулида ишқаланишга ва зарбий таъсирга чидамли маҳсулотлар олинади.

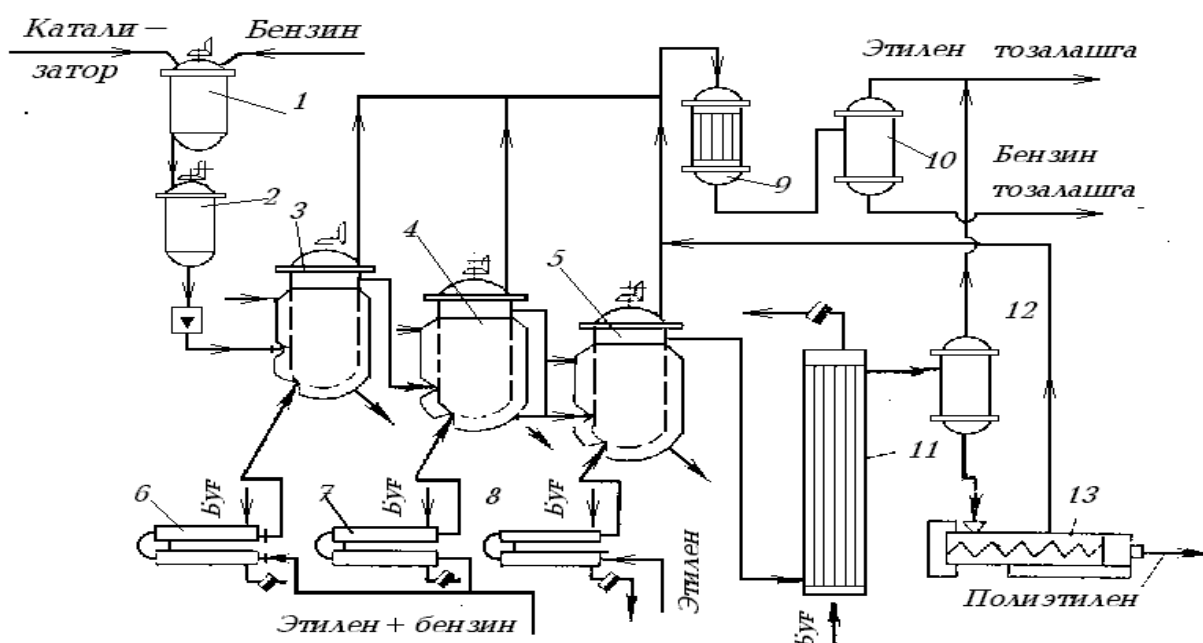
1.5. “ФИЛИПС” фирмаси технологияси бўйича, ўртача босимда олинadиган (юқори зичликли) полиэтилен

Ўртача босимда (ЎБ) полиэтилен, этиленни 130-150°C да, 3.5-4 МПа босимда эритувчи муҳитида алюмосиликат юзасига ўтказилган ўзгарувчан валентли металл (Cr, Mo, V) оксидларидан иборат катализаторлар иштирокида полимерлаб олинади. Катализатор ташувчиси сифатида ишлатилadиган алюмосиликатни 75-90% и кремнийни икки оксиддан иборат.

Хром оксиди асосидаги катализатор, алюмосиликат ташувчини хром уч оксидини (CrO₃) сувдаги эритмаси билан шимдириб тайёрланади. Хром оксиди билан шимдирилган ташувчи 100-200°C да қуритилади. Хром оксидларини оптимал миқдори 5-6 % ни ташкил этади.

Катализаторни фаоллигини ошириш мақсадида ишатишдан аввал уни 500-550°C да 5 соат давомида куруқ ҳаво билан қиздирилади. Ушбу шароитда ишлов берилган катализатор таркибидаги 80-90% хром олти валентли ҳолда бўлади. Фаоллаштирилган катализатор совитилиб яхшилаб беркитилган идишда сақланади.

Ўртача босимда полиэтилен олишни технологик схемаси расм 4 да келтирилган. Жараён қуйидаги бўлимлардан иборат: хом ашёларни (этилен, катализатор, эритувчи) тайёрлаш, этиленни полимерлаш, полиэтилен эритмасини қуйилтириш, полимерни ажратиш ва грануллаш, катализатор ва эритувчини регенерация қилиш.



2.6-Расм. Суюқ фазада ўрта босимли полиэтилен ишлаб чиқариш жараёни:

1-катализатор суспензиясини тайёрлаш жиҳози; 2-суспензияни йиғиш жиҳози; 3,4,5-полимерлаш идишлари; 6,7,8-иситгичлар; 9-совитгич; 10,12-сепараторлар; 11-полиэтилен эритмасини концентровчи дастгоҳ; 13-полиэтиленни грануловчи экструдер.

Катализаторни 1-аппаратда тайёрланган бензиндаги суспензияси 2-идишга тушади ва меъёрловчи ёрдамида (3), (4), (5) полимерловчи идишларнинг биринчисига узлуксиз бериб турилади. Катализатор билан бир вақтда ушбу полимерловчи идишга аввалдан иссиқлик алмашгичда (6) 120°C гача қиздирилган этилен ва бензин берилди. Полимерловчи реакторда 140-150°C ва 4 Мпа босимда катализатор иштирокида этилен полиэтиленни бензиндаги 8%-ли эритмаси ҳосил бўлгунича полимерланади.

Полиэтиленнинг бу эритмаси иситиб турилган қувурлар орқали, ҳамда этиленни бензин билан аралашмаси иссиқлик алмашгич (7) орқали, иккинчи полимерлаш реакторига узатилади. Бу ерда биринчи полимерлаш реакторидаги шароитларда полимерланиш, полиэтиленни эритмадаги концентрацияси 14% бўлгунича давом эттирилади. Реакцион аралашма учинчи полимерлаш реакторига ўтказилади ва бу ерда полимернинг эритмадаги концентрацияси 18-20% бўлгунича давом эттирилади. Иссиқлик, иссиқлик алмашгич (8) орқали иситиб ўтилаётган этилен ёрдамида олиб чиқиб кетилади.

Уччала полимерлаш реактори бир хил конструкцияга эга бўлиб ҳажми 16 м³ ли автоклавдан иборат ва бу автоклавлар қувурли аралаштиргич ҳамда керакли ҳароратни ушлаб турувчи қобиқ билан таъминлангандирлар. Қуйида реакторларга компонентларни солиш миқдорлари келтирилган (кг/соат):

Полимерловчи реактордан пар-газ аралашмаси, паст ҳароратли совитиш агенти билан совитилаётган конденсаторга (9) узатилади. 60°C гача совитилган аралашма 10чи сепараторга узатилади ва у ерда ажратилганидан кейин бензин ва этилен алоҳида-алоҳида тозалагичга йўналтирилади. У ердан циклга қайтарилади. Полиэтилен эритмаси катализатордан филтраб ажратилади ва 11чи концентрлаш дастгоҳига ўтказилади. Бу ерда босимни 4 Мпа дан 1 Мпа гача камайтириш ҳисобига бензин билан эриган этиленни қисман учиб чиқиши натижасида полиэтилен эритмаси 35% ли даражагача келади. Бу аралашма 12чи сепаратор-дозаторга ўтказилади ва бу ерда полиэтилен бензин ва этилендан ажратилади. Полиэтилен 13чи экструдерга узатилади ва бу ерда босимни атмосфера босими даражасигача камайиши ҳисобига қолган бензин қайнаб чиқади, тоза полиэтилен эса гранулаларга айлантрилиб совитилади ва қопларга солинади.

2.3-жадвал

Полимерланиш учун этилен	1000
Катализатор	1
Иссиқликни олиш учун ишлатиладиган этилен	9000
Бензин	6000

Ўртача босимда полиэтилен олишни ютуқлари сифатида ишлатилаётган метал оксид катализаторларини кам заҳарлилиги ва хавфсизлиги ҳамда бу катализаторларни регенерация қилиш мумкинлигини кўрсатиш мумкин.

Усулни камчилиги сифатида, полимерни ажратиб олиш ва тозалаш билан боғлиқ кўшимча жараёнларни ортиши, ҳамда эритувчининг кўп харж бўлиши ва уни регенирлаш билан боғлиқ янги жараёнларни қийинлигини кўрсатиш мумкин.

Турли полиэтилен маркаларини хоссалари

2.4-жадвал

Хоссалари	HDPE	LDPE	LLDPE
Зичлик г/см ³	0.94-0.97	0.91-0.94	0.90-0.94
Кристалланиш даражаси, %	62-82	42-62	34-62
Эгилиш модули, МПа	145-225	35-48	40-160
Чузилиш модули, МПа	155-200	25-50	38-130
Шор бўйича каттикли	66-73	44-50	55-70
Зарбий қовушқоқлик, Изо	0.4-4.0	No break	-
Суёқланиш харорати (0С)	125-132	98-115	100-125
Иссиқбардошлик 0С	80-90	40-44	55-80
Оқувчанлик (cal/g)	38-53	21-37	15-43

2. SKLEARTECH технологияси бўйича турли маркали полиэтилен олиш

Бу технология бўйича полимерланиш жараёни реакторларда циклогексан эритувчиси муҳитида 17 МПа босимда, 300°С хароратда ва Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Ушбу технологиянинг ўзига хослиги шундаки, технология бўйича синтез қилинган полиэтилен ҳар қил зичликка ва структурага эга бўлади. Ушбу технология бўйича чизиқсимон Паст зичликли (LLDPE), чизиқсимон Ўрта зичликли (MDPE) ва чизиқсимон Юқори зичликли (HDPE) полиэтилен турларини ишлаб чиқариш мумкин. Полимерланиш реакцияси жуда катта тезликда бориши сабабли, реакторларни хажми унча катта бўлиши шарт эмас, чунки мономерни реакторда полимерга айланиши учун бир неча секунд етарлидир (технологик жараён аниқ бир режимда ишлаганида бир минутда 270 – 290 кг. полимер ишлаб чиқарилади). Ушбу технология бўйича

олинаётган полиэтиленни зичлигини берилаётган сомономер бутен-1 ни миқдорини ўзгартириш ёрдамида, молекул массаси ва молекула массавий тақсимотини эса полимерланиш реакторларига узатилаётган водородни берилиш жойлари ва миқдорини ўзгартириш орқали ростланади.

2.1. SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқариш.

Ушбу технология бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумий технологик жараёни расм. 5 да келтирилган. Жараён асосан 3 та бўлимдан ташкил топган:

Биринчи бўлим полимерни синтезқилиш бўлими бўлиб, бу бўлимда хом-ашё тайёрланади, мономер циклогександа эритилади ва полимерланиш ўтказилади. Сўнгра полимерни катализаторлардан тозалаб, ажратиб олинади (1-14).

Иккинчи бўлим (рецикл бўлими) эритмани қайта тиклаш бўлими бўлиб, ушбу бўлимда реакцияга киришмаган хом-ашё ва материалларни қайта ажратиб тозаланади, уларни тоза холда яна полимерланиш жараёнига қайтарилади(15-20).

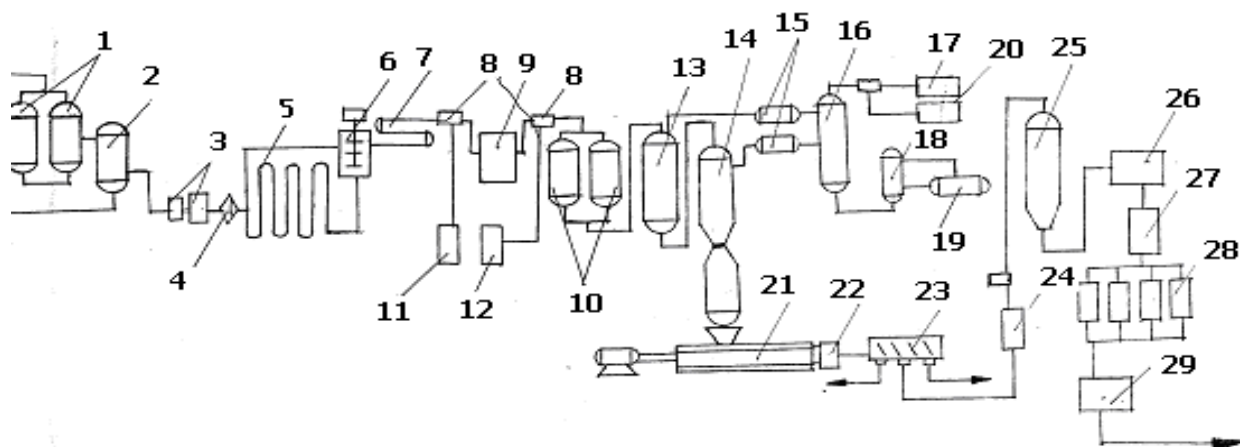
Учинчи бўлимда полимерни экструзиялаш, гранулага айлантириш, гранулаларни тозалаш, қуритиш, аралаштириш ва қадоқлаш амалга оширилади (21-29)

Асосий эритувчи циклогексан тозаланганидан сўнг, қайтма сомономер бутен-1 билан аралаштирилиб, махсус насос орқали совутувчи абсорберга узатилади. Совутувчи абсорберда тоза этилен ва бутен-1 аралашмаси қайтма эритувчида эритилиб, асосий эритувчида эриган бутен-1 билан аралаштирилади ва бу эритма реактор учун "хом-ашё" эритмаси ҳисобланади.

SKLEARTECH технологик жараёнида кетма кет жойлашган 3 хил полимерлаш реакторларидан фойдаланилади:

1. Реактор №1 – аралаштиргичли автоклав
2. Реактор №3 – қувурсимон адиабатик реактор
3. Учинчи реактор қувурсимон реакторга ўхшаш бўлиб, қувурсимон ректордан анча қисқа бўлади ва **триммер** реактори деб аталади.

Учта реактордан турли комбинацияларда фойдаланиш орқали турли молекула – массавий тақсимотга, структурага ва хоссаларга эга полиэтилен ишлаб чиқарилади. Бунинг учун реакторларни уч ҳил режимда ишлатилади:



2.7-расм. SKLEARTECH технологияси бўйича чизикли полиэтилен ишлаб чиқаришнинг технологик жараёни схемаси:

1,2 – адсорбер; 3 – насос; 4 – ўлчагич; 5 – реактор №3; 6 – реактор №1; 7 – Триммер реактор; 8 – аралаштиргич; 9 – иситгич; 10 – адсорбер; 11 – PG сақлагич; 12 – PD сақлагич; 13 – IPS сепаратори; 14 – LPS сепаратори; 15 – конденсатор; 16 – LB колонна; 17 – FE колонна; 18 – HB колонна; 19 – RB колонна; 20 – CM колонна; 21 – экструдер; 22 – гранулятор; 23 – классификатор; 24 – иситиб берувчи; 25 – буғлатиш колоннаси; 26 – қуритгич; 27 – аралаштиригич; 28 – бункер; 29 – қадоқлаш.

1) **Реактор №1** режими бўйича асосий полимерланиш жараёни автоклав реакторида амалга оширилади. Автоклав реакторининг аралаштиргичи куракчалар билан жихозланган бўлиб, хом-ашёнинг асосий қисми реакторнинг таг томонидан пуркаб берилади. Лекин 50% га яқин хом-ашё реактор аралаштиргичи 4-чи куракчаси баландлигида пуркаб берилиши мумкин. Катализатор реакторни таг томонидан пуркаб берилади. Ушбу режимда реактор №1 (6) дан олдин турган №3 (5) қувурли реактор оддий қувур вазифасини бажаради. Чунки қувурли реактордан хом-ашё катализаторсиз ўтади. Хом-ашёни меъёрлаб, реакторни турли жойларидан берилиши орқали реактордаги хароратни назорат қилиниб, реакторнинг тепа ва пастки қисмидаги фарқини 5-40°C бўлишига эришилади. Реактор №1 да полимерланиш 200-300°C хароратда, 13.4 – 16.9 МПа босимда амалга оширилади. Олинаётган полиэтиленни молекуляр массаси харорат ва

берилаётган водородни миқдори орқали ростлаб турилади. Полимерни зчлиги эса бутен-1 миқдорини ўзгартириш орқали ростланади.

Мономер ва сомомерни полимерланиши узлуксиз равишда, циклогексан эритмасида, аралаштиргичли реакторда металл комплекс катализаторлари иштирокида кетади. Қолдиқ мономер, фаол катализатор иштирокида триммерда кўшимча полимерланади ва ундан сўнг реакция массаси фаолсизлантирилади (катализатор фаолсизлантирилади). Бу режимда олинган полиэтилен тор молекула-массавий тақсимотга эга бўлиб, унинг "Кучланиш кўрсаткичи" 1.15 – 1.37 атрофида бўлади.

2)3+1 реактори системаси режими ўз ичига қувурсимон (5) ва аралаштиргичли реакторларни (6) камраб олади. Бу режимда "хом-ашё" нинг бир қисми қувурсимон реакторда полимерга айланса, иккинчи қисми тўғридан-тўғри биринчи реакторни ўрта қисмига берилади. Катализатор пуркаш йўли билан қувурсимон реактор(5)га ҳам реактор №1 (6)га берилади ва у ерда хом-ашё билан аралашади. Икала реакторда ҳосил бўлган полимер аралаштиргичли реакторда (6) бир ҳил аралашма ҳосил қилади.

Полиэтиленни молекула массаси реакторлардаги ҳароратни, водород ва хром-ашё миқдорини икала реакторга бериш нисбатини назорат қилиш орқали ростлаб турилади. Молекула-массавий тақсимоти эса катализатор таркиби ва уни қувурсимон реакторга киритиш ҳарорати, ҳамда этиленни полиэтиленга шу реакторда айланиш даражасини назорат қилиш орқали ростланади. Ушбу режим бўйича "Кучланиш кўрсаткичи" 1.4-1.6 бўлган, ўртача молекула-массавий тақсимотга эга бўлган полимер олинади. Икала реакторга ҳам хом-ашё ва катализатор алоҳида-алоҳида берилганидан, икала реактор бири-бирига боғланмаган ҳолда ишлайди. Реактор№1 дан чиқаётган аралашма триммерга узатилади ва бу ерда полимерланиш давом эттирилиб, этиленни полиэтиленга айланиш даражаси кўпаяди.

3) Реактор 3 → 1 (ундан биргача) режими бўйича асосий жараён учинчичи (5) қувурли реакторда олиб борилади. Бу режимда икала реактор (5 ва 6) қувурсимон автоклав кўринишида ишлайди ва №1 автоклавни аралаштиргичи ишлатилмайди. Хом-ашё ва катализатор №3 реакторга (5)

берилади. Одатда қувурли реакторга(5) берилаётган хом-ашёнинг ҳарорати 120°C дан пастга тушиб кетмаслиги керак. Реактор№3 дан полимер эритмаси реактор№1 га ўтади ва у ерда полимерланиш давом этади. Реактор№1 га кираётган аралашманинг ҳарорати 200°C , чиқаётган аралашманинг ҳарорати эса 300°C ни ташкил этади. Одатда қувурли реакторда 60% этилен полиэтиленга айланади ва мономерни полимерга айланиш даражаси реактор№1 да ҳамда триммерда ортади. Ушбу режимда синтез қилинган полиэтилен кенг молекула-массавий тақсимотга эга бўлиб, унинг "Кучланиш кўрсаткичи" 1.652 ни ташкил қилади.

Юқорида келтирилган барча режимларда полимерланиш тугаганидан сўнг, катализатор тезликда фаолсизлантирилиши керак, чунки юқори ҳароратда полимерланишни давом этиши кўпгина кўшимча ва ёрдамчи реакцияларни кетишига ва полимерни структура ҳамда ҳоссаларини ўзгариб кетишига олиб келади. Фаолсизлантирувчилар сифатида икки хил мода ишлатилади: Биринчи фаолсизлантиргич сифатида ишлатиладиган пеларгон кислотаси (PG):

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$ полимер эритмасига аралаштиргич (8)дан қўшилади. Пеларгон кислотаси катализатор билан кучсиз совун лигандини ҳосил қилади. Лигандни ҳосил бўлиши қолдиқ катализатор ни иситкич(9) деворида чўкма ҳсил қилишини олдини олади. Ушбу иситкичда полимер эритмаси 285-300°C гача иситилади. PG нинг суюқланиш ҳарорати анчагина паст бўлганлиги туфайли фаолсизлантирувчи модда нормал иш шароитида юқори қовушқоқликка эга бўлади. Шунинг учун PG берилганидан сўнг, иситкичда иситилиб, нормал оқим таъминланади. Сўнгра кейинги аралаштиргичга (8) ўтказилади. Бу ерда унга иккинчи фаолсизлантирувчи модда ацетилацетон (PD) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ қўшилади. Иккинчи фаолсизлантирувчи модда ацетилацетон катализатор қолдиғи билан хелат модда ҳосил қилади ва эритма адсорбери (10) да катализатор қолдиқларини адсорбцияланишига ёрдам беради.

Катализатор фаолсизлантирилганидан сўнг, уни полимер эритмасидан ажратиб олиш керак. Полимер эритмаси адсорберлари (10) фаоллаштирилган

Al_2O_3 билан тўлдирилган бўлиб, фаолсизлантирилган катализаторларни оддий филтрлаш ва физик-кимёвий адсорбциялаш ҳисобига ажратилади.

Катализатор қолдиқларидан тозаланган 285-310°C харорат ва юқори босим остидаги аралашмадан полимерни ажратиб олиш учун ажратувчи сепараторларга узатилади. Бу сепараторлар икки ҳил бўлиб, биринчиси ўрта босимли IPS (13) , иккинчиси паст босимли LPS (14), сепараторлари дейилади. Ўрта босимли сепараторда полиэтилен реакцияга киришмаган этилен ва бутен-1 дан ажратилади. Бу сепараторда босим 9-11 МПа дан 3 МПа гача пасаяди (полимер маркасига қараб).

Ўрта босимли сепаратордан чиқаётган маҳсулот 50% атрофида полиэтилен сақлайди. Паст босимли сепаратор (14) иккига бўлинган идишдан иборат бўлиб, юқори қисми 1чи босқич ва паст қисми 2чи босқич сепаратори ҳисобланади. Иккала босқич ўртасига филтр ўрнатилган.

Паст босимли сепараторда полиэтилен циклогександан ажратилади. Сепаратор тагидан чиқаётган полиэтиленда циклогексан миқдори 2% дан ошмаслиги керак. Паст босимли сепараторда харорат 200°C ни, босим биринчи босқичда 0.5 МПа, иккинчи босқичда 0.07 МПа ни ташкил этади. Ажралиб чиққан барча енгил учувчи моддалар дистилляция колонналарига (16,17,18,19,20) узатилиб, у ерда тозалангач яна циклга қайтарилади.

Паст босимли сепаратор тагидан полиэтилен экструдер (21)га тушади ва у ерда зичлантирилиб, гранулятор (22) га узатилади. Турли ҳил қаттиқ холдаги қўшимчалар (антиадгезив ва бошқ.) асосий экструдерга қўшимча экструдер ёрдамида узатилади. Антиоксидантлар, барқарорловчи моддалар, сирғанишни оширувчи моддалар полимерга суюқ холатида қўшилади. Грануляторда бир ҳил катталикка эга гранулалар олиниб, сув ёрдамида классификатор (23)га узатилади. Классификаторда полиэтилен гранулалари қолдиқ циклогександан тозаланadi. Бунинг учун (25) буғлатгичдан чиқаётган буғ гранула йўналишига тескари қилиб берилади ва полиэтилен таркибидаги циклогексакни миқдорини 2% дан 0.05% гача камайтиради. Юқори зичликка эга бўлган полиэтиленни тозалаш учун буғ харорати 108°C гача, паст зичликка эга полиэтилен учун эса 102-103°C дан ошмаслиги лозим.

Тозаланган полиэтилен гранулалари қуритгич (26)да қуритилиб, хаво ёрдамида аралаштирувчи аралаштиргич (27)га узатилади. Бу ерда хаво ўзи билан енгил учувчи моддалар, полиэтиленни 3x3 мм. дан кичик бўлган гранула ва бўлакчаларини олиб чиқиб кетади. Аралаштирувчида олинган бир хил ўлчамли гранулалар бункерларга (28) ва у ердан қадоқлашга узатилади.

3. Турли технологик усул ва жараёнларда олинган полиэтиленнинг хоссалари

Полиэтилен зичлиги 910-970 кг/м³, юмшаш ҳарорати 110-130°C бўлган термопластик полимердир. Саноатда турли усулларда ишлаб чиқарилаётган полиэтилен бир-биридан зичлиги, молекула массаси ва кристаллик даражаси билан фарқланади.

2.5-жадвал

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен (ЮБ)	Юқори зичликли полиэтилен (ПБ ва ЎБ)
Зичлик, кг/м ³	910-930	950-970
Молекула массаси	80000-500000	80000-800000
Кристаллик даражаси, %	50-65	75-90

Хоссалари ва ишлатилиш жойига қараб полиэтилен бир-биридан зичлиги, суюқланмасини оқувчанлик кўрсаткичи, барқарорловчи қўшилган ва қўшилмаганлиги билан фарқланувчи турли маркалар остида чиқарилади.

2.6-жадвал

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли полиэтилен
Бузилиш кучланши, МПа		
Чўзилишда	9.8-16.7	21.6-32.4
Эгилишда	11.8-16.7	19.6-39.2
Узилишдаги нисбий узайиш, %	500-600	300-800
Чўзилишдаги қайишоқлик модули, МПа	147-245	540-981
Эгилишдаги қайишоқлик модули, МПа	118-255	636-735
Бринелл бўйича қаттиқлик, Мпа	13.7-24.5	44.2-63.8
180° га эгилиш сони	3000	1500-2000

Доимий (статистик) оғирликни узоқ таъсири натижасида полиэтилен деформацияланади. Қуйи зичликли полиэтиленни узоқ вақтли бақувватлик чегараси 2.45 МПа, юқори зичликли полиэтиленники эса 4.9 МПа га тенг. Узоқ вақт кучланиш ҳолатида ишлатиладиган полиэтилен маҳсулотларини ёрилиш эҳтимоли бор. Молекула массасини ортиши, кристаллик даражасини ва полидисперсликни камайиши билан полиэтиленни ёрилишга чидамлилиги ортади. Полиэтиленни иссиқлик хоссалари 2.6-жадвалда келтирилган.

Полиэтилен зичлигини ортиши билан унинг суюқланиш ҳарорати ортади.

2.7-жадвал

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли полиэтилен
Суёқланиш ҳарорати, °С	105-108	120-130
Ҳароратбардошлик, °С	108-115	120-135
Иссиқлик ўтказувчанлик, Вт/(м*К)	0.29	0.42
Иссиқлик таъсирида чизикли кенгайиш коэффициенти 0-100°С ўртасида, 1/град	$(2.2-5.5)*10^{-4}$	$(1-6)*10^{-4}$
Иссиқлик таъсирида ҳажмий кенгайиш коэффициенти 50-100°С ўртасида, 1/град	$(6.0-16.0)*10^{-4}$	$(5-16.5)*10^{-4}$
Мўртлик ҳарорати (совуқбардош-лик), °С	-80 дан -120 гача	-70 дан -150 гача

Қуйи зичликли полиэтилендан олинган маҳсулотлар 60°С гача, юқори зичликли полиэтилендан олинганлари эса 100°С гача ишлатилиши мумкин. Полиэтилен -70°С да мўрт бўлади ва шунинг учун ундан олинган маҳсулотлар қаттиқ совуқ шароитларида ҳам бемалол ишлатиши мумкин.

Полиэтилен юқори сувга чидамлилиқ хоссаларини намоён этади. Қуйи зичликли полиэтилен 20°С да 30 кун давомида 0.04%, юқори зичликли полиэтилен эса 0.01-0.04% сув шимади.

Полиэтилен яхши диэлектрик ҳисобланади. Қуйида унинг электр хусусиятлари келтирилган.

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли полиэтилен
1 МГц да диэлектрик сингдирувчанлик	2.2-2.3	2.1-2.4
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги (1 МГц ва 20°C да)	$(2-3) \cdot 10^{-4}$	$(2-5) \cdot 10^{-4}$
Солиштирма электр қаршилиги сирт, Ом	$<10^{14}$	$<10^{14}$
ҳажмий, Ом*м	10^{15}	10^{15}
1 мм қалинликдаги буюмни ўзгарувчан токка нисбатан электр мустаҳкамлиги, кВ/мм	45-60	45-60

Юқоридагилардан кўриниб турибдики полиэтиленни зичлиги унинг электр хусусиятларига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Полиэтилен оддий шароитда (хона ҳароратида) органик эритувчиларда эримайди. Фақат 70°C дан юқорида хлорли ва ароматик эритувчиларда бўқади ҳамда эрийди. У концентрланган кислота, ишқор ва туз эритмалари таъсирига чидамли.

Концентрланган сульфат ва хлорид кислоталари полиэтиленга умуман таъсир этмайди, азот кислотаси ва унга ўхшаш кучли оксидловчилар полиэтиленни парчалаб ташлайди.

Атмосфера, қуёш нурлари таъсирига ва иссиқлик таъсирида оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида, полиэтиленга турли хил барқарорловчилар қўшилади.

Назорат саволлари:

1. Полимерларни паст молекулали моддалардан ажратиб турадиган асосий фарқлари.
2. Полимерларни эритувчиларда эришининг ўзига хослигини тушунтиринг.
3. Полимерларнинг юқори эластик ҳолати ва бу ҳолатни намоён этиш сабаблари.
4. Полимерларни ўртача массавий ва ўртача рақамий молекула массаларини топиш ва уларни фарқи нимани билдиради?
5. Полимерлар қандай реакциялар ёрдамида синтез қилинади? Мисоллар келтиринг.

6. Паст босимда полиэтилен олиш технологиясида катализатор миқдори ,ПЭ структура ва хоссаларига таъсири.
7. Ўрта босимда полиэтилен олиш технологиясида катализатор хили, уни киритилиши.
8. Циглер-Натта катализаторлари иштирокида стереорегуляр полимер ҳосил бўлиш сабабларини реакцияларни мисолида тушунтиринг.
9. Инициаторлар, катализаторлар , сокатализаторлар, ростлагичлар, ингибиторлар нима,улар полимерланиш реакциясида қандай вазифани бажарадилар? Мисоллар билан тушунтиринг.
- 10.SKLEARTECH технологиясидаги уч хил реакторлар системасида олиб бориладиган технологик жараёнлар фарқи.

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Donald G. Baird, Dimitris I. Collias. Polymer Processing: Principles and Design, 2nd Edition. Wiley. США 2014. P. 169
2. John A. Tyrell. Fundamentals of Industrial Chemistry: Pharmaceuticals, Polymers, and Business 1st Edition. Publisher: Wiley. США, 2014. P. 655
3. Andrew J. Peacock. Handbook of Polyethelene structures, properties, and applications, New York, 2000. 3,15,16,43,45,49,55,56,58,59 p.

3 – маъруза: Ёғочга ишлов бериш ва целлюлоза саноатининг стратегик ресурслари ва улар асосида инновацион маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологиялари.

Режа:

1. Термоёғочваунингхоссалари.
2. Ёқилғибрикети, унингхоссаларива ишлатилиши.
3. Куйдирилган биомасса ва унинг хоссалари.
4. Целлюлоза саноатдаги муаммолар ва ривожлантиришнинг инновацион йўллари.

Таянч иборалар: *Термоёғоч, термик ишлов бериш, сувни ўзидан утариш, чиршига чидамлик, экзотик ёғочга ўхшашлик, сунъий эскириш кўриниши, иссиқлик ўтказувчанлик; ёқилғи брикети, "RUF" брикетлари, "Nestro" брикетлари, "Pin-Kay" брикетлари, пеллетлар, чўгланиб ва алангаланиб ёниш; биомассани куйдириш, торрефакция, торрефикация, биомассага ишлов бериш, Ван Кревелен диаграммаси, Н:С нисбати, О:С нисбати, куйдириш ўчоқлари.*

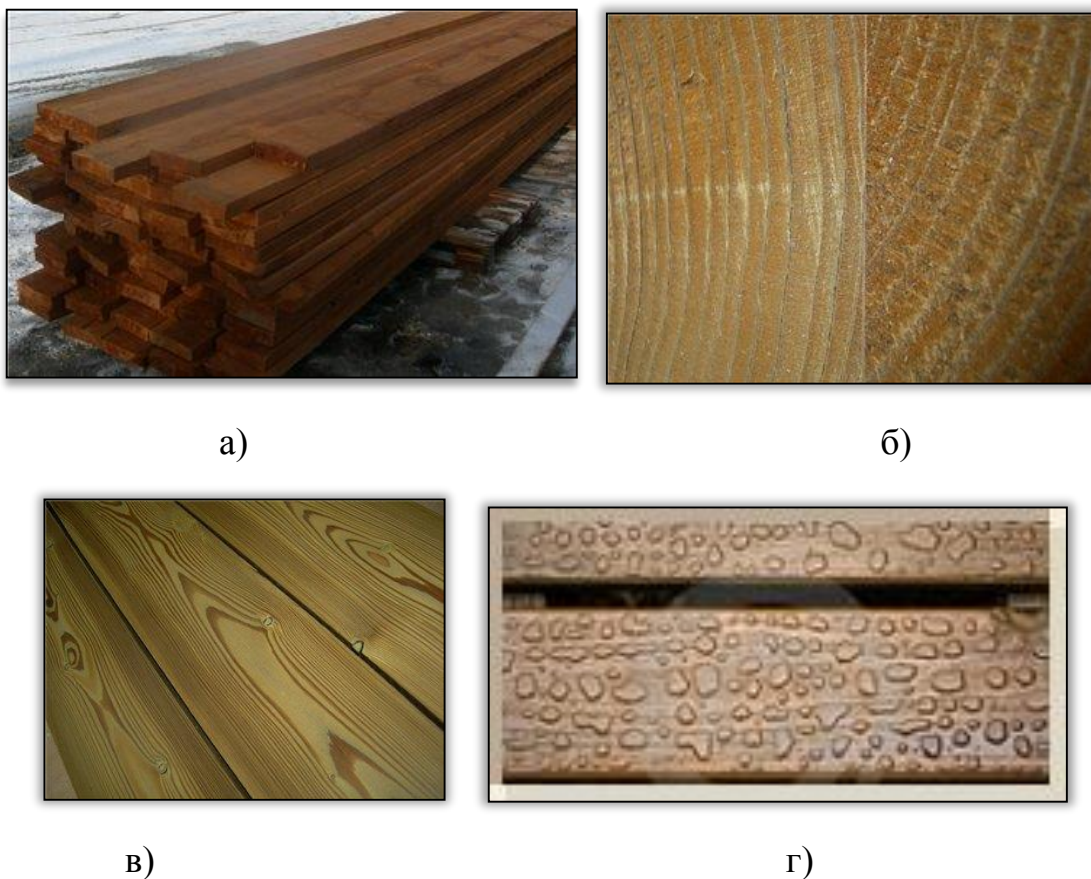
1. Термоёғочва унинг хоссалари

Термоёғоч – бу кимёвий моддаларни ишлатмасдан ёғочга термик температура ва 0,1–0,2 МПа босимда тўйинган буғ таъсирида табиий ўзгаришга учрайди. Термоёғоч махсус герметик камераларда олинади (3.1-расм).



3.1-расм. Термоёғоч олиш учун махсус герметик камера

Хом ашё сифатида ҳар хил ёғоч турлари - қарағай (сосна), арча (ель), оқ қайин (береза), тилоғоч (лиственница) ва ҳ.к. лар ишлатилади. Масалан, қарағай термоёғочи ўзининг биологик чидамлилиги, ранги ва чиройли текстураси бўйича экзотик ёғоч турларига яқинлашади. Тилоғоч термоёғочида зумрад тусли жойлар пайдо бўлади, оқ қайинда тилларанг хира ялтироқлик пайдо бўлиб, унинг ранги ва физик-механик хоссалари ёнғоққа яқинлашади (3.2-расм).



3.2-расм. Турли термоёғоч материалларининг кўриниши

а) очиқ атмосфера шароитида сақланаётган термоёғоч; б) кўндаланг кесимдаги кўриниши; в) пол сифатидаги кўриниши; г) термоёғочнинг гидрофоблиги.

Термоёғоч уйларда ташқи (фасад) ва ички (терасса) қисмида қоплама сифатида, ҳаммом ва сауналарда ички қоплама сифатида, ҳамда намлик тез ўзгариб турувчи муҳитда ишлатилади. Улар дераза, эшик, пол, паркет, боғ мебеллари ва бадий шакллари, ошхона мебелли, катер ва яхта қопламалари сифатида ишлатилиши мумкин (3.3-расм).



3.3-расм. Термоёғочнинг бинонинг турли конструкцияларида ишлатилиши

Одатда юмшоқ ёғочлардан термоёғоч олинадиган ва улар асосан ташқи муҳитда фойдаланиладиган қурилиш конструкциялари сифатида ишлатилади. Қаттиқ ёғочлардан термоёғочлар камроқ олинадиган, улар фақат ранги ва юзасининг сифати билангина юмшоқ ёғочлардан ажралиб туради. Улар ёпиқ хоналарда ошхона мебелли, девор қопламалари ва паркет сифатида ишлатилади.

Термик ишлов бериш натижасида ёғочнинг физик ва кимёвий хоссалари ўзгаради. Ранги тўқлашади, сиқилиш ва чўзилишдаги мустаҳкамлиги бироз камаяди. Юқори температураларда ишлов берилса термоёғоч чиришга чидамли бўлади, замбуруғлар ривожланмайдиган бўлади. Бундай термоёғочлар бемалол нам тупроқда, сув манбалари атрофида ишлатилиши мумкин (3.4-расм).



а)



б)



в)

3.4-расм. Термоёғочнинг турли шароитларда ишлатилиши

а) нам ердаги тўшама; б) ҳовуз атрофидаги йўлак; в) ҳаммомнинг ички қопламаси ва жиҳозлари.

Юқори температура таъсирида ёғочдаги полисахаридлар парчаланиб кетади, шу сабабли ҳам термоёғочнинг замбуруғларга чидамлилиги ошади.

Термик ишлов бериш натижасида ёғочда сув шиммаслик, сувни ўзидан итариш (гидрофоблик) хусусиятлари пайдо бўлади ва бу хусусият оддий ёғочдагидан деярли 5 баробар яхши бўлади. Ёғочдаги моддалардаги молекуляр ўзгаришлар натижасида унинг тузилиши стабиллашади, бунинг натижасида материал намлик таъсиридабўкмайдиган ва намлиги камайганда кичраймайдиган бўлади. Бунинг оқибатида ёғочнинг узокқа чидамлилиги 15-25 баробар ортади. Смолаларнинг чиқиб кетиши натижасида ёғочнинг ташқи кўриниши янада кўркамлашади. Ёғочнинг ранги бутун қалинлиги бўйича бир хил тусга келади. Термик ишлов бериш режимларини маълум даражада ўзгартириб ёғочга сунъий эскириш кўринишини ҳам бериш мумкин, бундай ёғочларнинг бадий қиммати янада ортади. Ёғочнинг иссиқлик ўтказувчанлиги янада камаяди ва унинг иссиқликдан ҳимоялашхусусиятлари яхшиланади.

Ушбу технология дунёда термоёғоч (термодревесина, thermowood) номи билан кенг тарқалган. 2005 йилда Евроиттифоқ мамлакатларида кимёвий ишлов берилган ёғочга таъқиқ эълон қилингандан сўнг термоёғоч ишлаб чиқариш кенгайди. Термоёғочдан ҳозирги кунда асосан дизайнерлар, архитекторлар, қурувчилар ва мебель ишлаб чиқарувчилар фойдаланишади.

2. Ёқилғи брикети, унинг хоссалари ва ишлатилиши

Ҳозирги кунда Республикамизда энергия манбаларига бўлган эҳтиёж жуда катта. Республикамининг узок туманлари ва қишлоқларида қишнинг совуқ кунларида иссиқлик билан таъминлаш ҳозирги куннинг долзарб масалаларидан биридир. Дунёда ҳам, айниқса, Европа мамлакатларида ўтин, кўмир, мазут каби ёқилғилар ўрнига ёқилғи брикетларидан фойдаланиш тобора оммалашиб бормоқда.

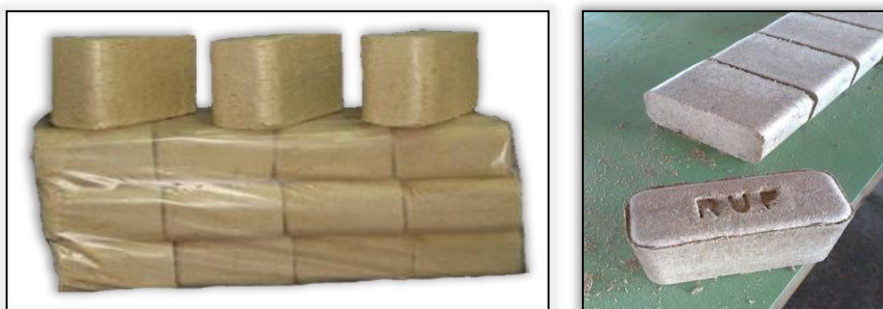
Шуниси эътиборлики, ҳар қандай ёғоч ўтин (масалан, тоғ терак, оқ қайин ва ҳ.к.) бир хил намликда, масса улушига нисбатан деярли бир хил хусусиятга эга бўлади. Иссиқлик беришидаги фарқ барча ёғочларда кўпи билан 3% гача бўлади. Бунинг сабаби, масалан, теракни зичлиги, қарағайни зичлигига қараганда анча паст, шу сабабли уларнинг ҳажмига қарабмас, балки массасига қараб баҳолаш керак. Намлиги 20% бўлган оқ қайин

ёғочининг иссиқлик бериш қуввати 3600 Ккал/кг ни ташкил этади, унинг зичлиги 550 кг/м³. Ёқилғи брикетининг 1 килограмми 4,5 Мкал иссиқлик беради, бу тахминан 2,7 м³ оқ қайин ўтинининг иссиқлигига тўғри келади.

Одатда камерали қуритишдан чиққан ўтинлар плёнкага ўраб қўйилиши тавсия этилади, акс ҳолда улар 1-2 ҳафтада яна аввалги ҳолатигача нам тортиб қолади. Янги қирқилган, яъни таркибида 50% дан ортиқ намлиги бўлган оқ қайиннинг иссиқлик бериши 1930 Ккал/кг ни, яъни 1 тонна ёқилғи брикети 4,5 Мкал иссиқлик беришини инобатга оладиган бўлсак у иссиқлик бериши жиҳатидан 4,24 тонна 50% намликдаги оқ қайиннинг ўрнини боса олади. Умумий ҳисобда оладиган бўлсан нистаб 1,57:1 ни ташкил қилади, яъни брикет ёққанимизда 57% маблағ тежаб қолинади.

Ёқилғи брикетлари одатда цилиндрик ёки тўғри тўртбурчакли призма шаклга эга бўлиб, массаси 500 гр дан 2 кг гача бўлади.

Тўғри тўртбурчакли призма шаклидаги брикетлар RUF-брикетлар деб аталади (3.5-расм).



3.5-расм. RUF (“ғишт”)– туридаги ёқилғи брикетлари

Бу ном брикет ишлаб чиқарувчи жиҳоз номидан олинган. RUF-брикетларнинг шакли худди ғиштга ўхшайди. Бу брикетлар гидравлик прессларда юқори босимда (300-400 бар) пресслаб чиқарилади.

Ўлчамлари: узунлиги – 150 мм, эни – 100 мм, баландлиги – 60 мм.

Намлиги – 8-10%

Зичлиги – 1,1-1,2 г/см³.

Иссиқлик бериши – 4400 ккал/кг дан катта.

Кул миқдори – 1% дан кичик.

Битта қадоқда 12 дона брикет шаффоф плёнкага ўралган бўлади, оғирлиги 10 кг.

Юқори босим остида совуқ пресслаш усулида ишлаб чиқарилади.

Сақлаш муддати – 3 йилгача, пана жойда, ёгингарчиликлардан сақлаш керак.

Ёқилғи сифатида ишлатиладиган яна бир брикет тури пеллет деб номланиб, у майда гранула шаклидаги сочилувчан ҳолатда ишлаб чиқарилади (10.6-расм).



3.6-расм. Пеллетлар

Улар сочилувчан бўлганлиги учун печларга шнеклар ёки пневмотранспортлар ёрдамида киритилади. Ёқилғи брикетлари учун бундай қўшимча қурилмаларнинг кераги бўлмайди. Улар худди ўтинлар сингари қўл билан юкланади.

Брикетларнинг яна бир тури - NESTRO цилиндрларидир (9.7-расм). Сўнгги пайтларда цилиндрик брикетларни ҳажмини кичиклаштирилиб ҳаттоки шайбалар кўринишида ҳам ишлаб чиқарилмоқда. Бу эса ўз навбатида брикетларни ҳам пеллетлар каби шнеклар ёки пневмотранспортлар ёрдамида юклаш имконини беради.

Уларнинг узунлиги 20-380 мм, диаметри 90 мм бўлади.

Намлиги – 8-10%

Зичлиги – 0,8-1,0 г/см³.

Иссиқлик бериши – 3900-4200 ккал/кг.

Кул миқдори – 1,5%

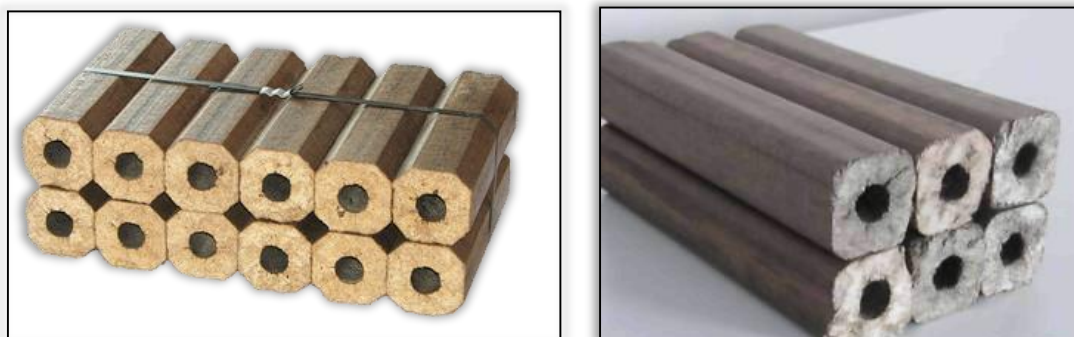
Ҳар хил қадоқланади. Совуқ пресслаш усулида ўртача босим остида ишлаб чиқарилади. Қуруқ хоналарда сақлаш тавсия этилади. Сақлаш муддати 1 йилгача.



3.7-расм. NESTRO цилиндрик брикетлари.

Цилиндрик брикетлар кўпинча ўртаси радиал тешикли ёки тешиксиз қилиб ҳам ишлаб чиқарилади. Бундай брикетлар гидравлик прессларда ёки зарб билан прессловчи прессларда юқори босимда (400-600 бар) ишлаб чиқарилади. Бу технологик жараёнларнинг афзаллиги шундаки, ишлаб чиқаришда қўлланиладиган технологик асбоб-ускуналар арзон ва ишлаб чиқариладиган маҳсулот нархи ҳам паст бўлади. Уларнинг камчилиги эса бундай брикетлар намликка унчалик ҳам чидамли бўлмайди, шунингдек, улар механик таъсирларга ҳам чидамсиз. Бу уларни узоқ масофаларга ташишда ноқулайликлар пайдо бўлишига сабаб бўлади.

Брикетларнинг яна бир тури бу 4 ёки 6 қиррали Pin-кау -брикетлардир (3.8-расм).



3.8-расм. Pin-Кау брикетлари (“қаламлар”)

Уларнинг ўртасида радиал тешик бўлади. Брикет механик шнекли прессларда юқори босимда (1000-1100 бар) прессланади. Прессланаётганда брикетларни сирти иссиқлик таъсирида қуяди ва қорайиб қолади.

Ўлчамлари: узунлиги – 250 мм, диаметри – 60-65 мм, тешигининг диаметри – 15-20 мм.

Намлиги – 8-10%

Зичлиги – 1,2-1,8 г/см³.

Иссиқлик бериши – 4400 ккал/кг дан катта.

Кул миқдори – 1% дан кам.

Олтингугурт миқдори – 0,1% дан кам.

Брикетдаги тешик ёнаётганда тортилиш ҳосил қилади, шу сабабли мажбурий шамоллатиш шарт бўлмайди. Бундай брикетларни тортилиши паст бўлган ўчоқларда ёқиш юқори самара беради.

Битта қадокда 12 дона брикет шаффоф плёнкага ўралган бўлади.

Шнекли иссиқ пресслаш усулида ишлаб чиқарилади.

Сақлаш муддати – 5 йилгача, ҳоҳлаган шароитда сақлаш мумкин.

Бундай брикетларнинг афзаллиги шундаки, улар механик таъсирларга ва намликларга чидамли. Бундай брикетлар юқори калория иссиқлик беради ва узоқ вақт ёнади. Камчилиги шундаки, улар ишлаб чиқаришда кўп меҳнат талаб қилади, бу технология юқори малакали мутахассисларни талаб қилади ва бу технологияда энергия кўп сарфланади. Бу ёғоч брикетларнинг иссиқлик бериш хусусияти 4,5-5 Кват/кг ни ташкил қилади. Бундай юқори иссиқлик бериш хусусиятига эришиш учун улар жуда зич қилиб прессланади ва намлик миқдори 10% дан кам бўлади.

Қарағай ёғочидан тайёрланган брикетлар таркибида смола кўп бўлганлиги учун улар япроқли дарахтлар ёғочидан тайёрланган брикетларга қараганда тез ва алангаланиб ёнади (3.9-а расм).



а)

б)

3.9-расм. Брикетларнинг алангаланиб (а) ва чўғланиб (б) ёниш жараёни.

Брикетларнинг яна бир тури – бу 100% пўстлоқдан тайёрланган брикетдир. Улар деярли алангаланмасдан, чўғланибёнади, бу жараён 10-12 соат давом этади (3.9-б расм). Улар одатда доимий ва мунтазам иссиқлик олиш мақсадида ишлатилади.

Брикетлар ишлаб чиқарилаётганда уларга ҳеч қандай боғловчи модда қўшилмайди, уларнинг мустаҳкамлигини ёғоч таркибидаги лигнин моддаси таъминлайди. Лигнин моддаси юқори босим ва температура таъсирида эриб ёғоч хужайраларини, толаларини бир-бирига боғлайди.

Ёқилғи брикетлари бошқа қаттиқ энергия манбаларига нисбатан қатор афзалликларга эга. Уларнинг бир килограми 4,5-5 Кват энергия беради бу ўтин, пеллет ва кўмирнинг иссиқлик беришига нисбатан анча юқори. Ёқилғи брикетларини қуритиш шарт эмас. Улар ёнганда кам тутун чиқаради, учқун сачратмайди яъни чатнамайди, улар узок вақт бир хилда иссиқлик бериб ёнади. Ёқилғи брикетларида кул миқдори кам бўлади (0,5-1%), улар охиригача тўлиқ ёнади. Уларни ташиш ва сақлаш ҳам осон, 1 м³брикет 3-4 м³ ўтинга тенг. Брикетларни таннархи пеллетларникидан ҳам паст бўлади. Ёқилғи брикети ишлаб чиқариш пеллетга нисбатан осон, уларда қўлланиладиган жиҳозлар ҳам арзон бўлади. Брикетлар ёнганда атмосферага СО₂ газини бошқа қаттиқ ёқилғи турларига нисбатан кам чиқаради. Брикетларни сақлаш муддати анча узок бўлади, улар ўз-ўзидан алангаланиш ёки портлаш ҳусусиятига эга эмас.

Европада ёқилғи брикетларини ишлаб чиқариш йилдан-йилга кўпайиб бормоқда. Барча турдаги ёқилғиларда (кўмир, пеллет, ўтин, мазут ва х.к.) ишлайдиган печлар ва ўчоқларда брикетларни ёқиш мумкин. Германияда ёқилғи брикетлари ишлаб чиқариш учун маҳсус стандарт DIN51-731 ишлаб чиқарилган. Мазкур стандарт талабларига кўра брикет таркибида ёғочдан бошқа ҳеч қандай модда бўлмаслиги шарт. Ҳозирги вақтда МДҲ давлатларида ҳам ёқилғи брикетлари кўплаб ишлаб чиқарилмоқда. Россияда ёқилғи брикетлари асосан экспорт учун ишлаб чиқарилмоқда. Беларусия ва

Украинада эса брикетларни асосан ўзлари учун ишлаб чиқаришади. Ҳатто брикетлар автозаправкаларда ва гипермаркетларда ҳам сотилмоқда.

Ёқилғи брикетини кўмир билан таққослайдиган бўлсак, 1 кг кўмир 4920 Ккал иссиқлик беради, 1 кг ёқилғи брикети эса ундан сал камроқ, яъни 4291 Ккал иссиқлик беради. Брикет ёқиладиган ўчоқларнинг фойдали иш коэффициенти 51,83% ни ташкил этади, кўмир ёқиладиган ўчоқларники эса 46,55% ни ташкил этади. Демак, брикет ишлатилганда фойдали иш коэффициенти 5,28% га ошади. 1Гкал иссиқлик ишлаб чиқариш учун тошкўмрдан 306,9 кг керак бўлса, ёқилғи брикетларидан 276,1 кг керак бўлади.

3. Куйдирилган биомасса ва унинг хоссалари

Ҳозирги вақтда биомассага ишлов бериш соҳаси мутахассислари ўртасида катта қизиқиш ўйғотаётган "torrefaction" (французча "куйдириш") жараёни - биомассага иссиқлик билан аста-секин дастлабки ишлов бериш ва тозалаш жараёнидир. Ишлов бериш ҳарорати 200-350°C оралиғида бўлиб, бу жараён худди кофе доналарини қовуришдагига ўхшаб кетади. Куйдирилган биомасса (3.10-расм) қаттиқ энергия ташувчи бўлиб, биомасса ва ёғоч кўмири ўртасидаги табиий хоссалари яхшиланган маҳсулот ҳисобланади. 3.1-жадвалда унинг афзаллик ва камчиликлари келтирилган.



3.10-расм. Табиий(куйдирилмаган) ёғоч бўлаклари (чапда), уларнинг куйдирилган ҳолати: оч-жигарранг (марказда) ва тўқ жигарранг (ўнгда), мос равишда 260 °C да 8 минут ва 285 °C да 16,5 минут мобайнида куйдирилган.

Афзалликлари	Муаммолари
<p><i>Маҳсулотнинг хоссаларининг яхшиланиши:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ҳажмий энергия сиғими ошади (зичлик ортиши билан); • ёниш иссиқлиги ошади; • таркибидаги кислород миқдори камаяди; • курук ва гидрофоб бўлади; • таркибидаги биологик моддалар камаяди; • таркибидаги хлор миқдори камаяди; • мўртлиги ортади, майдалаш харажатлари ва заррачаларнинг ўлчамлари камаяди, заррачаларнинг сирт юзаси ортади; • сифати ва гомогенлиги яхшиланади; • кислота ажратмасдан тоза ёнади; <p><i>Тизимнинг қулайликлари:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • газлаштириладиган тоза ёқилғи ҳисобланади; • кенг диапазонда аралаштириб ёқиш мумкин; • майдалангандан кейин ёқиш учун узатиш қулай, ишлатилаётган ва янги турдаги курук ва хўл ёқилғи ёқиладиган ўчоқларда фойдаланиш мумкин; • куйдириш корхонаси йил давомида марказий иситиш тизимини иссиқлик билан таъминлайди. 	<ul style="list-style-type: none"> • инвестиция учун харажатлар талаб этилади; • жорий харажатлар сарфланади; • маҳсулот ишлаб чиқаришда энергия йўқотилади; • маҳсулотнинг зичлигини ва сифатини таъминлаш ва сақлаш муаммоси; • сотиб олиш, мижозга сотиш муаммолари; • сақлаш муаммолари: <ul style="list-style-type: none"> – сотиб олувчи учун бу ортиқча; – ҳидли ва чангли маҳсулот; • жараён ҳам, маҳсулот ҳам тўлиқ саноатлаштирилмаган.

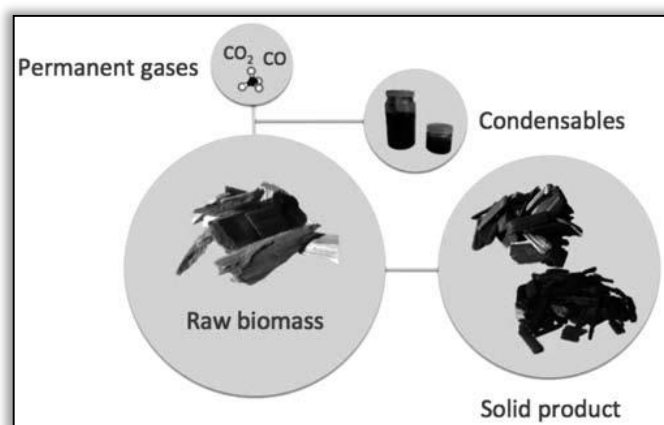
Куйдириш жараёни икки марта– 1984 йилда французлар томонидан ва 2002 йилда голландлар томонидан “қайта кашф қилинган”. Шу вақт мобайнида олимлар ва муҳандислар турли биомасса хом ашёларини қандай қилиб куйдириб фойда олиш борасида жуда кўплаб тажрибалар орттиришган. Бу жараёнда одатда калориялилиқ, гидрофоблик, мўртлик, майдаланиш каби хусусиятлар яхшиланади, маҳсулот яхши ҳажмий энергия сиғимига эга бўлиши ва майда ҳолатда ишлатилиши учун пеллет ёки брикет шаклида зичлаб чиқарилиши мумкин.

Куйдириш жараёнида биологик моддалар йўқотилади, чириш ва ўз-ўзидан алангаланиш хавфи камаяди, агрессив ва ташқи қўшимчалар миқдори ҳам камаяди. Биомассанинг охириги товар шакли брикетланган кўмирга ўхшаб кетади. Бу эса ҳозирда ишлатилаётган ва янги конверсив ўчоқларда биомассадан фойдаланишни анча яхшилади. Охириги ёқиш босқичида кул муаммоси мавжуд, бу муаммони уни махсус ва самарали ёқилғилар билан

аралаштириш, қўшимча жараёнларда ювиш йўли билан, шунингдек куйдириш жараёнида хлорни тўла ажратиш йўли билан камайтириш мумкин.

Нам биомасса 200-350°C температурада кам ҳаволи муҳитда қиздирилиб ундан юқори калорияли қуруқ ва сифатли ёқилғи олинади. Куйдириш одатда 0,5-2 соат давом этади, бироқ температурани 280-350 °C гача ошириш орқали куйдириш вақтини кескин камайтириш мумкин.

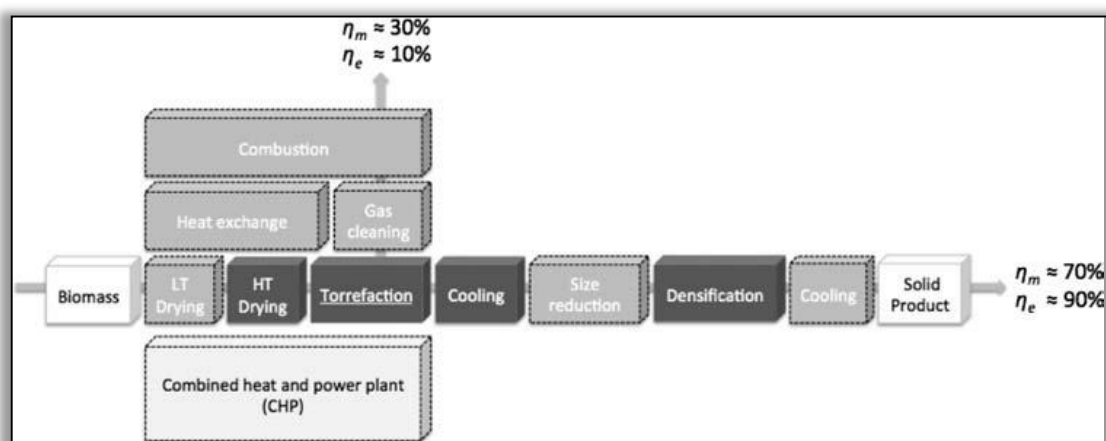
Биомассани куйдириш жараёнида парчаланиб кўп қисми газлар ҳолида чиқиб кетади (3.11-расм).



3.11-расм. Куйдириш маҳсулотлари схемаси.

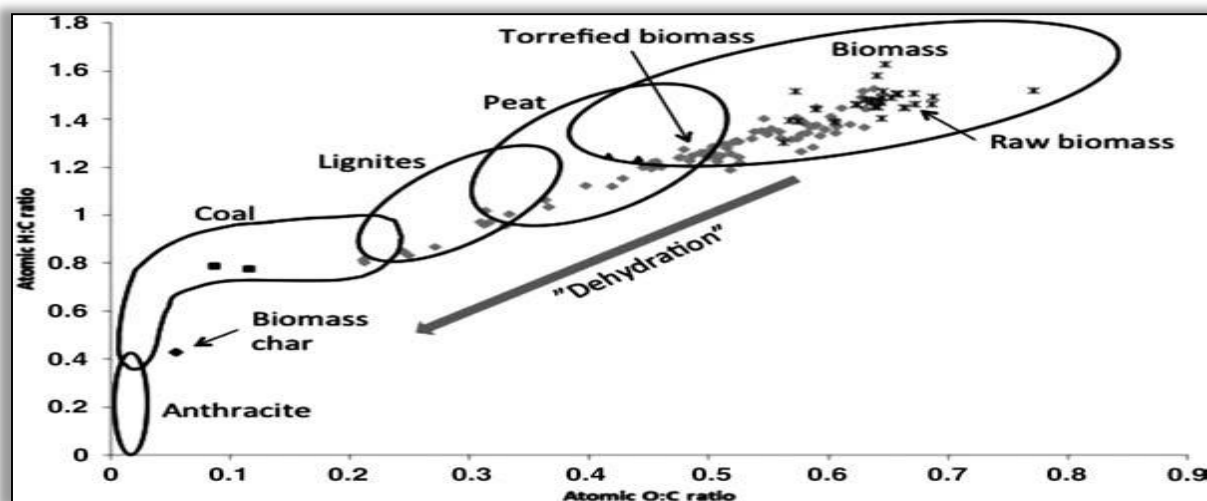
Куйдириш жараёнида газ маҳсулотлари энергияберилишига қараб турли миқдорда ҳосил бўлади. Бироқ, барча жараёнларда 70-90% лик чиқиш билан юқорикалорияли ёқилғи олинishiга эришилади.

Куйдириш жараёни асосан қуритиш, куйдириш, совутиш ва зичлаш жараёнларидан таркиб топади.



3.12-расм. Биомассани куйдириш жараёнлари схемаси (тўқ рангда асосий, оч ранг билан эса қўшимча жараёнлар кўрсатилган).

Энг аввало биомасса куритилади, бу жараён ҳосил бўладиган газларнинг сифатини яхшилаш учун керак. Куйдириш жараёнида кислород ва водород йўқотилиши ҳисобига углероднинг нисбий миқдори ортади (10.13-расм).



3.13-расм. Ван Кревелен диаграммаси (турли қуруқ ёғоч ёқилгилари таркибидаги водород:углерод ва кислород:углерод миқдорларини кўрсатади).

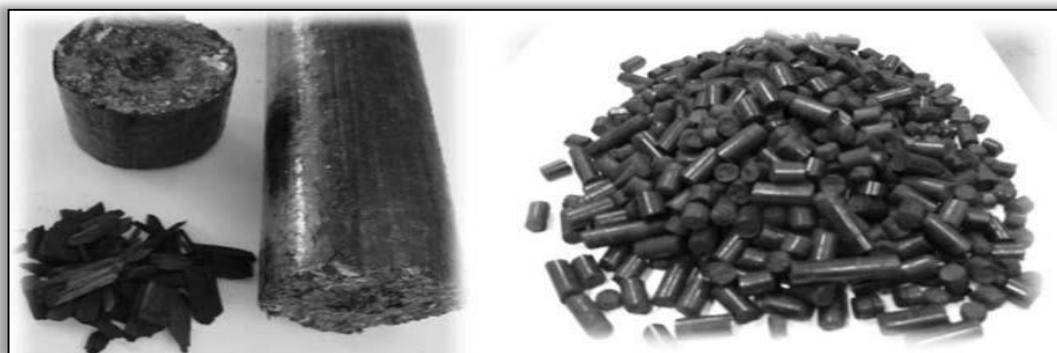
Одатда қуруқ биомассада водород:углерод нисбати $H:C=1.4-1.6$ ва кислород:углерод нисбати $H:C=0.55-0.75$ ораликда бўлади. Куйдириш жараёнида намлик билан бирга, кислород ва водород ҳам чиқиб кетади. Шундай қилиб, биомассадан пиролиз усулида ёғоч кўмири олинади.

Одатдаги куйдириш жараёнида азот каби кул ҳосил қилувчи моддаларнинг ўзгариши кузатилмайди. Бироқ, $300^{\circ}C$ дан юқори температурада ҳол ажралиб чиқиши ҳақида 2013 йилда Örberg ва Norwaeger каби олимлар маълумот беришган. Шунингдек, 2011 йилда Jafar ва Ahmad лар хлорли ишқор ҳосил бўлиши ҳақида ҳам маълумотлар беришган.

Қаттиқ ёқилғида кислороднинг йўқотилиши ва углероднинг бойитилиши натижасида юқори ёниш иссиқлигига эришилади. 2011 йилдаги Chew ва Doshi ларнинг тадқиқотлари унинг $16.4-26.4$ МДж/кг атрофида бўлишини кўрсатади. Куйдириш натижасида биомассанинг ёниш иссиқлиги 58% гача ошиши мумкин. Пеллетларнинг ёниш иссиқлиги одатда $13-20$ ГЖ/м³ атрофида бўлади.

Табиий ҳолатда ёғочларда учувчан моддалар миқдори $80-88\%$ атрофида бўлади, куйдириш натижасида унинг миқдорини $1,5-35\%$ гача камайтириш мумкин (Chew ва Doshi, 2011).

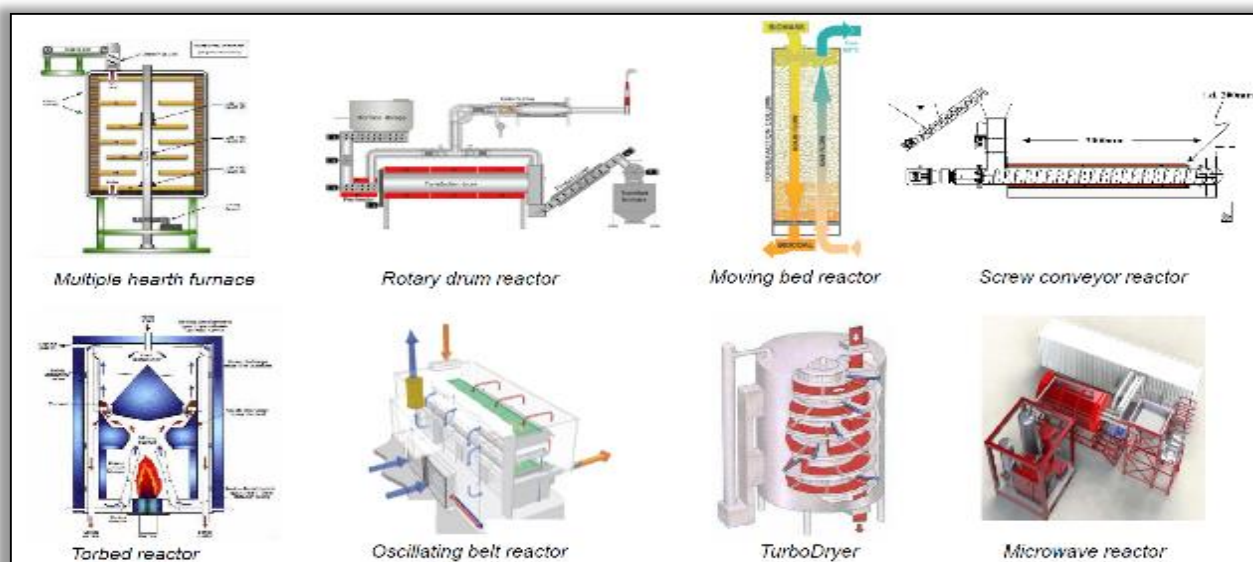
Куйдирилган ёғоч гидрофоб модда бўлганлиги учун уни сув билан кулдан тозалаш ғалати туюлади. Бирок, куйдирилган ёғочдаги кўпчилик сувда эрувчан моддаларнинг чиқариб юборилиши – бу яхши ғоя. Бунинг оқибатида маҳсулот намлигини ва оқова сувларни йўқотиш муаммоси ҳам пайдо бўлади.



3.14-расм. Куйдирилган ёғоч, унинг зичланган брикетлари (чапда) ва pelletлари (ўнгда).

Куйдирилган ёғоч зичланиб маҳсулот ҳолига келтирилмагунча уни тўлиқ самарали материал деб бўлмайди. Одатда майдаланган ёқилғилар ёқиш учун қулай pellet ёки брикет ҳолига келтирилади (3.14-расм). Бу жараёнда турли брикетловчи пресслар, винтли экструдерлар, валли пресслар, таблеткаловчи пресслар қўлланилиши мумкин.

Ўтган ўн йил ичида кўплаб олимлар ва муҳандислар ягона самарали технология яратиш мақсадида бирлашиб ҳаракат қилдилар ва кўплаб жиҳоз ишлаб чиқарувчиларнинг талабларини инобатга олган ҳолда куйдириш усулларини ишлаб чиқишди (3.15-расм).



3.15-расм. Куйдириш реакторлари:

- Multiple hearth furnace – кўп шнекли куйдириш ўчоғи;
- Rotary drum drier – барабанли қуриткич;
- Moving bed reactor – туби ҳаракатланадиган реактор
- Screw conveyer reactor – винтли конвейерли реактор
- Torbed reactor – Torbed реакторлари
- Oscillating bed reactor – тебранадиған тубли реактор
- Turbo driver – Турбо ҳайдовчи реактор
- Microwave reactor – микротўлқинли реактор

Куйдирилган биомасса қуйидаги хом ашёлардан ишлаб чиқарилиши мумкин:

- ёғоч биомассаси (чиқиндилари);
- қишлоқ хўжалик чиқиндилари;
- қоғоз-пластик чиқиндилари;

Куйдирилган биомассани пуркаш усулида аралаш ёқувчи сув иситиш тизимларида ёқиш, газ ишлаб чиқариш тизимларида қўшимча газлар олиш, пеллет ва брикет шаклида ёқиладиған сув иситиш тизимларида ёқиб фойдаланиш мумкин.

4. Целлюлоза саноадаги муаммолар ва ривожлантиришнинг инновацион йўллари

Целлюлоза -биологик синтез асосида, табиатда доимо синтез қилиниб турилади. Целлюлозанинг қатор комплекс физик-кимёвий хоссаларини қадим замонлардан ўрганила бошланган. Бу турли мақсадларда қўлланилаётганлигини ифода этади.

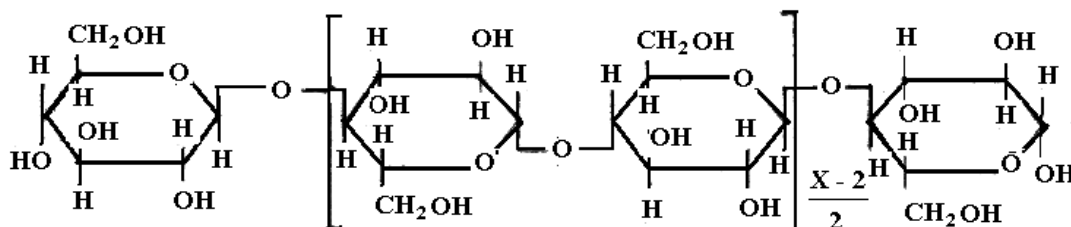
Табиатда целлюлоза кимёвий толалар (вискоза, мис аммиакати ва пардасимон маҳсулотлар), ёғоч массаси – картон, қоғоз, турли пластмассалар, эфирларидан тутунсиз порох ва шунга ўхшаш маҳсулотлар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

Целлюлозанинг кимёвий таркиби ва тузилиши. Целлюлоза молекуласининг элементар звеноси ангидро β – D – глюкозадан ташкил

топганлиги тажриба асосида ҳар томонлама мукамал ўрганилган. Унинг тузилиши қуйидагилар билан характерланади:

1. Целлюлоза тўлиқ гидролизланганда 96 – 98 % атофида β – α – глюкоза ҳосил бўлади.
2. Ҳар қайси целлюлоза молекуласидаги элементар звеноси учтадан гидроксил группа тутати. Улардан биттаси бирламчи, иккитаси эса иккиламчи ҳисобланади.
3. Бирламчи гидроксил группа 6-углерод атомида бўлиб, иккиламчиси иккинчи ва учинчи углерод атомида жойлашгандир.
4. Целлюлоза молекуласидаги элементар звено ёпиқ занжир (циклик) тузилишга эга бўлиб, пиран ҳалқасимон кўринишда бўлади.
5. Целлюлоза молекуласидаги элементар звенолар ўзаро глюкозид боғ ҳосил қилиб бирикади. Бирикиш биринчи ва тўртинчи углерод атомлари орасидаги гидроксил группалар ҳисобига содир бўлгандир.

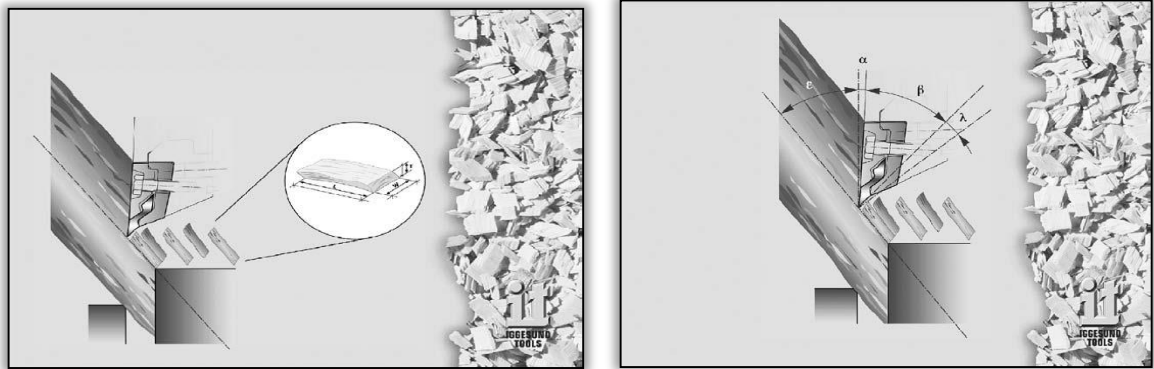
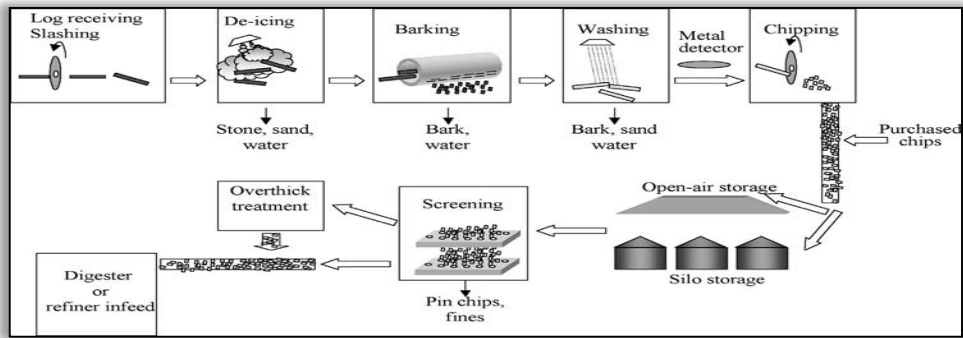
Целлюлоза кимёвий тузилишининг асосий шартлари. Целлюлоза молекуласининг тузилиши қуйидаги кўринишда ифода қилинади:



Табиий целлюлозанинг молекуляр оғирлиги жуда аниқ эмес. Лекин кимёвий қайта ишлаш учун целлюлозанинг полимерланиш даражаси $СП = 1000 - 1500$, унинг ўртача молекуляр оғирлиги 162000 бўлган маҳсулоти қўлланилади.

Целлюлозани қуйидаги оддий ($C_6H_{10}O_6$) ёки гидроксиди алоҳида $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$ ажралиб кўрсатилган ҳолда эмперик формула кўринишида ёзиб ифодалаш мумкин.

Figure 2.1. Handling of wood at the pulp mill³



The dimensions of wood chip (Iggesund Tools©)⁴.

example: bark content of stemwood ($\langle D \blacklozenge 60 \text{ cm} \rangle = 8 \text{ \%}$	
barking degree 90 % bark content on log after 90 % bark removal = 0.8 % 60 % of stemwood to lumber 40 % of stemwood in slabs	barking degree 80 % bark content on log after 80 % bark removal = 1.6 % 60 % of stemwood to lumber 40 % of stemwood in slabs

Calculation example of bark in sawmill chips after decrease in barking degree at sawmill⁵.

Назорат саволлари:

1. Термоёғочни олиш усуллари ва режимларини айтиб беринг.
2. Термоёғоч хом ашёси сифатида қандай ёғоч турлари ишлатилади?
3. Ёғочга термик ишлов бериш қандай физик ўзгаришларга олиб келади? Бунинг натижасида ёғочда қандай ноёб хоссалар пайдо бўлади?
4. Термоёғочнинг асосий хоссаларини санаб беринг.
5. RUF-брикетлари қандай олинади?
6. Пеллетлар деганда нимани тушунасан?
7. NESTRO цилиндрик брикетларининг хоссаларини айтиб беринг.
8. Pin-kaу брикетларини таърифлаб беринг.
9. "RUF" брикетлари, "Nestro" брикетлари, "Pin-Kaу" брикетларини ўзаро таққосланг.
10. Биомассани куйдириш қандай жараён ҳисобланади? У қай тартибда амалга оширилади?
11. Кимёвий қайта ишлатишга мўлжалланган целлюлоза олиш учун пахта момифининг қайси типи ишлатилади?
12. Пахта ва ёғоч целлюлозаларнинг полимерланиш даражасидаги ўртача фарқларни тушунтириб беринг.
13. Нима учун целлюлозанинг молекуляр массаси полидисперс ҳисобланади?
14. Целлюлоза альфа, бетта ва гамма целлюлозаларга ажратилган. Бу целлюлозалар бир биридан қайси кўрсаткичлари билан фарқ қилади?
15. Техник целлюлозанинг асосий хоссаларини мисол ёрдамида тушунтиринг.
16. Целлюлозанинг зичланиш қобиляти қайси хоссаларига боғлиқ?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. J.Bundschuh. Technologies for converting biomass to useful energy. CRC Press, Taylor&Francis group. USA, 2013, 217-244 pp.
2. 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

Интернет маълумотлари:

1. <http://fabrikadecora.ru/katalog.cgi?base=katalog&id=74>
2. <http://www.termo-drevesina.ru/istoriyatmd.html>
3. <http://www.thermowood.fi/albumi/thermowoodtechnology/>
4. <http://thermoarena.com/?gclid=CNqhxISGmMwCFYHOcgoddBkFaQ>
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://www.ieabcc.nl/workshops/task32_2014_johannesburg/06%20Jaap%20Koppejan.pdf
11. <http://www.miktech.fi/getfile.php?file=161>
12. <http://orbit.dtu.dk/en/publications/torrefaction-of-biomass-for-power-production%28f1dba92a-523f-4101-891d-8d2a757304cc%29.html>
13. <http://www.google.de/patents/US9057037>
14. http://www.cleandex.ru/articles/2012/05/16/biougol_chernye_pellety_ili_torrefaktsiya_drevesnyh_othodov
15. <http://www.findpatent.ru/patent/255/2559491.html>
16. <http://www.findpatent.ru/zayavka/2015-06-27/2013156039.html>

4-март. Органик маҳсулотларни тадқиқ қилишда физик-кимёвий таҳлил усуллари.

Режа:

- 1. Оптик, спектрал таҳлил, инфрақизил спектроскопия, ядро магнит резонанси, масс-спектрометрия.**
- 2. Хроматография. Сифат ва миқдорий таҳлил. Асосий таҳлил усуллари.**

Таянч иборалар: *кимёвий технология, текшириш усуллари, физикавий, кимёвий таркиб, физик-кимёвий, фотокалориметрик, оптика, ультрабинафша, спектр, ютилиш чизиги, оптик таҳлил, нур синдириш кўрсаткичи, симметрия, маҳсулот таркиби, молекуланинг тузилиши, микротўлқинли спектроскопия, электромагнит нурлар, нурларнинг тарқалиш ва ютилиш энергиялари, квантлар, кимёвий боғлар, тебранувчан, айланувчан, электрон, қутбланиш, электромагнит тўлқинлар.*

Физик-кимёвий таҳлил бу - тайёр маҳсулот олиш учун ишлаб чиқариш жараёнларида қўлланиладиган усул ва методлар (хом ашё, материал ёки ярим фабрикатларга ишлов бериш жараёнлари орқали уларнинг ҳолати, шакли ва хусусиятини ГОСТ, ТУ каби техник шароитлар талаблари бўйича ўзгартириш) мажмуини тўла таъминловчи ва шу билан бирга технологик жараёнларнинг турли босқичларидаги назоратни ҳам ўз ичига олган кимёвий, физик-кимёвий ва физикавий омиллар йиғиндиси.

Физик-кимёвий таҳлилда шу кунга қадар инсониятга маълум бўлган барча асосий анализ методлари группасидан, масалан, кимёвий (вазн, ҳажм, колориметрик, газ ҳажмий ва бошқа), физик-кимёвий (электровазний, потенциометрик, амперометрик, полярографик, фотоколориметрик, хроматографик ва бошқа) ва физикавий (рентгеноспектрал, аланга фотометрияси, масса спектроскопик, люминесцент, активацион, магнит каби) анализ методларидан фойдаланилади.

Физик-кимёвий таҳлил кейинги вақтларда фан ва техниканинг турли соҳаларида кимёвий бирикма хом ашёлари, органик ва ноорганик ишлаб чиқариш маҳсулотларини текширишда кенг қўлланмоқда. Айниқса саноатда

технологик жараёнлар назорати ва материаллар анализидида у жуда ҳам қўл келмоқда.

Кимё саноатида маҳсулотлар, табиий ва сунъий минераллар ҳамда кимёвий бирикмаларнинг структуралари, фазовий таркиблари, микротузилиши, иссиқлик таъсирида структураларини ўзгартиришлари физик-кимёвий текширишлар орқали аниқланади. Кимёвий ишлаб чиқаришда олинган барча органик маҳсулот турининг структура ва хоссалари ҳам физик-кимёвий усулда текшириш орқали амалга оширилади.

Текшириляётган органик модда ёки маҳсулотни чуқур тахлил этишда фақат бир ёки икки параметр маълумотлари бўйича чекланиб қолмасдан, балки уни комплекс равишда тахлил этиш лозим. Олинган натижалар бир-бирини тўлдириб, текшириляётган объект ҳақида тўлиқ бир хулоса чиқаришга имкон беради. Илмий тахлилни саноатда қўллаш орқали ишлаб чиқариляётган маҳсулот сифати яхшиланади ва таннархининг арзонлашишига эришилади.

Физик-кимёвий тахлилнинг асосий усуллари. Кимёвий модда, органик синтез маҳсулотлари, полимер ва пластмасса, композицион бирикмалар, сунъий маҳсулотлар жуда хилма-хил ва мураккаб. Шунинг учун уларнинг хусусиятлари ва таркиблари ҳам турличадир. Бундай материалларни текшириш усуллари ҳам турлича бўлиб, уларни икки катта группага ажратиш мумкин:

1. Оптика усуллари. Бу группага умумий номи кристаллооптика деб аталувчи иммерсион тахлил, металлографик тахлил, монокристаллар тахлили кирган бўлиб, улар маҳсус оптика асбоблари - поляризацион ва металлографик микроскоплар орқали олиб борилади.

2. Кимёвий ва физик-кимёвий усуллар. Буларга петрографиянинг петрокимё, петругия, петрофизика каби сохалари киради. Бу усуллар ёрдамида материалларининг таркибини мукамал ўрганиш ва уларнинг пайдо бўлиши, хосса-хусусиятларини физик-кимёвий қонунлар нуқтаи назаридан талқин этиш мумкин. Ҳозирги вақтда минералогик-геокимёвий текшириш усули номи билан аталувчи тадқиқотларни ўтказишда спектрал,

рентген спектрал ва радиометрик анализ усулларидадан фойдаланилади. Рентгеноэлектрон микроанализ методи ёрдамида эса минералларнинг таркиби тез ва сифатли аниқланади. Петрургия усулида сунъий маҳсулотлар ўрганилиб, уларнинг табиий минераллар генезисига ўхшаш-ўхшамаслиги аниқланади.

Кимёвий ишлаб чиқариш маҳсулотларини физик-кимёвий тахлилининг асосий усуллари қаторига киради: микроскопия; электрон микроскопия; рентгенография; термография; ИҚ спектроскопия; ядро магнит резонанси (ЯМР); электрон парамагнит резонанси (ЭПР); электронография; хромотография; магнетохимия; изотропия; кимёвий анализ; спектрал анализ; бошқа усуллар ёрдамида ўрганилади.

Намуналарни фотокалориметрик усулда аниқлаш. Фотокалориметрик тахлилни ФЭКН-57 типидagi жихозда олиб борилади. Бу экспресс тахлил усули бўлиб, тортиш усулига қараганда турли хил кимё саноати маҳсулотлардаги муҳим компонентларни топишда қисқа вақтни олади.

Компонентларни аниқловчи фотокалориметрик усул эритмадан ўтадиган интенсив нурни камайиши даражасини моддадаги бўялган комплекс кўринишида аниқлашга асосланган.

Фотокалориметрик усулда эритманинг қалинлиги ўзгармас ҳолатда бўлади, шунинг учун фақат оптик зичлик, яъни ундан чиқаётган интенсив нурни логарифми нисбати аниқланади. Ҳар хил концентрациясидаги (стандарт ва аниқланаётган) иккита бўялган эритмани ҳолати қуйидаги тенглама асосида ифодаланиши мумкин:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

Бу ерда D_1 – ва D_2 - стандарт ва аниқланаётган эритманинг оптик зичлиги;

C_1 ва C_2 - стандарт ва аниқланаётган эритманинг концентрацияси.

D_1 ва D_2 аниқланиб C_1 ни концентрациясини билган ҳолда C_2 ни концентрациясини ҳисоблаб топиш мумкин. Шундай қилиб, стандарт (эталон

эритма) эритмани концентрациясини билган холда, текширилаётган эритманинг миқдорини аниқлаш мумкин.

Бунинг моҳияти концентрацияси аниқ бўлган текширилаётган стандарт эритмаларнинг концентрацияси билан оптик зичлиги орасидаги боғланиш графигини мг/л ёки % ҳисобида таъсирлашдан иборат. Эритманинг оптик зичлигини аниқлангандан сўнг, шу график ёрдамида текширилаётган эритма концентрациясини топилади.

Оптик изланиш асослари.

Органик моддаларнинг тузилиши ва реакцияга киришишфаолиятини синтез килинган маҳсулот таркибини ўрганишда физик-кимёвий тадқиқот усуллари энг муҳим маълумотларни беради. Молекуланинг тузилиши, фазовий ҳолати, физикавий доимийликлари ва бошқа кўрсаткичларни аниқлашда физикавий тадқиқот усулларининг бир қанча турлари ишлатилади. Айрим усуллар кенг тарқалмаган бўлиб, аммо улардан олинadиган натижа кимё фани учунжуда аҳамиятлидир. Масалан, газ электронографияси ва микротўлқинли спектроскопия усуллари шулар жумласидандир.

Кимёвий тадқиқотларда кенг тарқалган ва амалий жихатданмуҳимаҳамиятга эгабўлганусулларданоптик(ультрабинафша, инфракизил), радиоспектроскопия (ядромагнитрезонанси, электрон парамагнит резонанси) ва масс-спектрометрияҳисобланади. Молекуланинг тузилиши, фазовий тадқиқот усулларини икки қисмга бўлиш мумкин. Биринчи қисмга оптик ва радиоскоп усуллар, иккинчи қисмга эса молекуланинг геометрик тузилишини ва фазовий ҳолатини аниқловчи усуллар киради.

Электромагнит нурларнинг ютилиши молекулаларнинг умумий хоссаси ҳисобланади, аммо ютилиш ходисаси танланиш хусусиятига эгадир, яъни маълум тўлқин узунлигидаги нурлар молекула томонидан кучли ютилиши мумкин, бошқа тўлқин узунлигидаги нурлар эса кучсиз ёки бутунлай ютилмаслиги мумкин. Ютилиш доираси спектр чизиғи дейилади. Маълум молекуланинг ютилиш спектри ушбу молекула учун хактерли

бўлади ва бошқа молекула томонидан (тузилиш жихатидан яқин бўлган тақдирда ҳам) қайд этилмайди. Аммо органик бирикмаларда бутун молекуладан фақат маълум гуруҳ атомлар электромагнит нурларни ютиши, молекуланинг бошқа қисмида эса нурларни ютмаслиги мумкин. Бир хил гуруҳларнинг нурни ютиши эса, ҳар хил молекулалар таркибида жойлашишига қарамасдан, кескин фарқ қилмайди. Шунинг учун ҳам номаълум моддаларнинг тузилишини ўрганишда унинг спектрини маълум тузилишга эга молекуланинг спектри билан таққослаш керак.

Электромагнит нурлар икки хил табиатга - тўлқин ва заррача хусусиятларига эгадир, уларнинг тарқалиши тўлқин узунлиги ва частотаси билан белгилланади. Нурларнинг тарқалиш ва ютилиш энергиялари квантлардан иборат бўлади ва куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\Delta E = h\nu = h(c / \lambda)$$

h -Планк доимийси ($6,5 \times 10^{-27}$ эрг.с);

ν -тебраниш частотаси;

c -ёруғликнинг бўшлиқдаги тезлиги (3×10^{10} см/сек);

λ -тўлқин узунлиги.

Тенгламада ифодаланганидек, квант энергияси тебраниш частотасига тўғри пропорционал, тўлқин узунлигига эса тескари пропорционалдир.

Атом ва молекулаларнинг энергетик ҳолатларни ўрганиш учун маълум частотада энергия даражасининг фарқини аниқлаш керак:

$$\nu = (E_1 - E_2) / h \quad h = \Delta E_{1,2} / \nu$$

Модданинг ташқаридан берилган энергияни қабул қилиши натижасида жадаллиги ошади, яъни биринчи навбатда молекуланинг симметрияси, геометрияси, электр хоссалари ва бошқа хусусиятлари ўзгаради. Энергия ўзгаришнинг чегараси ҳар хил усуллар учун ҳар хил бўлиб, бир-биридан бир қанча даражага фарқ қилади. Бу эса кимёвий боғларда бўладиган ҳар хил ўзгаришларни - тебранувчан, айланувчан, электрон, қутбланиш ва бошқа ўзгаришларни фарқлашга имкон беради.

Тўлқинлар сони асосан см⁻¹ ўлчам бирлигига эга бўлиб, частота ва энергия қийматига тўғри пропорционалдир, шунинг учун ҳам мутлоқ частотага нисбатан кўп ишлатилади. 2-жадвал.

Хосил қилиш усулларига қараб спектрлар уч хилга бўлинади ютилиш, тарқатиш, сочиш. Уларнинг спектр чизиқларини жадаллиги молекулалар сонига ва квант механикаси қоидалари асосида бўладиган ўтишлар эҳтимолига боғлиқ бўлади. Спектр чизиқларнинг кенглик шакли молекула кўрсаткичларининг йиғиндисига ва мос хусусиятларига боғлиқ бўлади.

Тўлқин узунлиги	10 ⁻³ нм	10 нм	400 нм	800нм-300мк	300 мм	200 мм
Спектрал соҳа	Рентген нурлар	Ультрабинафша нурлар	Кўзга кўринадиган нурлар	Инфракизи л нурлар	Микро-тўлқинли нур	Қисқа радиотўлқинлар
Кузатилаётган ютилиш спектр		Электрон спектр		ИҚ-спектр		ЯМР, ЭПР спектр

1-жадвал

Электромагнит тўлқинларининг муҳим бирликлари.

Спектрлар	Частоталар, Гц	Тўлқин узунликлари	Ўлчам бирликлари
Ядро гамм резонанси	10 ¹⁸ - 10 ²¹	3 нм	мм/с
Рентген нурлари	10 ¹⁷ - 10 ¹⁸	3 нм-30 нм	эВ
Фотоэлектрон	10 ¹⁴ - 10 ¹⁶	3 нм -700 нм	эВ
Электрон	10 ¹⁴ - 10 ¹⁶	3 нм -700 нм	нм
Тебранувчан	10 ¹² - 10 ¹⁴	3 мм-3 м	см
Айланувчан	10 ¹⁰ - 10 ¹²	3 см- 0,03 м	МГц
Эпр	10 ⁹ - 10 ¹¹	- 3 см	МГц
ЯМР	10 ⁷ - 10 ⁸	-5 м	МГц
ЯҚР	10 ⁶ - 10 ⁹	30 - 300 м	МГц

**Тўлқин узунлиги ва частотани ўлчашда ишлатиладиган
бирликлар**

Тавсиф	Ўлчам бирлиги	Қисқартирилга н белгиси	Таърифи
Тўлқин узунлиги	микрон	мк	1мк=10 ⁻⁶ см=10 ⁻⁶ м
	миллимикрон	ммк	1ммк=1нм=10 ⁻⁷ , см=10 ⁻⁹ м
	Ангстрем	А ⁰	1А ⁰ =10 ⁻¹⁰ см=10 ⁻¹⁰ м
Частота,		сек ⁻¹	1секундаги тебранишлар сони
Тўлқинлар сони		см ⁻¹	1см даги тўлқинлар сони

Бугер-Ламберт-Бер Қонуни

Электромагнит тўлқинларининг эритмада тарқалишдаги асосий хусусиятларидан бири интенсивлик бўлиб, вақт бирлигида майдондан ўтаётган квантлар сонига боғлиқ катталиқдир. Ёруғликнинг ютилиши танлаш хусусиятига эга бўлганлиги учун, ёруғлик модданинг рангсиз эритмасидан ўтганида маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нурлар ютилади, бошқа тўлқин узунлигига эга бўлган нурлар эса ютилмасдан эритмадан ўтиб кетади. Ушбу жараён миқдорий жihatдан оддий ёруғлик нурларининг ўрнига монохроматик (бир хил квант энергияларига, ёки бир хил тўлқин узунликларига эга бўлган) нурлардан фойдаланиш керак. Бу ҳолда ютилиш биринчи тартибли оддий тенглама асосида бўлади:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$\lg I_0/I$ – Эритманинг ёки ютилишнинг оптик зичлиги (D)

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

ε - экстракциянинг молли коэффициенти

Агар $C=1$ моль/л, $l=1$ см бўлса, ε эритманинг оптик зичлигига тенг бўлади

$$\varepsilon = \lg I_0 / I = D \qquad \varepsilon = D$$

Доимийлик қиймати тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади. Моддалар эритмаларининг концентрациясини кўрсатувчи **n**- идишчадаги эритманинг

моляр концентрацияси C ва эритма қалинлиги l - га пропорционал бўлади (Ламберт-Бер қонуни).

Тенгламанинг чап томонидаги қисми эритманинг нур ютиш қобилиятини кўрсатади ва оптик зичлик деб номланади. Пропорционаллик коэффициенти ютилишининг моляр коэффициенти дейилади ва 1 см қалинликдаги, концентрацияси 1 моль/л бўлган эритмадан ўтган нурнинг ютилишини кўрсатади. Ютилиш ўлчамсиз катталиқ бўлганлиги учун қиймати S_x га тескари катталиқ қийматига эга бўлиши керак. Агар концентрацияни (C) моль/л, эритма қалинлигини см-да ўлчанса, ϵ -нинг қиймати Dx моль x см. билан ифодаланади. Эритма Ламберт-Бер қонунига бўйсунганида, маълум қалинликдаги қаватнинг оптик зичлиги модда концентрациясига тўғри чизиқ билан боғлиқ равишда ўзгаради. Бу эса миқдор жihatдан тахлил олиб боришга имкон беради. Эритманинг Ламберт-Бер қонунига бўйсунмаслиги қуйидги ҳолларда содир бўлиши мумкин: а) молекула эритмада ҳар хил таутомер шаклда бўлганида; б) модда молекулалари ўзаро ёки эритувчи молекулалари билан таъсирлашганида масалан, водород боғ ёки ассоциатлар ҳосил қилганида; в) асосий ва танланган ҳолатлар ўртасида, иссиқдик мувозанати ҳолатида термохромизм ходисаси амалда эриган модданинг эритувчи молекуласи билан таъсирлашиш: кенг тарқалган ходисаларидан ҳисобланади. Ламберт-Бер қонунида фақат монохроматик нурлар амалга ошишини ҳисобга олиш керак. Молекулалардаги энергетик ҳолатларнинг ўзгариши маълумтебранишлар частотасида содир бўлади. Органик моддаларни тузилишини ўрганишда квант энергиялари билан фарқ қилувчи қуйидаги сохалар ўрганилади:

1. Электронларни қўзгалган ҳолатга келтириш учун кўп миқдорда энергия талаб қилинади, бу эса ултрабинафша (УБ) кўринадиган нурлар таъсирида амалга оширилади (Электроспектроскопияси).

2. Молекулалардаги тебранувчан ҳолат энергиясини ўзгартирш учун зарур бўлган энергия. Бу энергия таъсирида молекулада кимёвий боғлар узунлигидаги ўзгаришлар ва валент боғлар орасида бурчакнинг ўзгариши содир бўлади. Ушбу ўзгаришлар инфрақизил сохада намоён бўлади.

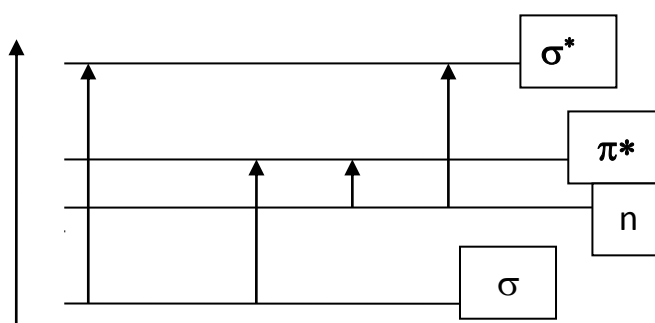
3. Ядро сонларининг йўналишини ўзгартиришга сарф бўладиган микдордаги энергияўзгаришлар радиотўлқинли энергияквартлари таъсирида амалга оширилиши мумкин.

Молекуладаги энергетик ўтишлар жихатидан ультрабинафша кўринувчан соха ўртасида асосан фарқ килади. Шундай килиб, органик кимё ва технологияда кенг ишлатиладиган спектрал усуллар сифатида ультрабинафша (УБ), инфракизил (ИК), ядромагнит резонанс (ЯМР) спектроскопиялари ва масс-спектрометрия ишлатилади. Энди юқорида кўрсатилган физикавий усулларнинг назарий асосларини ва органик молекулалар тузилишини ўрганишда тадбиқ этиш мумкин бўлган усулларини келтирамиз.

Ультрабинафша (Электрон) спектроскопия

Ультрабинафша (УБ) соха кўринувчан нурлардан бошланиб, қисқа тўлқин узунлигидаги рентген нурлари (50 нм) сохасигача давом этади. Органик моддалар (УБ) ва кўринувчан нурларни ўтиши натижасида электронлар (валент боғини хосил қилишда иштирок этувчи электронлар) бириктирувчи орбитадан бўшашган орбиталарга ўтиши молекуланинг ушбу ҳолати кўзғалган ҳолат дейилади. Электронлар ядрога тортишиб турганлиги сабабли, уларни ғалаёнлаштириш учун кўпроқ микдорда энергия талаб қилинади. УБ нурларни хосил қилувчи: электромагнит нурларнинг тўлқин узунлиги 120-180 нм ташкил этади. Органик бирикмалар УБ сохада нурларни ютиш қобилиятидан кам бўлган соха узоқ ёки вакуум УБ соха дейилади ва яқин УБ соха 200 нм дан юқори бўлган соха. Узоқ УБ сохадаги моддаларнинг ютилишини ўрганиш мураккаб ускуналарни талаб қилади. Аввало бу сохада ҳаво таркибидаги кислород ва азот УБ нурларни ютади. Шунинг учун, ушбу сохада ишлайдиган асбоблар вакуум қурилмага эга бўлиши керак. Турлихилдаги асбоблар мураккаблиги туфайли лаборатория машғулотларидакам ишлатилади. Яқин УБ соха ўлчаш учун анча қулайликларига эга бўлган, амалда кўп тарқалган усуллардан ҳисобланади. Бу сохада кварц шаффофлик хусусиятига эга бўлганлиги учун ундан призмалар ва ўлчаш идишларини тайёрланади. Текшириш учун керак бўладиган модда

миқдори 0,1 мг ни ташкил этади. Шу афзалликлар туфайли УБ спектроскопия кимёвий моддаларнинг тузилишини ўрганишда ишлатиладиган физикавий тадқиқот усуллариининг энг кўптарқалган турини ташкил этади. Атом ва молекулада электронлар жуда аниқ энергияга эга бўлган орбиталарни эгаллайди. Атом орбиталарининг энергиялари квант сонларининг йиғиндиси билан ифодаланади. Молекула орбиталари атом орбиталарининг чизиқли тўплами деб қаралиши мумкин. Бу тўплам, электронларнинг спини антипараллел йўналишга эга бўлган боғловчи орбитал (нормал ҳолат) ва электрон спинлари параллел йўналишга эга бўлган бўшашган орбита (кўзгалган ҳолат) дан ташкил топган. Органик молекулалар ва боғларни ҳосил қилувчи электронлар ҳамда таркибида жуфтлашмаган электронлар тутган гетероатомлардан электронлар ташкил топади. Молекулаларда кўзгалган ҳолатда рўй берадиган электрон ўтишларини кўйидагича ифодалаш мумкин:



Энергияси юқори квант $\sigma \rightarrow \sigma^*$ учун зарурдир, яъни оддий боғларни кўзгалган ҳолатга келтириш учун ёруғлик квантининг тўлқин узунлиги кичик бўлиши керак, ўтишларини содир қилиш учун керакли энергия кам миқдорда талаб қилинади, n-ҳолатдаги электронларнинг энергияси π -ҳолатдагидан ҳам юқоридир ва уларни кўзғатиш учун энг кам миқдорда сарф қилинмоғи керак. Бу ҳолдаги ўтишлар яқин УБ соҳада содир бўлганлиги учун амалий ишларда катта аҳамиятга эгадир.

Молекула таркибидаги УБ соҳадаги электромагнит нурларни танлаб ютадиган гуруҳларга хромофорлар дейилади. Хромофорларга таркибида кўшбоғ ёки гетероатом тутган моддалар мисол бўлади. Хромофор гуруҳлар органик модда таркибида хар хил ҳолатда жойлашиш мумкин, лекин

хромофорнинг УБ сохада ютиши оддий молекулада ёки тузилиши жихатдан мураккаб бўлган молекулаларда ҳам амалда бир-бирига якин бўлган тўлқин узунликларида электромагнит нурларини ютади. Хромофор гуруҳларининг хар хил кимёвий тасирлашувига қараб УБ сохада хосил қиладиган ютиш максимумлари ўзгариши мумкин. Ютиш максимумининг тўлқин узунлиги узун сохага силжиши батахром силжиш дейилади, қисқа сохага силжиши эса гипсохром силжиш деб аталади. Айрим хромофорларнинг УБ сохада ютилиши 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Алохида жойлашган айрим хромофорларнинг УБ сохада ютилиши

Хромофор гуруҳ	Мак*нм	Макс.	Ўтишлар	Эритувчи
Этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	165	15000	$\pi - \pi$	Газ
	193	10000		
$\text{RCH} = \text{CH}_3$	177			
$\text{RCH} = \text{CH}$ -транс	180			
-цис	183			
Ацетилен $\text{HC} \equiv \text{CH}$	173	6000	$n - \pi^*$	Газ
Карбонил $(\text{CH}_2)_2\text{C} = \text{O}$	190	1900	$n - \pi^*$	Н-гексан
	280	15	$n - \pi^*$	
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{O}$	290	16	$n - \pi^*$	Гептан
Карбоксил CH_3COOH	204	80	$n - \pi^*$	
Азаметин $\text{C} = \text{N}$ Н/ацетоксим/	190	8000	$n - \pi^*$	сув
Нитрил $\text{C} \equiv \text{N}$ Н/ацетонитрил/	180	-	-	-
Азо - /азаметин/	347	45	$n - \pi^*$	Диоксан
Нитрозо - О/нитрозобутан/	300	100		эфир
	665	20		
Нитрат $\text{C} = \text{O}_2$ О ₂ /этилнитрат/	270	12	$n - \pi^*$	Диоксан
Нитро - О ₂ /нитрометан/	271	19	$n - \pi^*$	Спирт
Нитрит $\text{C} = \text{O}$ /амилнитрат/	218x5	1120	$n - \pi^*$	Петролейнўй
	346x5	/кенг/	$n - \pi^*$	Эфир
Сульфоксид (циклогексилметилсульф оксид)	210	1800		Спирт
Сульфон (диметилсульфон)	180	-	-	-

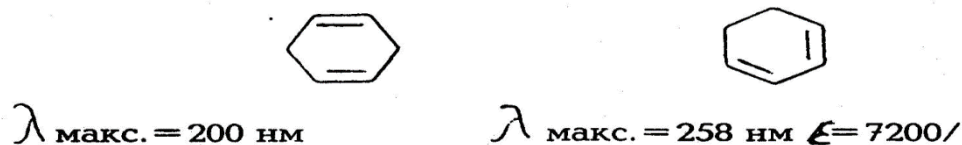
Кимёвий бирикмаларнинг ултрабинафша спектри

Тузилиши текширилаётган модда УБ сохада (200-800 нм) ютилиш максимумига эга бўлмаса, модда таркибида диен, полиесистемаларининг, ароматик ва карбонил гуруҳ йўқлигидан далолат беради.

Диен системалари. Туташган диенлар учун $\pi - \pi^*$ ўтишга хос бўлган ютиш 215-270 нм да содир бўлади. Спектр чизиғининг ҳолати ва интенсивлиги диеннинг тузилишигагина боғлиқ бўлади. Диеннинг УБ сохада ютиши конформациясига боғлиқ бўлади. Транс конформацияли диеннинг

ютиши конформациясига боғлиқ бўлади. Транс конформацияли диеннинг ютиш максимуми цис-диендан пастроқ сохада мавжуд бўлади (3-жадвал).

Молекулада қўшбоғларнинг жойлашишига қараб изомер бирикмаларни бир-биридан фарқ қилиш мумкин.



Диен бирикмаларнинг УБ сохада ютишга молекуладаги алкил радикалининг миқдори, қўшни циклик гуруҳларнинг сони таъсир қилади.

Ушбу таъсирларнинг қиймати Вудворд формулалари билан аниқланади:

$$\lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times A + 30 \times B + 5 \times C$$

- Формуладаги 217- бутадиеннинг ютилиш максимуми;
- А - алкил гуруҳларнинг сони;
- В - туташган қўшбоғлар миқдори;
- С-экзоциклик боғларнинг сони.

Вудворд формуласи Вудворд қоидаси асосида ишлатилади: қўшбоғдан алоҳида жойлашган алкил гуруҳи модданинг УБ сохадаги ютишига таъсир қилмайди; диен системасига бир ёки тўрт ҳолатда жойлашган алкил гуруҳ батаҳром силжиш хосил қилади (7-10 нм гача), икки ёки уч ҳолатдагиси эса 3-4 нм гача. Вудворд формуласи асосида диенлар учун ҳисоблаб топилган ютилиш максимуми амалда топилганидан -5 нм га фарқ қилади.

Полиенлар. Молекулада туташган қўшбоғлар сонининг ошиши УБ сохада батаҳром силжишга олиб келади. Қўшимча қўшбоғлар учун ютилиш максимум тахминан 50,40,30,25 ва 20 нм қийматлар янги киритилган ҳар қўшбоғ учун қўшилади.

Органик моддаларнинг УБ спектри (200-800 нм) маълумотлари

Максимумлар сони	Максимумларнинг тавсифи	Молекула тузилиши тўғрисида хулоса
1	2	3
0		Молекула таркибида хромофор гуруҳлар йўқ қўшбоғлар, ароматик халқа тутган бирикмалар ва карбонил, нитро гуруҳлари
1	200-225 нм ($\epsilon = 10000-15000$)	α , β -Тўйинмаган карбон кислоталари ва уларнинг хосилалари
	215-235 нм	Циклик ва ациклик диен бирикмалар (қўшбоғ мустахкамланган транс конфигурацияга эга)
	240-270 нм ($\epsilon = 3000-8000$)	Цис конфигурацияли циклик диен
	275-290 нм ($\epsilon = 15-25$)	Тўйинган альдегид ёки кетон
	270-370 нм ($\epsilon = 50000-150000$)	Таркибида 3-6 туташган қўшбоғ тутган полиен
	400-470 нм ($\epsilon = 50000-180000$)	Таркибида 7-12 туташган қўшбоғ тутган полиен
2	200-230 нм ($\epsilon = 7000-9000$)	Бензол хосилалари
	260-280 нм ($\epsilon = 200$)	
	200 нм ($\epsilon = 500$)	
	276-280 нм ($\epsilon = 20$)	α , β -Тўйинмаган альдегид ёки кетон
	200-230 нм ($\epsilon = 12000-20000$)	
	320-340 нм ($\epsilon = 20-40$)	Нитробирикмалар
3	Уч максимумга эга бўлган системалар	Хромофорлар билан туташган ароматик халқа, кўп халқали ароматик бирикмалар

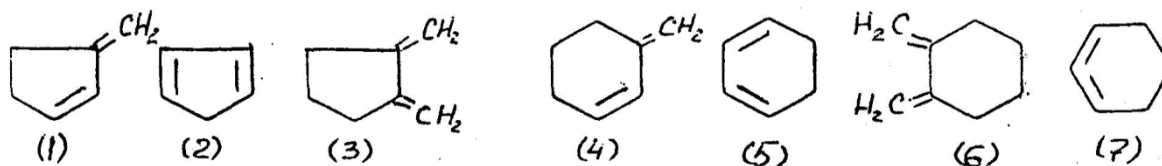
5-жадвал

Диен ва полиенларни УБ соҳада ютилиш максимумини ҳисоблаш усули билан аниқлаш

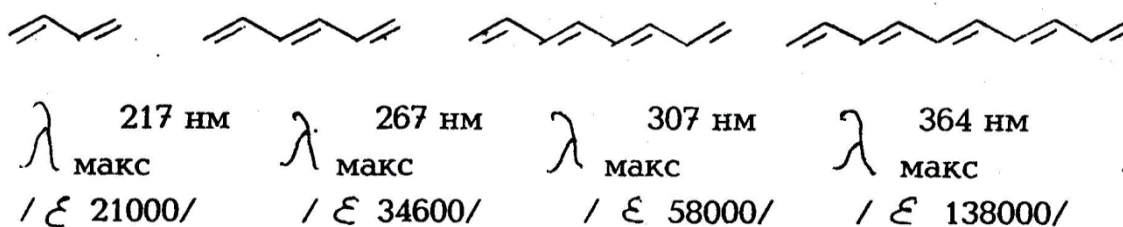
Ўрин алмашган гуруҳи	(транс), λ_0 -217 нм		Ўрин алмашган гуруҳ	(цис), λ_0 -253 нм	
	нм			нм	
	Гуруҳ охирида			Гуруҳ охирида	
	Жой-лашса	Жойлаш-маса		Жой-лашса	Жойлаш-маса
Br,Cl	10	5	C – C боғи		
C-CO-CH ₃	0	0	Занжирни узайтирса	30	-
C-P	25	5			
S-P	30	-	Алkil радикали	5	-
N (N) ₂	60	-	Охирги қўшбоғда цис-алмашса экзоциклик боғ	5	5

Асосий диен системаларининг УБ соҳадаютилиш максимумлари

№	Хромофор	Макс /нм/	ϵ
1.	3-Метиленциклопентен-1	234	14000
2.	Циклопентадиен -1,3	240	3400
3.	1,2-диметилендициклопентан	243	12000
4.	3-метиленциклогексен-1	231	19800
5.	Циклогексадиен -1,3	258	7200
6.	1,2-диметиленциклогексен	243	12000
7.	Циклогептадиен -1,3	248	76000

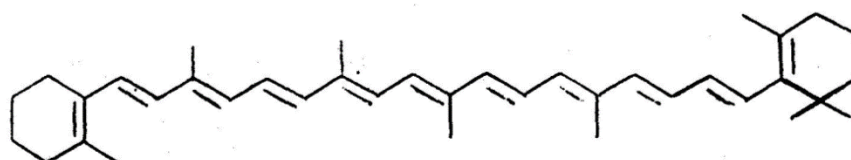


Масалан:



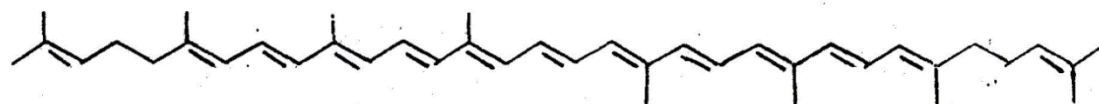
Молекулада туташган кўш боғларнинг ошиши ютилиш максимумини кўринувчан соҳагача силжитади, натижада модда рангли табиатга эга бўлади.

Масалан: δ -каротинва ликопинтузилишларни кўриб чиқамиз.



$\lambda_{\text{макс}}$ 452 нм / ϵ 140000/

Сарик рангли
II туташган кўш боғ



$\lambda_{\text{макс}}$ 474 нм / ϵ 186000/

Кизил рангли
II туташган кўш боғ

Моддаларнинг УБ сохада ютиш максимуми асосида молекула таркибида полиен система иштирок қилишини ва туташган қўшбоғларнинг сонини аниқлаш мумкин.

Карбонил гуруҳи. Таркибда карбонил гуруҳи тутган моддалар: альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталари ва уларнинг хосилалари табиатда ва синтетик кимёда кенг тарқалган бирикмалар ҳисобланади.

Тўйинган альдегид ва кетонлар учун макс 275-290 нм ни ташкил этади ва ютилиш $n-\pi^*$ ўтишга мос келади. Бу ўтиш симметри бўйича тақиқланган бўлганлиги учун максимум кучсиз бўлади ($E = 15-20$). Альдегид ва кетонлар учун ютиш чизиғининг ҳолатига эритувчининг табиати таъсир қилади. Карбонил гуруҳ билан водород боғ хосил қилувчи эритувчилар ютилиш максимумини гипсохром силжишга олиб келади. Бунга сабаб, водород боғининг-орбиталнинг энергетик ҳолатини пасайтиришидадир. Хар хил табиатга эга бўлган эритувчиларни ишлатганимизда λ макс қуйидаги қийматларга эга бўлади: эталон (0), сув (-7), углеводородлар (-11), диоксан (-5). Карбонил гуруҳи таркибидаги кислород атомида икки жуфтлашмаган электронлар мавжуд. Кислотали мухитда альдегид ва кетонларнинг УБ сохада ютилиш максимуми йўқолади, чунки кислород атоми протонланиш ходисасига учрайди. Бу хол ютилиш чизиғининг $n-\pi^*$ тезликлигидан далолат беради. Тўйинган альдегидлар ва кетонлар таркибидаги карбонил гуруҳ ютилиш интенсивлигининг кичиклиги айрим холларда спектрда аниқлаш пайтида қийинчилик туғдиради.

α, β - тўйинмаган альдегидлар ва кетонлар. УБ сохада бу бирикмалар учун юқори интенсивликка эга $\pi \rightarrow \pi^*$ ва кам интенсивли ўтишлар содир бўлади. Карбонил гуруҳга хос бўлган ўтиш тўйинган альдегид ва кетонларга нисбатан тўлқин узунлиги юқори бўлган сохада намоён бўлади. Қўшбоғга алкил гуруҳи жойлаштирилса, ютилиш максимумини ~ 10 нм юқори қийматли сохага силжитади.

УБ спектроскопияда ишлатиладиган айрим эритувчиларнинг

кўрсаткичлари

Эритувчи	λ нм	589,3 нм	ϵ (20- 25)	Суюқ ланиш харорат и, °С	Кайнаш харорати	Зичлиги г/см ³ (20 ⁰ С)
Сув	196	1,3330	78,5	0	100	0,9982
Метил спирти	210	1,3288	32,6	-97,8	64,6	0,7918
Этил спирти	207	1,3610	24,3	-117,3	78,3	0,7893
Хлороформ	246	1,4460	4,8	-63,5	61,2	1,4890
Ацетон	331	1,3591	20,7	-94,8	56,2	0,7910
Диоксан	215	1,4224	2,2	11,8	101,3	1,0337
Бензол	280	1,5011	2,3	5,5	80,1	0,8790
Гексан	199	1,3749	1,9	-95,3	68,7	0,6490
Циклогексан	211	1,4263	2,0	66	89	0,7787

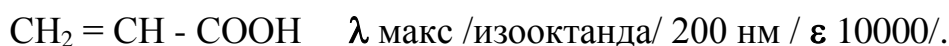
8-жадвал

Жуфтлашмаган электронли атом тутган тўйинган бирикмаларнинг УБ спектридаги маълумотлар

Бирикма	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
>N (CH ₃) ₃ N	199	3950
Пиперидин	200	4000
>O CH ₃ CN	210	200
>S (C ₂ H ₆) ₂ S ⁸	194,215	4600,1600
-S-S-(C ₂ H ₅) ₂ S ₂ ⁸	250,194	5500
-Cl CH ₃ Cl	273	3800
-Br C ₃ H ₇ Br ⁸	208	300
-I C ₃ H ₇ I ⁸	259	400

α -эритувчи гексан ёки гептан, бошқалари пар ҳолатида олинган спектрлар.

α, β -тўйинмаган карбон кислоталар. Карбон кислоталарида ўтишга хос бўлган (карбонил гуруҳи учун хос бўлган) кучсиз интенсивликдаги, 200 нм да максимум бўлиб, кучли интенсивликка эга бўлган $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишга тегишли бўлган максимум содир бўлади:



Қўшбоғга нисбатан α -ҳолатда жойлашган углерод β -ҳолатда эса, 5 нм тўлқин узунлиги юқори соҳадаги максимум пайдо бўлади. Бирикмаларнинг УБ соҳада ютишига қараб, уларнинг α , β -тўйинмаган карбон кислоталарга

ёки уларнинг хосилаларига тегишли эканини ҳамда қўшбоғдаги ўринбосарларнинг табиатини аниқлаш мумкин.

Нитрогуруҳ. - $\text{NO}_2\pi\rightarrow\pi^*$ ўтишга хос бўлган юқори интенсивликка эга бўлган ютилиш содир бўлади ($\lambda_{\text{макс}}$ 200нм, $\epsilon= 5000\text{-NO}_2$ га хос ўтиш кучсиз интенсивликка эга λ макс 276 - 280 нм, $\epsilon=15\text{-}35$). Таркибида карбонил гуруҳи тутган моддаларга хос бўлган ютилишдек, нитрогуруҳлар учун иккинчи электрон ўтишнинг ютилиш максимуми эритувчиларнинг табиатига боғлиқ бўлади; кутбли эритувчиларда ютилиш максимум тўлқин узунлиги қисқа сохага (гипсохром) силжийди. Умуман, нитрогуруҳнинг УБ спектри моддаларнинг тузилиши тўғрисида кам маълумот беради.

Ароматик бирикмалар. Юқорида кўрсатилган моддаларнинг УБ сохадаги спектрларда ароматик бирикмаларнинг УБ спектри мураккаблиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туради. Бензол УБ сохада қуйидаги максимумларни хосил қилади ($\lambda_{\text{макс}}$ 200нм, $\epsilon 8000$ нм, 255 нм, $\epsilon 200$ нм):

Ароматик бирикмаларнинг УБ спектри: А-бензол, Б-фенол, В-анилин.

	λ Макс /гексан/	
Фуран	2000	/ ϵ 10000/, 252 / ϵ 1/
Тиофен		235/ ϵ 4500/
Пиррол	210	/ ϵ 15000/, 350/ ϵ 300/
Пиридин	195	/ ϵ 7500/, 250/ ϵ 2000/

Келтирилган маълумотлар Туйинмаган гетеро халкали бирикмаларнинг УБ сохада ютиши бензол молекуласининг ютишига яқинлигидан далолат беради.

Инфрақизил нурларининг табиати.

ИК нурланиш биринчи марта 1800 йилда инглиз олими **Уильям Гершель** томонидан очилган. У термометрни қуёш спектри бўйлаб ҳаракат қилдирганда 0.86 мкм дан юқорироқда симоб столбининг юқорилаб кетганлигини аниқлаган. Бу ҳодиса рўй берган область инфрақизил нурланишнинг пастки чегараси эди ҳолос.

«Инфрақизил» термини Стокс томонидан 1852 йили киритилган «ультрабинафша» терминидан фарқли равишда Беккерель томонидан 1869 йили киритилади.

1834 йили Меллона томонидан ўтказилган тадқиқотлар натижасида инфрақизил нурларининг қайтарилиш ва синиш табиати ёруғлик нурларининг табиатига ўхшаш эканлиги тасдиқланди. Бундан биров кейинроқ Ампер ва Кноблаух томонидан янги кашф этилган нурларининг тарқалиши, қайтари-лиши, поляризация ва интерференцияси худди ёруғлик нурларидек кечиши, аммо улардан тўлқин узунлигининг катталиги билан фарқланиши исботланди.

Инфрақизил нурланиш спектрининг юқори чегарасига етиб бориш узок давом этган тадқиқотлар натижасида рўй берди. Бунинг учун жуда кўп нурланиш манбаалари текширилди, турли материаллардан ясалган призмалар ўрганилди. Натижада бу рақам 350 мкм атрофида бўлиб, у радиотўлқинлари билан чегарадош эканлиги тасдиқ топди.

Электромагнит майдон билан муҳитнинг ўзаро таъсири нурланиш тўлқин узунликларида кучли тарзда ўзгаради.

Масалан, ультрабинафша нурланиш фотохимёвий таъсирга, рентген ва γ-нурланиш- катта сингиш (кириб кетиш) хусусиятига эга.

ИК нурланиш фақат молекула ёки молекуладаги атомларнинг алоҳида группалари билан мулоқотда бўлади, ҳамда моддадаги кучсиз боғланган ёки “озод” ташувчи зарядлар билан ўзаро таъсирлашади.

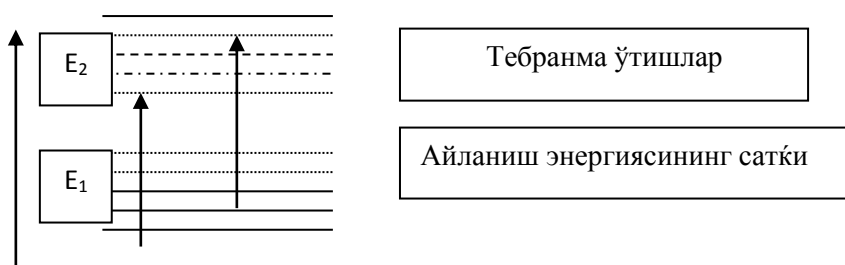
Юқоридагиларга асосланган ҳолда ИҚС усули асосида турли органик модда ва материлларнинг хоссаларини аниқлаш, нур ютилиши ёки нур қайтиши полосаларининг аниқ характеристикасини бериш устида ишлар олиб борилди. Характерли полосалар группаларнинг энергетик ўзгаришида тебранма ёки айланма даража орасидаги энергия ҳамда электронларнинг кузатилган ҳолатидаги валент ўзгаришига боғлиқлиги аниқланди.

Молекуладаги атомларни кузгатиш учун етарли энергия миқдори электромагнит тўлқинларнинг ИК соҳасига мос келади. Молекуладаги тебранма сатхлар квантланган бўлиб, маълум бир катталиқдаги тебраниш

частотаси ёки энергия қийматида содир бўлади. Ёруғлик квантини қабул қилиш натижасида молекуладаги тебранма ҳаракат асосий энергетик ҳолатдан кўзланган ҳолатга ўтади. Кейинчалик эса тебранма энергия айланма энергия сатхларининг ўзгаришига сарфланади. Молекуланинг умумий энергиясини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$E = E / \text{Электрон} / + E / \text{айланма} / + E / \text{тебранма} /$$

Молекулада айланма энергетик сатхлар узаро яқин жойлашади ва жуда оз миқдордаги энергия молекула айланишини ўзгартиришга етарлидир. Аксинча тебранма ҳаракат энергияси анча юқори қийматни ташкил этади /расмга қараңг/ Молекуладаги тебранишлар икки хил спектрларда намоён бўлади -ютилиш спектрлари /ИК спектри/ ва нурнинг комбинацион сочилиш /КС спектри/. Нурнинг комбинацион сочилиш спектри молекуланинг енгил фотонларни забт этиш натижасида фотонлар энергиясининг кўпайиш ва камайиш натижасида молекулада бўладган тебранма ёки айланма ҳолат энергия сатхининг ўзгаришига асосланади. Кейинчалик забт этилган фотонлар ёруғлик сочилиш тарзида нурланади.



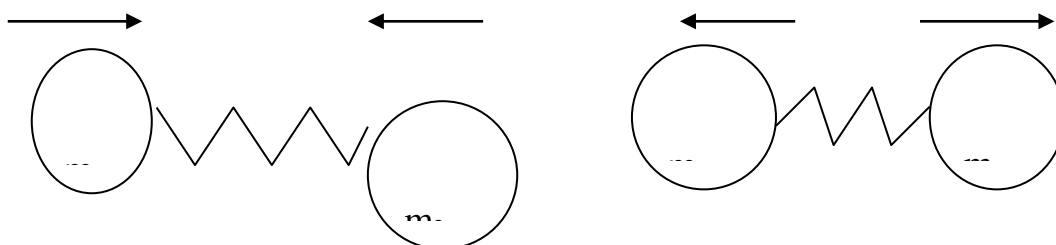
Энергия тебранма ва айланма сатхларнинг тасвири.

Органик моддаларнинг ИК спектри нозик ютилиш чизиқларини ҳосил қилмайди. Бунга асосий сабаб, айланиш энергиясининг ўзгариши молекулани тебраниш энергиясининг ўзгариши билан бир вақтда содир бўлишидир. Расмда кўрсатилганидек, E₁ ва E₂ тебранма сатхларига ёнма-ён жойлашган айланиш сатхлари боғлиқ бўлади. Бу ҳолда тебраниш энергияси ўзгаришининг ҳар бир ҳолатига зич жойлашган спектр чизиқлари ҳосил бўлиши керак.

Кўп атомли молекулалар мураккаб тебранишга хослиги билан белгиланади. Шу сабабли, ҳисоблар икки атомдан иборат бўлган молекулалар учун ишлаб чиқилган. ИК спектрдаги ютилиш сохаларини аниқлаш тажриба асосида олинган маълумотларга асосланган.

Молекула учун ИК соҳада асосий тебранишлар валент ва деформацион тебранишлардир. Молекуладаги атомларнинг боғ бўйлаб тебранишига валент тебраниш дейилади ва у ν харфи билан белгиланади.

Валент тебранишнинг механик модели сифатида икки шартдан иборат системани фарз қилиш мумкин. Шарлар молекуладаги атомларни, пружина эса кимёвий боғни ифодалайди



Пружина чузилганида ёки сиқилганида шарлар гармоник тебранишлар билан ҳаракат қилади. Бу қуйидаги формула билан ифодаланади: $\nu = \frac{1}{2} \pi$

Формуладаги ν - тебраниш частотаси, F -боғ мустаҳкамлигини ифодаловчи куч доимийлиги, m_1 -шарларнинг массаси, m_r эса қуйидаги формула асосида ҳисобланади:

$$1/m_r = 1/m_1 + 1/m_2 \text{ ёки } m_r = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$$

Валент тебраниш частотаси атом масаллари ва боғ мустаҳкамлиги билан аниқланади. Масса юқори бўлса, частота кичик бўлади, яъни:

$$\nu_{C-C} = 1000 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C-H} = 3000 \text{ см}^{-1}$$

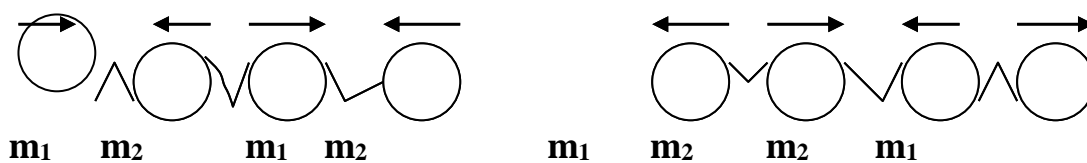
Кимёвий боғ мустаҳкам бўлса, тебраниш частотаси шунчалик юқори бўлади. Масалан:

$$\nu_{C-C} = 1000 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C-O} = 1100 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C-N} = 1050 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{C-C} = 1600 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C-O} = 1700 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C=N} = 1650 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{C-C} = 2200 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C=N} = 2260 \text{ см}^{-1}$$

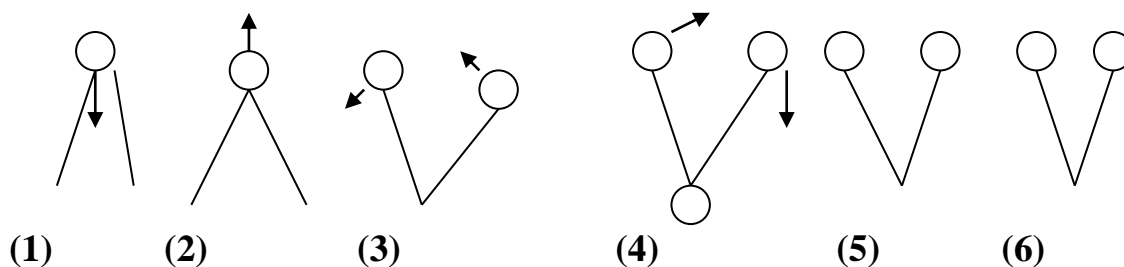
Молекуладаги атомлар сонининг кўпайиши валент тебраниши мураккаблантиришга олиб келади 3 ва 4 атомдан ташкил топган молекулада 2 хил валент тебранишлар бўлади: симметрик ва антисимметрик



Симметрик тебраниш Антисимметрик тебраниш

Антисимметрик тебраниш частотасининг қиймати симметрик тебраниш частотаси қийматидан доимо юқори бўлади.

Молекула валент бурчаклари қийматининг ўзгариши деформацион тебраниш деб айтилади. Деформацион тебранишни хосил қилиш учун валент тебранишига нисбатан кам энергия сарф қилинади ва кам частотада намоён бўлади.



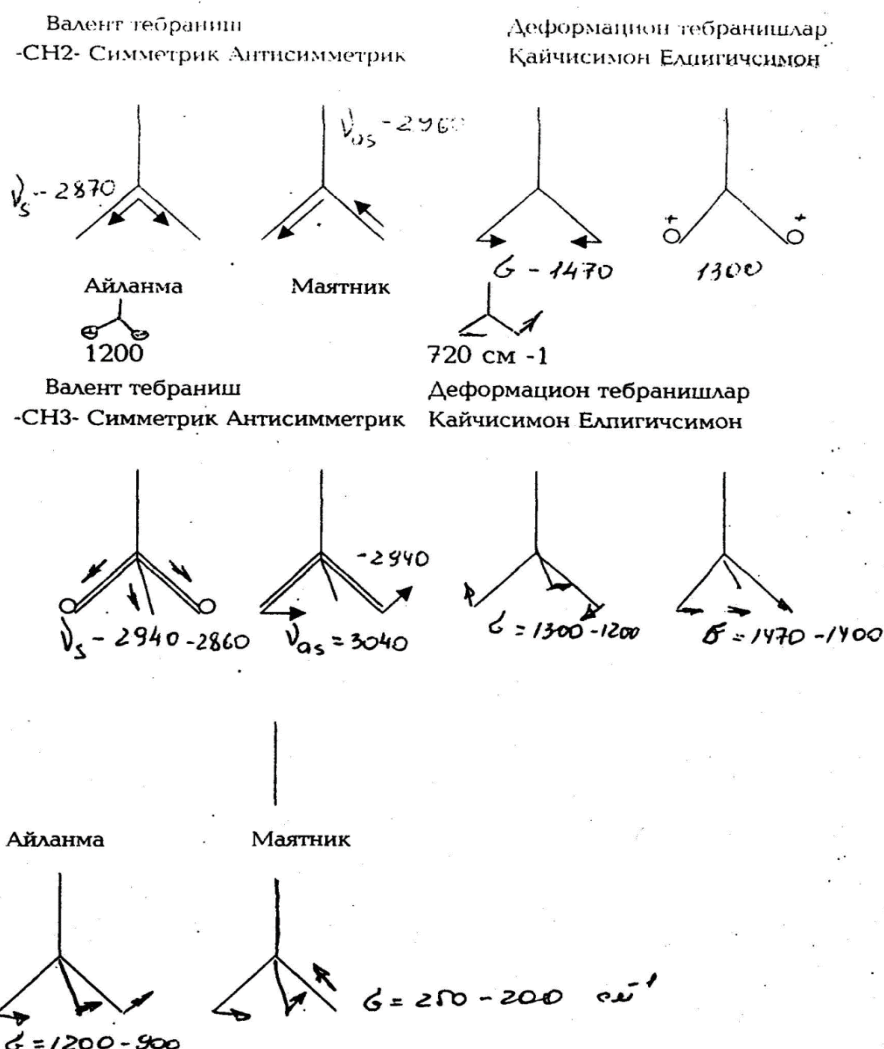
Атомларнинг молекулада хосил қиладиган деформацион тебранишлари: 1,2- қайчисимон, 3,4 - маятниксимон, 5 - айланма, 6 - ярим доира бўйлаб (текисликка перпендикуляр йўналишда илгарилама ҳаракат, - тескари йўналишдаги ҳаракат).

ИК спектрометрларниг оптик қисмларидан бўлган эритма солинадиган идиш, нурларни бўлувчи призмалар тузлардан тайёрланади, чунки шиша ИК нурлар таъсирида шаффофлигини йўқотади. Асосан учта призма ишлатилади: LiF(2000-3800см⁻¹); NaCl (700-2000см⁻¹) ва КВг (400-700см⁻¹). Бошқа ораликда призмалар шаффофлик хусусиятига эга эмас.

ИК спектри олиниши керак бўлган намуналар эритма, таблеткаларда, вазелинда эмульсия хосил қилиб ёки газ ҳолатида ишлатилиши мумкин.

Асосий гуруҳларнинг тебраниш турлари

С-Н. Тўйинмаган, тўйинган ва ациклик углеводородларда валент тебраниш $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ да намоён бўлади. $-\text{CH}_2^-$ ва $-\text{CH}_3$ гуруҳларнинг тебраниш турлари ва уларга мос келувчи частоталарни қуйидагича ифодалаш мумкин:



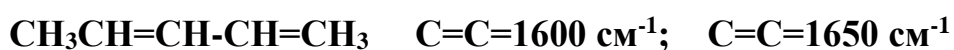
С-Н боғига хос ютилиш характерлидир, аммо молекула тузилиши тўғрисида кам ахборот беради. Бунга асосий сабаб: 1) С-Н боғига хос бўлган ютилишлар ўзаро таъсирлашиши мумкин; 2) айрим ютилиш частоталари бир-бирининг «устига» тушиши натижасида кучсиз максимумлар таркибида С-Н боғи йўқлигидан далолат беради.

Полиметилен занжирининг туташishi натижасида хосил бўлган циклопарафинларда ИК соҳасидаги ютилиши С-Н Тўйинган углеводородларнинг ютиш соҳасида яқин бўлади. Олти аъзолик циклопарафинлардаги CH_2 нинг ютиши 1470 см^{-1} дан 1452 см^{-1} га сурилиб

чиқади. Асосий ўзгариш халқада кучланиш бўлганида (масалан, 5 аъзоли халқада содир бўлади) ва натижада валент тебраниш частотаси 3040 см^{-1} да намоён бўлади. Бу қиймат орқали мураккаб моддалар таркибида беш аъзолик халқа борлигини билиш мумкин.

Алохида жойлашган кўшбоғнинг валент тебраниш частотаси $\text{C}=\text{C} = 1600\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ да содир бўлади. Симметрик тузилишга эга бўлган алканларнинг валент тебраниш интенсивлиги кучсиз бўлади. Кўшбоғ тўғрисида маълумот $=\text{CH} = 3000\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ содир бўладиган частота билан ҳам ифодаланади. Деформацион тебранишлардан $=\text{CH}$ гуруҳларнинг фазовий жойлашишни аниқлашда фойдаланиш мумкин; цис-изомерлар $650\text{-}750\text{ см}^{-1}$, транс изомерлар эса $960\text{-}970\text{ см}^{-1}$ да намоён бўлади.

Тутушган диен системалар. $1500\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ оралигида иккита ютилиш чизиғини ҳосил қилади, булар симметрик валент тебранишларга мос келади. Масалан:



Алохида жойлашган кўшбоғларга нисбатан туташган диен системаларининг ИК соҳада ютиш интенсивлиги бирмунча юқори бўлади, бу эса диен конфигурацияси транс ҳолатга эга бўлганда яққол намоён бўлади. Алкил гуруҳларининг диен системасига жойлашиши валент тебранишлар частотасининг юқори соҳага сурилишига олиб келади. Умуман, туташган кўшбоғларнинг молекулада бўлиши ИК спектр усули билан осон аниқланади. Уч боғ ИК спектри ёрдамида осон аниқланади, чунки бу боғ ютадиган соҳада ($\text{C}=\text{O}=2100\text{-}2250\text{ см}^{-1}$) бошқа гуруҳлар амалда ютилиш частотаси ҳосил қилмайди. Ацетилендаги водород атомнинг алкил радикалларга алмашиши ИК соҳадаги ютишга таъсир қилади: алкин-1- $2100\text{-}2140\text{ см}^{-1}$, алкин -1,2 да эса $2190\text{-}2250\text{ см}^{-1}$ C-C боғга хос бўлган ютишнинг ИК соҳада интенсивлиги кучсиз бўлади.

C-X. Углерод-галоген боғига хос ютилиш паст частотали соҳада намоён бўлади ($780\text{-}490\text{ см}^{-1}$), юқори интенсивликка эга бўлганлиги учун осон аниқланади.

ν_{C-Cl}	ν_{C-Br}	ν_{C-I}
550-850 cm^{-1}	515-690 cm^{-1}	500-600 cm^{-1}

C-F боғига хос бўлган ютилиш $\nu_{C-F} = 730-1350 \text{ cm}^{-1}$ да намоён бўлади ва C-O боғга хос бўлган ютилиш билан бир сохада хосил бўлади. Шу сабабли, бу иккала гуруҳ бир вақтда молекула таркибида бўлса, спектрдан уларни ажратиб олиш аниқлаш кийин.

Спиртлар, кислоталар ва уларнинг хосилалари ўз таркибида гидроксил гуруҳ тутади.

ИК сохада 3200-3600 cm^{-1} интенсив ютилиш боради. Гидроксил гуруҳ углеводород радикали табиатига қараб, ИК нурларини хар хил сохада ютади.

Бирламчи OH - 3640 cm^{-1} Фенолдаги OH - 3810 cm^{-1}

Иккиламчи OH - 3630 cm^{-1} Полимерлардаги OH - 3400-3200 cm^{-1}

Учламчи OH - 3820 cm^{-1}

Икки, уч ва кўп атомли спиртлар ўзаромолекулалараро ва молекулалар ичра водород боғи хосил қилади. Бир атомли спиртлардан фарқли ўларок, Кўп атомли спиртларнинг суюлтирилган эритмаларида водород боғлар узилмайди ва ИК сохада интенсивлиги кам ва ажралмаган кенг чизиқли кўринишда частота хосил қилади.

О-Н боғининг деформацион тебраниши қуйидагича бўлади :

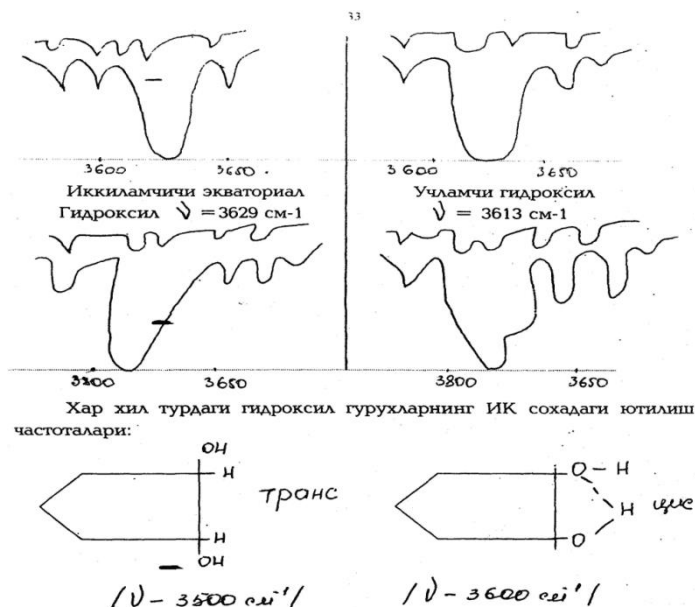
Бирламчи - 1050 cm^{-1} Учламчи - 1150 cm^{-1}

Иккиламчи - 1100 cm^{-1} Фенол - 1200 cm^{-1}

Хулоса қилиб шуни кўрсатиш керакки, О-Н боғини ИК сохада осон топиш мумкин ва суюлтирилган эритмасининг спектирини олиб, молекулалар ёки молекулалар ичра водород боғ хосил қилишда илгарироқ зтишни аниқлаб бериш мумкин. Бу эса уз навбатида мойекуллшшнг фазоветг тузилишини аниқлшшга имконият беради.

Бирламчи гидроксил
 $\nu = 3641 \text{ cm}^{-1}$

Иккиламчичи аксиал гидроксил
 $\nu = 3635 \text{ cm}^{-1}$



Димер хосил қилувчи карбон кислоталари ν_{OH} ютилиш чизиғини 2500-3000 cm^{-1} да хосил қилади ва $\nu_{\text{C-H}}$ билан бир сохада жойлашади. Кислота димерларининг деформацион тебраниши ($\nu_{\text{OH}} = 1200-1400 \text{ cm}^{-1}$) кенг шаклдаги ютилиш чизиғидан иборат бўлади.

C-O. Ушбу боғ спиртлар ва эфирларда бўлиб, ИК сохада юқори интенсивли ютиш чизикларини хосил қилади ($\nu_{\text{C-O}} 1000-1275 \text{ cm}^{-1}$)

Ютилиш сохаси молекула тузилишига боғлиқ бўлади, яъни кўшбоғ ва ароматик халқа борлиги таъсир қилади. Мураккаб эфирларда иккита ютилиш частотаси содир бўлади: $\nu^{\text{s}}_{\text{COC}} 1025-1075 \text{ cm}^{-1}$ ва $\nu^{\text{as}}_{\text{COC}} 1200-1275 \text{ cm}^{-1}$. Бу сохада бошқа функционал гуруҳлар ИК нурлари ютилиша мумкин, бу эса спектрни ўрганишда қийинчилик туғдиради. Юқори интенсивликка эга бўлган учун бу сохадаги ютилишни C-O-C боғи учун хос дейиш мумкин.

C=O. Карбонил гуруҳнинг валент тебраниши ушбу гуруҳ қандай молекула таркибида бўлишидан катъий назар, юқори интенсивликка эга бўлган максимум хосил қилади $\nu_{\text{C=O}} 1650-1850 \text{ cm}^{-1}$. Бу сохада бошқа гуруҳлар ютиш чизиғини хосил қилмайди. Хар хил моддалар учун C=O гуруҳнинг частоталари бир-биридан фарқ қилади. Масалан:

Альдегид ва кетонлар $1710-1750 \text{ cm}^{-1}$

Карбон кислоталар $1750-1770 \text{ cm}^{-1}$ (мономер)

Мураккаб эфирлар $1706-1720 \text{ cm}^{-1}$ (димер)

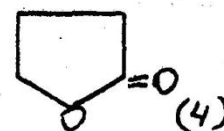
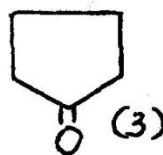
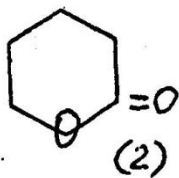
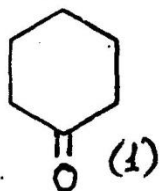
Кислота амидлари $1735-1750 \text{ cm}^{-1}$

Кислота хлорангидридлари 1650-1695 cm^{-1}

Кислота фторангидридлари 1765-1815 cm^{-1}

Кислота ангидридлари 1865-1875 cm^{-1}

1740-1790 ва 1800-1850 cm^{-1}



(1) $\nu_{\text{C=O}} = 1720-1700 \text{ cm}^{-1}$

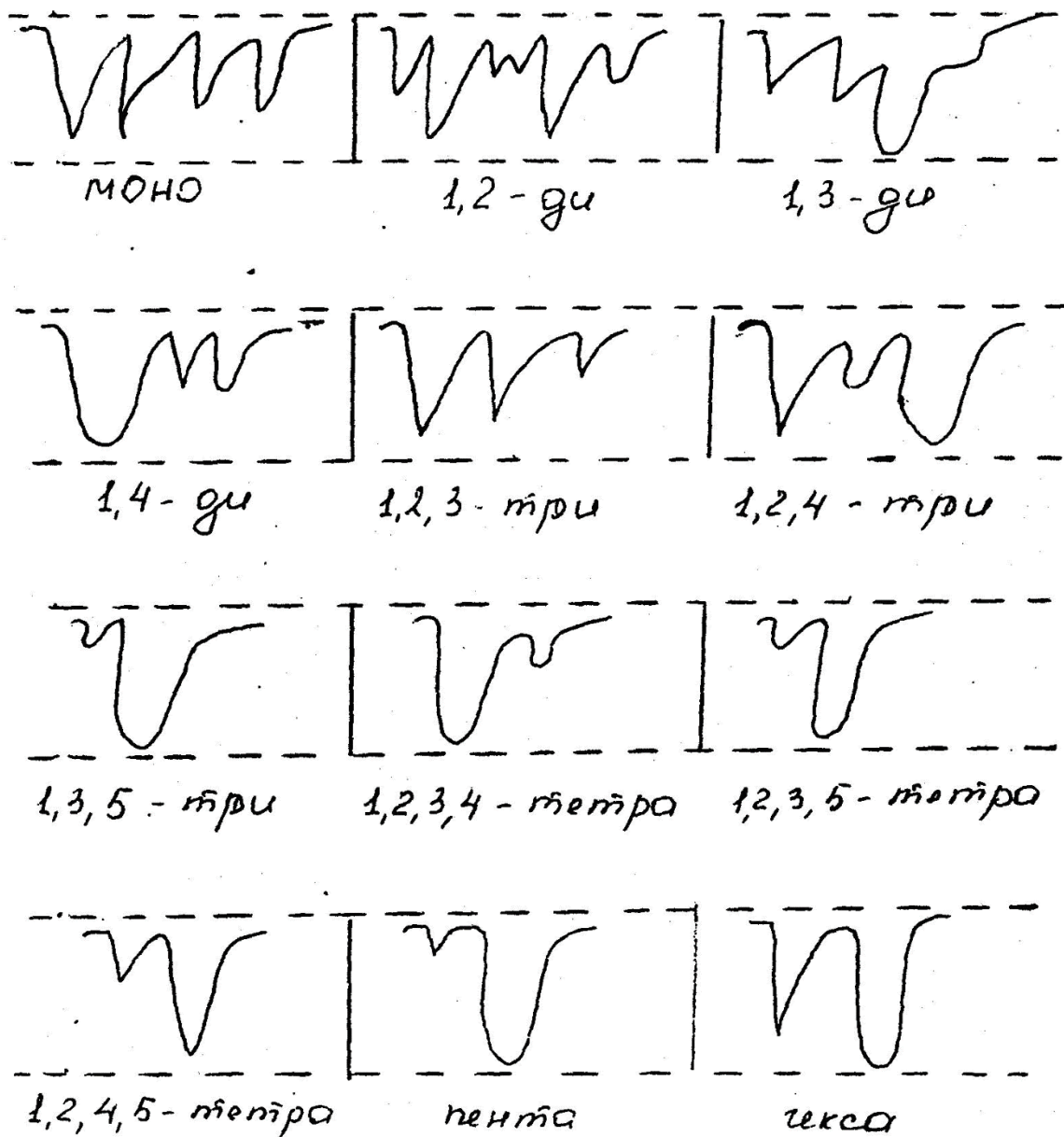
(3) $\nu_{\text{C=O}} = 1750-1740 \text{ cm}^{-1}$

(2) $\nu_{\text{C=O}} = 1750-1785 \text{ cm}^{-1}$

(4) $\nu_{\text{C=O}} = 1780-1760 \text{ cm}^{-1}$

Карбонил гуруҳга қўшбоғ ёки ароматик халқа жойлашса, масалан $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ёки $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O}$, $\nu_{\text{C=O}}=1665-1685 \text{ cm}^{-1}$ ташкил этади. Демак, карбонил гуруҳининг частотасини билиб, унга хос келувчи функционал гуруҳ табиатини аниқлаш мумкин. Карбонил гуруҳнинг ютилиши асосида модданинг миқдор тахлилини ишлаб чиқиш мумкин. Кето-енол таутомерия ҳолатларида ИК спектрга асосланиб, таутометр турларининг миқдорини аниқлаш мумкин.

Ароматик бирикмалар. Бензол халқасидаги $\text{C}-\text{C}$ боғининг валент тебраниши кам интенсивликка эга бўлиб, $1585-1600 \text{ cm}^{-1}$ ва $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ да намоён бўлади ва тўйинмаган углеводородлардаги $\text{C}-\text{C}$ боғининг тебраниш частотаси қийматлари билан яқин туради. Ароматик бирикмаларнинг ИК спектрларида $\text{C}-\text{H}$ боғининг деформацион тебранишига хос бўлган частоталар $650-900 \text{ cm}^{-1}$ да содир бўлади. Бу соҳадаги ютилиш ароматик халқада жойлашган радикаллар табиатини уларни бир-бирига нисбатан орта, пара ёки мета ҳолда жойлашишини аниқлашга имкон беради. Ушбу соҳада ютилишнинг бўлмаслиги модда таркибида ароматик халқа йўқлигидан далолат беради. Ароматик халқадаги ҳар хил ўрин алмашилишлар ИК соҳадаги ютилишга таъсир қилади. Буни билиш учун $1650-2000 \text{ cm}^{-1}$ соҳадаги ютилиш частоталаридан фойдаланилади (қуйидаги расмга қаранг).



Кўп халқали ароматик углеводородлар ИК сохадаги ютилиши бензолга ўхшаб кетади. Бу бирикмалар ҳам $3100-1600 \text{ см}^{-1}$ ва $650-500 \text{ см}^{-1}$ сохаларида ИК нурларни ютади. Халқада ўринбосарларнинг бўлиши ютилиш частоталарининг қийматиغا таъсир қилади.

Бензол халқасидаги хар хил ўрин алмашинишларга хос бўлган ИК сохадаги ютилишлар ($1650 \dots 2000 \text{ см}^{-1}$ сохада).

Тўйинмаган гетерохалқали бирикмаларнинг ИК спектри кўп жихатдан ароматик бирикмаларнинг спектрларига ўхшаб кетади: С-Н фуран, пиррол, тиофен ва пиридинларда $3010-3080 \text{ см}^{-1}$ ва $\text{C}=\text{C}$ $1300-1600 \text{ см}^{-1}$ да намоён бўлади. Кенг тарқалган гетерохалқали бирикмаларнинг асосий частоталари қуйидаги қийматлардан иборат (см^{-1}):

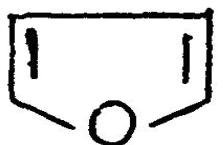
Фуран 3125-3185 1500-1565

Тиофен 3050-31251040-1520

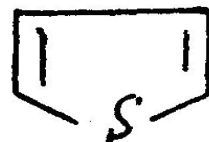
Пиррол 3400-34401555-1565

Пиридин 3020-30701430-1650

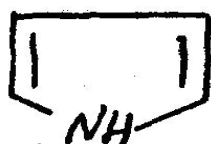
Гетерохалқали бирикмаларда С-Н боғнинг деформацион тебраниши ароматик бирикмалардек ўзига хос бўлиб, С-Н 600-800 см⁻¹ да содир бўлади.



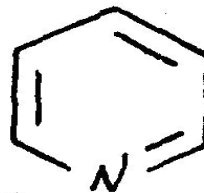
Фуран



Тиофен



Пиррол



Пиридин

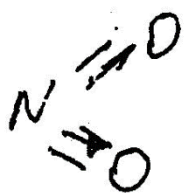
N-H. Таркибида N-H боғ тутган моддалар табиатда кенг тарқалган бирикмалардан ҳисобланади. Боғнинг валент тебраниши $\nu_{N-H} = 100-3500 \text{ см}^{-1}$ да содир бўлиб, интенсивлиги жихатидан ОН дан анча паст бўлади. Аминларнинг тебраниш частоталари молекулада водород боғ бор ёки йўқлигига ҳамбоғлиқ бўлади: $\nu_{N-H} = 3300-3500 \text{ см}^{-1}$ (озол), $3100-3300 \text{ см}^{-1}$ (боғланган). Бирламчи аминогуруҳ учун характерли ютилиш частотаси иккита қийматдан иборат бўлиб, улар ёнма-ён жойлашади ва суюлтирилган эритмаларда аниқ намоён бўлади ($\nu_{N-H_2}^s = \nu_{N-H_2}^{as} 3400 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{N-H} 3500 \text{ см}^{-1}$). Иккиламчи аминогуруҳ эса битта ютилиш частотасига эга. Аминогуруҳнинг деформацион тебраниши кучсиз интенсивликдаги ютилиш частотасидан иборат: бирламчи аминогуруҳ учун $\nu=NH_2 1500-1625 \text{ см}^{-1}$, иккиламчи аминогуруҳ учун эса $\nu=1500-1600 \text{ см}^{-1}$.

C=N₂. Азаметинлар $1690-1615 \text{ см}^{-1}$ да интенсивлиги юқори бўлган чизиғини намоён қилади ва ўрин олувчи гуруҳлар спектр ҳолатига таъсис қилади. Ароматик халқабилан туташ жойлашиш тебраниш частоталанини $1657-1641 \text{ см}^{-1}$ га ўзгартиради, ароматик халқалар сони иккита бўлганида, тебраниш частоталари $1615-1630 \text{ см}^{-1}$ да содир бўлади. СООН. Карбон

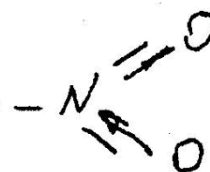
кислоталарнингИК спектрида аминогурухга хос ютилиш содир бўлади (ν_{N-H} -3400 cm^{-1} ва ν_{N-H} -3500 cm^{-1}). Ушбу частоталар қиймати жихатидан тўйинган углеводородлардаги амино гурух ютилиш частотасига мос келади. Қаттиқ холдаги моддада водород боғлар карбон кислоталари амидларнинг валетни тебранишига таъсир қилади - ν_{N-H}^s -3200 cm^{-1} ва ν_{N-H}^{as} -3350 cm^{-1} да намоён бўлади.

C=N. Нитрил гурухининг валент тебраниши $\nu_{C=N}$ -2240-2260 cm^{-1} да содир бўлади. Ушбу сохада бошқа гурухлар ютилиш частотасини мос келади. Қаттиқ холдаги моддада водород боғлар карбон кислоталари амидларнинг валент тебранишга таъсир қилади ν -3200 cm^{-1} ва ν -3350 cm^{-1} да намоён бўлади.

NO₂. Нитрогурухнинг валент тебранишларни $\nu_{NO_2}^s = 1370-1390\text{cm}^{-1}$ ва $\nu_{NO_2}^{as} = 1550-1580\text{cm}^{-1}$ да содир бўлади. Нитрогурухдаги симметрик ва асимметрик тебранишлари қуйдагича кўринишда ифодалаш мумкин:



Симметрик тебраниш



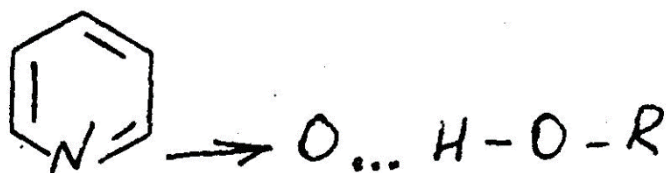
Асимметрик тебраниш

N=O. Алифатик ва ароматик оксидлар МК сохада ўзига хос ютилиш частотасига эга.

Алифатик N=O 970-950 cm^{-1}

Ароматик N=O 1300-1200 cm^{-1}

Оксид эритмаси кутбли эритувчиларда (масалан, спиртлар) тайёрланса, оксид гурухи эритувчи билан водород боғ хосил қилгани учун ютилиш частотасининг қиймати бироз камаяди.



Бу боғ ИК спектирда 2550-2600 см⁻¹ сохада тебраниш частотасини намоён килади. Ушбу ИК сохада бошқа функционал гурухларнинг ютилиш частотаси бўлмагани учун бу гурух молекулада борлигини аниқлаш мункин, лекин унинг интенсивлиги унча юқори эмас

(9 жадвал).

9-жадвал

Мухим моддаларнинг тебраниш частоталари жадвали

Частота, см ⁻¹	Интенсивлиги	Тебраниш табиати	Бирикламар
1	2	3	4

3620-3600 суютирилган эритмалари	К-ли, ур.	ν_{OH} (озод)	Спиртларнинг
3600-3500 молекулалар ичра водород боғи	К-ли, ур.	ν_{OH} (согл.)	Спиртлардаги
3500 амидларнинг суюлтирилган эритмаси	ур.	$\nu^{as}_{NH_2}$ (озод)	Бирламчи
3400-3350 амидлар	ур.	ν_{NH} (озод)	Иккиламчи аминлар,
3350-3520 суюлтирилган эритмалари	К-ли, ур.	ν_{OH} (озод)	Кислоталарнинг
3500-3400 амидлар	К-ли, ур.	ν_{NH} (озод)	Бирламчи аминалар
3400	К-ли, ур.	$\nu^s_{NH_2}$ (озод)	Амидлар Суютирилган эритмаси
3330-3260	ур.	$\nu_{=CH}$	Ўрин алмашган ацетенлар

3300-3280	ур	ν_{NH} (боғл)	Алмашилган амидлар
3200-2500	ур	ν_{NH} (боғл)	Кислоталарнинг димери
3100-3020	ур., к-сиз	ν_{CH}	Аренлар
2962	К-лив	$\nu^{\text{as}}\text{CH}_3$	Алканлар
2930-2910	ур	$\nu^{\text{as}}\text{CH}_3$	Бензол халқасидаги - CH ₃
2926	К-сиз	$\nu^{\text{as}}\text{CH}_2$	Алканлар
2890	К-сиз	$\nu^{\text{as}}\text{C-H}$	Алканлар
2880-2860	ур., к-сиз	$\nu^{\text{as}}\text{CH}_3$	Алканлар, бензол халқасидаги-CH ₃
2860-2850	ур	$\nu^{\text{as}}\text{CH}_2$	Алканлар
2695-2830	к-сиз	$\nu^{\text{as}}\text{C(O)H}$	Альдегидлар
2250-2100	к-сиз	$\nu^{\text{as}}\text{C=C}$	Алкинлар
2240-2260	ур		Нитриллар
1850-1650	жуда к-ли	C=O	Карбонилли бирикмалар,
кислота ва уларнинг хосилалари			
1680-1600	ур., к-сиз	C=C	Алкенлар
1600-1585	ур.,к-сиз	C-C аром	Аренлар
1500-1400	ур.,к-сиз	C-C	Аренлар
1550-1580	ур.,к-сиз		Нитробирикмалар
1460	ур		Алканлар
1450-1300	к-сиз		Урин алмашган этиленлар
1410-1390	ур.,к-сиз	CH	Учламчи бутил гуруҳ
1420-1330	ур	OH	Спиртлар, феноллар,
кислоталар			
1385-1370	ур.	CH ₃	Геминал диметил гуруҳ
1385-1375	ур.	CH ₃	Метилбензоллар
1380-1370	к-сиз	CH ₃	Алканлар
1370-1390	ур.,к-сиз		Нитробирикмалар

1280-1230	к-сиз		
1280-1200	ур.	C-O-C	Мураккаб эфирлар
1250-1180	ур.		
1220-1185	ур.	C-O	Иккиламчи ва учламчи спиртлар
1145-1105	ур.к-сиз	C-O	Кеталлар ва ацеталлар
1150-1050	ур.	COC	Эфирлар
1025-1060	ур.,к-сиз	C-O	Спиртлар
970-950	ур.	CH	Транс-алканлар
900-650	ур.	CH	Аренлар
860-550	ур.	CH	Алкилхлоридлар
750-650	ур.	C-Cl	Цис-диенлар
700-500	ур.		Алкилбромидлар
600-500	ур.		Алкилйодидлар
3100-3000	ур.,к-сиз	=CH	Алкенлар

К-ли - кучли, к-сиз - кучсиз, ўр. - ўртача, боғл. - боғланган.

Инфрақизил спектроскопия усули аппаратлари.

Бу усулда қўлланадиган жихозлар спектрометр ёки спектрофотометр деб аталади. Ушбу приборлар ёрдамида нур чиқиш интенсивлиги ўлчанади ва улар детекторли қурилмага фокусировка қилинади. Диспергирлашган элементнинг турига қараб улар уч асосий классларга ажралади:

1. Призмали;
2. Дифракцион;
3. Комбинировка призма-дифракцион.

Группа ёки радикалларга оид маълумотлар, катионларнинг анионлар билан берадиган валент тебранишларини аниқлашда инфрақизил спектроскопик тахлил яхши натижа беради. Инфрақизил нурларни ютиш ва қайтариш спектрлари билан қаттиқ модда таркибидаги комплекс группалар ва радикаллар тузилиши орасида назарий боғлиқлик бор. Шу боғлиқлик текширилаётган модда билан эталон инфрақизил спектрларини солиштириш ва бошқа усуллар орқали амалга ошади.

Текшириш учун ускуналар. ИҚ нурларини ўтказиш, нур қайтарилиши ва нур ютиши спектрлари $0,76\div 25$ мк тўлқинлари оралиғида махсус ИҚ спектро-фотометрларда олинади.



1- расм. Фурье-ИҚспектрометри Bruker Vertex 70.

Ҳозирги кунда ИҚС-12 (бир каналли, бир нурли), ИҚС-14 ва ИҚС-21 (иккиканалли) жихозларимавжуд.

Чет эл жихозларидан: UR лар, айниқса UR-20 (Германия) моделига оид Бекман спектрометрлари қўлланилади. Бу аппаратларининг ютуғи: 1) ёпиқ система; 2) частоталарни тез беради.

Мавжуд жихозларнинг ҳаммаси маълум текшириш диапазонига, кўпинча 1-2 мк ($10000-5000\text{ см}^{-1}$) дан 25-40 мк ($400-250\text{ см}^{-1}$)гача ва 50 мк дан 300 мк ва ундан каттарок (200 см^{-1} ундан кичик)ларда ишлашга мослаштирилган.

Турли фирмаларнинг жихозлари бир-биридан ИҚ спектрларини аниқ тарзда бериши, ишининг стабиллиги, спектр олишдаги автоматик жараёнлари билан фарқ қилади. Турли жихозларда олинган ИҚ спектрларни фақат фотометр характеристикаси бир-хил бўлса ёки жихозий хатолар таъсири ҳисобга олинган бўлсагина таққослаш мумкин.

Усулнинг афзаллиги ва камчиликлари.

Афзаллиги:

1. Текширув учун жуда оз миқдорда (1-10 мг) модда олиш;
2. Қатлам қалинлиги бир неча микрондан иборат бўлиши;
3. Текширув учун олинган намунада йўқотишлар содир бўлмайди;

4. ИК нурланишдан текширилаётган моддада кимёвий ва физикавий ўзгаришлар содир бўлмайди;
5. Маълум группалардаги атомларнинг жойлашиши, фазавий ҳолати ва умуман жуда нозик структура тахлилини олиб бориш имконияти;
6. Тажриба натижаларининг автоматик равишда фотоқоғозга тушириш;
7. Тез парчаланиб кетувчи, ўзгарилишнинг кичиклигидан кристаллооптик ва рентгенографияда тутиб бўлмайдиган баъзи номаълум кристалларни топиш;
8. Моддаларни ИҚ спектрининг ҳамма тўлқин узунлигида нур синдириш кўрсаткичини аниқлашга имкон беради;

Усулнинг камчиликлари:

1. Жуда оз миқдордаги қўшимча (1-5 % дан кам) ва баъзи жуда ҳам кам группировкаларни намоён этмайди;
2. Миқдорий анализ натижаларининг юқори даражада эмаслиги;
3. ИҚ нурларини қайтариш спектрларини олишни бироз кийинлиги;
4. Решетканинг ички тебранишлари билан анионлар тебраниши ўрта-сидаги боғлиқликни кўрсата била олиши;
5. Кристаллнинг майдон кучланишини характерловчи коэффициентлар тўпламини етарли даражада ишончли эмаслиги;
6. Қиймати жихатидан яқин ва изоморф ўзгарувчан атомларнинг тебраниш частоталарини идентификациясидаги қийинчилик.
7. Моддаларни механик майдалашда ва КВг билан таблеткалар пресслашда структура ўзгариши эхтимолдан ҳоли эмас. Яна текширилаётган модда кристалларининг КВг билан аралашиб кетиши;
8. Куқуннинг баъзи қисмларида нурланишнинг ҳар хил ўтириши натижасида нур қайтариш ва ютилишида ноаниқ эффектларнинг пайдо бўлиши.

Мавзуга оид назорат саволлар.

1. ИҚ нури ким томонидан ва қачон кашф этилган?
2. Инфрақизил нурларининг тўлқин узунлигини ўлчов бирликларида келтиринг.
3. Моддаларнинг инфрақизил спектрлари нима билан характерланади?
4. ИҚ нурларни ютиш, ўтказиш ва қайтариш спектрлари қандай ифодаланади?
5. Нур ютиш полосалари ҳақида тушунча беринг.

Ядро магнит резонанси (ЯМР)

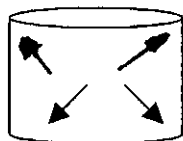
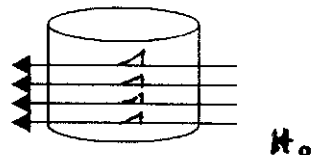
Ядро магнит резонанси ходисасини биринчи марта 1946 йилда АКШ да Перселл ва Блох, Англияда Роллин кузатган эдилар. Бу кашфиётни очганликлари учун Перселл ва Блохлар Нобел мукофотиغا сазовор бўлганлар. Органик кимёда бу усулнинг қўлланилиши 1953 йилга тўғри келади. Хозирги вақтда эса спектроскопия усуллари ичида Қаттиқ ва суюқ моддаларни ўрганишда энг муҳим ахборот берувчи усул ҳисобланади, у «магнитли атом ядроларини» ўрганади (масалан, водород атом ядроси-протонлар).

Энергиянинг ўзгариш бу ҳолатда атом ядроларининг магнит хоссалари билан боғланган. Атом ядроларининг магнитизми уларнинг ўз Ядро магнит резонанси асосида, бошқа спектроскопия усулларига ўхшаб, Бор нисбийлиги ётади.

$$\Delta E = h\nu \quad (\Delta E = E_1 - E_2)$$

Ядроларни ўз ўқи атрафида айланиши билан тушунтирилади (ядроларининг бу хусусиятлари спинлар деб айтилади). Ядролар электр зарядига эга бўлиб, уларнинг айланиши айланма ток ҳам ядроларни митти магнитчаларга (диполларга) таққослаш мумкин.

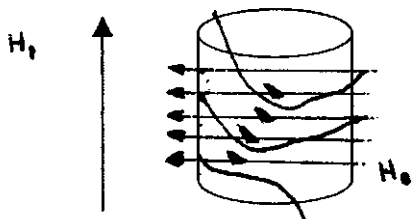
Агар водород атомларидан ташкил топган қандайдир моддани кучли магнит майдонига жойлаштирсак, ундан магнит диполлари компас милининг Ернинг магнит майдонига қараб мосланишга ўхшаб йўналади.



H_0 бўлмагандаги ядро
диполининг йўналиши

H_0 мавжудлигидаги ядро
диполининг йўналиши

Мос келувчи юқори частотали кучли импульс таъсир этиб, ядро диполларини магнит майдонининг йўналишига нисбатан буриш мумкин. Ядро магнитларининг ўзига хослиги шундан иборатки, юқори частотали импульсдан кейин тезда бошлангич ҳолатига кайтмайди ва магнит майдони атрофида пилдирокга ўхшаб айланади.



Кўп миқдордаги магнит диполларининг биргаликдаги ҳаракат и майдон йўналишига перпендикуляр жойлашган юқори частотали ғалтакда ўзгарувчан магнит майдони ҳосил қилади. Шундай қилиб, маълум кучланиш пайдо бўлиб, унинг частотаси ядро диполларининг айланишига тегишли бўлади. Юқори частотали кучланишни пайдо бўлиши ЯМР сигнали бўлиб, у атом ядроларининг сон ўлчови ҳисобланади.

Ядроларнинг магнит хусусияти ҳаракат миқдор моменти билан белгиланиб, яъни спинлар бўлиб, квант кимёси назариясига кўра, ядроларнинг энг Кўп ҳаракат миқдор моменти яхлит ва ярим қийматларда бўлиши мумкин. Спин квант сонини J деб белгиласак, ядро $2J + 1$ ҳолатда бўлиши мумкин.

Агар $J = 0$ бўлса, магнит моменти ҳам нолга тенг бўлади, агар $J \neq 0$ бўлмаса, у ҳодда магнит момент ҳаракат моментининг векторига доим параллел ҳолда бўлади. Агар магнит моментининг қийматини M билан

белгиласак, бутун ўлчанадиган магнит моментлари қиймати m_J ҳолда ифода қилинади, бунда M -магнит квант сони бўлиб, қуйидаги қийматларга эга бўлади :

$$M = J, J-1, J-2, \dots, J+1 + \dots, 1-J$$

Ҳаракатнинг миқдор momenti ва магнит момент векторлари параллел бўлгани учун ядронинг магнит momenti хусусиятини қиймат билан белгилаб, қуйидаги нисбийлик билан ифодалаймиз:

$$\mathcal{M} = g(J \cdot h)$$

g -гидромагнит нисбийлиги;

M -магнит momenti;

J -спин квант сони;

h -планк доимийси;

g -ўлчов бирлиги радиан гаусс⁻¹, сек⁻¹.

Ядро магнит моментининг қийматини бошқа усул билан ифода этиш мумкин, яъни протоннинг магнит momenti спини $J = 1/2$ бўйича олинса, унинг магнит магнетони $eh/2$ шр*С га тенг, бунда шр-протон массаси, e -протон заряди, C -ёруғлик тезлиги.

Ядронинг ҳақиқий ядро momenti спини J га тенг бўлса, уни ядро магнетони орқали қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\mathcal{M} = g \frac{eh}{2mc}$$

ch - ўлчовсиз доимийлик бўлиб, ядро (geh) - омил деб айтилади.

Маълум ядро спинларининг тўлиқ мундарижасида маълум қонуниятни, яъни тартиб номери Z ва масса сони A ёрдамида ифодалаш мумкин.

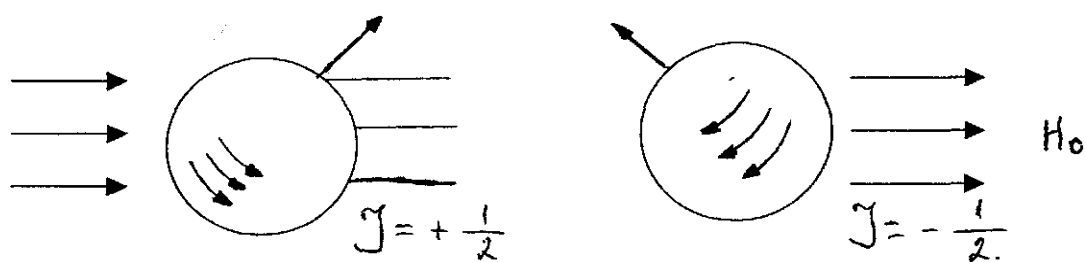
Агар масса сони A тоқ сонлардан иборат бўлса, ядро спини $J = C$ га тенг, масса сони A ва тартиб номери жуфт, тартиб номери тоқ сонлардан иборат бўлса, спинлар яхлит сонлардан ташкил топган бўлади.

Спин квант сони $J = 0$ бўлса, ядро магнит моментига эга эмас, шунинг учун бу атом ядролари магнит резонанс спектри бермайди. Органик

молекулалар C,H ва O лардан ташкил топган учун, уларни фақат водород атом ядроси(протон) бўйича ўрганилгани учун, бу ЯМР усули протон магнит резонанси деб айтилади /ПМР/. Спин сони I ва ундан юқори яхлит сонлардан иборат бўлган ядролар магнит моментидан ташқари, электр квадрупол моментига ҳам эга, уларнинг хоссаларини ядро квадрупол моментига ҳам эга, уларнинг хоссаларини ядро квадрупол резонанси(ЯКР) ёрдамида ўрганиш мумкин.

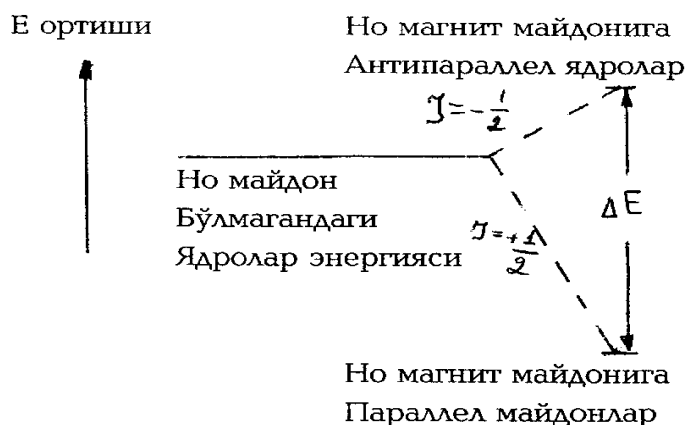
Спинга эга бўлган магнит заррача кучланганлиги H бўлган магнит майдонига киритилса, протоннинг магнит майдони ташқи магнит майдон H_0 билан таъсирланиб, шу майдонга нисбатан турли ҳолатларни эгалайди. Магнит майдонига ядрони эгаллаб оладиган ҳолатлар сони спин квант сонига боғлиқ ҳолатда бўлади .

Протоннинг митти магнит майдони куч чизиқлари ташқи майдон куч чизиқлари бўйича ёки унга қарама-қарши йўналган бўлиши мумкин.



Ядро спинини магнит майдонидаги икки ҳолат

Магнит майдони, ташқи магнит майдон H_0 бўйича йўналган ядролар(уларнинг спини C га тенг) ташқи майдон кучланганлиги H_0 ни ортишига сабаб бўлса, тескари спинга эга бўлган ядролар аксинча, ташқи магнит майдон кучланишини камайтиради. Натижада ядроларнинг айна ҳолда протонларнинг энергетик поғонаси магнит майдонида иккига ажралади



Шундай қилиб, ядроларнинг бир қисми пастки поғонада, қолган қисми эса юқори поғонада жойлашади. Поғоналар энергияларнинг фарқи E га тенг. Табиийки, пастки поғона энергияси кичик бўлгани учун унда юқори поғонага нисбатан Кўпроқ ядролар жойлашади. Бошқача айтганда, спинлари N_0 майдон йўналишга мос келган $J = -N_0$ ядролар спинлари N_0 майдонга қарши йўналган ядроларга нисбатан Кўпроқ бўлади. Лекин ташқи магнит майдон H_0 га нисбатан ядролар энергиясининг фарқи E жуда кичик бўлганлиги сабабли, юқори ва қуйи поғонадаги ядролар сони ҳам бир-бирига яқин бўлган. Одатдаги температурада юқори ва қуйи поғоналар зичлигидаги фарқ умумий ядроларнинг 0,0001 қисмидан ошмайди. Масалан, юқори поғонада 1000000 та ядро жойлашган бўлса, қуйи поғонада 1000010 та ядро, яъни миллиондан унтагина ядро ортиқ бўлади, ҳолос. Мувозанатда турган ана шу системага электромагнит тўлқинлар билан таъсир этирилса, бу тўлқинлар энергияси поғоналар фарқи E га мос келган вақтда резонанс ходисаси кузатилади. Резонанс натижасида энергия ютилиши қуйи поғонадаги ядролар ΔE га баробар энергияни ютиб, юқори поғонага ўтадилар яъни майдон бўйлаб йўналган спинлар / $J = +1/2$ / тескари томонга ағдарилади.

Резонанс иккала поғонада ядролар сони баробарлашгунча давом этади ва электромагнит нур таъсири тўхтатилгач, ядролар тақсимооти яна илгариги мувозанат ҳолатига қайтади. Резонансда иштирок этадиган ядролар сони кам, поғоналар ўртасида энергетик фарқ E кичик бўлгани сабабли, ядроларни кузатиш учун (катта тўлқин узунлик ва кичик частотали) радио тўлқинлари билан таъсир этиш кифоя.

Поғоналар энергияларининг фарқи ташқи кучланишга тўғри

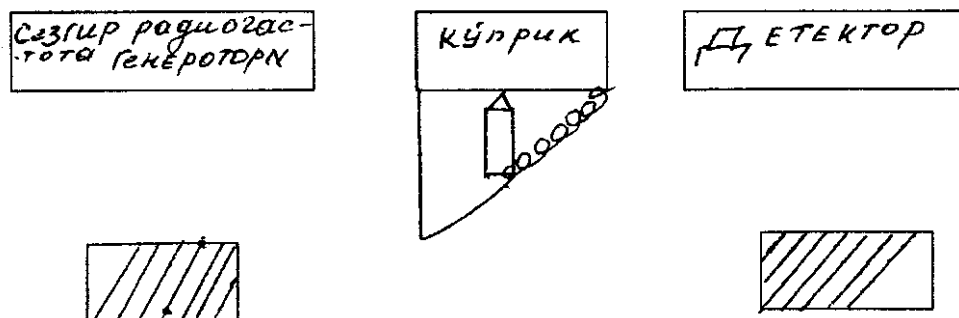
пропорционалдир:
$$\Delta E = \frac{\hbar \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi}$$

Бунда \hbar Планк доимийси, N гидромагнит нисбийлиги, ўзгармас пропорционаллик коэффициенти, N_0 ташқи майдон кучланганлиги бўлгани учун қуйидаги кўриниш олади:

$$\hbar \nu = \frac{\hbar \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi}$$

Ушбу тенглама ядро магнит резонанси(ЯМР)нинг асосий тенгламасидир.

Ядро магнит резонансини кузатиш учун аниқланаётган модданинг 5-20%лик эритмаси диаметри 5мм бўлган ампулага солиниб, юқори кучланшли магнит майдонига киритилади /2-расм/.



2-расм. ЯМР спектрометрнинг оддий чизмаси.

Ампула атрофидаги ғалтакдан радиочастотали ўзгарувчан ток ўтказилади ва унинг частотаси генератордан ўзгартириб турилади. Ғалтакдаги ток ядроларни кўзгатувчи энергия манбаи вазифасини бажаради, ўзгарувчан ток частотаси резонанс частота ҳисобланиб унинг энергиясига тенгдир. Резонанс ходисаси содир бўлади ва J энергиянинг ютилиши ҳисобига ғалтак занжирида ток асл ҳолига қайтади. Ғалтакдаги ток қийматининг камайиши кучайтиргич орқали автоматик ёзув асбобида тик чўққисимон чизик кўринишида (сигнал) ёзиб олинади(3-расм).



3-расм. ЯМР спектри /сигнали/

Шундай қилиб, ЯМР спектрометр ёрдамида бирикма таркибидаги водород ядролари протонларга оид сигналлар ёзиб олинади. Табиyki, кўлланиладиган эритувчилар таркибида протонлар бўлмаслиги керак, чунки эритувчи протонларнинг сигналлари аниқланаётган модда сигналларини коплаб(беркитиб) қўйиши мумкин. Шунинг учун, аниқланаётган модданинг

25-30 мг миқдори протонлари дейтерийга алмашган дейтеро-еритувчилар(CDCI₃-дейтерохлороформ) да эритилади.

ЯМР-спектр учта катталик(параметр) билан тавсифланади.

Сигнал(чоққиларнинг) ўрни ёки кимёвий силжиш.

Сигналлар сони ва уларнинг интенсивлиги.

Сигналларнинг ажралиб кетиш ёки спин-спин таъсири.

Масс – спектрометрия усуллари

Органик моддаларнинг тадқиқ қилишнинг масс-спектрометрия усуллари 50-йилларнинг ўрталарида бунёдга келиб, айниқса унинг кенг миқёсда ривожланиши 1960 йилдан бошланди.

Масс-спектроскопияни спектроскопик усулларнинг бири деб қаралади, аммо бундай қараш хато ҳисобланади. Оптик спектроскопияда нурланишидан кейин модда молекуласи бошлангич ҳолатга ўзгармасдан қайтади, аммо масс-спектрометрияда молекула қўзғалади, ионланади ва молекуляр ион парчаланadi. Бу парчаланган ионлардан бошлангич молекула ҳосил қилиш мумкин эмас. Шундай қилиб масс-спектрнинг ҳосил бўлишига сабабчи бўлган бир қанча моддаларнинг йиғиндисини молекуланинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш ходисаси деб қараш нотўғри ҳисобланади.

Масс-спектрометрия усулининг бошқа усуллардан устунликларидан бири, бу усул ёрдамида намунанинг миқдори пикограммлар (10 грамм) да бўлганда ҳам ўрганиш мумкин, бу эса жуда оз миқдордаги биологик фаол моддаларнинг таркибини аниқлашда катта ёрдам беради. Адабиётлардан маълумки, агар масс-спектрометр электрон ҳисоблаш машинаси (ЭХМ) билан жихозланган бўлса, жуда ҳам оз миқдордаги доривор моддаларни аниқлаш мумкин (масалан, гормонал препаратларни аниқлаш миқдори 200-300 пикограмм).

Масс-спектроскопиянинг энг муҳим амалий ишларидан бири мураккаб органик бирикмалар, металлорганик бирикмалар ва пептидларнинг тузилишини аниқлашда берадиган маълумотларидир.

Органик моддаларнинг унинг ёрдамида ўрганиладиган сохалари қуйидагича:

- 1) таббий газлар; 2) ҳаво; 3) саноат чиқиндилари; 4) ёниш натижасида ҳосил бўладиган газлар; 5) аэрозоллар.

АҚШ даги масс-спектрометриянинг ҳамма турлари ташқи муҳитни текширишда моддаларнинг концентрацияси 10^{-7} г бўлганда ҳам муҳим ахборот беради. Шу нарса маълумки, масс-спектрометр ёрдамида ДДТ 30 га яқин метаболитлар ҳосил қилиши аниқланган. Юқоридаги амалий ишлардан ташқари, бу усул ёрдамида мураккаб табиий бирикмаларнинг стереоқимёси билан боғлиқ бўлган назарий масалаларни ҳал қилиш мумкин.

Масс-спектрометрия ходисасига учраган органик моддаларда руй берадиган ходисаларни кўриб чиқамиз.

Масс-спектроскопияда молекулада бўладиган ионланиш ва диссоциаланиш ходисалари электрон зарбаси, фотонлар ва кучли электр майдони таъсирида руй беради.

Ионланиш. Масс-спектрометрда парчаланган ионларнинг ҳосил бўлиш жараёни молекулани электронлар билан таъсирланишидан бошланади, унда энергия 100 эВ га тенг бўлса, тезлиги $5,9 \times 10^6$ м/сек бўлиб, молекула билан унинг тўқнашиш вақти тахминан 10^{-7} сек.га тенг бўлади .

Кучли электронлар оқими молекуланинг электрон қавати билан таъсирлашиб, молекуланинг электрон-қўзғалган ҳолати руй беради ва у куйидаги формула билан ифодаланади.

$$\tau = h / \epsilon$$

h -планк доимиси,

ϵ - қўзғалган ҳолат энергияси.

Оддий масс-спектрометрда 15эВ, 4×10 сек.⁻¹⁷ Га тенг, τ - ни қўзғалган молекуланинг ёки ионнинг ҳосил бўлиш вақти деб қараш мумкин.

Атом ва молекулаларнинг ионлантирувчи электронлар билан тўқнашувини шундай изохлаш мумкин: электрон ўзининг маълум энергиясини йўқотади, молекула эса қўзғалган ҳолатга ўтади. Молекуляр ион - электрон ΔE нинг энг кичик қийматида ионлар ҳосил бўлиш имкониятига эга бўлса бу ионланиш энергияси деб айтилади.

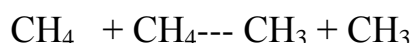
Органик моддаларнинг ионланишини бир қанча умумий усуллари мавжуд.

Фотонлар. Кўпгина органик моддаларнинг ионланиш потенциали 13 эВ дан кичик қийматда бўлгани учун ионланишни потенциал олиб бориш учун қисқа тўлқин узунликдаги нурланишдан фойдаланиш мумкин. Фотонларнинг қулай манбаси сифатида нурланиш энергияси 21 эВ га тенг бўлган гелийли асбобдан фойдаланиш мумкин. Ионланиш хонасида нурланиш интенсивлиги қанча юқори бўлса, бу хонадан ионларнинг чиқиши шунча кўп бўлади, яъни спектрометрнинг сезгирлиги шунча юқори бўлади .

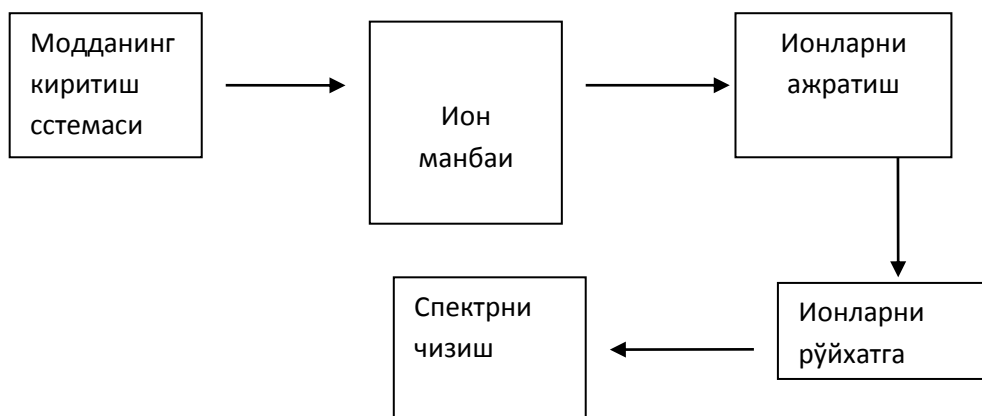
Вакуумда чўғланган симдан хосил бўлган электронлар айрим потенциал билан тезлашади ва ионланиш хонасига кириб боради. Шундай қилиб, электронлар қийматга эга бўлади. Потенциал 5 дан 100 эВ оралиғгача ўзгаради, аммо масс-спектр 70 эВ да ўлчанади, чунки бу кучланиш ионларнинг максимал тарзда хосил бўлишига етарли ҳисобланади.

Фотонлар ва электронлар ёрдамида ионланиш ишининг олиб борилганидан ион маъносидаги ионнинг сақланиш вақти тахминан 10^{-6} сек. га тенг.

Кимёвий ионланиш. Молекула ва ионлар тўқнашишганда янги зарядланган заррачаларнинг хосил бўлиш реакцияларини кузатиш мумкин. Масалан, метаннинг молекуляр иони нейтрал молекуласи билан реакцияга киришиб, мустахкам CH_3 ион хосил бўлиши мумкин:



Замонавий масс-спектрометрларда турли хил ионланиш ходисасидан фойдаланилади, бу ўз навбатида, айниқса аралашмалар ўрганилганда Кўп миқдордаги ахборотлар олишга имкон беради.

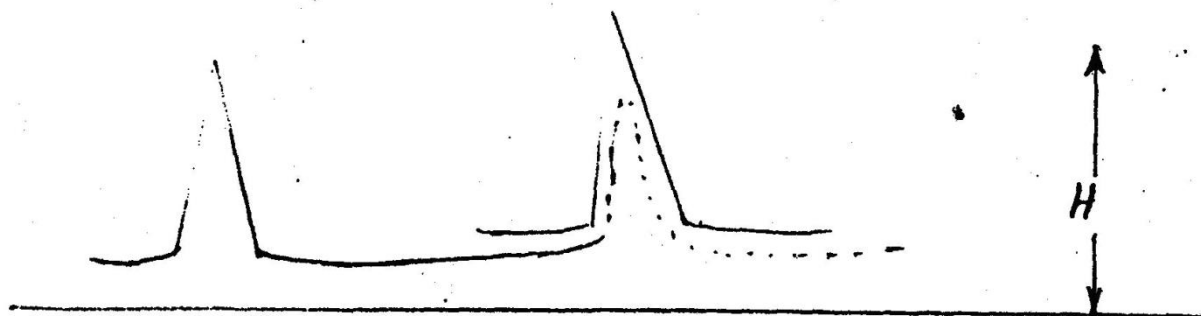


Масс-спектрометрларнинг турлари жуда кўп ва уларнинг ҳаммасида ҳам юқорида энг мухим қисмлар келтирилган бир канча усуллари бор. Масалан:

Совуқ ҳолда киритиш.. Бу усул газлар учун ҳамда уй хароратида ва 10^{-2} мм.сим. ус. босимида осон учадиган моддалар учун ишлатилади.

Иссиқ ҳолда киритиш. Органик моддаларнинг буғ ҳолатига келиш учун масс-спектрометр системаси 300°C гача қиздирилади.

Тўғридан-тўғри киритиш. Масс-спектр олиш учун системада чуқур босим ҳосил қилиш (10^{-6} мм.сим.уст.га яқин) билан бирга қиздирилса, кўп бирикмалар осон парчаланиш ҳолатига келади, бу усул билан молекула оғирлиги 2000 гача бўлган бирикмаларнинг масс-спектрини олиш мумкин.



$$m_1 - m_2 = \Delta M$$

$$M_2 / \Delta M = 100 / 1 = 100, \text{ яни масалан } = 101 \\ = 100$$

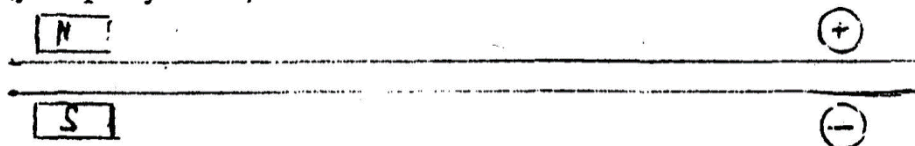
$$\text{Агар } = 100,005 \\ = 100$$

$$\Delta M = 0.005$$

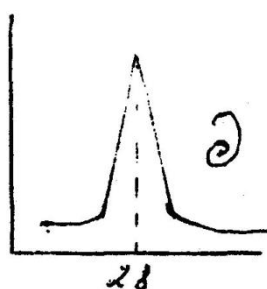
$$100 / 0.005 = 20000$$

Демак, массаларнинг фарқи жуда кам булса, асбобнинг ионларини ажратиш қобилияти шунча юқори бўлади. Асбобларнинг ионларни ажратиш қобилияти кичик, ўртача ва юқори бўлиши мумкин. Юқори ажрата олиш қобилиятлиги - 6000 дан катта; ўртача ажрата олиш қобилиятлиги - 1000-5000 гача; кичик ажрата олиш қобилиятлиги - 1000 гача.

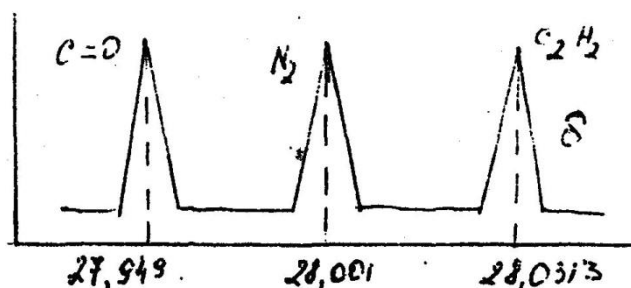
Агар магнит майдонида ажралган ионлар йўлига электр майдони ҳосил қилинса, бунда ионларнинг бир-биридан ажратиш қобилияти ошади (кўш фокуслаш).



Электр майдони магнит майдонидан аввал ёки кейин қўйилишимумкин.



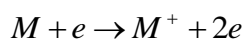
а - қўш фокуслашсиз



б- қўш фокуслаш билан

Демак, иккинчи ҳолатда асбоб массалари бир-бирига яқин бўлганда ҳам бир-биридан ажралган молекуляр ионларини олиш мумкин.

Молекуляр ионлар. Молекуляр ионлар молекулага электронлар оқими таъсир этилганда ҳосил бўлади, бу жараёнинг юз бериши натижасида молекуладан битта ион чиқариб юборилади.



Молекуляр ионларнинг массалари намунанинг молекула оғирлигини ва эмпирик формуласини ифода этади. Молекуляр ионлар бошқа ионлардан спектрда ҳосил бўлиш ҳолати билан фарқ, қилгани учун уни спектрдан осон топиш мумкин, аммо айрим ҳолларда уларнинг интенсивлиги жуда кичик бўлган учун аниқлаш қийинлик туғдиради.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги унинг миқдорининг парчаланган, ионларнинг миқдorigа нисбати билан белгиланади. Агар молекуляр ионнинг ҳосил бўлиши спектрда кузатилмаса, бу шуни тасдиқдайдики, ионланиш натижасида ҳосил бўлган молекуляр ионни парчаланиш тезлиги юқори бўлади. Молекула ўлчами ватармоқланишининг ошиши ионларнинг парчаланиш тезлигини оширади. Пал турли хил органик моддаларнинг

молекуляр иони барқарорлигини ўрганган. У молекуляр ионларнинг парчаланиш эҳтимоллигини қуйидаги нисбат орқали аниқлаган:

$$W_z = \frac{\sum J_f}{\sum (J_j + J_p)}$$

$\sum J_p$ --парчаланмаган молекуляр ионнинг тўлиқ; интенсивлиги;
 $\sum J_j$ -масс-спектрдаги бир зарядли бутун бошқа ион чўққилариинтенсивлигининг йиғиндиси.

Молекуляр ионларнинг барқарорлигини шундай ифода ёрдамида аниқлаш мумкин:

$$W_p = 1 - W_z$$

Молекула огирлиги кичик бўлган углеводородларда қуйидагича ўзгаради:

Асетилен углеводородлари қиймати- 0,752;

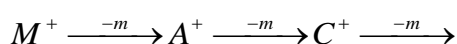
Олефинлар - 0,389; Парафинлар - 0,120.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги занжирнинг тармоқланиши билан пасаяди. Узун занжирли молекулаларга ароматик халқа киритилса, молекуляр ионнинг барқарорлиги ошади. Агар молекуляр ионнинг ички энергияси етарли бўлса, унинг парчаланиши натижасида ундаги нейтрал заррачалар чиқиб кетади ва парчаланган (бўлакли) ионлар хосил бўлади.

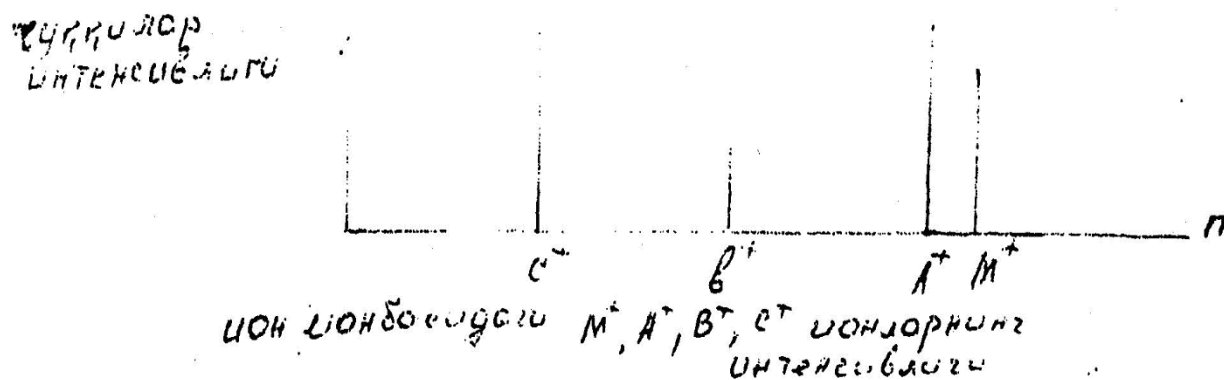
Бўлакли ионлар.Молекуляр иондан диссоциацияланиш жараёни натижасида бўлакли ионлар хосил бўлади. Нейтрал молекуладан хосил бўлган молекуляр ион катион радикали бўлиб, ундан хосил бўлган бўлак ионлар ёки катион- радикал бўлакли, молекуляр иондан ажралиб чиқаётган заррачарадикал ёки нейтрал молекула бўлиши мумкин.



Агар хосил бўлган A^{+} ионнинг ички энергияси етарли бўлса, у ўз навбатида парчаланиб турли ион бўлақларини хосил қилади, бу жараён охириги бўлакли ион энергияси кейинги парчаланишга етарлибўлмагунча давом этади.

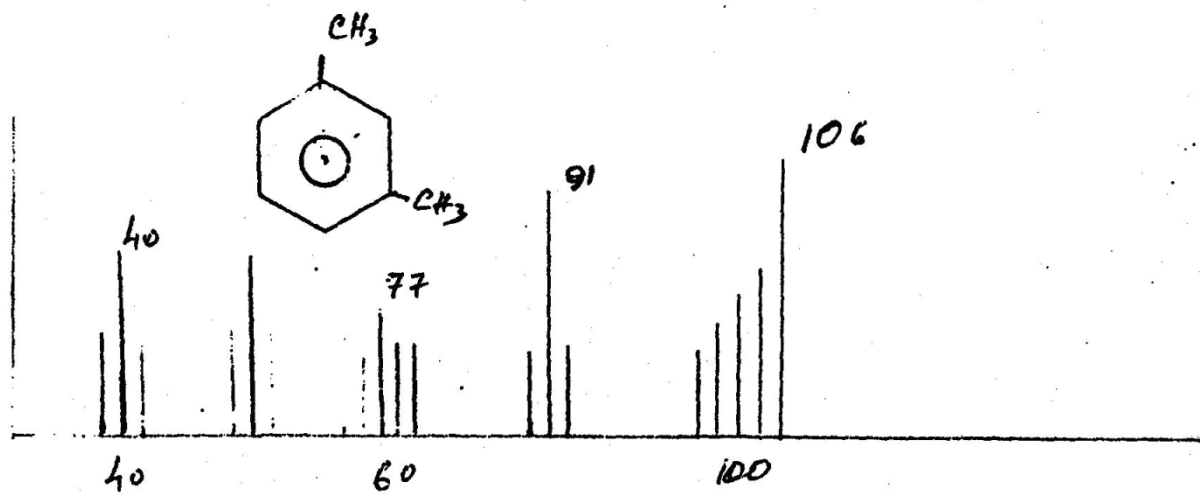


Масс-спектр бўйича мана шундай кетма кетликдаги парчаланишларни ўрганиш бўлакларнинг (фрагментларнинг) ҳосил бўлиш йўллари ёки йўналишлари деб айтилади. Молекуляр ион M ва хоҳлаган бўлакчи ионлар (A, B, C) бир қанча йўналишлар бўйлаб парчаланиши мумкин. Парчаланишнинг турли хил йўналишларни бирлаштириб, бўлакчаларнинг ҳосил бўлиш схемаси тузилади. Бир йўналиш бўйича бўлакчаларнинг ҳосил бўлиш чегараси молекуляр ионнинг (M) белгиланиб ҳамда ионнинг ҳосил бўлиш ва унинг ёзилиш вақти билан аниқланади. Шунинг учун ҳам масс-спектр фақат бўлакчаларнинг ҳосил бўлишлиги деб билмай, балки маълум энергия ва вақти уларнинг кўриниши деб қараш мумкин.



Ион манбасидаги M^+, A^+, B^+, C^+ ионларнинг интенсивлиги

Масс-спектр максимал чўққига нисбатан бошқа ионларни ёки умумий токка нисбатан фоизларда ифода этишдир. Шунинг ҳам таъкидлаш зарурки, ҳар доим масс-спектрда молекуляр ион асосий ион бўлмаслиги мумкин.



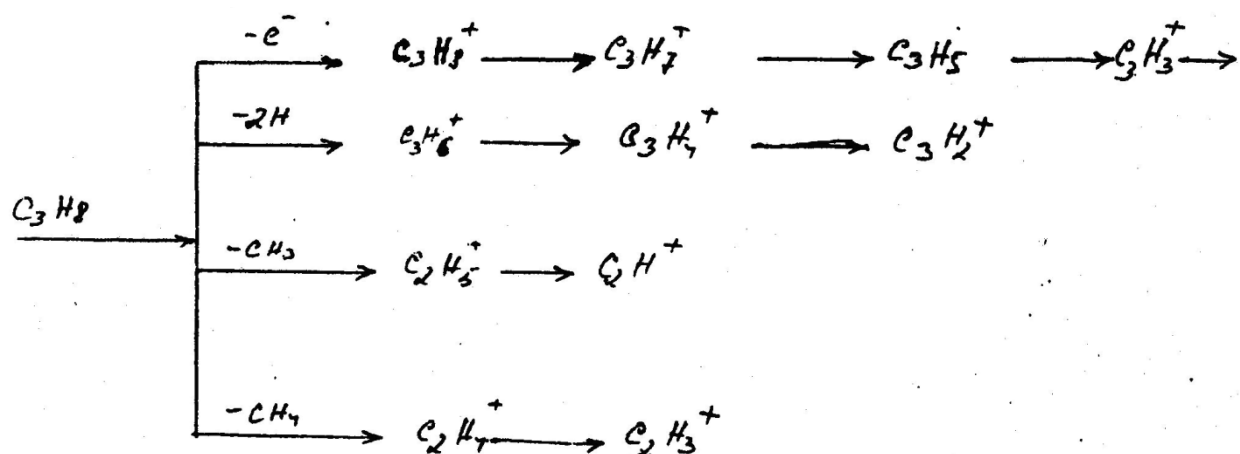
М-ксилолнинг масс-спектр $e = 91$ нинг интенсивлиги 100 бирликка тенг ёкиинтенсивлиги 100 фоиз.

Масс-спектр нейтрал молекулаларни ўрганмайди, шунинг учун ҳаммасс-спектрни тахлил қилишда энг аввал қайси боғ узилади ва қайси бўлак мусбат зарядини ўзида сақлабқолади, шуни билишимиз керак. Ионланиш жараёнида ҳамма боғлар ҳам кучсизланади, бунда бирбоғ бошқасига нисбатан кўпроқ кучсизланиши мумкин. Леннард-Джонсон ва Холл томонидан нейтрал молекуладаги молекула орбиталарини кўриб чиқиб, н-октаннинг молекуляр ионидаги мусбат зарядлар тақсимланишини ҳисоблаб чиққанлар. Молекуляр орбиталари бир хилбўлмагани учун бутун молекуладаги мусбат зарядлар ҳам бир хил эмас, асосан ОС ва С-Н орбиталар учун ҳисобланган зарядларнинг 23 % марказдаги С-С боғидаги, 40 % кўшни боғларда, кейинги боғларда 23 % ҳамда охириги С-С ва С-Н боғларда 7% да тақсимланган. Заряднинг тақсимланишига кўра энг кўп учрайдиган ионларнинг массаси молекуляр ион массасининг тенг ярмига тенг бўлиши мумкин. Ҳақиқатдан ҳам масс-спектрда ион чўққиларининг баландлиги шу вақтда ошиб, максимум бўлади, агар ионлар 3 ёки 4 углерод атомини ташкил этса, кейин бу баландлик камайд.

Ионларнинг парчаланиши босқичма-босқич рўй бериб, улар асосан бошланғич бўлакли ионлардан диссоциацияланиш натижасида хосил бўлади.

Диссоциацияланишга боғ энергиясидан ташқари, ўринбосарлар ва хосил бўлган бўлакли ионнинг барқарорлиги ҳам таъсир этади.

Пропаннинг парчаланиши:

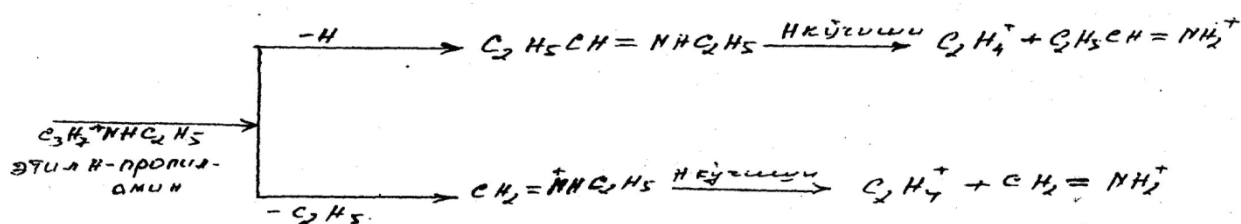


Метостабил ионлар. Ионланиш хонасида намунага электрон оқимининг кучли таъсир натижасида ҳосил бўлган айрим ионлар метастабил хусусиятига эга бўлиб қолади. Улар ионланиш хонасидан чиқиб кетишига анчагина қарорли бўлиб, бир хиллари коллекторга етмасдан ҳам диссоциацияланиши мумкин. Бу ионларнинг айримлари бошланғич массаси бўлган ҳолда коллекторга парчаланмасдан етиб олишимумкин, аммо бир хиллари ионланиш хонасидан чиқишдан олдин парчаланиш хусусиятига эга. Шундай қилиб, масс-спектрда метастабил ўтишларга хос бўлган бошланғич ва охириги ионларнинг чўққилари намоён бўлади. Метастабил ионларнинг бошланғич ва охириги массаларини аниқлаш молекуланинг тузилиш тўғрисида хулоса қилишга имкон беради.

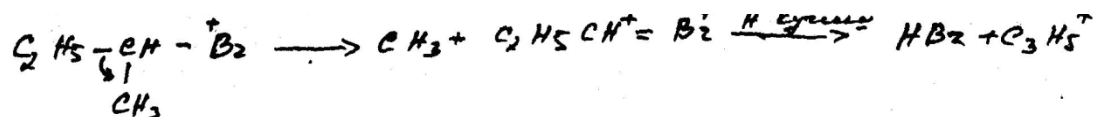
Агар массалион парчаланиб, массасибўлган ионхосил килса, масс-спектрда метастабил ион намоён бўлиб, унинг массасига тенг келади. Шундай қилиб, массасибўлган метастабил ионнинг спектрида топилиши бошланғич ион массаси ва ундан ҳосил бўлган ион массаси ва ундан ҳосил болган ион массасини аниқлашга имкон бўлади. Масалан, толуол масс-спектридаинтенсив чўққилар намоён бўлади, шу билан биргатеги метастабил ионнинг ҳосил бўлиши шуни тасдиқдайдики, массаси 65 га тенг бўлган ион массаси 91 га тенг бўлган иондан ҳосил бўлиши учун, бошланғич иондан С-Н заррача чиқиб кетиши лозим экан.

Қайтадан гуруҳланувчи ионлар. Кўпгина бирикмалар масс-спектрида зарядланган ёки зарядланмаган бўлакчалар ҳосил қиладилар, аммо уларнинг

пайдо бўлишини кўп ҳолларда боғларнинг оддий узилиши ёрдамида тушунтириш қийинчилик туғдиради. Бундай ионлар диссоциацияланиши жараёнида атомларнинг қайта гуруҳланиши натижасида хосил бўлади. Қайта гуруҳланиш натижасида хосил бўлган, маълум хоссага эга бўлган ионлар айрим кимёвий гуруҳларга хосдир, масалан, спиртларга ион массаси 19 га тенг бўлган чўкки тегишлидир. Кўп молекулаларнинг спектрларида атомларнинг қайта гуруҳланиш натижасида хосил бўлган ионлар намоён бўлади. Кўп ҳолларда водород атомининг бир атомдан иккинчи атомга кўчиши кузатилади. Водород атомининг кўчиши гетероатомлар (O, C, N) га нисбатанёкибошқа ҳолатлардабўлиши мумкин.



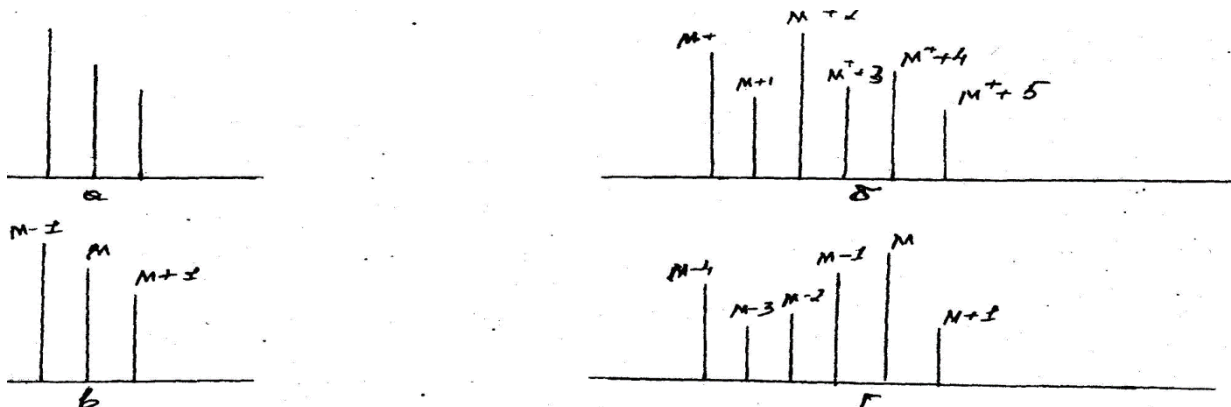
Водород атомининг кўчиши унинг гетероатом билан бирлашиб, нейтрал молекула сифатида ажралиб чиқиши билан бўлиши мумкин.



Туйинмаган углеводородларда қайта гуруҳланиш кўпучрайди. Ҳамма қайта гуруҳланишни осон учратиш мумкин эмас. Молекулярионнинг парчаланиши ва қайта гуруҳланиши натижасида хосил бўлган нейтрал заррачаларни топиш қийин, чунки бу жараёнда зарядланган заррачалар ҳам учраши мумкин. Иккита нейтрал бўлакчалар бир-бири билан бирикиб, барқарор молекула хосил қилиши мумкин, шунинг учун ҳам масс-спектрада нейтрал бўлакларнинг метастабил ионларини ўрганиш мақсадга мувофиқдир, чунки унинг ёрдамида қайта гуруҳланиш бўлган ёки бўлмаганлигини билиш мумкин.

Масс-спектрни таҳлил қилишда энг аввал қайсичукки молекуляр ионга мос келишини хал қилиш керак. Молекуляр ион чўкқиларни аниқлашда унга масса қиймати билан бирга, икки ёки бир неча бирликларга мос келувчи изотоп чўкқиларининг бор йўқлигини билиш керак. Ўзида хлор, бром ва

олтингугурт тутган моддалар учун энг интенсив бўлганчүкқи тегишлидир. Расмда углероднинг (а), дигалоидли бирикманинг (б) кдеми масс-спектрлари берилган. Кўпинча спектрларда молекуляр иондан (М) водород атомининг чикиб кетиши натижасида хосил бўлган М-1, М-2 ва М-3 ионлар ҳам кузатилади.



Стирилпиридин масс-спектрида энг интенсив чўкқи молекуляр ион Мф га эмас, балки МЖ -1 га тўғри келади.

Спектрни тахлил қилишдаги кейинги боскич - энг асосий бўлакли ионлар борлигини аниқлаш ҳисобланади. Бўлакли ионлар қолдиғининг массаси жуфт қийматлардан иборат бўлса, бу қайта гуруҳланиш жараёни бўйича, агар ток қийматлардан иборат бўлса, боғларнинг оддий узилиши натижасида хосил бўлганини тасдиқлайди. Кейин спектрда метастабил ионлар мавжудлигини текшириш керак. Молекула оғирлигини аниқлаб ҳамда бўлакли ионларнинг хосил бўлиш йўллариини чуқур ўрганиб номаълум модданинг тузилиш хақида маълум хулосага келиш мумкин.

ХРОМАТОГРАФДАН КИРИТИШ. Газ хроматограф колонкасидаан ўрганиладиган модда газ ташувчининг аралашмаси билан чиқади. Газ ташувчи оқимнинг тезлиги одатда 50 мл/мин. ни ташкил этади, аммо бундай газ хажмини ион манбасига киритиш мумкин эмас, шунинг учун ўрганиладиган модда миқдорини камайтирмасдан газ ташувчини ажратиб олиш керак. Замонавий масс-спектрометрлар ЭХМ ҳамда суюқлик ва газ хроматографлари билан биргаликда бошқарилади.

2. Хроматография. Сифат ва миқдорий таҳлил. Асосий таҳлил ускуналари.

Таянч иборалар: *Ажратиш, селективлик, юқори самарали, сифат, миқдор таркиби, сорбция жараёни, углеводород аралашмаси, сезувчи мослама, термостат, капилляр колонка, насадкали колонка, суюқ фаза, қўзгалувчи фаза, қўзгалмас фаза, ташувчи газ, гель хроматография, газ-суюқлик хроматографияси, юқори самарали суюқлик-суюқлик хроматографияси.*

Органик моддаларни ажратиш, тахлил қилиш ва хоссаларини ўрганиш борасида кимёвий, физик ва физик-кимёвий усуллар орасида хроматография усули кўзга кўринган ўринлардан бири ҳисобланади.

Хроматография усулининг кенг тарқалганлиги унинг юқори самаралиги, тажрибанинг соддалиги, селективлиги, тезлиги, автоматлаштиришга қулайлиги ва бошқа физик-кимёвий усуллар билан бирга қўшиб олиб бориш мумкинлиги натижасидир.

Хроматография усулининг ўзига хос хусусиятларидан бири уни кенг концентрация орасидаги суюқ, қаттиқ ва газ ҳолидаги ноорганик ва органик бирикмаларни ажратиш ва ўрганиш ҳисобланади.

Хусусиятлари бир-бирига жуда яқин бўлган моддаларни ажратиш имкониятини берганлиги учун бу усул юқори баҳоланади.

Хроматография ўрганилаётган объектларни сифати ва миқдорий тахлил қилиш, моддаларни физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш, технологик жараёнларни автомат равишда бошқариш имкониятларини беради.

Кейинги пайтларда хроматография усули атроф муҳитни назорат қилишнинг асосий усулларида ҳисобланиб қолмоқда.

Хроматографиянинг илмий усул қаторига киритилиши М.С.Цвет (1872-1919) номи билан боғлиқ. У 1903 йилда хлорофил моддасини шиша колонкага жойланган адсорбентдан ўтказиб уларнинг рангига қараб индивидуал ҳолида ажратиш хроматография назариясига асос солди.

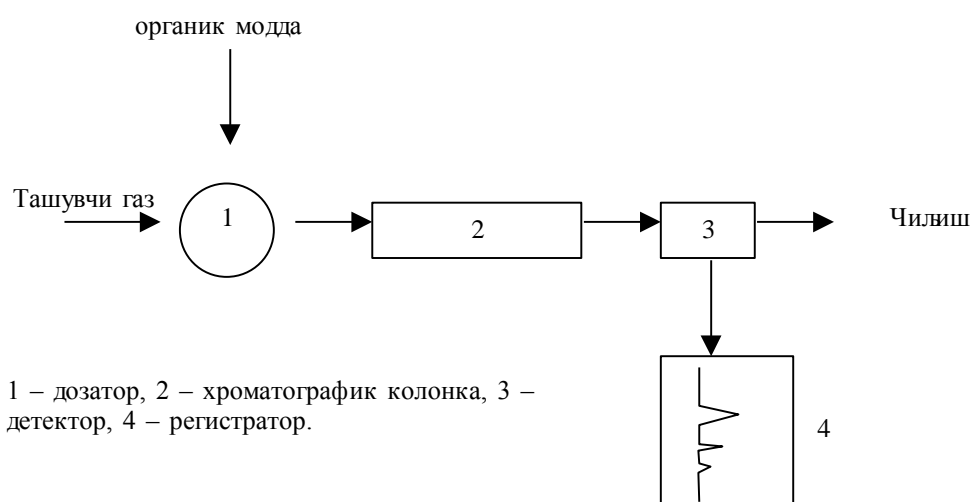
Моддаларни ажратишнинг хроматография усули сорбция жараёнига асосланади. Бу ерда сорбция жараёни деб, газлар, буғлар ёки эриган моддаларни қаттиқ ёки суюқ ютувчиларда (сорбентларда) ютилиши

тушунилади. Сорбция – умумий тушунча бўлиб, иккига бўлинади: адсорбция (қаттиқ фаза юзасидаги ютилиш) ва абсорбция (бутун фаза хажмида ютилиш).

Хроматография усулида аралашма моддаларни тоза холида ажратиш – сорбент кўзғалмас фаза қатлами орасидан суюқ ёки газ холидаги кўзғалувчан фаза билан биргаликда ажратилаётган моддалар турли хил сорбцияга эга бўлганлиги учун, хар хил тезликда сурилишига асосланади.

Органик ва нефт маҳсулотларини таҳлил қилишда хроматографик жараённи олиб бориш учун газли ёки газ-суюқлик хроматографидан фойдаланилади.

Хроматограф схемаси.



Дозатор: газ суюқлик ёки қаттиқ ҳолатдаги модда аралашмасини хроматографик колонкага йўналтирилаётган оқимга киритиш учун хизмат қилади. Ўрганилаётган модда дозаторда микрошприцлар ёрдамида киритилади. Оқимга кирган моддалар аралашмаси хроматографик колонканинг ичидаги адсорбентлар орасидан сурилиши вақтида бир-биридан ажралиб кетма-кетликда колонкадан чиқа бошлайди.

Колонка. кўзқалмас фаза – адсорбентни жойлаш учун хизмат қилади. Ўлчами ва ичига тўлдириладиган кўзғалмас фазасига қараб икки турга бўлинади:

1. Насадкали колонка, узунлиги 0,5-10 м.

2. Капилляр колонка, узунлиги 25-100 м, диаметри 0,2-0,5 мм.

Газли хроматографияда анализ қилинаётган модда таркибини аниқлашнинг асосий усули сифатида чиқиш эгри чизиғи бўлгани учун колонкадан кейин детектор (3) ўрнатилади ва у колонкадан чиқаётган моддалар таркибини кўрсатади. Ташувчи газдаги компонентлар концентрациясини дифференциал детектор сезиб ёзувчи мослама (4) моддаҳақидаги маълумотни қоғозга туширади. Замоनावий хроматографларда регистраторлар ҳисоблаш васиталари билан жихозланган.

Хроматографик жараён натижаларини детекторлашнинг хилма-хил кўринишлари мавжуд.

1. Элюат билан тоза элюент иссиқлик ўтказувчанликлар фарқини ўлчашга мосланган детекторлар (катарометр – иссиқлик ўтказувчанлик детектори).
2. Элюат билан тоза элюент зичликлари орасидаги фарқни ўлчашга мослашган детекторлар (плотномер).
3. Элюат молекулалари ионизацион ток кучини ўлчашга мослашган (ионизацион) детекторлар.
4. Элюат ёнадиган аланга хароратини ўлчашга мослашган (аланга ёки микроаланга) детекторлари.
5. Элюат ёниш иссиқлагини ўлчашга мосланган (термокимёвий) детекторлар.
6. Элюент ёнадиган алангада ионизация ток кучини ўлчашга мослашган (аланга-ионизацион) детекторлар.

Газли хроматографияда кўзқалувчи фаза сифатида гелий, аргон, водород, азот, CO₂ ва хаво ишлатилади.

Кўзқалмас фаза сифатида газ-суюқлик хроматографиясида, амалда кўлланиладиган колонка хароратида учмайдиган, қаттиқ ташувчи (адсорбент) юзасига шимдирилган суюқ мойсимон моддалар ишлатилади (фтал кислотасининг дибутил эфири, эластомер мойлар ва х.к.).

Қаттиқ ташувчи сифатида амалда инерт бўлган қаттиқ моддалар ишлатилади (майдаланган қишт, хромтон N-AW ва х.к.).

Хроматография тахлил қилиш натижаларини юқори самарали бўлиши ишлатиладиган ташувчи газ қўзқалмас фаза – адсорбент – суюқликларни уларга қўйилган талаблар асосида тўғри танлашга боғлиқдир.

Органик моддаларни тахлил қилишда ва шу қаторда таркиби турли бўлган нефт маҳсулотларини ўрганишда газ-суюқлик хроматографиясини қўллаш аниқ, муҳим ва юқори самарали натижаларни беради.

Углеводородлар аралашмаси таркибини газ-суюқликли хроматография усули билан аниқлаш

Углеводородлар аралашмасини анализ қилишда газли хроматография кенг қўлланилади. Хоссалари бир-бирига яқин бўлган углеводородлар аралашмасини одатдаги усулларда анализ кам самаралидир, улар селективлик нуқтаи-назаридан ёмондир, мободо қўлланилиши мумкин бўлган тақдирда ҳам анализ учун кўп вақт талаб қилади.

Газли хроматография анализни юқори эффе́ктивлик ва тезликда олиб бориш кўрсатилган талабларига жавоб беради. Хозирги пайтда айрим компонентларга ва уларнинг гуруҳларига нисбатан селектив бўлган суюқ фазалар мавжуддир. Кўп сонли углеводородлардан таркиб топган аралашмаларни ажратиш услублари тадқиқ қилинган.

Стационар фазани танлаш аралашманинг сифат- ва миқдорий таркибига боғлиқдир. Нополяр суюқ фазада аралашма у таркиб топган компонентларнинг углерод атомлари сонига боғлиқ холда ажралади. Шу сабабли бундай фаза гомолитик қатор углеводородларини (масалан: метан, этан, пропан ва шу кабилар) ажратишда қулайдир. Ушбу типдаги фазаларда айрим углеводородлар гуруҳи қуйидаги тартибда чиқади: изопарафинлар, олефинлар, парафинлар, нафтенлар.

Поляр суюқ фазаларда аралашма моддаларидаги углерод-углерод боғи энергиясига боғлиқ холда компонентларга ажралади, бу эса изомерларни ажратишда қулайдир. Моддалар қуйидаги тартибда қайд қилинади: изопарафинлар, нафтенлар, олефинлар, ацетилен бирикмалар.

C₁-C₅ углеводородлар. Ёқилғи, нефт-кимёвий синтези хом ашёси ва

бошқа кўпгина системалар учун керак бўлган енгил углеводородларни (C_1 - C_3) таркибини анализ қилиш газ-адсорбцияли – ҳамда газ-суюқликли хроматография усуллари билан амалга оширилиши мумкин.

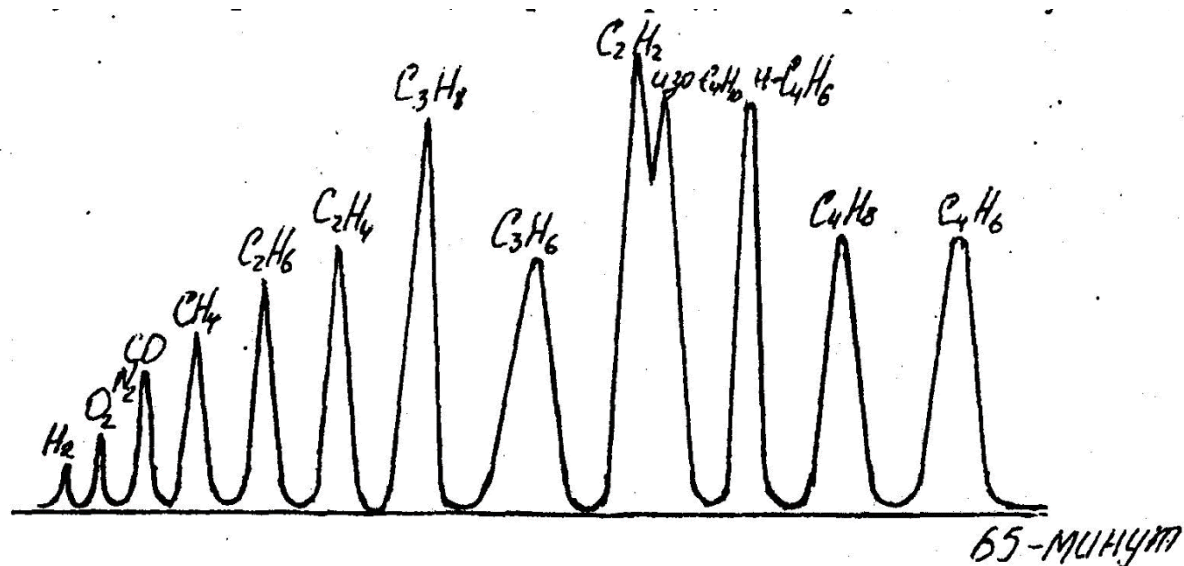
Перманент газлар билан енгил углеводородлар аралашмасини икки усул: икки босқичли схема йўли ёки хароратни дастурлаш йўли билан анализ қилинади.

Парафинлар аралашмасини 50 см ли колонкада хона хароратида силикагелда осонгина ажратиш мумкин. Бироқ, ушбу адсорбентда колонканинг узунлиги хатто 6,6 м бўлган тақдирда ҳам н-бутиен, изо-бетилен ва бутадиенлар ўзаро ажралмайдилар.

Тадқиқотчи Горн ўз ходимлари билан силикагел билан тўлдирилган 10м ли колонкада изо-бутиленни н-бутилендан тўла ажратишга эришган, бироқ, н-бутилен ва бўтадиенга алоқадор чўққилар бир-бири билан кўшилиб кетган эди. Бундан ташқари, изо-бутан билан аллен (пропаден) ва метан билан углерод оксидлар бир-биридан чала ажралганлар. Бутун анализ 2 соат давом этади. Ушбу анализнинг бошқа шароитлари қуйидагилар эди: $23^{\circ}C$ харорат, силикагел заррачаларининг ўлчамлари 0,05мм дан 0,1мм гача, колонканинг диаметри 4 мм, водород оқимининг тезлиги 33 мл/мин.

Қуйи углеводородларни ажратишда алюмогел қулай адсорбентдир. Анализни худди силикагел мисолидагидек шароитда амалга оширилади.

6,6 м узунликдаги колонкада ацетилен билан изо-бутан ҳамда н-бутилен изо-бутиленларнинг аниқ бир-биридан ажралиши кузатилади (4-расм).



4-расм. қуйи углеводородларни алюмогелда ажралиши (колонканинг узунлиги – 6,6 м).

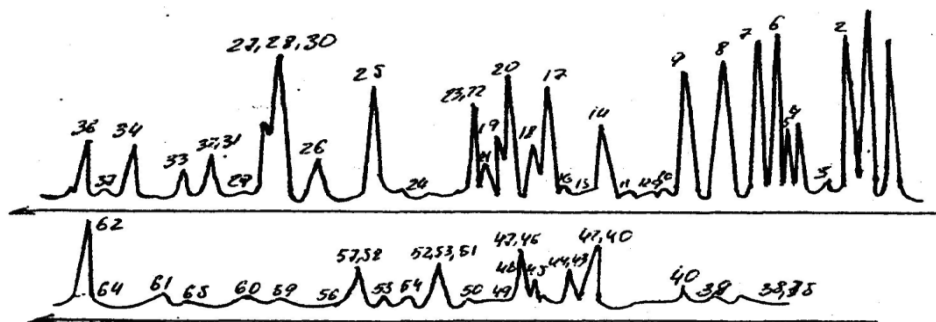
Ацетилен таркибидаги қўшимчаларни Рей активланган кўмир билан тўлатилган колонкада аниқлади.

Техник пропанни (колонка узунлиги 2 м, харорат 30°C, азот оқими тезлиги 25 мл/мин) ва пропан-пропилен техник аралашмасини узунлиги 1 м бўлган суюқ фазаси вазелин мойи (15%) ва диметилсулфофан (25%) дан иборат колонкада Ван де Каатс ажратган.

Техник бутадиенни анализи Янак ва Новаклар томонидан ишлаб чиқилган. Муаллифлар аралашмани аввал катта бўлмаган, узунлиги 30 см, диаметри 7 мм бўлган, малеин ангидридли силикагел билан тўлдирилган колонкадан ўтказдилар. Бунда бутадиен ютилиб қолади, қолган қўшимчалар диметилформамид (20%) шимдирилган силикагел ажратиш колонкаси (узунлиги 3 м, диаметри 7 мм) дан ўтадилар, ташувчи-газ сифатида углерод икки оксид (оқим тезлиги 42 мл/мин) хизмат қилади. Бутиленлардан ташқари ҳамма қўшимчалар ажраладилар. Уларни тўлиқ ажралишлари учун хароратни 0°C гача пасайтириш лозим.

Бензин типдаги аралашмалар. Бензин фракцияларини индивидуал таркибини етарлича аниқлаш имкониятини капилляр колонкаларда анализ қилиш орқали амалга оширилади. Кўзқалмас фазалар сифатида одатда сквалан, октадецен-1, фталатлар, вакуум сурков мойи ва бошқалар ишлатилади. шу билан биргаликда колонканинг эффективлиги 100000-

200000 назарий ликопчадан иборат бўлиши керак. 5-расмда 30°C да узунлиги 150 м бўлган октадецен-1 фазали колонкада олинган бензин фракциясининг хроматограммаси келтирилган.



5-расм. Узунлиги 150 м бўлган октадецен-1 фазали, 30°C да ушланган 125°C гача ҳароратда қайнаб кетувчи бензин фракциясининг хроматограммаси.

- 1- изопентан;
- 2- н-пентан;
- 3- 2,2-диметилбутан;
- 4- циклопентан;
- 5- 2,3-диметилбутан;
- 6- 2-метилпентан;
- 7- 3-этилпентан;
- 8- н-гексан;
- 9- метилциклопентан;
- 10- 2,2-диметилпентан;
- 11- бензол;
- 12- 2,4-диметилпентан;
- 13- 2,2,3-триметилбутан;
- 14- циклогексан;
- 15- 3,3-диметилпентан;
- 16- 1,1-диметилциклопентан;
- 17- 2-метилгексан;
- 18- 2,3-диметилпентан;
- 19- цис-1,3-диметилциклопентан;

- 20- 3-метилгексан;
- 21- транс-1,3-диметилциклопентан;
- 22- транс-1,2-диметилциклопентан;
- 23- 3-этилпентан;
- 24- 2,2,4-триметилгексан;
- 25- н-гептан;
- 26- цис-1,2- диметилциклопентан;
- 27- метилциклогексан;
- 28- этилциклогексан;
- 29- 2,2,3,3-тетраметилбутан;
- 30- 2,2- диметилгексан;
- 31- этилциклопентан;
- 32- 2,5-диметилгексан;
- 33- 2,4-диметилгексан;
- 34- транс-, цис-1,2,4-триметилциклопентан;
- 35- толуол.
- 36- Транс-, цис-1,2,3- триметилциклопентан;
- 37- 3,3- диметилгексан;
- 38- 2,3,4- триметилпентан;
- 39-
- 40-
- 41- 2,3-метилпентан;
- 42- 2,3-диметилгексан;
- 43- цис, транс-1,2,4- триметилциклопентан;
- 44- цис, транс-1,2,3- триметилциклопентан;
- 45- 3,4-диметилгексан;
- 46- 2-метилгептан;
- 47- 4-метилгептан;
- 48- 3,3- метилэтилпентан;
- 49- цис, транс-1,2,4- триметилциклопентан;
- 50- 3-этилгексан;

- 51- 3-метилгептан;
- 52- 1,1-диметилциклогексан;
- 53- транс-1,4-диметилциклопентан;
- 54- транс-1,3-диметилциклогексан;
- 55- транс-1,3-этилметилциклопентан;
- 56- транс-1,2-этилметилциклопентан;
- 57- цис-1,3-этилметилциклопентан;
- 58- 1,1-этилметилциклопентан;
- 59- цис-, цис-1,2,3- диметилциклогексан;
- 60-
- 61-
- 62- н-октан;
- 63- цис-1,4-диметилциклогексан;
- 64- изопропилциклопентан.

Берилган хароратни қатъий ушлаб туриш лозим, чунки унинг катта бўлмаган ўзгариш оқибатида моддаларни бир-биридан тўлиқ ажралиши, хаттоки чўққиларнинг чиқиш тартиби ҳам ўзгариб кетиши мумкин. Бензин фракциялари компонентлари углеводородларнинг ушланиш индекслари қийматлари асосида идентификация қилинади.

Ароматик углеводородлар.

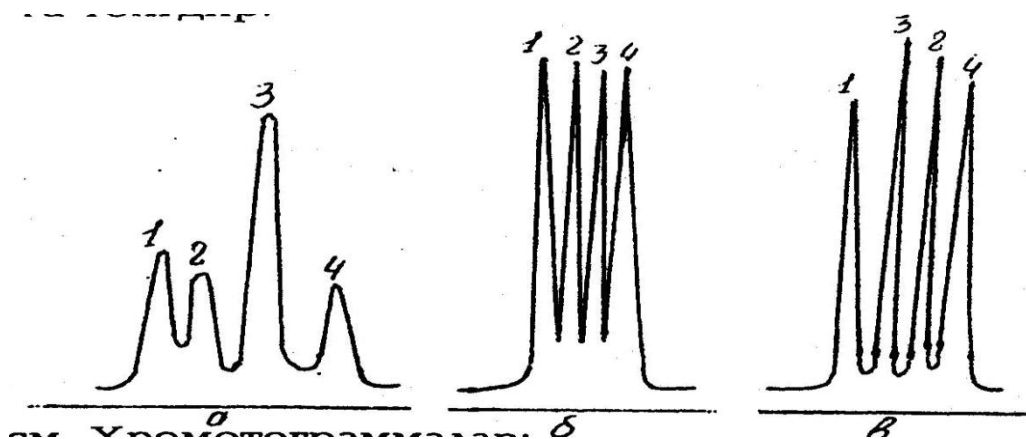
Ксилоллар, этилтолуол ва бошқа ароматик углеводородларни насадкали колонкаларда ажратиш учун кўзгалмас фаза сифатида бентонитларни органик хосилалари (бентон) ёхуд суяқ кристалларни ишлатиш мақсадга мувофиқдир. Мортимер ва Джентлар кўрсатганидек 99,9% тозаликдаги м- ва п-ксилолларни скваланли колонкада (76⁰С даги хажмлар ушланиш нисбати 1,015 га тенг) ажратиш учун эффективлиги 100000 назарий ликопчага тенг бўлган колонка талаб қилинади. 7,8-бензохинолинли (хажмлар ушланиш нисбати 1,080) колонкада эса зарур бўлган эффективлик 8500 назарий ликопчадан иборат бўлади. Бентонит-34 солинган колонканинг эффективлиги (70⁰С даги келтирилган хажмлар

ушланиш нисбати 1,265) шу вақтнинг ўзида фақат назарий ликопчадан таркиб топган бўлиши мумкин.

Бентонни камчиликлари сифатида м-ксилолни кучли ушлаб қолишини ва бунинг оқибатида уни о-ксилолдан ёмон ажралишига олиб келишини айтиб ўтиш жойиздир. Шу сабабли Монтимер ва Джентлар бентонни силикон мойи билан аралашмасини ишлатдилар. Ҳамма тўрттала C₈-алкилароматик углеводородларни эквикритериал ажратиш учун кўзқалмас фаза сифатида 60 оқирлик % да бентон-34 ва 40 оқирлик % да динонилфталат ишлатиш тавсия этилади (ба-расм). Ароматик изомерларни ажратишда юқори селективликка эга бўлган бентон-245 ҳам кўрсатилган (бб-расм).

Суюқ кристаллик хусусиятга эга бўлган кўзқалмас фазалар юқори селективлик билан бир қаторда мета-пара C₈-алкилбензолларни етарли даражада бир-текис ажралишларини таъминлайди ва шу боисдан якка тартибдаги кўзқалмас фаза сифатида қўлланилиши мумкин. ба-расмда 20% ли п,п' –метоксиэтоксизоксибензолли хромсорб Р ли, узунлиги 3 метрли колонкада 93⁰С да олинган хроматограмма келтирилган. Азотнинг тезлиги 40 мл/ мин бўлгандаги анализ давомийлиги 15 минутга, п- ва м-ксилоллар ушланиш хажмлари нисбатлари 1,125-1,13 га тенгдир.

б-расм. Хроматограммалар:



а) 75⁰С да, бентон-34 ва динонилфталат аралашмаси билан модификация қилинган хромсорб тўлдирилган колонкада;

б) 75⁰С да, бентон-245 ва вазелин мойи аралашмаси билан модификация қилинган хромсорб тўлдирилган колонкада;

в) 93⁰С да, п,п`-метоксиэтоксизоксибензол билан модификация қилинган хромосорб тўлдирилган колонкада.

1 – этилбензол.

2 – пара-ксилол.

3 – мета-ксилол.

4 – орто-ксилол.

Бентонлар ва суюқ-кристаллик кўзғалмас фазаларни бициклик ароматик углеводородларни анализ қилишда ҳам ишлатиш мумкин.

Масалан, изомерли диметилнафталинларни ажратиш учун умумий узунлиги 7 м бўлган полиэтиленгликол-200 ва п,п`-азоксифенолли колонкалардан фойдаланилган.

Изомерли ароматик углеводородларнинг мураккаб аралашмалари капилляр колонкаларда ҳам анализ қилинади. Масалан, моно- ва бициклик ароматик углеводородларни анализ қилишда кўзғалмас фаза сифатида м-бис (м-феноксифеноксифенол) олифенил эфири ҳам ишлатилади; сквалан ҳам ишлатилиши мумкин.

Юқори самарали суюқлик хроматографияси (ЮССХ)

Замонавий юқори самарали суюқлик хроматографияси (ЮССХ) (юқори босимли суюқлик хроматографияси) 70-йиллардан бошлаб ривожлана бошлади. Янги усулни ишлаб чиқилишига сабаб, биринчидан, юқори температурада қайнайдиган (>400⁰С) моддаларни анализ қилишнинг зарурлиги ёки турғун бўлмаган моддаларни газ хроматографияси ёрдамида ажратиб олиб бўлмагани учун, иккинчидан, ажратиш тезлигини ошириш ва колонкали суюқлик хроматографиясини самарадорлигини ошириш билан боғлиқ. Бунинг учун ички диаметри кичик (2-6 мм) бўлган колонка қўлланилган; масса алмашинувини тезлатиш учун сорбентнинг зарраларини диаметри (5-50 мкм) кичрайтирилди, бу эса ўз навбатида колонкага киришда босими 0,5-40 МПа гача ошишига олиб келди. Саноатда чиқарилаётган суюқлик хроматографлари 10⁻⁹-10⁻¹⁰ г моддани аниқлай оладиган юқори таъсирчан детекторлар билан таъминланган.

Анализнинг ўта юқори тезлиги, аниқлашнинг энг паст чегараси,

колонканинг юқори самарадорлиги, (газдан ташқари) ҳар қандай моддани аниқлаш имконияти юқори самарали суюқлик хроматографияси тез ривожланишига олиб келди.

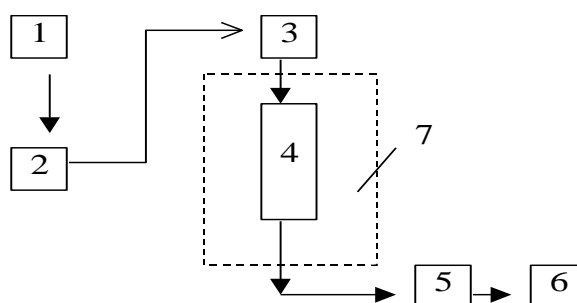
ЮССХ да газ хроматографиясидаги ҳамма механизмлар (адсорбция, ажралиш, ион алмашилиш ва бошқалар) иштирок этиши мумкин. Ажратиш механизмидан қатъий назар, ЮССХ да ҳаракатланувчи фаза – суюқлик. Икки вазиятда кенг ёритилган суюқлик-адсорбцион хроматографияси устида тўхталиб ўтамиз: Нормал-фаза (НФХ) ва юзланган фазали (ОФХ) – ҳаракатчанг ва ҳаракатсиз фазанинг қутблилигига боқлиқ ҳолда.

НФХ да қутбли адсорбент ишлатилади (масалан, силикагел), элюент – қутбланмаган (гексан), ажратиладиган моддалар – қутбли. ОФХ да адсорбент сифатида қутбланмаган адсорбент қўлланилади (юзасига алкил занжирили углеводород (C_6-C_{18}) киритилган силикагел), элюент қутбли (спиртлар – сув) ажратиладиган моддалар – хохлаган модда.

Амалий ажратиш учун текширилаётган модда колонкада ушлаб қолинмайдиган моддага нисбатан 2-10 марта кучлироқ ушланиб қолишини ўзи етарлидир.

Колонканинг назарий тарелкалар сонини $N=16(t_R/\mu)^2$ тенглама орқали ҳисобланади. ЮССХ да назарий тарелкалар сони 10^6 гача этиши мумкин, бу эса колонканинг юқори самарадорли бўлишига олиб келади.

Суюқлик хроматографиясининг принципиал схемаси еттита блоклар билан ифодаланган (расм 7).



7-расм. Юқори босимли суюқлик хроматографиясининг блок схемаси.

1. Элюент учун идиш. 2. Насос. 3. Дозатор. 4. Колонка. 5. Детектор.

6. Регистратор. 7. қоғоз устидаги хроматограмма – термостат.

Градиентли чиқаришни газ хроматографиясидаги температурани программалаштириш аналогича деб қараш мумкин.

Элюент таркиби детектор ёрдамида узлуксиз текшириб турилади.

Суюқлик хроматографларида детекторларни қуйидаги гуруҳларга бирлаштириш мумкин: 1) оптик детекторлар ҳамма қўлланиладиган детекторларни 92% ини ташкил этади. (абсорбцион, люминесцентли, рефрактометрлар); 2) электрохимий детекторлар (потенциометрли, электр ўтказувчанлик бўйича, амперметр ва бошқалар); 3) бошқа детекторлар (транспортли, газли, микроадсорбцион).

Хроматографни ишга туширилиши ва иш режимига келтириш ҳар бир марка приборни йўриқномасига мувофиқ амалга оширилади. Прибор қуйидагича ишлайди. Юқори босимли насос термостатга жойлаштирилган колонка орқали элюент оқимини бошқаради. Кран-дозалар орқали шприц билан элюент оқимига анализ қилинадиган (проба) ларда юборилади ва бу вақтда элюент оқими беркитилади (ёки беркитилмайди) прибор конструкциясига боғлиқ ҳолда. Модда юборилганидан кейин элюент 12 МПа гача босим билан колонкага берилади ва аралашма компонентларга ажралади. Оқим колонкадан чиққандан сўнг детекторга тушади ва у ерда аралашманинг ҳар бир компонентини оптик зичлиги қайд этилади. Хроматография чўққилар электрон автоматик, электрон потенциаллар билан ёзилади.

Тақсимлайдиган хроматография.

Қоғозда тақсимловчи хроматографияда моддаларни ажралиши икки суюқ фаза орасидаги тақсимланишдаги фарқ туфайли амалга ошади. У фазалардан бири ҳаракатчан (органик эритувчилар аралашмаси), бошқаси эса – ҳаракатланмайдиган фаза бўлиб у хроматографик қоғоз толаларидаги сувдир.

Моддаларни ажралишини асосий характеристикаси бўлиб хроматографик қоғоз тасмасидаги модданинг зоналардаги ҳароратини кўрсатишидир: бу фактор R_f бўлиб, эритувчи ва доғнинг ҳаракатланиши

фронтлари (ёки масофа) тезлигининг бир-бирига бўлган нисбати орқали аниқланади:

$$R_f = l/L$$

бу ерда: l - старт чизиқидан зона ўртасигача бўлган масофаси, см;
 L – эритувчининг старт чизиғидан фронт чизиғигача бўлган масофаси, см.

Ионалмашувчи хроматография

Ионалмашувчи хроматография сорбентларда ионлар аралашмасини ажратувчи динамик услубдир. Сорбентлар ионалмашувчи модда деб аталади.

Электролитнинг анализ қилинаётган эритмаси ионалмашувчи сорбент орқали ўтказилганда гетероген кимёвий реакция натижасида ионалмашувчи сорбент таркибига кирувчи ионлар билан эритмадаги ўша хилдаги зарядлар стехиометрик эквивалент миқдорда ўрин алмашади.

Ионалмашиниш цикли ионларга сорбентда ютилиши (сорбция) (харакатланмайдиган фаза) ва ионларни сорбентдан ажратиш олиш (десорбция). Ионларни ажралиши ион алмашувчи сорбентга турли хил мойиллиги туфайли ва колонкада компонентларнинг тезликларини фарқи ҳисобига тақсимланиш коэффициентларини миқдорларига монанд бўлади.

Ионалмашувчилар органик ва ноорганик моддалар, табиий ва синтетик моддалар бўлиши мумкин.

Хозирги вақтда синтетик органик ионалмашувчилар кенг қўлланилади. Ионалмашувчилар сунъий смолалар асосида олинади.

Бу сорбентлар сувда ва органик эритувчиларда эримади ва юқори ион алмашувчи юзага, танлаб олиш, кимёвий, термик ва механик мустахкамликка эга. Ионалмашувчилар катион- ва анион алмашувчига бўлинади.

Гел-хроматография.

Гел-хроматография (ёки гел-ичига кирувчи хроматография) суюқлик хроматографиясининг бошқа вариантларидан биридир.

Бу усулда эриган модда гел гранулаларини атрофини қуршаган эркин эритувчи ва гранула ичидаги эритувчилар орасида тақсимланади. Гел структураланган бўккан системадир. У турли ўлчамдаги ёриқларга эга. Бу

хроматографияда моддаларнинг ажралиши ажраладиган моддаларнинг молекулаларини размерларини нисбатига ва гел ёриқларининг ўлчамларига боғлиқ. Молекула ўлчамидан ташқари гел-хроматографияда молекуланинг шакли катта рол ўйнайди. Айниқса, бу фактор полимерларни эритмаларида катта аҳамиятга эга. Масалан бир хил молекуляр массага эга бўлган молекулалар турли хил шаклларни эгаллайди (сферик, глобуляр ва бошқа).

Гел тўлдирилган колонкалардан аралашма компонентлари ўтказилганда моддалар молекуляр массаларига қараб тақсимланади: биринчи бўлиб энг катта молекулалар ювилади, айниқса гел ёриқларидан катта ўлчамдаги молекулалар ювилади, чунки улар гел ёриқларига кира олмайди ва ташқарида қолади. Майда молекулалар гел ичига кириб ажралиш жараёни диффузия коэффициентига боғлиқ (\bar{D}).

Эйнштейн тенгламасига мувофиқ диффузия коэффициенти заррача радиусига тескари пропорционалдир:

$$\bar{D} = RT / (6\pi\eta N_A r)$$

бу ерда: η - мухитнинг қовушқоқлиги. N_A – Авогадро сони.

Гел-хроматография учун мақсадга мувофиқ холда гидрофил ва гидрофоб сорбентлар ишлатилади.

Гидрофил сорбент сифатида динитрил геллари (сефадекс ва молселектлар), полиакриламид геллар (биогеллар), оксиалкилметакрилат геллар (сеферонлар ва бошқалар).

АСОСИЙ АДАБИЁТЛАР

1. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. – М.: изд. МГУ, 1979.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования химии. Т.1. М.: Высшая школа, 1987, т.2, 1989.
3. Паперно Т.Я., Поздняков В.П., Смирнова А.А., Елагина А.М. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. – М.: Просвещение, 1977.
4. Сергеев Н.Н. Спектроскопия ЯМР. – М.: МГУ, 1981.
5. Терентьев Л.И. Масс-спектрология в органической химии. – М.: Наука, 1984.
6. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии.. – М.: Химия, 1978, 374 с.
7. Энгельгарт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. – М.: Мир, 1980. 245 с.
8. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. – М.: Высшая школа, 1994.
9. Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1977, 182 с.
10. Перри Б.В. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. – М.: Мир, 1974, 259 с.
11. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987, 248 с.
12. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983, 201 с.
13. www.texhologiy.ru
14. <http://www.iconstel.net>
15. www.google.com
16. www.ecolife.com

1–амалий машғулот: Галогенорганик бирикмалар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологиялари.

Ишдан мақсад: Органик бирикмаларга галоген атомларини киритиш жараёнларини ўрганиш.

Органик бирикмаларга галоген атомларини киритиш жараёнларини галогенлаш дейилади. Галогенлаш реакциялари галоген атомининг табиатига мос фарқланади ва уларга фторлаш, хлорлаш, бромлаш ва ёдлаш киради.

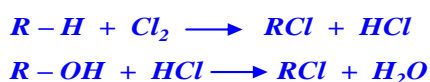
Галогенлаш органик моддалар синтезида муҳим ўрин тутади. Бу усул билан қуйидаги соф органик маҳсулотлар олинади:

- хлорорганик оралик маҳсулотлар (1,2-дихлоретан, хлоргидринлар, алкилхлоридлар);
- хлор ва фторорганик мономерлар (винил хлорид, винидиденхлорид, тетрафторэтилен);
- хлорорганик эритувчилар (метилен хлорид, углерод туртхлорид, уч ва туртхлорэтилен);
- хлор ва броморганик пестицидлар (гексахлорциклогексан, пентахлорфенол)

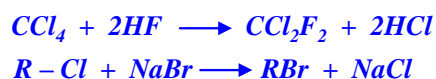
Галогенлаш реакциялари 3 турга бўлинади:

1. Ўрин алмашиш;
2. Бириктириш;
3. Ажралиш.

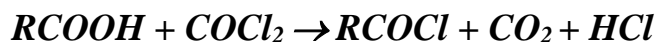
Ўриналмашиниш реакциясида углеводород молекуласидаги водород атом иёки реакция гуруҳи галоген билан ўриналмашади.



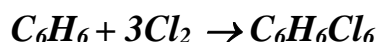
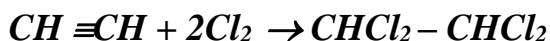
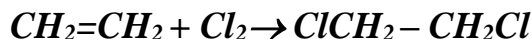
Галоген тутган углеводородлардаги бир галоген атомини бошқа галоген атомга алмашинишдан бром, фтор ва ёдли хосилаларни олиш мумкин:



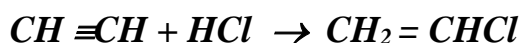
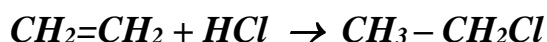
Органик бирикмадаги **ОХ**-гурухни галогенга алмашиниши натижасида кислоталарнинг хлор ангидридлари олинади:



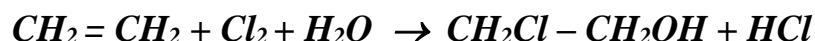
Бириктириб олиш реакциялари тўйинмаган углеводородга галоген бирикиши билан боради. Эркин галогенлар $C=C$, $C\equiv C$ ва $C_{A_p}-C_{A_p}$ боғларга бирикиш қобилиятига эга:



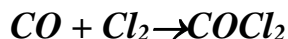
Гидрогалогенлар ҳам шундай реакцияларга киришади:



Олефинлар хлоргидрин бирикиш реакциясига киришади:



Баъзи ҳолларда хлорлаш қуйи валентлик ҳолатида ҳам рўй беради. Масалан, углерод оксид ва хлордан фосген ҳосил қилиб таъсирлашади:



Хлорли ҳосилаларни ажралишире реакцияларини бир нечта турлари бор:

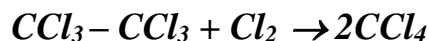
Дегидрохлорлаш:



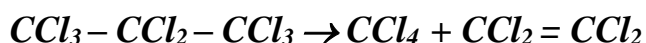
Дехлорлаш:



Хлоролиз ёки хлоринолиз (хлор таъсирида углерол – углерод боғини узилиши):



Юқори температура таъсири (пиролиз):



Галогенловчи агентлар. Энг муҳим галогенловчи агентлар – бу эркин галогенлар ва сувсиз галогенводородлардир. Атмосфера босими остида уларнинг қайнаш температуралари қуйидагича, °С:





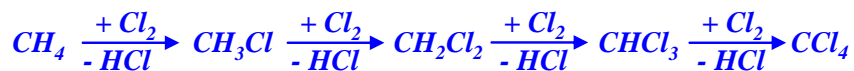
Айни галогенлар органик эритувчиларда яхши эрийди; уларнинг эрувчанлиги $Br_2 > Cl_2 > F_2$ ва $HBr > HCl > HF$ қаторида камайиб боради. Бу хусусиятлари уларни суюқ фазада галогенлашда муҳим аҳамиятга эга. Улар ўткир хидли бўлиб, кўзни, нафас олиш органларини яллигланишига сабаб бўлади, эркин галогенлар бўғиш хусусиятига эга.

Радикал занжирли хлорлаш

Барча галогенлаш жараёнлари, уларнинг амалга ошиш механизми буйича 2 гуруҳга бўлинади: радикал занжирли ва ион-каталитик.

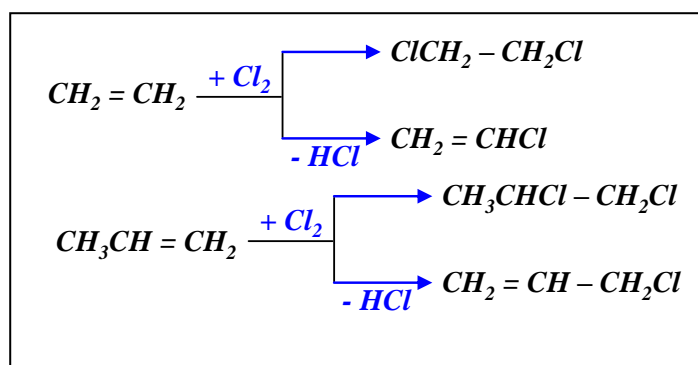
Радикал занжирли хлорлаш реакцияларида парафин, олефин ва ароматик углеводородлардаги водород атоми ҳисобига ўрин алмашинади, шунингдек, галогенларни $C = C$ ва $C_{Ar} - C_{Ar}$ боғларга бирикиши содир бўлади.

Парафин углеводородлари фақат ўрин алмашилиш реакцияси орқали молекуладаги водород атомини бирин-кетин галогенга алмаштиради.



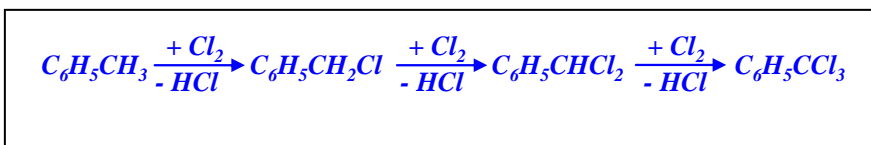
Олефинлар радикал-занжирли хлорланади.

Реаксия газ муҳитида ион катализаторларисиз амалга ошади ва хлорни кушбоғга бирикиши ва водород атомини алмашилиши билан боради:



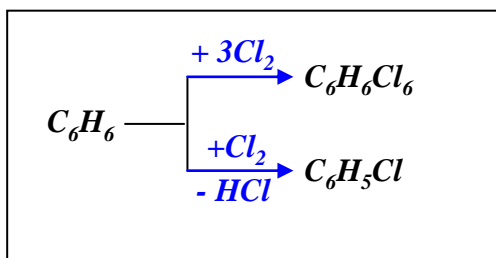
Олефинларнинг хлор билан реакцияси давомида ҳарорат ошиши билан бирикиш реакцияси секинлашади, ўрин олиш реакцияси эса тезлашади.

Ароматик углеводородлар ҳам радикал-занжирли механизм асосида хлорлаш реакциясига киришади. Олефинлар сингари реакция 3 хил юналишда бориши мумкин. Ён занжирни урин алмашиши, ароматик халқада ўрин алмашиши ва халқадаги C – C бога бирикиш ҳисобига содир бўлади. Бензол қатори углеводородларида ён занжирдаги водород атоми ўринини бирин-кетин хлор атоми олиши мумкин:



Агар ароматик халқага уланган занжир узун булса, ўрин олиш а-ҳолат бўйича боради, масалан: этилбензолдан а-хлоретилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$ ҳосил бўлади.

Бензол гомологлари хлорлашда ҳарорат пасайиши (< 30 °C) билан халқадаги C – C бог бўйича хлорнинг бирикиши ортади, ҳароарт ошиши билан эса C – H богдаги водороднинг хлорга алмашиши кўпаяди. Масалан, паст ҳароратда (< 30 °C) бензолдан гексахлорциклогексан, юқори температурада эса хлорбензол ҳосил бўлади:

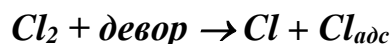


Радикал занжирли хлорлаш реакциялари механизми ва кинетикаси Радикал занжирли хлорлаш реакциялари уч босқичда содир бўлади:

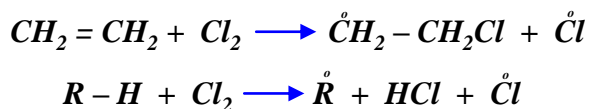
1. Занжир ҳосил булиши;
2. Занжирни давом этиши (занжирни усиши);
3. Занжир узилиши.

1. Занжир ҳосил бўлишини таъминлашнинг бир неча усуллари бор. Радикал-занжирли хлорлаш жараёнлари тармоқланмаган занжирли реакциялар турига мансуб булиб, реакция натижасида оралик хлор атомлари ва эркин радикаллар ҳосил бўлади. Газ фазасида термик хлорлашда юқори ҳарорат таъсирида хлор молекулаларининг идиш деворлари ёки насадкага

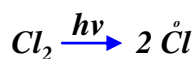
урилиши натижасида хемосорбция орқали Cl – Cl боғларининг узилиши осонлашади:



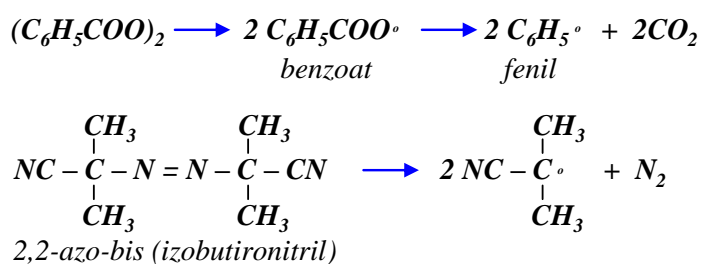
Баъзи ҳолларда, термик хлорлаш реакцияси паст температураларда (100 – 200°C) бошланади (хлор молекуласи ани ҳароратларда атомларга ажрала олмайди), бунда атом ва радикалларни ҳосил булиши хлорни органик модда билан ўзаро таъсири орқали амалга ошади:



Фотохимёвий хлорлашда хлор молекуласининг атомларга булиниши квант нур энергиясини ютиш ҳисобига содир бўлади. Масалан, ултрабинафша нурлар ёрдамида хлор молекуласи хлор радикалларига парчланади (симоб – кварц лампаси ёрдамида):



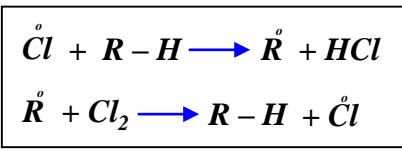
Кимёвий инициирлаш инициаторлар иштирокида содир бўлади. Хлорлашда бензоил пероксиди ёки 2,2-азобис изобутиронитрил инициаторлари (порофор) ишлатилади.



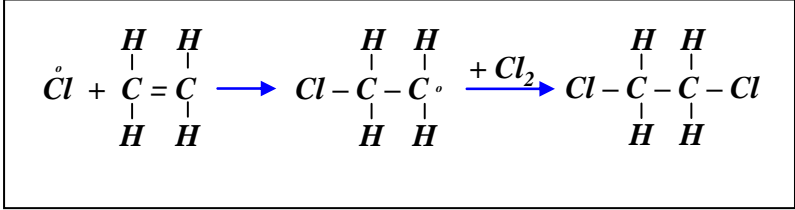
Ҳосил бўлган фенил радикаллари хлор молекуласига бирикиши натижасида хлор радикаллари ҳосил бўлади:



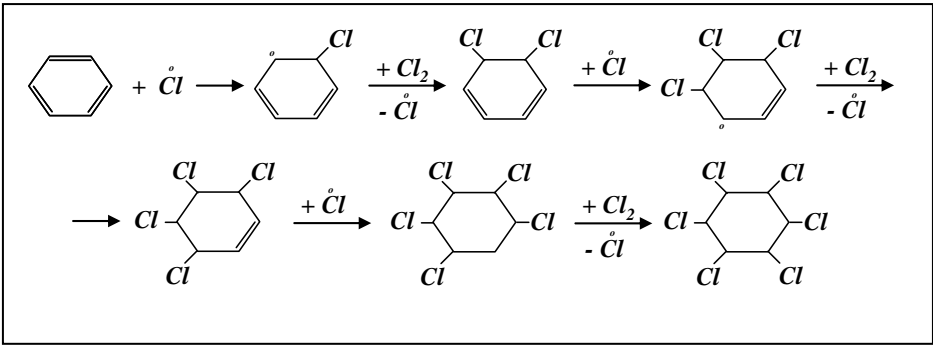
2. **Занжирни давом этиши** (занжирни ўсиши) хлор атомлари ёрдамида амалга ошади:



Олефинларга бирикиши куйидагича бўлади:



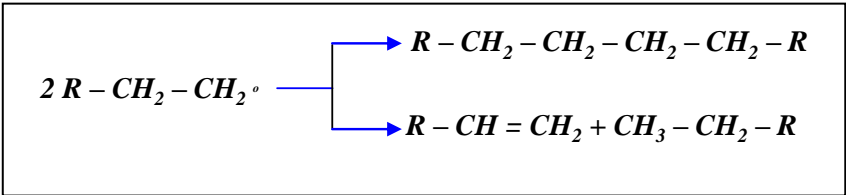
Ароматик углеводородлардаги хлорни бирикиш реакцияси қийин амалга ошади:



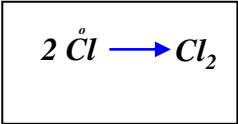
Занжирнинг узунлиги, яъни звеноларининг сони ўта тоза моддалар ишлатилганда бир неча ўн мингтага етиши мумкин. Ишлаб чиқаришда эса техник тозаланган моддалар ишлатилгани учун занжир бир неча юз звенолардан иборат бўлади.

3. Занжирни узилиши. Газли мухитда хлорлашда куйидаги чизиқли занжир узилишлари содир булиши мумкин:

- а) насадка ёки реактор деворига урилишдан
- б) углеводород радикалларининг бир-бири билан тукнашишидан:



в) хлор радикалларининг ўзаро бирикиши орқали:



г) углерод радикалининг хлор радикали билан тукнашишидан:



д) ингибиторлар таъсирида (феноллар, кислород, олтингугурт бирикмалари орқали).

Суюқ мухитда хлорлаш технологияси

Суюқ мухитда радикал-занжирли хлорлаш нисбатан паст температурада олиб борилади (40-150°C) ва хар доим инициатор ёки аралашмани нурлатиш талаб қилинади. Бу эса, термик хлорлашда ортикча иқтисодий маблағ сарф булишига олиб келади. Шунинг учун, суюқ мухитда хлорлаш усули термик беъқарор моддалар олишда, яъни HCl ни ажратувчи моддалар синтезида узини оқлайди (монохлорпарафинлар, полихлоридлар C_2 ва ундан юқори). Суюқ мухитда хлорлаш молекулага иккита, учта ва ундан ортик хлор атомини киргизишда қулай ҳисобланади. Бу усул билан қуйидаги моддалар олинади.

Этаннинг полихлорли бирикмалари:

а) 1,1,2-трихлоретан- Cl_2CH-CH_2Cl суюқ модда, $t_{қай}=113,9^{\circ}C$ (1,2-дихлоретандан олинади, қушимча 1,1,2,2- ва 1,1,1,2-тетрахлоретан ҳосил бўлади).

б) 1,1,1-трихлоретан ёки метилхлороформ суюқ модда $t_{қай}=74,1^{\circ}C$ (1,1-дихлоретандан олинади, қушимча 1,1,2-трихлоретан ва тетрахлоретан ҳосил бўлади). Куп микдорда ишлаб чиқарилади ва яхши эритувчи ҳисобланади.

в) Пентахлоретан суюқ модда, $t_{қай}=186,8^{\circ}C$ (1,2-дихлоретан ёки 1,1,2,2-тетрахлоретанни хлорлаб олинади). Қиммат эритувчи – тетрахлоретилен олиш учун ишлатилади.

г) Гексахлоретан кристал модда, (хлоретанларни хлорлаб олинади). Эритувчи: трифтортрихлор этан ва фреон трифторхлоретилен олиш учун ишлатилади.

Хлорпарафинлар турли сифат кўрсаткичлари билан ишлаб чиқарилади ва турли сохаларда қўлланилади. Хлорпарафин-13, таркибида 12 – 14 % хлор сақлайди (керосин ёки парафинли нефтнинг ($C_{12} - C_{16}$))

фракциясидан олинади). Сирт фаол моддалар синтези учун ишлатилади. Суюқ парафинлар (таркибида 40 – 49 % хлор сақлайди) пластификаторлар сифатида қушилади. Қаттиқ парафинлар таркибида 70 – 72 % хлор бўлади, пластмасса ва каучукларга ёнишини камайтирувчи қушимча сифатида қушилади. Хлорли полимерларга хлоркаучук, хлорли полиетилен, полипропилен ва хлорли поливинилхлорид (хлор 70 % гача) киради. Полимерлар таркибига хлор киритиш билан уларнинг эластиклиги ортади, адгезион хусусиятлари яхшиланади.

Хлорли ароматик углеводород маҳсулотлари

а) Бензил хлорид, суюқлик, $t_{қай} = 179,3^{\circ}C$, моддалар таркибига бензил гуруҳини киритиш реагент сифатида қўлланилади (бензилцеллюлоза, бензил, эфирлар, бензил спирти, бензилцианид, бутилбензилфталит ва б.ш.). Толуолни хлорлаш юли билан олинади.

б) Гексахлорли ва гексахлор-п-ксилол, кристал моддалар – м- ва н-ксилолни хлорлаш орқали олинади. Изофтал ва терефтал кислоталарнинг ангидридини олиш учун ишлатилади. Медицинада оғриқ қолдирувчи сифатида қулланилади.

в) 1,2,3,4,5,6- гексахлорсиклогексан ёки гексахлоран, кристалл модда $m_{қай} = 112-113^{\circ}C$. Бензолни хлорлаш билан олинади, инсектисид сифатида ишлатилади.

Жараённинг технологияси. Суюқ фазадаги радикал-занжирли хлорлаш технологияси бир нечта боскичлардан иборат:

хом-ашёни тайёрлаш, хлорлаш, чикувчи газларни қайта ишлаш ва HCl йиғиш, суюқ реакция массасини қайта ишлаш ва реакция маҳсулотларини ажратиш.

Реагентларни тайёрлаш. Асосан, суюқ хлор буглатилади ва хона хароратига якин температурада иситилади. Органик реагентлар баъзи ҳолларда махсус тозаланмасдан насос орқали реакторга юборилади. Улар таркибидаги намлик сульфат кислота ёрдамида куриштилади. Органик реагент-азеотроп хайдаш орқали ёки каттиқ адсорбентлар ёрдамида сувдан

ажратилади. Органик реагент таркибидаги олтингугуртли бирикмалар гидротозалаш орқали амалга оширилади.

Учмайдиган моддаларни, масалан, юмшок ва каттик парафинларни хлорлашда, газни сув билан совутишни узи етарли. Сунгра газдаги $ХСл$ ютилтирилади. Урин алмашилиш реаксиялари билан хлорлашда куп микдорда $ХСл$ хосил бўлади, шунинг учун уни сув билан абсорбсиялаш натижасида 20 – 30 % ли хлорид кислота олиш мумкин.

Газ фазасида хлорлаш технологияси

Газ фазасида хлорлаш нисбатан камроқ қўлланиладиган жараён бўлиб, айнан метаннинг хлорли хосилалари, аллил- ва металлил-хлорид, дихлорбутенлар олиш учун фойдаланилади.

Метаннинг хлорли хосилалари саноатда мухим аҳамиятга эга.

Хлор метан(атмосфера босимида газ, $t_{қай}=23,7^{\circ}C$). Диметилдихлорсилан, метилмеркаптан олишда метилловчи агент сифатида қўлланилади.

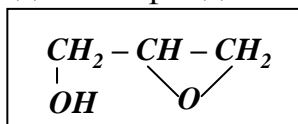
Метиленхлорид (дихлорметан)(суюқлик, $t_{қай}=39,8^{\circ}C$), эритувчи.

Хлороформ (трихлорметан) $CHCl_3$ (суюқлик, $t_{қай}=61,2^{\circ}C$) хладагент – фреон олишда, ҳамда мухим мономер тетрафтор этилен олишда кулланилади.

Тетрахлорметан (углерод тўрт хлорид)(суюқлик $76,5^{\circ}C$) эритувчи сифатида қўлланилади.

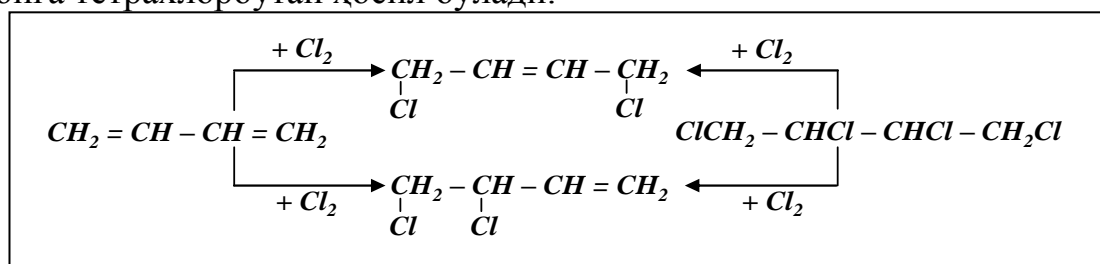
Ушбу хосилаларни метанни хлорлаш билан олиш мумкин. Бироқ, хлор метанни синтез қилиш учун бошқа усулдан, яъни метанолни гидрохлорлашдан фойдаланилади:

Аллилхлорид ва металлилхлорид суюқлик булиб, уларнинг қайнаш хароратлари $45,0$ ва $72,2^{\circ}C$ га тенг. Аллилхлорид турли моддаларга аллил гурухи киритишда (аллил эфирлари, аллиламин, аллилсахарозалар) ва айниқса эпихлоргидрин олишда кенг фойдаланилади.



Эпихлоргидриндан эпоксид полимерлари ва глисерин синтез қилинади. Металлилхлорид пестицид сифатида қулланилади, шунингдек молекулалар таркибига металлил гурухи киритишда фойдаланилади, масалан: металлилсульфонат олиш учун. Аллил ва металлилхлоридлар газ фазасида пропилен ва изобутенни хлорлаш билан олинади.

Бу моддалар газ фазасида радикал занжирли хлорлаш билан олинади. Хом ашё сифатида 1,3-бутадиендан фойдаланилади. Бунда дастлаб дихлорбутенлар аралашмаси ҳосил бўлади, сунгра кўш богни туйиниши ҳисобига тетрахлорбутан ҳосил бўлади:



Охирги реакцияни тўхтатиш учун, хлорга нисбатан 1,3-бутадиенни миқдорини ортиқча олиш керак. Дихлорбутенлар органик синтезида оралик маҳсулот сифатида муҳим аҳамиятга эга. 1,4-Изомер адиподинитрил, гексаметилендиамин ва адипин кислота олишда хом ашё ҳисобланади. 1,2-Изомердан эса хлоропрен олинади. Хлорлаш жараёнида иккала изомер аралашмаси ҳосил бўлади, лекин улар рух ёки мис тузлари катализаторлигида бир-бирига қайта изомерланиши хусусиятига эга.

Газ фазасида хлорлашда суюқ хлорни буглатиш натижасида олинган хлордан фойдаланилади. Жараёнга таъсир этувчи энг муҳим технологик параметрлар ҳарорат ва реагентлар нисбати ҳисобланади. Аллил ва металлилхлорид олишда углеводородларни хлорга нисбатан ортиқча олиш зарур бўлади. Масалан, аллилхлорид синтез қилинганда углеводород ÷ хлор 5:1, металлилхлорид олишда эса 2:1 нисбатларда олинади. Аллилхлорид ишлаб чиқаришда ҳарорат танлаш бириктиришга нисбатан ўрин алмашилиш селективлигига асосланган бўлиб, жараён 500 – 520 °С да олиб борилади. Металлилхлорид ишлаб чиқаришда реакция 150 – 200 °С да олиб борилади. Дихлорбутенлар синтези ≈300 °С да ортиқча 1,3-бутадиен олинганда амалга ошади.

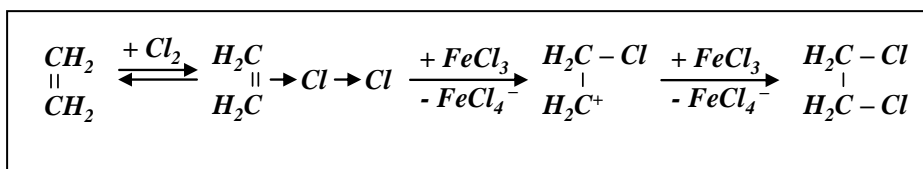
Метанни хлорлашда қуйидаги тайёр маҳсулотлар ҳосил бўлади: метиленхлорид, хлороформ, тетрахлорметан ва уларнинг аралашмаси. Хом ашёлар нисбати $\approx 0,8 : 1$. Метанни хлорлаш термик йўл билан $500 - 550^\circ\text{C}$ да, термокаталитик усулда эса $350 - 400^\circ\text{C}$ да олиб борилади.

Газ фазадаги хлорлаш атмосфера босимда реагентлар аралашмасини хлораторга узлуксиз юбориш билан амалга оширилади.

ИОН КАТАЛИТИК ГАЛОГЕНЛАШ

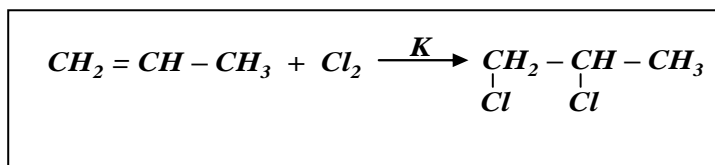
Бу жараёнларга қўшбоғ ва уч боғларга галогенларни бириктириш, олефинларни хлоргидрирлаш, гидрохлорлаш, ароматик халқада ўрин алмашиниш ва баъзи бир кислород ва азотли бирикмаларни хлорлаш киради.

Эркин галогенлар ёрдамида галогенлаш. Галогенларни $\text{C}=\text{C}$ боғларга бириктириш ҳисобланади:



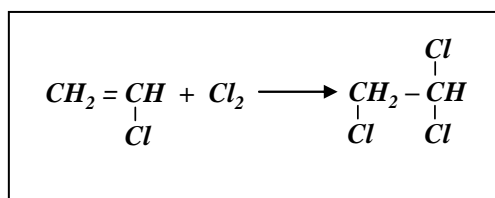
Олинадиган маҳсулотлар:

1,2-дихлоретан (суюқлик, $t_{\text{қай}}=83,5^\circ\text{C}$):

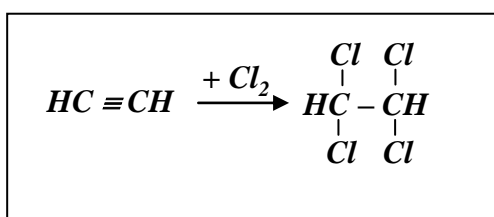


1,2-дихлорпропан (суюқлик $t_{\text{қай}}=98,6^\circ\text{C}$):

1,1,2- трихлоретан

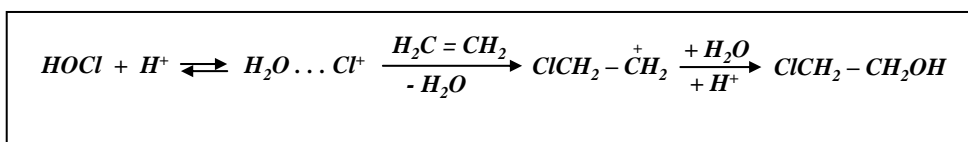


1,1,2,2- тетрахлоретан

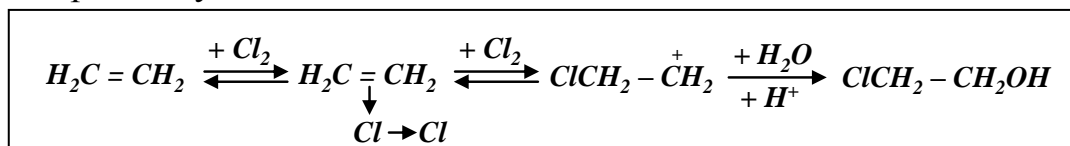


Жараённинг технологияси. Юқоридаги реакциялар юқори тезлик ва танловчанликда содир бўлади, шунинг учун уларнинг хом ашёлари тоза булиши шарт эмас. Жараён газсимон реагентларни суяқ маҳсулотга барботирлаш юли билан амалга оширилади, реакция эритмада $70-100^{\circ}\text{C}$ да кислород ва катализатор иштирокида содир бўлади. Органик реагентнинг хлорга нисбатан стехиометрик коэффициентиغا яқин ёки олефиннинг миқдорини 5 % ортиқча олиш мумкин. Бунда хлор тўлиқ реакцияга киришади.

Хлоргидринлаш реакциялари. Дастлаб, хлоргинлаш реакцияси хлорни сувда гидролизланиши натижасида ҳосил бўлган гипохлоридни бирикиши натижасида содир бўлади деб ҳисобланганлиги сабабли гипохлорлаш деган ном берилган. Кейинчалик, нейтрал муҳитда олефинлар билан жуда секин реакцияга кириши, лекин эритманинг кислоталилиги ортиши билан реакция тезлашиши аниқланган. Бу ҳодисани хлорнинг гидратланган катион ҳосил булиши билан тушунтириш мумкин, чунки у кучли электрофил агенти булиб олефинлардаги қўшбоғга бирикиши ҳисобига σ -комплекс ҳосил қилади ва у сув билан бирикиши натижасида хлоргидрин ҳосил бўлади:



Реакция хлорнинг сувли эритмасида содир бўлса, хлор катиони ҳосил бўлиши эҳтимоли камайд. Бу ҳолда қўшбоғга таъсир этувчи электрофил агент хлор молекуласи ҳисобланади:



Реакция тезлигини иккинчи тартибли тенглама билан қуйидагича изоҳлаш мумкин:

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

Олефинларнинг реакция фаоллиги бўйича қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:



Хлоргидринлаш реакциялари ёрдамида олинаниган маҳсулотлар:

Пропиленхлоргидрин изомерлари аралашмаси пропиленни хлоргидринлаш натижасида ҳосил бўлади.

Дихлоргидрин глисерин ва унинг изомери 5 % - ли сувли эритма ҳолида аллилхлоридни хлоргидринлаш билан олинади.

Хлоргидринлашнинг 2 хил усули мавжуд: биринчи усулда пропилен ва хлор маҳсулотларнинг сувли эритмалари устидан барботирланади. Колоннанининг пастки қисмидан сув юборилади, сувнинг қизиши ҳисобига иссиқлик ташқарига чиқарилади. Агар газлар таркибида инерт қўшимчалар бўлса, унда иссиқликнинг бир қисми қайтар конденсатор ёрдамида қайта буглатиш ҳисобига камайтиради. Бунда сув билан биргаликда дихлорпропан ҳам буғланади. Буғлар конденсацияланади, уларни сепараторда ажратилади. Сув колоннага қайтарилади, 1,2-дихлорпропан тозалангандан сўнг истемолга берилади. Хлоргидрин эритмаси колоннанинг ён томонидан чиқарилади, уни охак ёрдамида нейтралланади ва пропиленоксиди синтез қилишига юборилади.

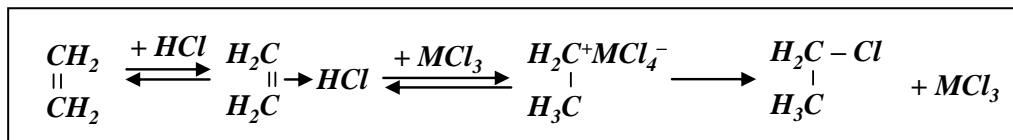
Бу усул дихлоргидрин, глисерин олиш учун қўлланилади, бунда аллилхлоридни буғ ҳолида реакция зонасига киритилади.

Гидрогалогенлаш. Углерод углерод қўш ёки учбоғлар ҳисобига галогенлаш жараёнлари муҳим амалий аҳамиятга эга.

$C = C$ боғлар буёича гидрогалогенлаш. Гидрогалогенлаш экзотермик қайтар реакция. Унинг мувозанати температура пасайиши билан ўнг томонга силжийди, ва $< 50^\circ C$ да реакция қайтмайди.

Турли галогенводородларнинг реакцияга киришиш қобилияти эркин галогенларнинг фаоллигига қарама-қарши равишда қуйидагича ортиб боради.

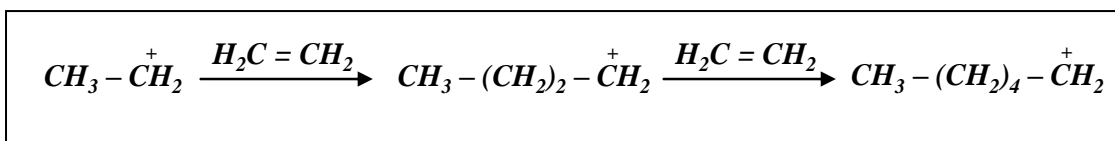
Гидрохлорлашда катализатор сифатида кўпинча $AlCl_3$ ёки $FeCl_3$ қўлланилади. Реакция электрофил механизм асосида содир бўлади. MCl_3 фаоллигини π -комплексни σ -комплексга ўтишининг осонлигида деб тушунтириш:



Иккала механизм учун бир хил кинетик тенглама мос келади, у эксперимент асосида анисланган:

$$r = [\text{MCl}_3][\text{HCl}][\text{RCh}=\text{Ch}_2]$$

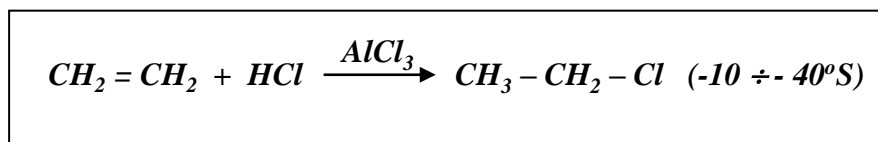
Гидрохлорлашда, асосан катализатор MCl_3 иштирокида оралик полимерланиш реакцияси ҳам содир бўлади:



Бунда суяқ паст молекулали полимерлар ҳосил бўлади, температура ортиши билан уларнинг миқдори ортади.

Олинадиган муҳим маҳсулотлар:

Этил хлорид, нормал шароитда газ (конденсацияланиш харорати $+12,3^\circ\text{C}$). Уни AlCl_3 иштирокида этиленга HCl таъсир эттириб олинади:



Этилхлорид этилловчи агент сифатида қўлланилади. Масалан, диэтилдихлорсилан ишлаб чиқаришда, тўрт этил қўрғошин ва х.к.

Этил бромид суяқлик ($t_{\text{қай}}=38,4^\circ\text{C}$). Уни, мотор ёқилғиларини октан сонини ошириш учун тетраэтилқўрғошин эритмасини тайёрлашда ишлатилади.

Мавзу буйича саволлар:

1. Галогенлаш жараёнларининг тавсифи.
2. Галогенлаш реакцияларининг турлари.
3. Радикал занжирли хлорлаш.
4. Суёқ фазада хлорлаш технологияси.
5. Этаннинг полихлорли хосилалари.
6. Хлорпарафинлар.
7. Аренларнинг хлорли хосилалари.
8. Суёқ фазада радикал-занжирли хлорлаш хлораторлари.
9. Суёқ фазада радикал-занжирли хлорлаш технологияси.
10. 1,1,1-трихлоретанни олиш технологияси.

Назорат саволлари

1. Галогенорганик бирикмаларнинг Республика кимё саноати ривожига аҳамияти.
2. Технология термини қандай таърифланади
3. Винилхлорид ишлаб чиқаришни жорий қилишнинг истиқболлари.
4. Этаннан винилхлорид синтез қилишни такомиллаштириш асослари.
5. Этилендан винилхлориднинг икки босқичли синтези.
6. Этилендан винилхлорид олишнинг бир босқичли жараёни. “Staffer” фирмаси жараёни
7. Оксидлаш-хлорлаш орқали этилендан винилхлорид олиш
8. Галогенлаш жараёнларининг тавсифи.
9. Галогенлаш реакцияларининг турлари.
10. Радикал занжирли хлорлаш.
11. Суёқ фазада хлорлаш технологияси.
12. Этаннинг полихлорли хосилалари.
13. Хлорпарафинлар.
14. Аренларнинг хлорли хосилалари.
15. Суёқ фазада радикал-занжирли хлорлаш хлораторлари.
16. Суёқ фазада радикал-занжирли хлорлаш технологияси.
17. 1,1,1-трихлоретанни олиш технологияси.

2-амалий машғулот: Skleartech технологияси бўйича йилига 125 минг тонна полиэтилен ишлаб чиқаришда хом ашёни сарф балансини ҳисоблаш

Ишдан мақсад: Skleartech технологияси бўйича йилига 125 минг тонна полиэтилен ишлаб чиқаришда хом ашёни сарф балансини ҳисоблаш.

Технологик жараён бўйича йилига 6000 тонна бутен-1 ишлаб чиқарилиб, турли маркали полиэтилен олишда бутен-1 ҳар хил миқдорда сомономер сифатида ишлатилади.

1. Бутен-1 ишлаб чиқаришда этиленни бутен-1 га айланиш миқдори 85%ни ташкил этади. Демак, йилига 6000 т бутен-1 ишлаб чиқариш учун сарф бўладиган этилен миқдори

$$6000 \cdot 85$$

X-100 $x=6000 \cdot 100/85=7058$ т.ни ташкил этади. Реакцияга киришмаган этилен ёқилғи газлари сифатида ажралиб чиқади ва ёқиб юборилади.

Демак, бутен-1 ишлаб чиқаришда этиленни ишлатиш (харажат қилиш) коэффициенти $7058 : 6000=1.1763$ га тенг.

2. 125 000 тонна полиэтилен олишда ишлатиладиган этилен миқдорини аниқлаймиз. Бир йилда сарф бўладиган этиленнинг умумий миқдори 137000 т.ни ташкил этади.

$$137\ 000 - 7058 = 129\ 942 \text{ тонна этилен.}$$

Демак, 125 000 тонна полиэтилен ишлаб чиқариш учун 129 942 тонна этилен ва 6000 тонна бутен -1 сарф қилинади.

3. 125 000 тонна полиэтилен ишлаб чиқариш учун харажат қилинаётган мономерларни миқдорини аниқлаймиз.

$$129\ 942 + 6000 = 135\ 942 \text{ тонна}$$

4. Технологик жараёнда мономерларнинг полимерга айланиш миқдори (конверсия) 95% ни ташкил этади. Демак, 135 942 тонна мономерлар аралашмасидан полимерга айланадиган миқдорини топамиз.

$$135\ 942 \cdot 95$$

$$X \cdot 95 \quad x = 129\ 144 \text{ тонна}$$

Демак, полимерланиш жараёнида полимерга айланмаган мономерлар аралашмасы (этилен+ бутен -1) миқдори:

$$135942 - 129144 = 6798 \text{ тоннани ташкил этади.}$$

Бу миқдордаги мономерлар аралашмасы технологик жараёнда қайтмас йўқотилади.

Демак, бутен -1 ва полиэтилен ишлаб чиқариш жараёнида ҳаммаси бўлиб $1058 + 6798 = 7856$ тонна этилен (этилен+бутен-1 аралашмасы) қайтмас йўқотилапти.

Энди полиэтилен ишлаб чиқариш технологик жараёни охиридан полимерланишда ҳосил бўлган йўқотишларни ҳисоблаб топамиз.

5. Ҳосил бўлган полиэтилен гранулаларини элашда катталиги тўғри келмаган гранулалар миқдори, полимерга айланаётган мономерлар миқдорини 0.296 % ни ташкил этади.

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

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

6. Гранулага қирқиш вақтида совутиш сувида йиғилиб қолган полимерни майда заррачалари, полимерга айланаётган мономерлар миқдорини 0.23% ини ташкил этади.

$$129 \ 144 \text{ --- } 100$$

$$X \text{ --- } 0.23 \quad x = 129 \ 144 * 0.23 / 100 = 297 \text{ т.}$$

7. Экструдерлаш жараёнида учиб чиқаётган циклогексанни чиқариб юбориш тирқишидан йўқотилаётган полимер миқдори, полимерга айланаётган мономерлар миқдорини 0.6574 % ини ташкил этади.

$$129 \ 144 \text{ --- } 100$$

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

$$X = 129 \ 144 * 0.6574 / 100 = 849 \text{ тонна}$$

8. Қолдиқ циклогександан тозалашда (буғлатгичда) циклогексан буғлари билан олиб чиқилаётган полимер миқдори, полимерга айланаётган мономерлар миқдорини 0.183% ни ташкил этади.

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

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

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

9. Циклогександа эриган мономерлар (паст молекулали) полиэтилен миқдори, полимерга айланаётган мономерлар миқдорини 1.8% ини ташкил этади.

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

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

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

10. Фаолсизлантирилган катализаторлар билан чўкмага тушиб, олиб чиқиб кетилаётган полимер миқдори, полимерга айланаётган мономерлар миқдорини 0.0424 % ини ташкил этади.

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

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

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

Бутен -1 ишлаб чиқариш материал баланси 2.9-жадвалда келтирилган.

2.9-жадвал

Кириш		чиқиш	
номи	миқдори	номи	миқдори
этилен	7058 т.	1. Бутен – 1 2. Ёқилғи газлар билан чиқадиган ва қайтмас газлар	6000 т. 1058 т. (қайтмас)
жами	7058 т.		7058 т.

Полиэтилен ишлаб чиқариш жараёни материал баланси жадвали.

2.10-жадвал

кириш		Чиқиш	
номи	Миқдори (т)	номи	Миқдори (т)
1. Этилен 2. бутен-1	129942 6000	1. Полиэтилен 2. Полимерлашда полимерга айланмай йўқоладиган мономерлар 3. Элашда катталиги тўғри келмаган гранулалар 4. Гранулага қирқилаётганда ҳосил	125000 6798 (қайтмас) 382.3 (қайтар) 297 (қайтар)

		бўладиган полиэтилен майда заррачалари 5.Экструдер тирқишидан чиқаётган полиэтилен 6.Циклогександа эриган паст молекула массали полиэтилен 7.Паст молекулали полиэтилен 8.Фаолсизлантирилган катализатор қолдиқлари билан чиқиб кетаётган полиэтилен	849 (қайтар) 236.3 (қайтар) 2324.6 (қайтмас) 54.8 (қайтмас)
Жами	135 942	Жами	135 942

**Бутен -1 ва полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумий материал баланси
жадвали.**

2.11-жадвал

Кириш		Чиқиш	
номи	Миқдори	номи	Миқдори
1. Бутен -1 олиш учун этилен	7058 т.	1.Полиэтилен	125000
2. Полимерланишга олинган этилен	129 942	2.бутен -1 олишда қайтмас йўқотиладиган этилен	1058
		3.Полиэтилен ишлаб чиқаришда ҳосил бўлган қайтар чиқиндилар	1764.6
		4.Полиэтилен ишлаб чиқаришдаги қайтмас йўқотишлар	9177.4
Жами	137000	Жами	137000

Турли маркали полиэтилен ишлаб чиқаришда кўшимчалар (антиоксидантлар, сирғаниш агентлари, антиадгезивлар ва х.к.) технологик жараёни турли босқичларида полиэтилен таркибига қўшиладилар. Қўшимчаларни қайси босқичда қўшилишига қараб, шу босқичдан бошлаб уларни ҳаражати ва йўқотилиши материал баланс таркибига киритилиши шарт.Ундан ташқари материал баланс таркибига полимерланишда қатнашаётган катализатор комплексини ташкил этувчи моддалар, катализаторларни фаолсизлантирувчи моддалар, эритувчи сифатида ишлатилаётган циклогексанларни ишлатилаётган миқдори ва уларни йўқотиш миқдорлари ҳам киритилиши керак.

Полимерлар ишлаб чиқариш корхоналарида асосий ва ёрдамчи жиҳоз ва дастгоҳларни танлаш ва ҳисоблаб чиқиш.

Лойиҳани ушбу бўлимида технологик жараёнда ишлатиладиган барча асосий ва кўшимча жиҳоз ва дастгоҳлар танланади. Лойиҳалашда берилган йиллик ишлаб чиқариш унумдорлигидан, ҳамда ҳар бир жиҳоз ва дастгоҳни ишлаб чиқариш унумдорлигидан келиб чиқиб, ушбу жиҳоз ва дастгоҳларни технологик жараёнда ишлатилиши лозим бўлган сони ҳисоблаб топилади. Ушбу ҳисоб ишларини бажариш учун талаба лойиҳада ишлаб чиқарилиши кўзда тутилган маҳсулотни ишлаб чиқариш корхонасида қандай амалга оширилишини (узлукли, узлуксиз, неча сменалик, ҳафтасига неча кун ишланади) билиши керак. Бир йил давомида неча кун ва неча соат маҳсулот ишлаб чиқаришда сарфланишни ҳисоблаб топилганидан сўнг, ҳар бир жиҳоз ва дастгоҳни 1 соатдаги ишлаб чиқариш унумдорлигига қараб уни керакли сони ҳисоблаб топилади.

Қуйида узлукли, 2 сменали, ҳафтасига 5 кун ишлайдиган корхонани бир йиллик иш соатини ҳисоблаб топиш намуна сифатида келтирилган.

$$365 - (52 \cdot 2 - 6 - 3) = 252$$

бу ерда: 365 – бир йиллик кунлар сони

52- бир йилдаги шанба кунлари сони

52- бир йилдаги якшанба кунлари сони

6- бир йилдаги байрам кунлари сони

3- бир йилда режалаштирилмаган таъмирлар учун сарф бўладиган кунлар сони.

Юқорида келтирилганидек корхона 2 сменада (ҳар бир смена иш вақти 8 соатдан бўлганида) ишлашини ҳисобга олсак, бир йиллик иш соатларини қуйидагича ҳисоблаймиз.

$$252 \times (8 \cdot 2) = 4032 \text{ соат.}$$

Ушбу соатлар ҳисобланиб топилгач ҳар бир танланган жиҳоз ва дастгоҳни бир соатлик ишлаб чиқариш унумдорлигига топилган сонини кўпайтирилса, ушбу жиҳозни бир йилда ишлаб чиқариши мумкин бўлган маҳсулот миқдори аниқланади. Масалан соатига 300 кг (0.3т) маҳсулот

ишлаб чиқариш унумдорлигига эга жиҳозни бир йиллик ишлаб чиқариш унумдорлиги

$$4032 \times 0,3 = 1209,6 \text{ т.ни ташкил этади.}$$

Агар ушбу маҳсулотдан йилига 7000 т. ишлаб чиқариш режалаштирилган бўлса, керакли жиҳоз сони

$7000:1209,6=5,78 \approx 6$ деб қабул қилинади. Бунда жиҳозни фойдали иш коэффициенти

$$\frac{5,78}{6} = 0,965 \text{ ни ташкил этади.}$$

Назорат саволлари

1. Полимерларни паст молекулали моддалардан ажратиб турадиган асосий фарқлари.
2. Полимерларни эритувчиларда эришининг ўзига хослигини тушунтиринг.
3. Полимерларнинг юқори эластик ҳолати ва бу ҳолатни намоён этиш сабаблари.
4. Полимерларни ўртача массавий ва ўртача рақамий молекула массаларини топиш ва уларни фарқи нимани билдиради?
5. Полимерлар қандай реакциялар ёрдамида синтез қилинади? Мисоллар келтиринг.
6. Паст босимда полиэтилен олиш технологиясида катализатор миқдори, ПЭ структура ва хоссаларига таъсири.
7. Ўрта босимда полиэтилен олиш технологиясида катализатор ҳили, уни киритилиши.
8. Циглер-Натта катализаторлари иштирокида стереорегуляр полимер ҳосил бўлиш сабабларини реакцияларни мисолида тушунтиринг.
9. Инициаторлар, катализаторлар, сокатализаторлар, ростлагичлар, ингибиторлар нима, улар полимерланиш реакциясида қандай вазифани бажарадилар? Мисоллар билан тушунтиринг.
10. SKLEARTECH технологиясидаги уч хил реакторлар системасида олиб бориладиган технологик жараёнлар фарқи.

3 – амалий машғулот: Ёғочсозлик ва целлюлоза саноатидаги

инновацион технологияларни ўрганиш

Ишдан мақсад: Ёғочсозлик ва целлюлоза саноатидаги инновацион технологияларни ўрганиш.

Машғулотни бажариш тартиби:

1. Назарий материалларни тўлиқ ўрганиб чиқинг.
2. Тавсия қилинган адабиётлар бўйича мавзуга оид маълумотларни таҳлил қилинг.
3. Амалий машғулотга берилган топшириқларни ўқинг ва осондан мураккабга қараб бажаринг.
4. Ўтилган мавзулар бўйича график органайзерлар ишлаб чиқинг.
5. Ўтилган мавзулар бўйича iSpring тестларини ишлаб чиқинг.
6. Амалий машғулот мавзусига оид синквейн тузинг.
7. Кичик гуруҳларга бўлиниб ишлаб чиқилган график органайзерлар, iSpring тестлар ва синквейнларни таҳлил қилинг.

Топшириқлар

Термоёғоч хоссаларини ўрганиш

1. Термоёғоч олиш мумкин бўлган маҳаллий ёғочларни санаб беринг.
2. Термоёғочнинг қўлланилиш соҳаларини санаб беринг ва изоҳланг.
3. Термоёғочнинг асосий хоссаларини санаб беринг.
4. Ёғочни броширлаш жараёнининг моҳиятини тушунтириб беринг.
5. Термоёғоч ва броширланган ёғочни ўзаро таққосланг.

Ёқилғи брикетларини ўрганиш

6. Республиканинг ёқилғи брикетларига бўлган эҳтиёжини баён қилинг.
7. Ёқилғи брикетларининг афзалликларини ва уларни ишлаб чиқариш ва қўллашдаги муаммоларни баён қилинг.
8. Ёқилғи брикетининг турларини санаб беринг ва уларни тавсифланг.
9. Ёқилғи брикети ва пеллетни ўзаро таққосланг.
10. "RUF" брикетлари, "Nestro" брикетлари, "Pin-Kay" брикетларини ўзаро таққосланг.
11. Брикетларнинг чўғланиб ва алангаланиб ёниш жараёнини таққосланг, бу жараёнларнинг физик ва кимёвий моҳиятини изоҳланг.

Куйдирилган биомассани ўрганиш

12. Республиканинг куйдирилган биомассага бўлган эҳтиёжини баён қилинг.
13. Куйдирилган биомассаларнинг афзалликларини ва уларни ишлаб чиқариш ва қўллашдаги муаммоларни баён қилинг.
14. Биомассани куйдириш жараёнлари режимларини айтиб беринг.
15. Биомассани куйдиришда ҳосил бўладиган маҳсулотларни айтиб беринг.
16. Биомасса таркибида Н:С ва О:С нисбатларининг ўзгариши билан сифат ўзгаришини таърифланг.
17. Биомассани куйдириш ва зичлаш жараёнларида қўлланиладиган усуллар ва реакторларни санаб беринг.

Фойдали манзиллар

1. <https://flagma.uz/ru/toplivny-briket-iz-opilok-so1366039-1.html>
2. <https://www.openbusiness.ru/html/dop10/proizvodstvo-briketov.htm>
3. <https://bio.ukr.bio/ru/articles/2346/>
4. <http://www.parmatech.org/toplivnye-brikety.html>
5. <https://teplo.guru/kotly/toplivnyie-briketyi.html>
6. <https://bio.ukr.bio/ru/articles/2346/>
7. <https://bio.ukr.bio/ru/articles/2582/>
8. <http://argo-trade.com/pellets>
9. <https://bio.ukr.bio/ru/articles/7540/>
10. <https://www.tproekt.com/biznes-po-proizvodstvu-pelletov-iz-opiloktehnologiya-proizvodstva-pellet/>
11. <https://www.forumhouse.ru/articles/house/6853>
12. <https://www.peredelka.tv/articles/flat/systems-constructions/floor/materials/termodrevesina/>
13. <http://www.tavis.com.ua/termodrevesina/>
14. <https://derevovdom.ru/articals/45>
15. <https://lunawood.com/ru/thermowood/>

Назорат саволлари

- 1.Термоёғочни олиш усуллари ва режимларини айтиб беринг.
- 2.Термоёғоч хом ашёси сифатида қандай ёғоч турлари ишлатилади?
- 3.Ёғочга термик ишлов бериш қандай физик ўзгаришларга олиб келади?Бунинг натижасида ёғочда қандай ноёб хоссалар пайдо бўлади?
- 4.Термоёғочнинг асосий хоссаларини санаб беринг.
- 5.RUF-брикетлари қандай олинади?
- 6.Пеллетлар деганда нимани тушунаси?
- 7.NESTRO цилиндрик брикетларининг хоссаларини айтиб беринг.
- 8.Pin-кау брикетларини таърифлаб беринг.
- 9."RUF" брикетлари, "Nestro" брикетлари, "Pin-Kau" брикетларини ўзаро таққосланг.
- 10.Биомассани куйдириш қандай жараён ҳисобланади? У қай тартибда амалга оширилади?

Целлюлоза-қоғоз саноатининг замонавий муаммолари ва ривожлантиришнинг инновацион йўлларини ўрганиш

Назарий қисм

1. Қоғоз саноатдаги муаммолар ва ривожлантиришнинг инновацион йўллари;
2. Таркибида целлюлоза сақловчи хом ашёлардан целлюлоза олишнинг инновацион технологиялари.

Таянч иборалар: *Технология, ёғоч, хом ашё, экстракциялаш, кимёвий эритмалар, гидролизлаш, ишқорда пишириш, целлюлоза, полимерланиш даражаси, оқартириш, тўлдиргичлар, бўёқ, елим, қоғоз, макулатура, картон, оқлиги, силлиқлиги, хиралиги, кул миқдори.*

Целлюлоза табиатда кенг тарқалган табиий полимер. У ўсимликларнинг асосий қисмини ташкил қилади ва ривожланишида фаол иштирок этади. Ҳозирги вақта целлюлоза саноатда хомашё сифатида кенг қўлланилади. Россия ва Европа мамлакатларида целлюлоза, асосан, ёғоч таркибидан ажратиб олинади.

Ўзбекистоннинг асосий бойликларидан бири бу пахта. Пахта толаси тўқимачилик, чигити – ёғ-мой саноатлари учун ҳомашёлиги маълум. Пахтани чигитидан ажратиш жараёнида калта толалар (7-8 мм ва ундан узун, А тип, 6-7 мм ва ундан калта, Б тип) ҳосил бўлади. Булар пахта момиғи деб номланади, бир вақтлар чиқинди ҳисобланар эди. Ҳозирги вақтда кимё ва қоғоз саноатлари учун қимматбаҳо ҳомашё ҳисобланади.

Инсоният ёзиш учун материални қоғоз ихтиро қилинмасдан анча олдин топган. Қадимги Мисрликлар эраמידан 4000 йил аввал папирус ўсимлик поясининг қобиғини шилиб текислашган, сўнгра уни хоч ҳолида устма-уст қўйиб, пресслаб ёпиштиришган. Қуритилган материал эса ёзиш воситаси сифатида ишлатилган. Лекин бу ҳали қоғоз эмас эди. Қоғоз қилишни Хитойлик тадқиқотчи Цай Лунь ўзидан олдинги изланишларни ҳисобга олиб, 105 йилда ихтиро қилган. У хомашё сифатида тут дарахти пўстлоғининг ички толали қисмидан фойдаланган. Кейинчалик луб, каноп, бамбук ва бошқа табиий ўсимлик поялари ишлатилган. Табиат ва инсон қўли билан яратилган қоғоз маҳсулотлари ўзининг ажойиб ҳусусиятларига кўра ҳозирги кунда ҳам бебаҳо материал сифатида хизмат қилиб келмоқда.

Мустақиллик даврида мамлакатимизда қоғоз ишлаб чиқариш юқори босқичларга кўтарилди. Аввал ягона “Ўзбек қоғози” ОАЖ ишлаб туган бўлса, ҳозирги кунда қоғоз ишлаб чиқарувчи корхоналар сони олтига етди. Корхоналарда юқори сифатли қоғоз маҳсулотлари ишлаб чиқаришни кенгайтириш мақсадида технологияни янада такомиллаштириш ишлари олиб борилмоқда.

Ўрта Осиёда, жумладан Ўзбекистонда қоғоз ишлаб чиқариш Самарқанд шаҳрида 751 йилдан бошланган. Мазкур ҳунармандчилик соҳасининг ривожланишига мамлакатимиз қоғозгир (қоғозчи, қоғозрез) усталари катта ҳисса қўшганлар. Маълумки, қоғозгирликнинг юзага келиши учун муайян шарт-шароит, амалий билим ҳамда тажриба бўлиши лозим. Энг аввало қоғоз ишлаб чиқариш учун зарурий ҳомашё, махсус қозонлар керак бўлади. Бундай имкониятлар ҳамма жойда ҳам бўлган эмас, албатта.

Самарқанд қоғози тайёрланган хомашёсига кўра, асосан уч навга ажратилган. Улардан бири ипак чиқиндилари, тарандилардан тайёрланган ва унга ҳеч қандай пахта толаси қўшилмаган. Бундай қоғоз ниҳоятда пухта, гўзал, жуда силлиқ бўлиб, сариқ тусда товланиб турган. Бу қоғоз “қоғози ипак” деб юритилган. Самарқанд қоғозининг иккинчи хили – ярим шойи қоғоз. Бу қоғозни олиш учун ипак чиқиндисига тенг миқдорда луб пояси қўшиб тайёрланган. Бу қоғоз қалин, пухта бўлган ва у жуда яхши охорланган. Уни “нимкатоний” деб ҳам аташган. Бундай қоғоздан тайёрланган китоб кўлёмаси ҳам чиройли бўлган. Самарқанд қоғозининг учинчи нави – деярли пахтанинг ўзидан тайёрланган.

Қоғоз ишлаб чиқаришда бир неча рангли бўёқлардан фойдаланилган. Бўёқ тайёрлаш учун минерал бўёқлар тухум оқи билан қориштирилиб ишлатилган. Ёзув қоғозини бўяшда рўян, бузғун, нил (индиго), хина, заъфарон каби ўсимликларнинг гули, пояси, барги, илдизи ва тупи ишлатилган. Бундан ташқари анор илдизи, чой шамаси, қизил пиёз пўчоқларидан ҳам фойдаланилган.

Ибн ал-Надим “Китоб ал-фихрист” асаида қоғознинг бир неча навлари ва уларнинг номлари қуйидаги шахслар билан боғлиқ, деган маълумотлар келтирилган:

1. Сулаймон ибн Рашид.
2. Жаъфар бин Холид бин Бармоқ.
3. Талх ибн Тоҳир.
4. Нўх ибн Наср.
5. Ал-Фиравий.

Ҳозирги вақтда Ўзбекистоннинг Ангрен шаҳрида “САНОАТҚАЛИНҚОҒОЗСАВДО” ОАЖ га қаршли картон ва Янгийўл, Наманган шаҳарларида ҳамда Тошкент вилоятида “Давлат белгиси” ишлаб чиқариш бирлашмаси қошидаги Тошкент қоғоз фабрикаси, Фарғона шаҳрида эса юқори ишлаб чиқариш қувватга эга бўлган пахта целлюлозаси ишлаб чиқариш корхонаси фаолият юритмоқда. Истикболда Сирдарё вилояти

Ширин шаҳрида бир йиллик ўсимлик поясидан қоғоз олишга мўлжалланган ООО “Асл қоғоз” фабрикаси ишга туширилади.

1. Қоғоз саноадаги муаммолар ва ривожлантиришнинг инновацион йўллари

Маълумки тоғоз тур ва навлари 5000 дан ортиқ. Улар ўн синфга бўлинади:

1. *Босма (матбаа) учун қоғозлар* – кўплаб ишлаб чиқариладиган қоғоз турлардан бўлиб, асосан матбаа ва (изобратительной) маҳсулот (газета, босмахона, офсет, чуқур босма, картографик, муқова, этикетка ва бошқа) учун мўлжалланган.

2. *Декартив қоғоз* – ҳар хил ранга бўялган, силлиқ ёки юзаси крепирланган ёки бахмал тусли, мрамор, тери, полотно; бу – аэрография, бахмал, крепирланган, мрамор ва бошқа кўринишдаги қоғоз бўлиб, китоб муқоваларини ва китоб-журнал маҳсулотларни безашда ишлатилади.

3. Ёзув учун, принтерда босиш, чизмачилик ва расм чизиш учун қоғоз – ёзув, рангли, дафтар, почта, машина ёзув, ротатор, нусха кўчириш, чизмачилик, ватман қоғоз, калька қоғоз, тиниқ чизмачилик қоғоз, расм чизиш ва бошқалар.

4. Электротехник қоғоз – электроизоляция, телефон, конденсатор, кабель, яримўтказгичли кабель ва бошқалар.

5. *Ўраш тахлаш учун қоғоз* – автомат усулида озиқ овқат маҳсулотларни қадоқлаш, қандни ўраш қоғози, чой, мева, шиша идишлар, тўқимачилик маҳсулотлар, қоп қоғоз, қоғоз қутилар, кино-фотоматериаллар учун нур ўтказмайдиган қоғоз, ёғ-мой ўтказмайдиган ўров қоғоз, ўров, ўсимлик пергамент, пергамин ва бошқалар.

6. *Нур сезгир қоғоз* – нур сезгир, нур сезгир диопозитив ва фотография қоғоз, нур сезгир диопозитив калька.

7. *Сигарет ва папирос тайёрлаш учун қоғоз* – чекиш, мунштукли, папирос ва сигарет.

8. *Шимувчи қоғоз* – хроматография учун шимувчи қоғоз, ҳар хил фильтрловчи.

9. *Ҳар хил мақсадлар учун қўлланиладиган саноат қоғоз* – симоб рух элементлар учун, кимёвий ток манъбаи, каландр қоғоз, патрон, шпагат, перфокарта, сувда эрийдиган, терморреактив, иссиқлик сезгир, электрография учун, нусха кўчириш учун гумирлаш қоғоз ва бошқалар.

10. *Асос-қоғоз* – бунга кирувчи қоғозлар: ҳар хил кўринишда қоғоз олишда асос сифатида, мос ишлов берилган қоғоз маҳсулот ва фибрлар, шимдирилган ва қоплама (асос-қоғоз, бўрлаш асоси, терморреактив, нусха кўчириш, парафинланган, пергамент, фотоқоғоз, фотокалька, қумқоғоз, сут маҳсулотларни қадоқлаш, гигиена салфетка, елимланган лента, елимланган картон ва бошқалар.

Қоғоз массасини тайёрлаш

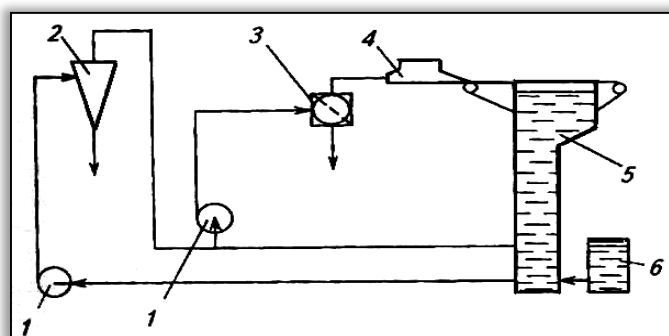
Қоғоз массасини қуйиш, қоғоз ва картон олиш машиналари схемасининг ажралмас қисми ҳисобланади. Бу системанинг асосий вазифаси – массани машинанинг босим яшигига (напорный ящик) жўнатишга тайёрлашдан иборат. Массани қуйишга тайёрлаш учун қуйидаги ишлар бажарилади:

- аралаштириш ҳовзасидан кейин массани суюлтириш;
- массани қўшимчалардан тўлиқ тозалаш;
- массани ҳавосизлантириш.

Қоғоз массасини тайёрлаш системаси бир нечта блокларни ўз ичига олади. Бу блоклар массани суюлтириш, уюрмали тозалаш, массани ҳавосизлантириш ва бошқалардан иборат. Системанинг таркибий қисми қуйидагилардан иборат: насослар, қоғоз массасини бир жойдан иккинчи жойга жўнатиш учун керакли арматура ва коммуникациялар, чиқиндилар, айланма ва тоза сувлардир. Яриммаҳсулот тури ва маҳсулотга қўйилган талабларга қараб, массани тайёрлашда айрим блоклар бошқа функцияларни ҳам бажариши мумкин. Кўп қаватли маҳсулот тайёрланганда (картон, асос-қоғоз ва бошқалар), маҳсулотнинг ҳар бир қаватини қуйишда қоғоз массасини алоҳида тайёрлаш системаси бўлиши керак. Бу қоғоз олиш машинасининг ишлашига ижобий таъсир кўрсатади.

Толали яриммахсулотлар фабрикага келтиришидан олдин тегишли бўлимларда тозаланади ва ифлосликдан тозаланади. Шу сабабли қуйишга тайёрлашда толаларнинг исрофи жуда кам бўлади.

Қуйишдан олдин массани тозалашнинг типавий схемаси 1-расмда келтирилган.



4.1-расм. Массани бир босқичли суюлтириш усулида тайёрлаш системасининг схемаси:

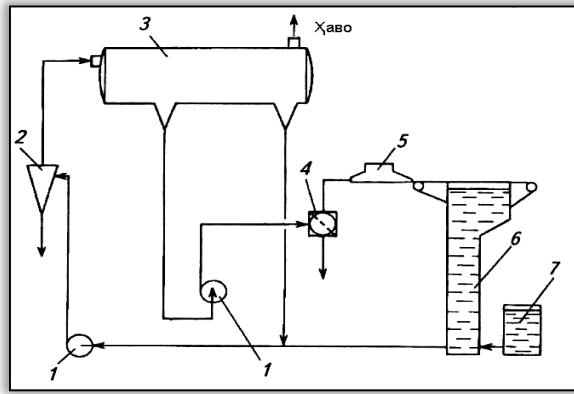
1 – аралаштирувчи насослар; 2 – уюрмали тозалагич; 3 – машина усулида навларга ажратиш; 4 – босим яшиги; 5 – тўр тагидаги сув сақланадиган бак; 6 – машина ҳавзаси

Одатда, босим яшигида кичик концентрацияли (0,4...0,5 %) масса икки босқичли системани қўлаб суюлтирилади. Биринчи босқичга масса уюрмали тозалагичдан олдин 0,7...1,0 % гача, иккинчи босқичга эса босим яшигида керакли концентрациягача суюлтирилади. Бу усуллар уюрмали тозалашни қисқартиришга ёрдам беради. Бу усул 1 м² майдонли қоғоз массаси ҳар хил бўлганда ишлатилади, чунки масса ҳажми тез-тез ўзгартирилади. Система барқарор ишлаши учун 2– босқичда массани керакли ҳажмда суюлтириш керак бўлади.

Айрим ҳолларда бир босқичли системадан фойдаланилади. Бунда массанинг концентрацияси босим яшиги хусусиятига кўра суюлтирилади.

Массани машинага беришдан олдин ҳавосизлантириш технологик схемаси 2 – расмда келтирилган.

Асосий оқим суюлтирилгач, масса машинанинг саралаш қисмига жўнатилади. Массани декулаторда суюлтириш учун тўр тагидаги сувдан фойдаланилади. Юқори тезликда ишлайдиган машиналарда бу усул кенг қўлланилади.



4.2-расм. Массани тайёрлашда деаэрациялаш схемаси:

1 – аралаштирувчи насослар;

2 – уюрмали тозалагич;

3 – декулятор; 4 – машина ёрдамида навларга ажратиши;

5 – босим яшиги;

6 – тўр тагида жойлашган сув баки;

7 – машина ҳавза.

Массани машина ҳавзаларида сақлаш. Қоғоз массаси қоғозни куйишга тайёрлаш системасига майдалаш-тайёрлаш бўлиmidан келади. Бу бўлимда яриммахсулот майдаланади, қисман тозаланади ва керакли композитлар: тўлдиргич, бўёқ, елим ва бошқа моддалар қўшилади. Тайёр компонент машина ҳавзасига 3...4 % ли концентрацияда берилади.

Машина ҳавзасининг вазифаси компонентлар ва масса концентрациясининг барқарорлиги сақлаш ҳамда буфер захирани кейинги технологик бўлимга узлуксиз етказиб туришдан иборат. Машина ҳавзасида узлуксиз аралаштирилиб туриш орқали Компонентларнинг бир хиллиги ва масса хоссаларининг барқарорлигига эришилади. Парракли куракларнинг айланиш частотасини ўзгартириб туриш орқали аралаштириш тезлиги ҳосил қилинади.

Машина ҳавзасининг ҳажми, машинанинг қувватига қараб, 10...90 мин ишлаб туриши ҳисобидан танланади. Машина ҳавзаси горизонтал ёки вертикал цилиндр шаклида бўлади. Ҳозир, асосан, вертикал цилиндр шаклидаги машиналар ишлатилмоқда.

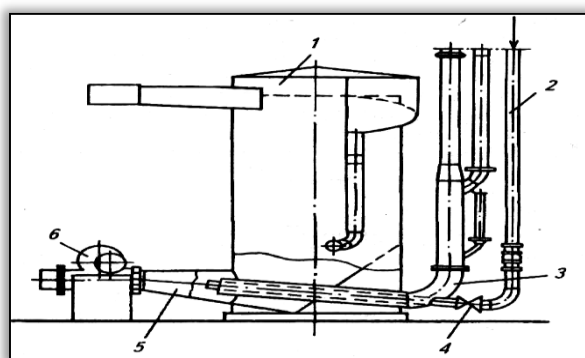
Қоғоз массасини суюлтириш (3-расм). Қоғоз массаси қоғоз куйиш машинасига узатишдан олдин суюлтирилади. Массани суюлтириш учун машина тўри тагидаги сувдан фойдаланилади. Суюлтириш даражаси 1 м² ли қоғознинг массасига, толаларнинг қайси дарахт ёки пахта момидан олинганига, майдаланиш даражасига, шунингдек, масса температураси, тўр столи конструкцияси (тўр узунлиги, сўрувчи яшик қуввати)ги боғлиқ.

Кам қувватли машиналарда массани суюлтириш учун сув бир текисда тошиб турадиги баклардан сув узлуксиз бериб турилади. Бу бакларнинг сатхи

йиғувчи регистрдан 4...6 м баландликда жойлашган бўлади. Айланма сув ва масса насослар орқали узатилади. Ортиқча айланма сув ва масса тўсиқдан тошиб, қувур орқали қайтиб айланма сув йиғиладиган бакка, масса эса – машина ҳавзасига қуйилади.

Тез ҳаракатланадиган машиналар учун бу усулни қўллаб бўлмайди, уларда аралаштирувчи насослар ишлатилади.

Массани, аралаштирувчи насослар қоғоз массасини концентрацияси 5 % бўлганча ҳайдаши мумкин. Суюлтирувчи сувни сўрувчи насос линиясига беришдан олдин кўшимча қувур пайвандланади. Система бир меъёрда ишлаши учун қувуридаги босим 10 кПа дан кам бўлмаслиги лозим.



4.3-расм. Қоғоз массасини суюлтирувчи қурилма:

1 – корпус; 2, 3 – қувурлар; 4 – заслонка;
5 – компонентларнинг чиқиш жойи;
6 – аралаштирувчи насос.

Қурилма корпус (1) нинг пастки қисмига ўрнатилган. Қуюқ масса насос ёрдамида машина ҳавзасидаги қувур (2) орқали айланма сув бериладиган қувур (3) қувур ичига ўрнатилган қувур орқали берилади. Бу қувурлар орқали берилаётган қуюқ масса ва айланма сув нисбати 5 дан 10 гача бўлиши керак. Компонентларнинг чиқиш жойи (5) даги насос (6) ёнида “портловчи” эффект ҳосил бўлади. Масса суюлтирилгач, унинг концентрацияси, а.к. толаларга нисбатан 0,1...0,3 % ташкил этади.

Массани тозалаш. Қисман ёки тўлиқ суюлтирилган масса насослар ёрдамида тозалаш қурилмаларига юборилади. Тозаланиш даражаси машинанинг ишлашига ва олинган маҳсулот сифатига таъсир этади.

Толали масса ифлослик ҳосил бўлиши, шакли ва ўлчамига қараб ҳар хил бўлади. Улар минерал, металл кўшимчалар, полимер плёнка парчалари, резина, тола заррачалари, қайта ишлашга юборилган нуқсонли қоғознинг майдаланмай қолган майда парчалари, тола тугунчалари ва тўпламлари,

тўлдирувчи заррачалари, елим, дарахтнинг ўзак заррачалари, қобиқ ва бошқалар бўлиши мумкин.

Кўп учрайдиган ифлослантирувчи заррачаларнинг зичлиги 1- жадвалда келтирилган.

Толали массадаги ифлосликлар зичлиги

4.1-жадвал

Ифлосларни кўриниши	Зичлиги, $г/см^3$
Оғирлиги:	
металл	6,0 – 9,0
кум	2,0 – 2,2
лой	1,8 – 2,6
сиёҳ	1,2 – 1,6
Енгилли:	0,9 – 1,1
суёқланувчи ва елимловчи	0,9 – 1,1
полистирол	0,9 – 1,0
воск	0,3 – 0,5
пенопласт	

Бу ифлосликлар конус шаклидаги уюрмали тозалагичларда тозаланади. Улар “туғри” (оғир заррачаларни тозалашга, “тескари” – енгил заррачаларни тозалашга) ва “комби” (оғир ва енгил заррачаларни ажратиш учун) кўринишида бўлади. Уюрмали тозалагичнинг ишлаш принципи толаларнинг зичлиги ёки солиштирма юзаси билан фарқланади.

Масса насос ёрдамида конусга берилганда “тўғри” тозалагичнинг ичида иккита суспензияли уюрма ҳосил бўлади. Булар ташқи (конус девори орқали тепага йўналган) ва ички (конус ўқи орқали тепадан пастга қараб йўналган) суспензиялар уюрмаларидир. Ташқи уюрма таъсирида оғир ифлосликлар марказдан қочма куч туфайли толали массанинг оз қисми билан бирга конус девори орқали ҳаракатланади ва патрубкка орқали чиқиб кетади. Массанинг қолган қисми оқим билан тепага ҳаракатланади ва тепадаги марказий патрубкка орқали тоза масса чиқади.

“Тескари” уюрмали тозалагичларда ифлосликлар вазифасини яхши толалар бажаради. Пластика, эритилган модда, воск ва пенапластлар типидagi енгил ифлосликлар эса марказий уюрма орқали юқоридаги тешиқдан чиқарилади. “Комби” типидagi тозалагичларда битта конус ичидаги масса уч оқимга бўлинади (оғир, енгил ва ҳавоси сўриб олинган).

Одатда, оғир чиқиндилар қўшимчалар машиналар олдидаги тозалагичлар ёрдамида тозаланади. Баъзан массани тозалаш ҳавосизлантириш усули билан бирга олиб борилади. Бунинг учун “комби” тозалагичлар ишлатилади. Макулатурадан қоғоз ёки картон олишда “Комби” тозалагичларидан фойдаланилади.

Тозалагич системалари одатда оддий каскад усулида ўрнатилади. Бу усулда чиқиндилар биринчи босқичдан кейинги босқичга ўтади, тозаланган масса эса қайта тозалаш учун яна ўз ҳолатига қайтарилади. Тозалаш системаларининг ҳамма босқичи шу принципда ишлайди.

Тозалагичларнинг ишлаш принципга таъсир этувчи омиллар уч гуруҳга бўлинади:

- *конструктивомиллар*: тозалагичнинг диаметри, кириш зонасининг конфигурацияси, цилиндр қисмининг баландлиги, кириш ва чиқиш патрубкларининг диаметри, конус бурчаги, конус ички юзаси конфигурацияси ва бошқалар;

- *ишчи параметрлар*: босим ва масса концентрацияси;

- *тозаланувчи суспензия хусусияти*: тола типи, ифлосларнинг кўриниши (ўлчами, конфигурацияси, зичлиги) ва уларнинг миқдори.

Конструктив омиллардан энг муҳими тозалагич диаметри ҳисобланади. Массанинг тозалаш фаоллиги чиқариб ташланган чиқинди миқдорини унинг масса таркибидаги миқдорига нисбати (%) билан ўлчанади.

Тозаловчиларнинг ишлаш давридаги фаоллиги унинг ишлаш вақтини кўпайтириш ва энг муҳими зарурий босимни кўрсатилган меъёрда ушлаб туриши билан аниқланади.

Массани навларга ажратиш (саралаш). Массанимашинада саралашдан асосий мақсад – босим яшиги ва машинанинг тўрли қисмини муддатидан олдин бузилишидан асраш учун толалар тўплами ва тугунларини чиқариб ташлашдан иборат.

Навларга ажратиш бир, икки, баъзан уч босқичда олиб борилади. Биринчи босқичда чиқиндилар миқдори 3...5 % гача бўлади; баъзан охириги босқичдан кейин чиқинди камераси ўрнатилади. У тўлгандан кейин очилади.

Машина ёрдамида саралаш қурилмаси яна флокулалар ҳосил бўлмаслиги учун босим яшигига яқин жойга ўрнатилади. Шиллик тўпламлари қоғоз полотноси юзасига тушмаслиги учун қурилманинг ички юзаси силлик бўлади. Флянс уланган жой эса “металл – металл” типиде бўлиши керак. Машинада саралашга қўйиладиган асосий талаблардан бири – паст пульсацияланишдир.

Қоғоз полотносига шакл бериш жараёнида пульсация салбий омил ҳисобланади. Шунинг учун унинг частотаси ва тезлиги чегараланган бўлади.



Массани саралаш учун айлана ёки тиркиш шаклидаги тўрлардан фойдаланилади. 2-жадвалда масса концентрацияси 0,4...0,8 % бўлганда массани саралашда ишлатиладиган тўр кўзларининг ўлчамлари келтирилган.

Массани саралашда ишлатиладиган тўр кўзларининг Диаметри

4.2-жадвал

Навларга ажратиладиган масса кўриниши	Тўр кўзларининг диаметри, мм
Газета қоғозлари	1,6...1,8
Матбаа қоғозлари	1,6...2,0
Юпқа кўринишдаги қоғоз ва картон	1,6...2,4
Қоғоз учун сульфат целлюлоза	2,...2,4
Краф – лайнер учун	2,0...2,4
Макулатура	2,0...3,2
Тара картони	2,2...2,6

Тўрни перфарация коэффициентини (k) аниқлаш учун қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

- айлана қирқимли тешикчалар учун:

$$k = 90,7 d^2/t^2$$

- тирқиш қирқимли тешикчалар учун:

$$k = 100 bl/tm$$

бу ерда: d – тешик диаметри, мм; t – кўндаланг кесим йўналишидагитешик ва тирқиш қадамлари, мм; b – тирқиш эни, мм; l - тирқиш узунлиги, мм; m – тирқиш қадами.

Қуйидаги омилларга боғлиқ равишда юқорида келтирилган тенгламалардан бири танланади: механик дизайни, пульсация хусусияти, чиқиндиларни чиқариб ташлаш қурилмасининг тузилиши.

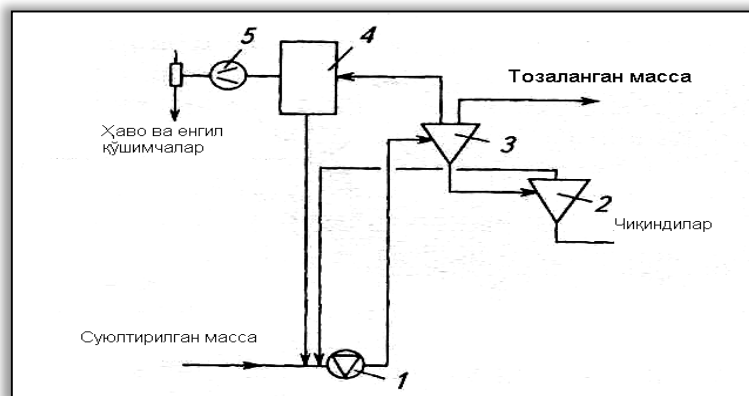
Қоғоз массасини деаэрациялаш. Машинада қоғоз қуйишга қадар массага ишлов бериш жараёнида тола билан сув аралашмалари маълум миқдорда ҳаво билан тўйинади. Ҳавонинг миқдори массанинг кўриниши ва унга ишлов беришга боғлиқ.

Қоғоз массасида ҳаво уч хил ҳолатда бўлади:

- 1) эркин ҳаво – вақт ўтиши билан агрегатлашади ва юзага кўтарилади;
- 2) боғланган ҳаво – микроскопли пуфакчалар, толаларнинг гидрофоб қисмлари билан боғланган бўлади;
- 3) сувда эриган ҳаво (унинг миқдори рН кўрсаткичига, температура ва босимига боғлиқ).

Учала ҳолатдаги ҳаво ҳам ишлаб чиқариш жараёнига ва маҳсулот сифатига салбий таъсир этади. Эркин ҳаво кўпик ҳосил қилади ва ёшланишга олиб келади. Бу ҳолат саралаш ишларига, насос ва клапанларнинг беқарор ишлашига сабаб бўлади. Боғланган ҳаво қоғоз шаклланишга салбий таъсир кўрсатади: массанинг флокуляцияланишига сабаб бўлади. Плотнанинг ёмон шаклланишига, хира доғлар, майда тешикчалар ва қоғоз полотноси сув сўриш қобилятининг пасайтириши сабаб бўлади. Боғланган ҳаво жиддий муамолар келтириб чиқармасада, боғловчи ҳавога айланиш хусусиятига эга.

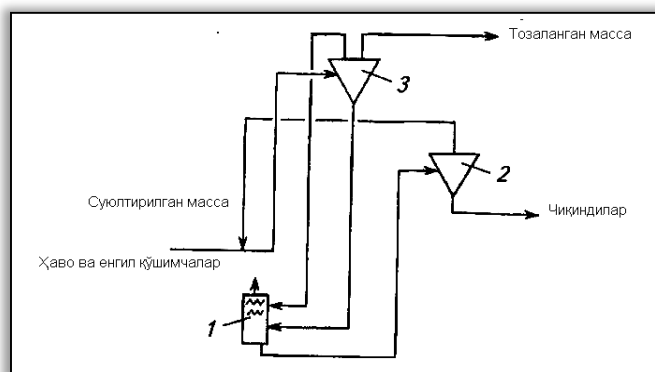
Қоғоз массасини ҳавосизлантиришнинг асосий йўли – сўришдир. Сўриш махсус гидроциклонларда олиб борилади. Ҳавосизлантирувчи қурилмаларнинг схемаси 4-б- расмларда келтирилган.



4.4-расм. Уюрмали тозалагичлар ёрдамида массада хавони чиқариш қурилмасининг схемаси:
 1 – насос; 2 – оғир ифлосларни чиқариб ташловчи уюрмали тозалагич; 3 – “комби” типдаги уюрмали тозалагич; 4 – ҳаво ажраткич; 5 – вакуум-насос.

4.4-расмдаги қурилмада масса тозалагичлар 1 – босқичига ўрнатилади. Бундай оғир ва энгил ифлосларни ҳамда ҳавони алоҳида ажратиши мумкин. Қурилма ёрдамида массани ҳавосизлантиришда вакуум-насос ишлатилмайди. Масса таркибидаги ҳаво, системадан энгил чиқиндилар билан бирга махсус конструкцияли қувур орқали чиқарилади.

Массани ҳавосизлантиришнинг иккинчи усулида – вакуум декуляторлардан фойдаланиб, масса таркибидаги ҳаво тўлиқ чиқариб ташланади. Ҳавосизлантирилган қоғоз масса вакуум декуляторли берк камера ичига пуркалади. Асосан, шу принципда ишлайдиган ҳар хил конструкцияли декуляторлар мавжуд. Мисол тариқасида 5-расмда Cleanvac типдаги комбинацияли декуляторнинг схемаси келтирилган.

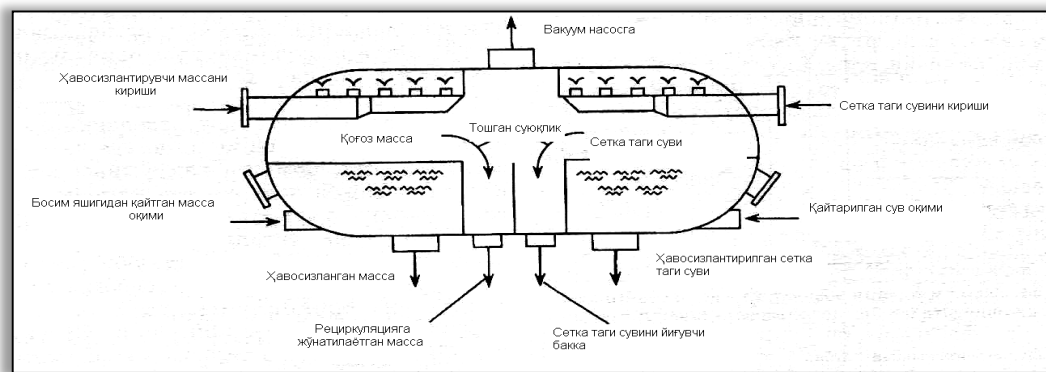


5.5-расм. Уюрмали тозалагичлар ёрдамида массадаги ҳавони вакуум насос ишлатмасдан чиқариш қурилмасининг схемаси:

- 1 – ҳаво ажратувчи қувур;
- 2 – оғир ифлосликларни чиқариб ташловчи уюрмали тозалагич;
- 3 – “комби” типдаги уюрмали тозалагич.

Cleanvac типдаги комбинацияли декулятор ёпиқ камера бўлиб, икки секция қисмга бўлинган. Буларнинг бирида тайёр қоғоз массаси, иккинчисида – массани суюлтириш учун берилаётган тўр тагидаги сув деаэрацияланади.

Замонавий ҳавосизлантирувчи системада битта декулятор ва бир нечта бир нечта уюрмали тозалагич блоклар жамланган бўлади.



4.6-расм. Cleanvac типдаги комбинацияли декулятор схемаси

Қоғоз ва картон хоссаларини аниқлаш усуллари

Синашда об-ҳаво шароити. Объектив ва солиштирма маълумотлар олиш учун қуйидаги шартларни бажариш лозим:

1. Усулни тўғри бажариш.
2. Стандартланган метод ёки усул.
3. Иқлим шароити.
4. Намуналарнинг ўлчами ва синаш вақти.
5. Намуналар сони.

Қоғоз маҳсулотларининг ҳоссаи об-ҳаво шароитига боғлиқ. Чунки целлюлоза гигроскопик полимер ҳисобланади шу сабабли ҳаводаги намликни тез ютади. Шунинг учун қоғозни синашда иқлим-шароитининг меъёрида бўлиши муҳим аҳамиятга эга, акс ҳолда қоғознинг сифат кўраткичларида катта фарқ бўлади. Тегишли стандарт бўйича қоғозни синаш хонасида, қуйидаги иқлим шароит қабул қилинган:

Ҳавонинг ҳарорати $20 + 1^{\circ}\text{C}$

Ҳавонинг нисбий намлиги $65 + 2\%$

Баъзан махсус иқлим шароит ўрнатиш керак бўлади. Бунинг учун эксикатор ичидаги керакли намликни сақлашда, қуйидаги кимёвий эритмалардан фойдаланилади (3-жадвал).

Кимёвий эритмалар ёрдамида керакли иқлим шароит ўрнатиш

4.3-жадвал

№	Эритма номи	Кимёвий формуласи	Нисбий намлик, %
1	Натрий гидоксид	NaOH	5
2	Кальций хлорид	CaCl ₂ + 6H ₂ O	35
3	Калий карбонат	R ₂ CO ₃ + 2H ₂ O	45
4	Аммиакли селитра	NH ₄ NO ₃	65
5	Натрий хлорид	NaCl	75
6	Калий хлорид	KCl	83
7	Натрий карбонат	Na ₂ CO ₃ + 10H ₂ O	92

Қоғознинг асосий хоссалари. Кўрсаткичлар: 1 м² майдонинг массаси, калинлиги, ҳажм зичлиги, солиштира ҳажми, ҳаракат йўналиши, иккиюзалик, хар хил нур ўтказувчанлиги ва намлик.

Қоғознинг тишиқлик хоссалари – чўзилишга қаршилиқ кучи, йиртилишга қаршилиқ кучи, эгилишга қаршилиги, ҳаво босимига қаршилиги, сиқилгандаги деформацияланиши, эгилувчанлиги, мўртлиги, узилиш узунлиги ҳисобланади.

Қоғознинг босма хоссаларига силлиқлиги, юза узилишига қаршилиги ва ишқаланиши, қоғоз юзасининг суяқликни шимиш қобилияти, елимланиш даражаси, қоғознинг бўёқни шимиши в.х. кради.

Қоғознинг умумий физик хоссалари – шимиш баландлиги, нам ва сувнинг ютилиши, кул, деформацияга чидамлилик ва бошқалар ҳисобланади.

Қоғознинг оптик хоссаларига силлиқлиги, хиралиги, тиниқлиги, оқлиги, ранглар координати киради.

2. Таркибида целлюлоза сақловчи хом ашёлардан целлюлоза олишнинг инновацион технологиялари.



а



б

Топинамбур поясидан целлюлоза олиш

4.7-расм. Топинамбур майдони (а) ва топинамбур ҳосили билан (б).

Топинамбур поясининг таркибий қисми. Дастлаб топинамбур ўсимлигининг таркибий қисмлари аниқланди (4-жадвал).

Топинамбур таркибий қисми

4.4-жадвал

Қисм	Топинамбур%
Шоҳчаси	28,8 35,5
Танаси	71,2 87,8

Тажриба топинамбур намунасидан аналитик тарозида 5 г тортиб олинади ва кимёвий ишлов беришни осонлаштириш мақсадида 0,8...1,2 см ўлчамда қирқиб, чинни ҳавончада қисман майдаланади. Сўнгра унинг намлиги ва кул миқдори аниқланади:

Топинамбур поясининг кул миқдори ўртача 3,54% бўлса-да, қобиғи, чаноқлари ва ёғоч қисмларида унинг миқдори бир оз юқори (4,92...5,53%) бўлади. Сувда экстракцияланган полисахаридлар миқдори топинамбур поя қисмларида ҳар хил: ёғоч қисмида энг кам – 4,6%, қобиғида эса энг кўп – 13% бўлади. Нитрат кислотада гидролизлаганда ажралган полисахаридларнинг миқдори ҳам шу тартибда – 3,2...7,6% атрофида бўлади. Водород пероксид билан ишлов берилганда топинамбур поясидаги полисахаридлар кўп миқдорда оксидланади ва суюқликка ўтиб кетади (6,2%), қолган қисмларидаги сарф миқдори 1,8...2,1% ни ташкил этади. Топинамбур таркибидаги целлюлозанинг ўртача миқдори 41,4%, қолган қисмларида бир оз камроқ – 31,7...40,7%, лигнин эса 27...28% атрофида бўлади. Полимерланиш даражаси ўртача 570, Топинамбур поясининг ёғоч қисми ўзаги (пўккак)нинг полимерланиш даражаси 355 ни ташкил этади.

Олинган ярим тайёр целлюлоза жигарранг бўлади. Бу рангни моддани йўқотиш мақсадида олинган целлюлозага оксидловчи модда – водород пероксидининг таъсири ўрганилди. Бунинг учун маҳсулотга 1...8% ли водород пероксид эритмаси қўшилди. Водород пероксид эритмасининг концентрациясини ортиши билан целлюлозанинг полимерланиш

даражасининг камайиши кузатилди. Водород пероксиднинг эритмадаги оптимал концентрацияси аниқланди .



4.8-расм. Целлюлозанинг полимерланиш даражасига водород пероксид концентрациясининг таъсири.

Целлюлозани оқартириш учун водород пероксиднинг оптимал концентрацияси 2,8-3,6% атрофида бўлиб, топинамбур поясидан олинган целлюлозаларнинг полимерланиш даражаси 420...440 эканлиги аниқланди. Намунага кимёвий ишлов бериш ва эритмалар параметрлари 5-жадвалда келтирилган.

Топинамбур поясига кимёвий ишлов бериш параметрлари

4.5-жадвал

Сув		Нитрат кислота, 3%		Натрий ишқори, 4%	
Температура, °С	Вақти, соат	Температура, °С	Вақти, соат	Температура, °С	Вақти, соат
102-105	3	105-110	3	105-110	2

Топинамбур поясининг ёғоч қисми кўпроқ бўлгани сув, кислота ва ишқор билан ишлов беришда температура 5-10 °С юқори, вақт эса бир соат кўпроқ бўлиши мақсадга мувофиқдир.

Топинамбур поясини пиширишга тайёрлаш

Тошкент қоғоз Қоғоз фабрикаси лабораториясида тажрибалар ўтказиш учун мақсадида 1,5 кг атрофида топинамбур поясини пиширишга тайёрладик.

500 г атрофида ярим тайёр целлюлоза олиш учун ғўзапоя Пахтамаш заводидаги ИС туркумидаги киркувчи машинада топинамбурпояси

ўлчамлари 15-20 мм атрофида қирқиб олинди. Бу жараён топинамбур поясини майдалашнинг дастлабки босқичи ҳисобланади.

Тайёрланган топинамбур бўлаклари қўшимча майдаланди. Уларнинг умумий кўриниши 8-расмда келтирилган.



4.9-расм. Қўшимча майдаланган топинамбур намуналарининг умумий кўриниши.

Топинамбурни пишириш

Пишириш атмосфера босимида лаборатория шароитида олиб борилди. Бунинг учун қуруқ ҳолатдаги 500 г намунани техник тарозида тортиб олиб, 24 соат давомида сувда экстракцияладик. Бунда топинамбур таркибидаги сувда эрийдиган моддаларнинг бир қисми ажралиб чиқади.

Намунага ишлов бериш куйидагича олиб борилди: намуна аввал сувда экстракцияланди, кислотали муҳитда гидролизланди, сўнгра ишқор ва водород пероксид билан ишлов берилди. Намуна ва суюқликнинг модули нисбати 1:20 ни ташкил этди. Намуналар водород пероксидда 1 соат қайнатилгач, реакция тўлиқ бориши учун 24 соат хона ҳароратида сақланди. Намунага ҳар сафар ишлов берилгандан кейин у дистилланган сув билан нейтрал ҳолга келгунча ювилди. Намунага ишқорда ишлов беришда унинг оптимал концентрациясини топиш учун ишқор концентрацияси 10 % дан 15 % гача ўзгартирилди ва ҳосил бўлган целлюлоза миқдори аниқланди (4.6-жадвал).

Топинамбурдан целлюлозани ажратиб олишдаги ишқор

концентрациясининг таъсири

4.6-жадвал

№	NaOH концентрацияси , %	Топинамбурдаг и целлюлоза миқдорининг ўзгариши, %	намлик , %	кул миқдори , %	α – целлюлоза , %	Полимерланиш даражаси
1	10	37	3.8	1.4	85	800
2	15	42	3.6	1.2	88	1000
3	20	44	3.5	1.0	89.5	1050
4	25	39	3.3	0.95	91.6	900

Топинамбурдан целлюлозани ажратиб олишда

қайнаш вақтинининг таъсири

4.7-жадвал

№	Қайнаш вақти, мин	топинамбурдаги целлюлоза миқдорининг ўзгариши, %	намлик, %	кул миқдори, %	α – целлюлоза, %	полимерланиш даражаси
1	130	37	3.8	1.4	85	800
2	140	42	3.6	1.2	88	1000
3	145	44	3.5	1.0	89.5	1050
4	155	39	3.3	0.95	91.6	900



4.11-расм. Пиширилган толали массанинг майдаланиш кинетикаси.

Топинамбурдан целлюлозани ажратиб олишда қайнатиш температурасини таъсири

4.8-жадвал

№	Қайнаш температураси, °С	Топинамбурдаги целлюлоза миқдорининг ўзгариши, %	намлик, %	кул миқдори, %	α – целлюлоза, %	Полимерланиш даражаси
1	140	37	3.8	1.4	85	800
2	145	42	3.6	1.2	88	1000
3	165	44	3.5	1.0	89.5	1050
4	175	39	3.3	0.95	91.6	900

Жадваллардан кўриниб турибдики ишқор концентрацияси, қайнатиш температураси, қайнатиш вақти топинамбурдан целлюлоза олиш жараёнига таъсири катта. Бу албатта оптимал режимлар танлаш аҳамиятли ҳисобланади.

Олинган ярим тайёр маҳсулот – целлюлозанинг ранги сарғиш кўринишга эга бўлгани сабабли, бу рангни йўқотиш мақсадида унга оксидловчи модда билан икки босқичда ишлов берилди. Биринчи босқичда концентрацияси 3...4 % ли водород пероксидидан фойдаланилди.

Водород пероксиднинг концентрациясини камайтириш мақсадида унга 6% ли эритма тайёрланди. Куйида нисбат 1:20 ни ташкил этди. Биринчи босқичда оқартириш жараёни 2 соат давомида 95...100°C да олиб борилди. Водород пероксид кучли оксидловчи бўлгани учун целлюлоза таркибидаги куйи молекулали моддалардан ташқари бета ва гамма целлюлозалар ҳам деструкцияга учрайди. Деструкцияга учраган моддалар эса эритмага ўтиб кетади. Целлюлоза эса қисман деструкцияга учрайди. Натижада унинг полимерланиш даражаси камаяди.

10-расмда биринчи босқичдан кейин олинган ярим тайёр целлюлозанинг умумий кўриниши келтирилган.



4.12-расм. Биринчи босқич оқартиришдан кейинги ярим тайёр целлюлозанинг умумий кўриниши.

Иккинчи босқичда фойдаланилган водород пероксид эритмаси нинг концентрацияси 4%. Масса 1:20 модулда 60 минут давомида 95...100°Cда қайнатилди. Сўнгра 24 соат давомида хона ҳараратида сақланди. Неутрал муҳитгача сув билан ювилиб, қуриштиш шкафида қуритилди. Олинган ярим тайёр целлюлозанинг ранги сарғиш (4.13-расм).



4.13-расм. Иккинчи босқичдан кейин олинган ярим тайёр целлюлоза намунасининг умумий кўриниши.

Ярим тайёр целлюлозадан қозғоз олиш

Топинамбурдан ярим тайёр целлюлоза олишда натрон усулидан фойдаландик.

Топинамбурни кимёвий реагентлар билан реакцияга киришишини осонлаштириш мақсадида уни майдаладик. Майдалаш ишлари Пахтамаш заводидаги ИР русумли сомон майдалагич аппаратида олиб борилди. Дастлаб аппаратнинг иккита пичоқлари ўрнатилган ҳолатида майдаладик. Топинамбур бўлаклари лаборатория шароитида қўшимча майдаланди ва унинг ҳажм массасини аниқладик. Ҳажм массаси $112,0 \text{ г/дм}^3$ ни ташкил этди. Майдаланган топинамбурни пиширишдан олдин сувда 24 соат хона шароитида экстракцияланди. Экстракт тўкиб ташланиб, 1:20 модулда сув солиб, 3 соат давомида қайнатилди ва сувда эриган қисми аниқланди. Сувда эриган қисми 12-15% ни ташкил этди. Шундан сўнг массани ишқорий муҳитда атмосфера босимида пиширдик. Пишириш 4; 6; 8; 10 % ли натрий ишқорининг эритмасида 7 соат минут давом этди ва ишқорнинг оптимал концентрацияси аниқланди. Олинган целлюлоза миқдори 3.6-жадвалда келтирилган.

Топинамбурдан натрон усулида ярим тайёр целлюлоза олиш

4.9-жадвал

№	Ишқор концентрацияси, %	Целлюлоза миқдори, %
1	4	45,2
2	6	49,9
3	8	43,3
4	10	40,2

Топинамбурдан ярим тайёр целлюлоза олиш учун ишқор концентрацияси 4-10% бўлганда олинган целлюлоза миқдори юқори (49,9%) бўлиши аниқланди.

Топинамбурнинг кимёвий таркибидаги целлюлоза, лигнин, пентазанлар, смола ва ёғ ҳамда кул миқдори аниқланди. Олинган натижалар 10-жадвалда келтирилган.

Топинамбурнинг кимёвий таркиби

4.10-жадвал

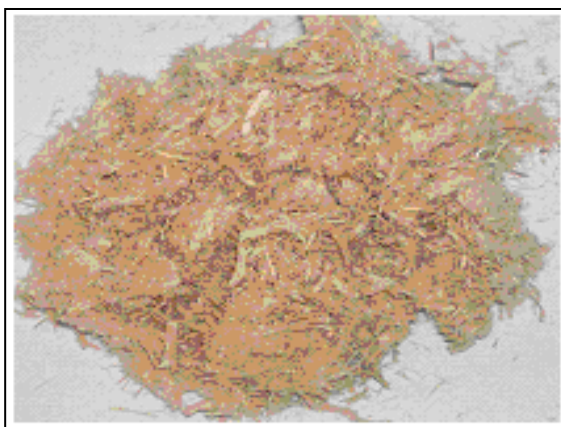
Масса улуши, %			
Целлюлоза	Лигнин	Сувда экстракцияланган қисми	Кулмиқдори
49,8	26,0	25,0	3,6

Топинамбурнинг кул миқдори ўртача 3,6% сувда экстракцияланган моддала миқдори 25% ни ташкил этди. Ғўзапоя таркибидаги целлюлозанинг ўртача миқдори 49%, лигнин эса 25...26% атропофида. Олинган ярим тайёр целлюлозанинг ранги жигарранг кўринишда бўлди. Рангли моддани йўқотиш мақсадида олинган целлюлозага оксидловчи модда водород пероксидининг таъсири ўрганилди. Бунинг учун оқартириш ишлари 4...8% ли водород пероксид эритмасида олиб борилди. Водород пероксид эритмасининг концентрациясини ортиши билан целлюлозанинг полимерланиш даражасини камайиши кузатилди.

Топинамбурдан олинган ярим тайёр целлюлозадаги целлюлоза миқдорини ошириш мақсадида, унга оксидловчи модда эритмаси билан ишлов берилди. Оксидловчи модда сифатида водород пероксиднинг 6% ли эритмасидан фойдаланди. Бунинг учун 100 г ярим тайёр целлюлозани водород пероксиди эритмасида 45 мин қайнатиб, реакция охиригача бориши учун 24 соат хона ҳароратида сақланди. Сўнгра оқартирилган целлюлозани нейтрал ҳолгача дистилланган сув билан ювиб, таркибидаги ортиқча сув сиқиб чиқарилди ва лаборатория қуриши шкафида 105°C да 60 мин давомида қурилди. Қуйида расмда сурати келтирилган.

Целлюлоза толаларининг узунлиги ва уларнинг фракция таркиби.

Толаларнинг ўртача узунлиги ва фракция таркиби. Шопер-Риглер приборида аниқланди. Аниқлаш жараёни толалар намунаси топинамбурни пиширгандан ва оқартирилгандан кейинги намуналарда олиб борилади.



4.14-расм. Оқартирилган целлюлозанинг кўриниши.

Бу целлюлозани барча оқартирилган целлюлозага қўшиб ёзув ва босма қоғоз олишда ишлатиш мумкин. Оқартирилган целлюлозадан Тошкент қоғоз фабрикасида ўрнатилган ЛА-3 русумли лаборатория қоғоз қуйиш машинасида қоғоз намуналари олинди.

Структурасини ўрганиш

Қоғоз намуналарининг сув шимишини аниқлашни икки усулда олиб борилди. Биринчи усул – қоғоз капиллярларининг сув томчиларини шимишини аниқлаш ва иккинчи усул қоғоз капиллярларининг сувни шимиш қобилиятини аниқлаш.

Биринчи усулда целлюлоза ва қоғоз намуналарнинг структурасини сувда бўкиш даражаси орқали аниқладик. Бунинг учун намуналарнинг 5 минут давомида да 0,5 мл (бир томчи) сувни сўриш қобилиятини (мм) аниқланди. Сув томчилари барча йўналишлар бўйича ўртача бир хил бўлиб, 27 мм ни ташкил этди. Томчиларнинг қоғозга сўрилишга кетган вақти – 63 секунд. Қоғоз намуналари лаборатория шароитида олинганилиги сабабли сув томчиси бир хил ёйилади. Чунки бу шароитда целлюлоза толалари барча томонларга хаотик йўналган (орентациясиз) бўлади.

Бўкиш даражасини аниқлаш. Қуруқ қоғоздан 100x20 мм ўлчамларда қирқиб олинади. Иккита Петри ликобчасининг бирига 25 мл сув, иккинчисига 25 мл натрий ишқорининг 5% ли эритмаси солинди. Сўнгра тортиб олинган қоғознинг 2 таси сувга, бошқа 2 таси ишқорга солинади. 30 минутдан сўнг сувда ва ишқорда бўккан қоғозларни пинцет билан олиб, икки бўлак картон қоғоз орасига қўйилди ва ортиқча суюқлик чиқариб юборилди. Сув ва ишқорда бўккан қоғозлар алоҳида тортилди. Бўккан қоғоз

массасининг ўнинг дастлабки массасига нисбати – бўкиш даражасини ифодалайди. У қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$W = \frac{b}{a} 100,$$

бу ерда: a – қоғоз намунасининг дастлабки массаси, г; b – бўккан қоғоз массаси, г.

Олинган натижалар:

1. Намуна қоғознинг сувда бўкиш даражаси - 341 %
2. Ишқор эритмасида бўкиш даражаси - 493%.

Топинамбурни йиғиштириш ва қайта ишлашга тайёрлаш

Маълумки, топинамбур мавсуми асосан ноябр ойининг охириларида тугайди ва топинамбурни ўриб, ерни келгуси йилга тайёрлаш ишлари бошланади. Йиғиб олинган топинамбурни қайта ишлаб, ундан халқ хўжалигига керакли маҳсулотлар ишлаб чиқариш мумкин. Топинамбурдан қоғоз ва картон ишлаб чиқариш корхонасининг қурилиши жадал сурътлар билан давом этмоқда.

Топинамбурни қоғоз ишлаб чиқаришга мослаб йиғиштириб олиш услими (ўриш, йиғиштириш, майдалаб пресслаш) Ўзбекистон қишлоқ-хўжалигини механизациялаш ва электрлаштириш илмий-текшириш институти (УЗМЭИ) ишлаб чиққан.

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Monica Ek, Goran Gellerstedt, Gunnar Henriksson Pulp and Paper Chemistry and Technology. De Gruyter. Germany 2009y. P. 254
2. J. Newell, Stephenson. The manufacture of pulp and paper: a textbook of modern pulp and paper mill practice. USA 2011. P. 672

Интернет маълумотлари:

1. <http://bumag.ru/katalog.cgi?base=katalog&id=74>
2. <http://www.termo-drevesina.ru/istoriyatmd.html>
3. <http://www.puper.fi/albumi/thermowoodtechnology/>
4. <http://cellulose-pulp.com/?gclid=CNqhxISGmMwCFYHOcgoddBkFaQ>
5. <http://sell/bumag.ru/jarchive/articles/itemshow/2021>

Амалий машғулотни бажариш тартиби:

1. Назарий материалларни тўлиқ ўрганиб чиқинг.
2. Тавсия қилинган адабиётлар бўйича мавзуга оид маълумотларни таҳлил қилинг.
3. Амалий машғулотга берилган топшириқларни ўқинг ва осондан мураккабга қараб бажаринг.
4. Ўтилган мавзулар бўйича график органайзерлар ишлаб чиқинг.
5. Амалий машғулот мавзусига оид синквейн тузинг.

Топшириқлар

Қуйидаги саволларга жавоб беринг.

1. Кимёвий қайта ишлатишга мўлжалланган целлюлоза олиш учун пахта момифининг қайси типи ишлатилади?
2. Пахта ва ёғоч целлюлозаларнинг полимерланиш даражасидаги ўртача фарқларни тушунтириб беринг
3. Нима учун целлюлозанинг молекуляр массаси полидисперс ҳисобланади?
4. Целлюлоза альфа, бетта ва гамма целлюлозаларга ажратилган. Бу целлюлозалар бир биридан қайси кўрсаткичлари билан фарқ қилади?
5. Техник целлюлозанинг асосий хоссаларини мисол ёрдамида тушунтиринг.
6. Целлюлозанинг зичланиш қобиляти қайси хоссаларига боғлиқ?
7. Қоғозни елимлаш технологиянинг қайси қисмида бажарилади?
8. Нима учун тўлдирувчи сифатида пигмент материаллар қўлланилади?
9. Нима мақсадда қоғоз қуйишдан олдин масса ҳавосизлантирилади?
10. БИВИС машинасида пахта толаларини майдалаш (қирқиш) қайси усулда бажарилади?
11. Қоғоз қуйиш учун толаларнинг майдаланиш даражаси қандай бўлиши керак?

Назорат саволлари

1. Қоғозни елимлаш технологиянинг қайси қисмида бажарилади?
2. Нима учун тўлдирувчи сифатида пигмент материаллар қўлланилади?
3. Нима мақсадда қоғоз куйишдан олдин масса ҳавосизлантирилади?
4. БИВИС машинасида пахта толаларини майдалаш (қирқиш) қайси усулда бажарилади?
5. Қоғоз куйиш учун толаларнинг майдаланиш даражаси қандай бўлиши керак?
6. Массада елимловчи канифол эритмаси технологиянинг қайси қисмида қўшилади?

4- амалий машғулот. Органик маҳсулотларни тадқиқ қилишда физик-кимёвий таҳлил усуллари.

Ишнинг мақсади:

Эритмада пикрин кислотасининг миқдорини спектрофотометрия усулида аниқлаш. Азобўёқ ҳосил бўлишида 4–нитроанилин миқдорини аниқлаш амалий машғулотлари ўрганилади.

1-қисм: ПИКРИН КИСЛОТАСИНИ АНИҚЛАШ

Ушбу усул пикрат ионларини глюкоза билан ишқорий шароитда қайтарилишига ва қизилқўнғир рангли қайтарилиш маҳсулоти қуйидаги реакция асосида олинади. Сариқ рангли пикрин кислотаси 360 нм тўлқин узунлигида π -электрон зичлигини силжиши асосида 3 та электрон акцептор – NO_2 боғлар ҳисобига вужудга келади. Бир дона электроноакцепторли ўринбосарни ($-\text{NO}_2$) электронодонорли $-\text{NH}_2$ гуруҳига алмаштириш хром силжишга олиб келади ва рангни ўзгаришга олиб келади. Рангнинг интенсивлиги ишқорий шароитда кўтарилади. Чунки ишқорий шароитда элетродонорни ионланиши ҳисобига амалга ошади. Натрий пикраминат учун $\varepsilon\lambda=455 \text{ мм}=8,5 \cdot 10^3$.

Приборлар ва реактивлар: Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М; 0,01 мг/мл концентрацияли пикрин кислотасининг ишчи эритмаси, глюкозанинг 1% ли эритмаси, NaOH ни 10% ли эритмаси.

Стандарт эритмаларни тайёрланиши: 0,02:0,04; 0,06:0,08:0,1 мг пикрин кислотасини 10 мл даги 5 та стандарт эритмалари тайёрланади. Ушбу ҳолат пипетка ёрдамида бажарилади.

Ишнинг бажарилиши: светофилтрни танлаш. Ўлчашни ютилиш қавати 20 мм бўлган кюветада ўтказилади.

Градиуровка графигини қуриш: Светофилтрни танлаб ҳамма стандарт эритмалар фотометрия усулида ўлчанади. Ҳар бир ўлчаш 3 марта қайтарилади. Ўлчаш натижалари жадвалда ёзилиб координаталар бўйича график тайёрланади ва пикрин кислотасининг миқдори бўйича градиуровли график курилади.

Эритмада пикрин кислотасининг миқдорини аниқлаш. Анализ қилинаётган, яъни таркибида пикрин кислота тутган эритма градиуровли пробиркага солиниб 10 млгача дистилланган сув билан суюлтирилади. 3 томчи NaOH эритмасидан томизилиб, 0,5 мл глюкоза эритмаси қўшилиб қайнаётган сув ҳаммомида 5 минут давомида ушланади. Уни совутиб фотоэлектроколориметр кюветасига солиб фотометрик усулда эритмага нисбатан ўлчанади. Ўлчашни 5 марта қайтариб, градиуировкали графикдан фойдаланиб анализ қилинаётган эритмадан пикрин кислотасининг миқдори аниқланади.

Спектрофотометрик усули

Кириш: Спектрофотометрик – ускунавий анализнинг оптик усули бўлиб, аниқланилаётган модда эритмаси томонидан ультрабинафша ёки кўринаётган монохроматик (айрим аниқ тўлқин узунлигидаги) нурни ютилишини ўлчашга асосланган. Нурнинг ютилиш миқдорини эритманинг антик зичлиги деб аталади. У А харфи билан белгиланади. Эритманинг антик зичлиги – А эритмадан ўтаётган нурнинг тўлқин узунлиги - лямбда ва эриган модда концентрациясига боғлиқдир.

Ёруғликнинг асосий ютилиш қонунига мувофиқ эритма концентрацияси ва унинг оптик зичлиги орасида тўғри мутаносиблик

мавжуд:
$$C = \frac{A}{\Sigma l}$$

Бу ерда: С – эритманинг моляр концентрацияси

А – оптик зичлик

l – кюветанинг қалинлиги, яъни эритманинг қаватини қалинлиги (см) да.

Σ (эпсилон) – ютилишнинг моляр коэффициенти, яъни бирсм.лик кюветадаги бир молярлик эритмада ютилган нурмиқдори.

Процент концентрациялик эритмалар учун

$$C\% = \frac{A}{\Sigma l}$$

С – эритманинг процент концентрацияси

Σ – солиштирма ютилиш коэффициенти, яъни кюветадаги бир процентли эритмадаги ютилган нур миқдори.

Модда молекулаларига ютилган нур энергияси ана шу молекула электронларини асосий поғонада қўзғалган (хаяжонланган) поғонага ғтишига сарф бўлади. Атом ядроси атрофидаги электронлар исталганча эмас, балки айрим (дискрет) поғоналарда айланганлиги сабабли хар қандай тўлқин узунликдаги нурлар модда томонидан энг қўп (максимал) даражада ютилади. Демак, хар қандай модданинг электрон тузилишига кўра унинг нурларни ютиш соҳаси хам фақат ўзига хос специфик тарзда содир бўлади.

Аниқланувчи модда эритмасидан бирин-кетин турли тўлқин узунликдаги нурларни ўтказиб, уларни ютилиши (яъни эритманинг оптик зичлиги) ўлчанса ва натижаларни A ва яъни оптик зичлик билан тушаётган нурнинг тўлқин узунлиги боғлиқликни график шаклида чизилса бир ёки бир неча экстримумлардан иборат чўққисимон эгри чизик ҳосил бўлади. Бундай график тасвир модданинг ютилиши электрон спектри деб аталади.

Хар қандай индивидуал, яъни кимёвий тоза модда спектрининг айрим соҳасини ёки соҳаларини максимал ютадиган бўлиши мумкин.

Ушбу ҳолатга асосан максимал ютилган нурнинг тўлқин узунлиги ва эриган модданинг нур ютиш моляр ёки солиштирма коэффициентини шу модда турига (электрон тузилишига) боғлиқ бўлиб, модданинг сифат анализига оид маълумотлар беради. Эритмадаги модда миқдори эса ёруғликнинг асосий ютилиш қонунининг юқорида келтирилган математик ифодасига кўра ютилиш максимумига тўғри келган оптик зичлик – $A_{\text{макс}}$ – қийматида ҳисобланади.

Юқоридаги формулага кўра эритма концентрацияси модданинг ютилиш моляр коэффициентига тескари мутаносиб, шунинг учун ютилиш коэффиценти катта бўлган соҳада (ультрабинафша нурлар соҳасида 200-300 нм) оптик зичликни ўлчаш учун жуда суюлтирилган, яъни 10^{-5} мол.қм³ эритмалар тайёрланади.

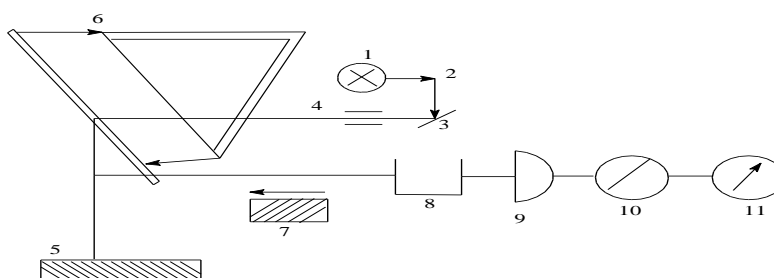
Ўлчанадиган оптик зичлик қиймати спектрофотометр шкаласини аниқлик чегарасига 0,2 – 0,8 мос тушишиши учун аниқланаётган модданинг

молярёки солиштирма ютилиш коэффициентини маълумотномадан билган ҳолда тайёрланиши керак бўлган эритмани оптимал, яъни меъёр концентрацияси ҳисобланади.

Спектрофотометрлар

Ютилиш спектрлари спектрофотометр деб аталувчи оптик ускуналарда ёзиб олинади. СФ-4, СФ-5, СФ-16, СФ-26, спетромом – 361 маркали спектрофотометрлар кўпчилик лабораторияларда ишлатилади. Спектрнинг автоматик тарзда ўзи ёзиб берувчи СФ-8, СФ-18 маркали спектрофотометрлар ҳам мавжуд.

Спектрофотометрни оптик схемаси қуйидаги расмда тасвирланган:



1. Ёруғлик манбаи (Дейтерий) лампаси – ультрабинафша нурлар манбаи
пакал (чўлғам) лампаси – кўриндиган нурлар манбаи;
2. Кондерсор ойнаси;
3. Ясси ойна;
4. Нурнинг монограторга кириши тирқиши;
5. Кўзгу объектив;
6. Нурлар бойламини спектрга бўлиб берувчи кварц призма;
7. Нурнинг моногратордан чиқиш тирқиши;
- 8, 9. Кюветалар;
10. Линза;
11. Миллиамперметр.

Спектрофотометрнинг асосий қисми моногратордаги кварц, призмада ёруғлик манбаидан чиққан нурлар спектрга ажралади. Спектрофотометрнинг, фотометрик қисмида кюветадаги эритмадан ютилиб ўтган монохроматик (бир тўлқин) нур интенсивлиги (сезгирлиги) ўлчанади.

СФ-4, СФ-16 Спектрофотометрларда ишлаш қоидалари

Спектрофотометр қимматбаҳо ва нихоятда сезгир ускуна бўлиб, унда ишлаш талаблардан алоҳида хушёрлик ва эҳтиёткорликни талаб этади. Спектрофотометр тузилиши ва иш принципини ўзлаштирган талабларгагина унда ишлашга рухсат этилади. Кюветалар қимматбаҳо кварц ойнасидан ясалган бўлиб, нихоятда мўртдир. Уни ерга тушириб юбормасдик учун кюветаларни чайиш операциялари водопровод крани остида эмас, ускуна ёнидаги стол устида Петри чашкасида бажарилади. Кюветанинг нур ўтадиган тиниқ ойнасига бармоқлар изи тушиб қолмаслик учун унинг ён томонидаги хира ойнасидан ушлаш керак. Кюветага эритма қуйилгач, унинг нур ўтадиган тиниқ ойнаси фильтр қоғоз билан артилади. Кювета тутқичга охиста қўйилади.

Кюветаларни тутқичга босиб киргизилса, улар синиши мумкин. Нуқта билан белгиланган тутқич уясига эритувчи тўлатилган кювета кейинги уячаларига текширилувчи эритма қуйилади. Кюветалар солинган тутқични нуқталик белгисини кювета камераси остидаги нуқталик белги томонига мослаб қоронғу камера кореткасига ўрнатилади.

Спектрофотометрни ток манбаига улаш ва ишлатиш тартиби

Ускунада иш бошлашдан 20 минут аввал, стабилизатордаги ишчи лампалар тегишли ҳолатга қўйилиб, стабилизатор разеткага уланади.

1. Ультрабинафша нурлар соҳаси учун стабилизатордаги разряд токи кнопкасига босиб дейтерий лампаси ёқилади. Дастлаб лампа чўлғамига максимал ток берилиб 1-2 минутдан сўнг ток кучи лампани иш режимига мос равишда камайтирилади. Бунинг учун стабилизатордаги потенциометр мурватини аввал соат стрелкаси бўйича охиригача бураб, 1-2 минутдан сўнг уни соат стрелкасига 90 га бураш кифоя.

2. 20-30 минут давомида ускуна лампалари қизиб, иш режимига киргач тўлқин узунликлар шкаласидан керакли тўлқин танланди. Бунинг учун дастлаб тўлқин узунликлар мурватини секинлик билан соат стрелкаси бўйича бураб, тўлқин узунликлар шкаласи қизил чизиғи остига керакли тўлқин

узунлиги келтирилади. Бу мурватни кескин бураш спектрофотометр градуировкасини (тўлқин узунлик аниқлигини) силжитиб юбориш мумкин:

3. (темновой ток) қоронғулик токининг компенсациялаш. Нур йўлига эритувчи қўйилади ва фотоэлементлар дарчаси (шторка) берк ҳолида фотометрдаги “нольни ўрнатиш” мурватни бураб, стрелкаси ноль ҳолатига келтирилади.

4. Тирқишнинг эритма оптик зичлигини ўлчанади: нур йўлига эритма қўйилади. Бунинг учун кювета тутқичи кареткасини дастасини биринчи ҳолатдан иккинчи ҳолатга олинади. “Отсчет” калити “XXI” ҳолатига олинади, дарча очилади ва оптик зичликлар шкаласининг мурватини чап ва ўнг томонга бураб, миллиамперметр стрелкасини яна “ноль” ҳолатига келтирилади. Дарча ёпилиб оптик зичлиги қиймати “Отсчет” шкаласидан ёзиб олинди. Фотоэлементлар олдидаги ўлчашдан дарча тирқиш кенглигининг танлаш ва оптик зичликни ўлчашдан бошқа вақтларда доим берк туриши керак. Хусусан кювета камераси қопқоғини очишдан аввал дарча берклигини назоратқилинг. Акс ҳолда фотоэлементга кучли ёруғлик тушиб, уни бевақт ишдан чиқариш мумкин.

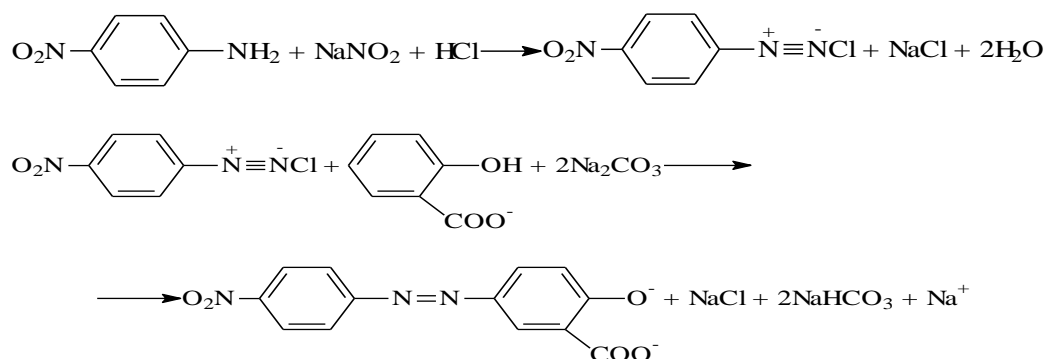
5. Тирқишнинг меъёр кенглигини танлаш: Бунинг учун нур йўлида эритувчи турган ҳолда дарча очилади ва тирқиш кенглигини мурватини бураб (тегишли зичликда) миллиамперметр стрелкасини яна ноль ҳолатга келтирилади.

Мустақил иш бошлашдан аввал юқорида келтирилган операцияларни резорципни контрол эритмасида бажаринг. Резорципнинг контрол эритмаси оптик зичликларини 240-300нм оралиғида 5 нанометрлик кадам билан ўлчаб, ёзиб олинган натижалар асосида ютилиши соҳасини график тасвири ютилиш спекторини чизинг. Спектрдан максимал ютилаётган нур тўлқин узунлигини $\lambda_{\text{макс}}$ га тўғри келган максимал оптик зичлик қиймати асосида моляр ва солиштирма ютилиш коэффицентини ҳисобланг.

2-қисм: АЗОБЎЁҚ ҲОСИЛ БЎЛИШИДА 4-НИТРОАНИЛИННИ АНИҚЛАШ

Ушбу усул 4- нитроанилин азобўёқ ҳосил бўлиши асосида бажарилади.

Реакция иккибосқичда кетади.



Ускуналар ва реактивлар

Спектрофотометр СФ – 14 Ишчи 4-нитроанилин эритмаси 0,1 мг/л сувдаги эритмаси 1 М ли Н қўшилган рН муҳити 1-2 бўлган. Натрий нитратни 0,5% эритмаси. 0,1 М концентрацияли салицил кислотасининг натрийли тузи, эритмаси. 0,3 М натрий корбонатини эритмаси.

Стандарт эритмаларни тайёрлаш: 50 мл.ли 20,40, 60, 80 ва 100 мкг миқдорида 4- нитроанилин тутган 5 та стандарт эритмалар тайёрланади. Уларни хар бирига 5 мл 0,5% ли натрий нитрат эритмаси қўшиб яхшилаб аралаштирилади ва 20 минут ўтгандан кейин 0,1 М ли натрий солицилатнинг эритмасидан 2 мл да қўшилади. Хар бир эритмага натрий корбонатини 0,3 М эритмасидан қўшилиб эритмани хажмини 50 мл га етказилади ва 20 минутдан сўнг ўлчашга киришилади. Ўлчашни 5 марта такрорлаб градуировик графикдан фойдаланиб, 4-нитроанилинни анализ қилинаётган эритмадан миқдори топилади.

Математик ҳисоблашлар асосида натижаларни ишончли қийматлари, оралиқлари ва стандарт четланиш қийматлари топилади.

Ультрабинафша спектрал усули

Электромагнит спектрларининг 10^{-6} - 10^{-4} см тўлқин оралигидаги ультрабинафша ва кўриш нурланишини ўз ичига олади. Бу нурларни ютган системадаги атомдаги валент электронларининг энергетик ҳолати ўзгаради. Бу ўзгаришларни электрон спектроскопия усулида ўрганилади.

Кимёгар ва физик олимларнинг ижодий ҳамкорлиги асосида бир қатор аниқ ускуналар яратилиб, бу ускуналар хом-ашёни сифат ва миқдорий анализ қилиш ундан тайёрланган маҳсулотни сифатини назорат қилиш ҳамда доривор ўсимликлардан олинган янги моддаларни аниқ таҳлил этишда кенг қўлланилмоқда.

Субъектив, яъни визуал сезги органларимиз ёрдамида бажариладиган анализ физик ва физик-кимёвий хоссаларни аниқ қайд этувчи ускуналар воситасида бажарилса, аналитик реакция сезгирлиги бир неча марта ортади. Кўпгина физик-кимёвий хоссалар специфик, яъни махсус фақат биргина моддага хос бўлиб, бу ҳол метод селективлигини, яъни аралашмадаги алоҳида бир моддани англай олиш хусусиятини оширади.

Кимёгарларни амалий иш фаолиятида инструментал , яъни ускунавий усулларни тобора кенг кўламда қўлланиши бўлажак мутахассислардан оптик, электрокимёвий ва хроматографик методлар асосларини ўзлаштириш ва тегишли ускуналарда ишлай билишни тақоза этади.

Моддаларни специфик физикавий хоссаларидан бири оптик диапазондаги нурларни танлаб ютиш ёки аксинча ўзидан нур тарқатиш ходисасидир.

Оптик анализ усулларни ўрганиш жараёнида талабалар физика курсидан олган маълумотларга асосланиб, спектрофотометрик ва фотоэлектроколориметрик флуометрик усуллар моҳиятини ўзлаштирадилар. ОФ-4, СФ-16 спектрофотометрикларида, бир нурлик-КФО, КФК-2, икки нурлик-ФЭК-56 фотоэлектрокалорометрларида ҳамда флуоресцирланувчи индикаторлар ёрдамида титрлаш қурилмасида ва флуориметрда ишлай билиш хусусида дастлабки амалий сабоқлар оладилар.

Ушбу темани ўзлаштиришда Ламберт-Бугер-Берлар томонидан кашф этилган ёруғликнинг ютилиш асосий қонуни муҳим аҳамиятга эга бўлиб, бу қонун диалектикадаги миқдорий ўзгаришларни сифат ўзгаришга олиб келиш категорияси билан чамбарчас боғлиқдир.

Ишдан мақсад. Анализнинг оптик методлари билан таништириш. Спектрофотометрик, фотокало риметрик ва флуориметрик усуллар моҳиятини ҳамда шу усулларга мансуб ускуналарда ишлаш қоидаларини ўргатиш асосида ҳар бир усулнинг ўзига хос имкониятларини тушунтириш.

Спектрофотометрия

Мақсадга оид қўйилган вазифалар:

1. Эритмадаги резорцин миқдорини аниқлаш.
2. УИРС (талабаларнинг ўқув-тадқиқот иши)-(В₁₂ - витамини) пианобаламинни препарат ёки ампуладаги миқдорини аниқлаш.

Вазифаларни ҳал этиш босқичлари:

1. Тайёрланадиган эритманинг, оптик зичлигини аниқ ўлчаш оралиғига мос келадиган меъёр концентрациясини ҳисоблаш ва эритмани тайёрлаш.
2. спектрофотометрнинг схематик тузилишини ўрганиш.
3. Ўқитувчини назоратида кюветаларни эритма билан тўлатиш, уларни кювета туткичига қўйиш, керакли тўлқин узунлигини танлаш ва оптик зичликни ўлчаш операцияларини бўшатиш.
4. резорцин контрол эритмасининг 240-300нм оралиғида оптик зичликларини ўлчаб нурларини ютилиш графикавий тасвирини чизиш.
5. Ёруғликни ютилиш қонунининг математик ифодасидан фойдаланиб препаратдаги резорциннинг процент миқдорини ҳисоблаш.
6. Спектрофотометрик анализига оид масалалар ишлаш.

3-ҚИСМ. ОРГАНИК МАҲСУЛОТЛАРИНИ СПЕКТРАЛ ТАҲЛИЛИ, МОДДАЛАРНИНГ СПЕКТРЛАРИНИ ЎРГАНИШ.

Ишнинг мақсади. *Моддаларнинг инфрақизил ва ультрабинафша нурларни ютиши ва қайтариши спектрларини ўрганиши, ютиши ва қайтариши*

спектрлари билан модда таркибидаги комплекс группа ва радикаллар тузилиши орасидаги назарий боғлиқликни ўрганиши.

Назарий қисм. Инфрақизил спектроскопия усули кимёвий бирикмлар спектрининг инфрақизил соҳасининг баъзи частоталарида танлаб ютиш хусусиятига эга эканлигига асослаган. Хар бир ютиш масаласи модда молекуласида атомларнинг маълум гуруҳи бирлигига боғлиқ. Молекуляр спектрларни характерлаш учун турли бирикмалардан фойдаланилади, уларнинг энг асосийлари тўлқин узунлиги λ , тўлқин сонлари - γ ва тебраниш частоталаридир.

Инфрақизил нурлар – тўлқин узунлиги 0,76 дан 1000 мк гача (ёки тўлқин сонлари орқали ифодаланганда 13160 дан 10 см⁻¹гача) бўлган ораликда ётади. Қаттиқ моддага тушган ИК нурлар қисман қайтади, қисман модда орқали ўтиб кетади. Шу сабабли модданинг текис қилиб силлиқланган юзасига тушаётган нурлар оқими тегишли миқдорда камайиб қайтади. Бу ходисани қуйидаги формула ёрдамида ифодалаш мумкин:














$$I_p = P I_o$$

Бунда I_p – қайтган нурлар оқими, P – модданинг қайтариш коэффициенти, I_o – модда юзасига тушаётган нур оқими.

Тебранишлар характери ва частотаси модданинг табиатига молекулаларнинг жойлашишига, улар орасидаги масофага ва кимёвий боғланиш турига боғлиқ.






Валент боғлар бўйича содир бўладиган тебранишлар **валент тебранишлар**, уларга тик йўналишдагиларни эса **деформацион тебранишлар дейилади**. Агар модданинг кристалл панжарасида комплекс анион, катион ёки атомларнинг ўзаро мустаҳкам бириккан гуруҳи бўлса, частоталарни ёки уларга тўғри келадиган чизикларини интерпретация қилиш ва ҳисоблаш, ИК спектрлар бўйича моддаларнинг тузилишини ўрганиш осонлашади.

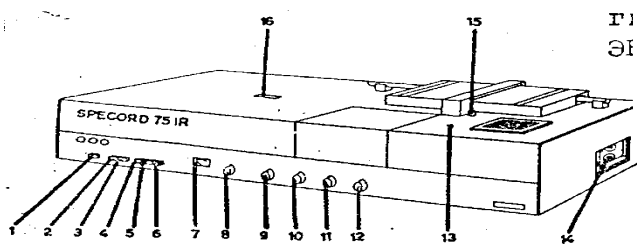
SPECORD 75 IR

1. Умумий прибор 
2. Тезлаштирилган олдинга юриш 
3. Тезлаштирилган орқага юриш  
4. Автоматик қайтариш стопори
5. Қўйиш 
6. Тўхтатиш 
7. Энергияни назорат қилиш
8. Тирқич дастури 
9. Кучайтиргич 
10. Кучайтиришни автоматик созлаш  
11. Самописцани торсини ўзгармас вақтга ўрнатиш  
12. Секинлаштиргич 
13. 100 фоизга ўрнатиш
14. Алмаштирувчи шестерналарни гитараси
15. Ёзиш блокининг боғланишини ўчирадиган клавиш
16. Тўлқин сонининг шкаласи

1. Призми харорат ишлови



2. Қиздириш 
3. Сет 
4. Бир каналли ёзишЕ
5. Автоматик кучайтиргич 
6. Қўл билан кучайтиргич 
7. Орқа томони
8. Ҳалқали ёзиш 



Инфрақизил спектроскопия спектрини ёзадиган ускуна Specord 75 IR

Ксилол изомерлари аралашмасини ИК-спектрини олиш.

Маълумки, ксилол – диметилбензол уч турли изомер ҳолатда бўлади, яъни диорта - , мета – ва параэтилбензолдир. Ушбу изомерларнинг эриш хароратлари мос ҳолда -25,18, -47,87 ва + 1326 °С ни ташкил этади.

Ушбу изомерлар суюқ бўлганлиги туфайли уларни калий бромда олинмайди ва майда, яъни маслада олинади. Унинг таркибида С-Н боғи бўлганлиги туфайли ароматик бирикмаларнинг С-Н боғлиқлиги валент тебраниш соҳасига тўғри келади. Ушбу ҳолат С-Н боғининг текислик бўйича деформацион тебраниш ва текислик бўйича бўлмаган деформацион тебраниш соҳаларида ҳам халақит қилади.

Спектрал таҳлил афзалликлари:

1. *Спектрал таҳлил металл таркибини аниқлашда кенг қўлланилади. Кимёвий таҳлил билан солиштирганда, спектрал таҳлил юқори сезувчанлиги, аниқлиги, тезкорлиги, арзонлиги, бир таҳлил қилишни ўзида бир неча кимёвий элементни аниқлаш мумкинлиги билан ажралиб туради.*

2. *Кимёвий таҳлил қотишмада элементнинг миқдори кўп бўлганда (5-10%) аниқлиги юқори бўлади. Спектрал таҳлил оз миқдордаги органикбирикмани аниқлашга имконият беради (мкграмм литрда ёки 0,001-0,005 %)*

3. *Гетеро органик бирикмани экспресс-таҳлил қилишида углерод миқдорини аниқлаш учун – ёндириш усули (аниқлиги 0,05%), олтингурут ва фосфорни аниқлаш учун – кимёвий таҳлил (аниқлиги 0,01%), кремний, марганец, хром, никел, молибден ва б. металлларни аниқлаш учун – спектрал таҳлил (аниқлиги 0,1%) қўллаш мақсадга мувофиқдир.*

Фойдаланиладиган адабиётлар рўйхати

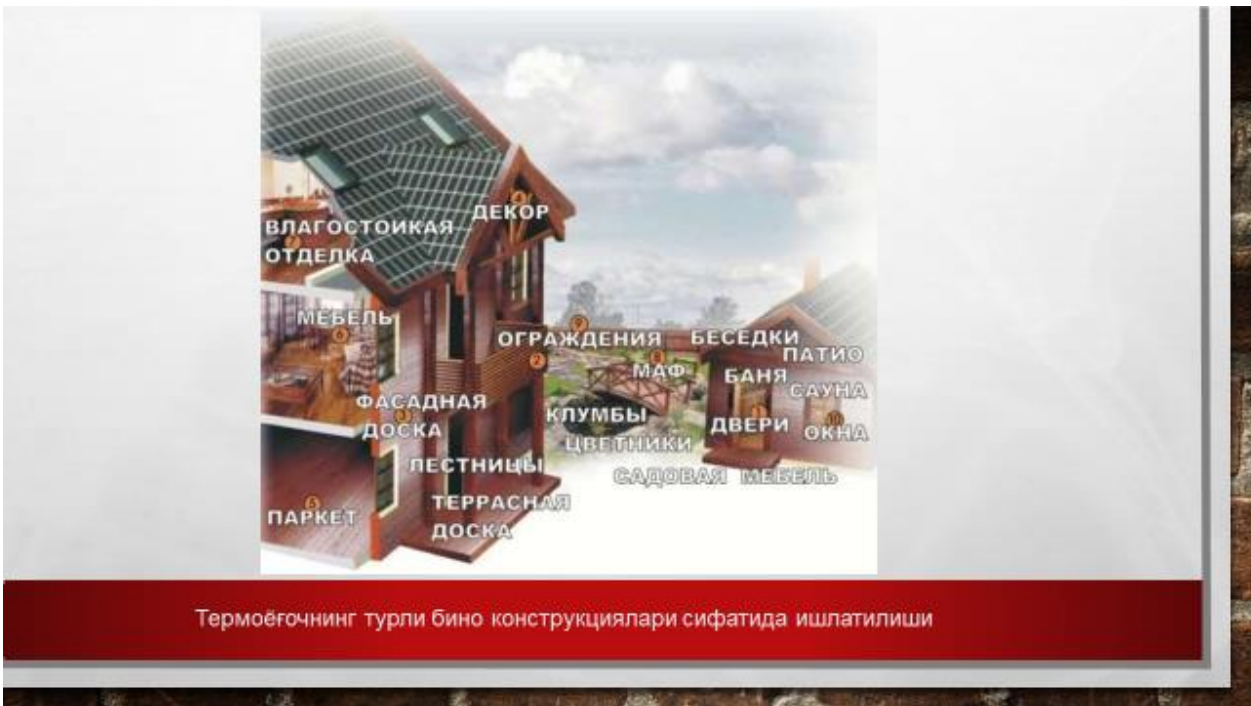
1. Алексовский В.Б., Яцимирский К.Б. Физико-химические методы анализа. Л.: Химия. 1971.
2. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия. 1983.
3. Паперно Т.Я., Поздняков В.П., Смирнова А.А., Елагин Л.М. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. М.: Просвещение. 1977.
4. Петрухин О.М. Практикум по физико-химические методы анализа. М.: Химия. 1987.
5. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974.
6. Вяхирев Д.А., Шушунов А.Ф. Руководство по газовой хроматографии.–М.: Высшая школа, 1975,
7. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию.–М.: Высшая школа, 1983.
8. Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии.–М.: Высшая школа, 1987.
9. Л.Эттр, У. Мак-Фаддан. Методы–спутники в газовой хроматографии. Перевод с англ. Под. Ред. В.Г. Березкина. М., Мир, 1972.

ТАЯНЧ СЎЗ ВА ИБОРАЛАР:

Термоёғоч, термик ишлов бериш, сувни ўзидан итариш, чиришга чидамлик, экзотик ёғочга ўхшашлик, сунъий эскириш кўриниши, иссиқлик ўтказувчанлик; ёқилғи брикети, "RUF" брикетлари, "Nestro" брикетлари, "Pin-Kay" брикетлари, пеллетлар, чўғланиб ва алангаланиб ёниш; биомассани куйдириш, торрефакция, торрефикация, биомассага ишлов бериш, Ван Кревелен диаграммаси, Н:С нисбати, О:С нисбати, куйдириш ўчоқлари.



Термоёғоч олиш учун махсус герметик камера





RUF ("ғишт")– туридаги ёқилғи брикетлари



Пеллетлар



NESTRO цилиндрик брикетлари



Рin-Кay брикетлари ("қаламлар")



a)



б)

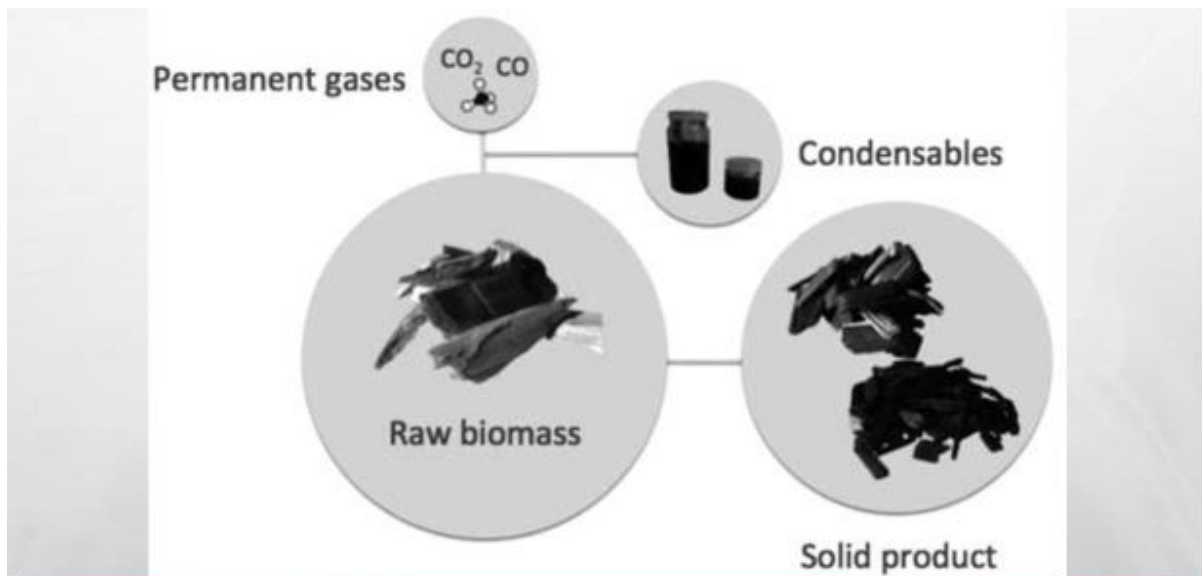
Брикетларнинг алангаланиб (а) ва чўғланиб (б) ёниш жараёни



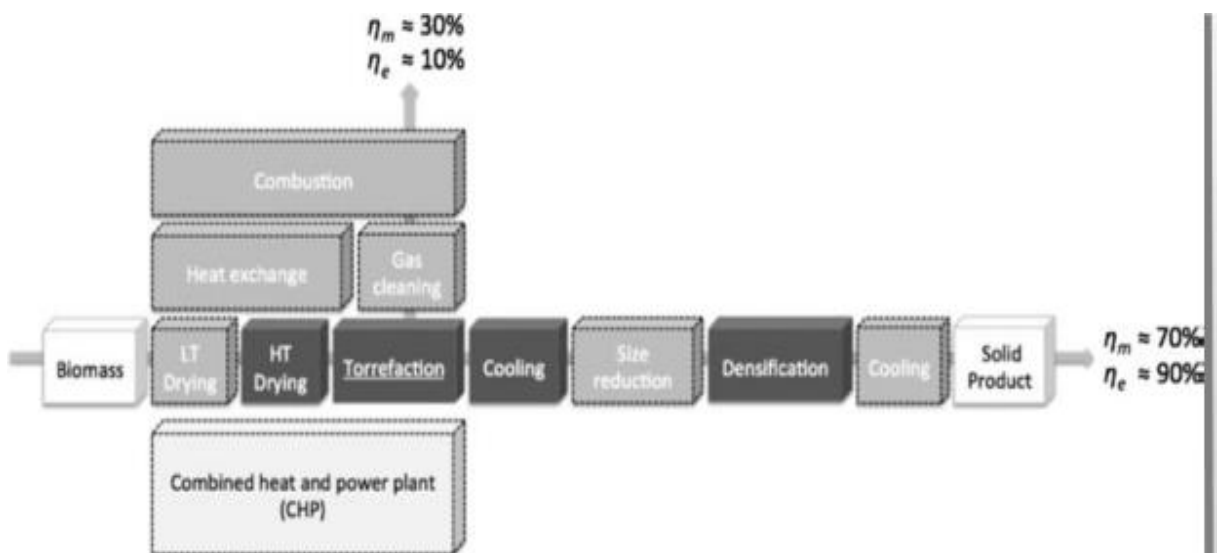
Табиий (куйдирилмаган) ёғоч бўлаклари (чапда), уларнинг куйдирилган ҳолати: оч-жигарранг (марказда) ва тўқ жигарранг (ўнгда), мос равишда 260 °С да 8 минут ва 285 °С да 16,5 минут мобайнида куйдирилган.

Афзалликлари	Муаммолари
<p>Маҳсулотнинг хоссаларининг яхшиланиши:</p> <ul style="list-style-type: none"> • ҳажмий энергия сизими ошади (зичлик ортиши билан); • ёниш иссиқлиги ошади; • таркибидаги кислород миқдори камаяди; • қуруқ ва гидрофоб бўлади; • таркибидаги биологик моддалар камаяди; • таркибидаги хлор миқдори камаяди; • мўртлиги ортади, майдалаш харажатлари ва заррачаларнинг ўлчамлари камаяди, заррачаларнинг сирт юзаси ортади; • сифати ва гомогенлиги яхшиланади; • кислота ажратмасдан тоза ёнади; <p>Тизимнинг қулайликлари:</p> <ul style="list-style-type: none"> • газлаштириладиган тоза ёқилғи ҳисобланади; • кенг диапазонда аралаштириб ёқиш мумкин; • майдаланганидан кейин ёқиш учун узатиш қулай, ишлатилаётган ва янги турдаги қуруқ ва ҳўл ёқилғи ёқиладиган ўчоқларда фойдаланиш мумкин; • куйдириш корхонаси йил давомида марказий иситиш тизимини иссиқлик билан таъминлайди. 	<ul style="list-style-type: none"> • инвестиция учун харажатлар талаб этилади; • жорий харажатлар сарфланади; • маҳсулот ишлаб чиқаришда энергия йўқотилади; • маҳсулотнинг зичлигини ва сифатини таъминлаш ва сақлаш муаммоси; • сотиб олиш, мижозга сотиш муаммолари; • сақлаш муаммолари: <ul style="list-style-type: none"> – сотиб олувчи учун бу ортиқча; – ҳидли ва чангли маҳсулот; • жараён ҳам, маҳсулот ҳам тўлиқ саноатлаштирилмаган.

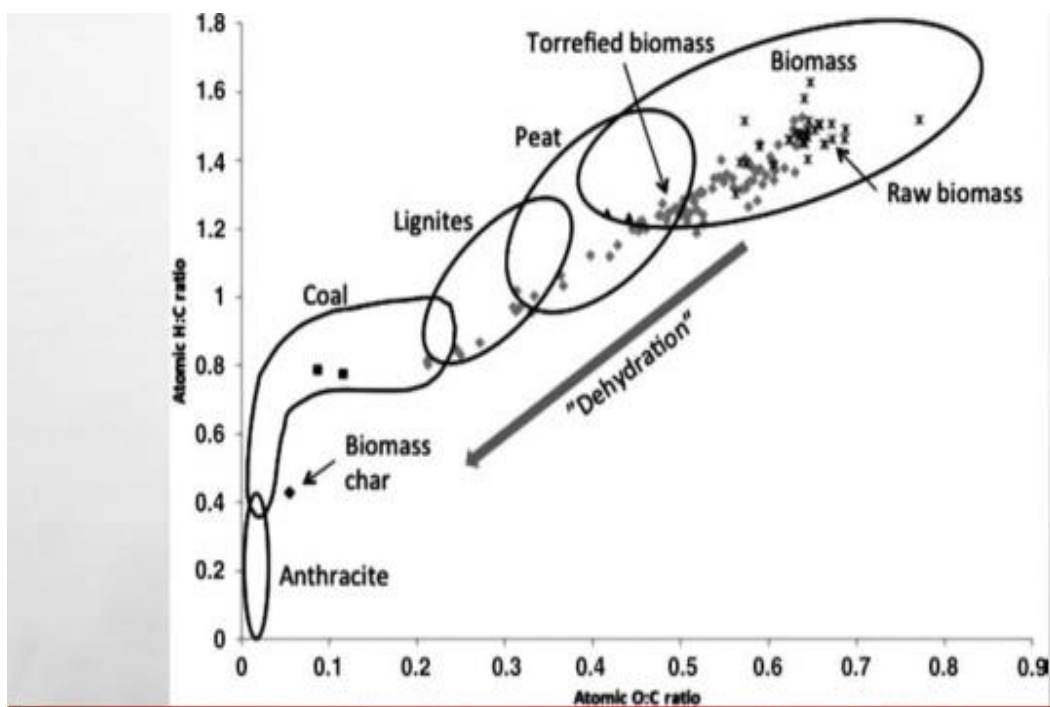
Куйдирилган ёғочнинг афзалликлари ва муаммолари



Куйдириш маҳсулотлари схемаси



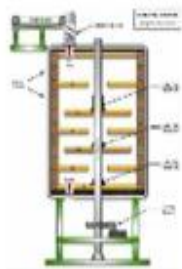
Биомассани куйдириш жараёнлари схемаси (тўқ рангда асосий, оч ранг билан эса қўшимча жараёнлар кўрсатилган)



Ван Кревелен диаграммаси (турли курук ёғоч ёки ўғитлари таркибидаги водород:углерод ва кислород:углерод миқдорларини кўрсатади)



Куйдирилган ёғоч, унинг зичланган брикетлари (чапда) ва пеллетлари (ўнгда)



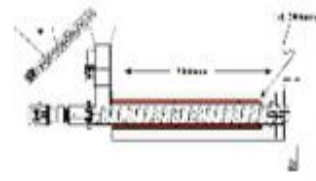
Multiple hearth furnace



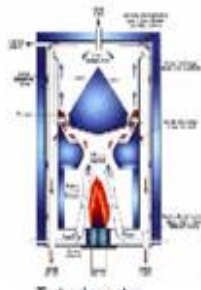
Rotary drum reactor



Moving bed reactor



Screw conveyor reactor



Torbed reactor



Oscillating bed reactor



TurboDryer



Microwave reactor

Куйдириш реакторлари

Multiple hearth furnace – кўп шакли куйдириш ўчоғи; Rotary drum drier – барабанли қуриткич; Moving bed reactor – туби ҳаракатланадиган реактор; Screw conveyor reactor – винтли конвейерли реактор; Torbed reactor – Torbed реакторлари; Oscillating bed reactor – тебранадиган тубли реактор; Turbo driver – Турбо ҳайдовчи реактор; Microwave reactor – микротўлқинли реактор

Мавзуга оид видео материаллар

1. <https://www.youtube.com/watch?v=WXvlnux2S68>
2. <https://www.youtube.com/watch?v=ugoQlKUYDuQ>
3. <https://www.youtube.com/watch?v=DzRtvV72LK0>
4. <https://www.youtube.com/watch?v=HYWt53eYDOU>
5. <https://www.youtube.com/watch?v=Os3tvHJRClo>
6. <https://www.youtube.com/watch?v=CqpH0gv0pzg>
7. <https://www.youtube.com/watch?v=9OG5FWz1XGs>
8. https://www.youtube.com/watch?v=Q_iYttqwofQ
9. <https://www.youtube.com/watch?v=SRbZCq5sUTM>
10. <https://www.youtube.com/watch?v=f9mjyBa08P4>
11. <https://www.youtube.com/watch?v=dX514UlyoHs>
12. https://www.youtube.com/watch?v=3_d6uNLzPN8
13. https://www.youtube.com/watch?v=G8ho_JCyI5g
14. <https://www.youtube.com/watch?v=fCSmwm4BAM4>
15. <https://www.youtube.com/watch?v=zRZCFcjaJCU>

5. Битирув ишлари учун мавзулар

1. “Органик синтез усуллари” фанидан “Органик моддаларни тозалаш ва ажратиш усуллари” мавзуси бўйича видео маруза яратиш.
2. Органик синтез маҳсулотлари учун қўлланиладиган табиий ва синтетик хомашё манбалари мавзусини ўқув модулини яратиш.
3. “Органик синтез маҳсулотларини физик кимёвий таҳлил қилиш усуллари фанидан” Оптик тадқиқот усуллари бобининг электрон ўқув модулини яратиш.
4. “Органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологияси” фанидан “Этерификация жараёни” бобининг электрон ўқув модулини яратиш.
5. “Органик моддалар кимёси ва технологияси” фанидан “Ацетилен олиш технологияси” бобининг электрон ўқув модулини яратиш.
6. Эластомер композицияларини яратиш асослари фанининг электрон ўқув модулини яратиш
7. Полимер композицияларининг хоссалари ва ишлатилиши бўйича электрон ўқув модули яратиш
8. Эластомер ва полимер композицияларининг ингредиентлари бўйича электрон ўқув модули яратиш
9. Эластомер композицияларидан маҳсулотлар олиш технологиялари бўйича электрон ўқув модули яратиш
10. Шина ишлаб чиқариш технологияси бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш
11. Армирланган резино-техник буюмлар ишлаб чиқариш технологияси бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш
12. Резина-техника буюмлари ишлаб чиқариш технологияси бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш

13. Қолипланган резина-техник маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологияси бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш
14. Қолипланувчи резина-техник буюмлари ишлаб чиқариш технологияси бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш
15. Целлюлоза саноадаги муаммолар ва уни ривожлантиришнинг инновацион йўллари бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш
16. Қоғоз саноадаги муаммолар ва уни ривожлантиришнинг инновацион йўллари бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш
17. Таркибида целлюлоза сақловчи хом ашёлардан целлюлоза олишнинг инновацион йўллари бўйича электрон ўқув модули ишлаб чиқиш
18. “Ёғоч кимёси” фанининг “Ёғочга термик ишлов бериш” мавзусининг видео дарсини яратиш.
19. “Ёғоч кимёси” фанининг “Ёғоч пиролизи” мавзусининг видео дарсини яратиш.
20. “Ёғоч кимёси” фанининг “Ёғочни газлаштириш” мавзусининг видео дарсини яратиш.
21. “Ёғочшунослик” фанининг “Ёғочни кимёвий қайта ишлаш” мавзусининг видео дарсини яратиш.
22. “Ёғочшунослик” фанининг “Ёғочнинг кимёвий таркиби ва кимёвий моддалари” мавзусининг видео дарсини яратиш.

6. Кейслар банки

1-кейс

Биомассадан олинган ёқилғи брикетида кул миқдори меъёрдан юқори эканлиги аниқланди. Кул миқдорини камайтириш йўллари изланг.

Кейсни бажариш босқичлари ва топшириқлар:

- Кейсдаги муаммони келтириб чиқарган асосий сабабларни белгиланг, зарур билимлар рўйхатини тузинг (индивидуал ва кичик гуруҳда).
- Кул миқдорини камайтириш учун бажариладиган ишлар кетма-кетлигини белгиланг (жуфтликда ишлаш).
- Куйдирилган биомассадан кулни йўқотиш йўллари изланг.
- Бажарилган ишларни тақдимот қилинг.

2-кейс

Турли биомассалар намуналари, кўмир, куйдирилган биомассалар, брикетлар тўпламини баҳолаш жараёнида уларнинг таркибида қанча углерод, қанча водород, қанча кислород борлигини аниқлаш масаласи кўндаланг кўйилди. Муаммони қандай ҳал қилиш мумкин.

Кейсни бажариш босқичлари ва топшириқлар:

• Ван Кревелен диаграммасини ўрганиб чиқинг (якка тартибда).

• Намуналарни алоҳида гуруҳларга ажратинг (жуфтликда).

• Физик-кимёвий таҳлиллардан мос усулларни танланг ва намуналарни таҳлилга беринг.

• Илмий адабиётлардан мазкур биомассалар ҳақида маълумотларни олинг.

• Кейс натижаларини намоиш қилинг.

3-кейс

Ўзбекистонда полиолефин композицияларини ишлаб чиқариш шароитлари

Тошкент шаҳрида жолашган “Сепла” ҚК полипропилен ва полиэтилен композицияларини ишлаб чиқаради. Корхонада асосий хом ашё сифатида полиэтилен, сомономер, пропилен, талк, полиамид, калций карбонат, ровингларан фойдаланади. Автомобил деталларини мақадли механик хоссаларини яхшилаш учун ушбу ингредиентлардан фойдаланилади.

Маълумки полиэтилен композициялар ўзида антиоксидантлар, пигментлар, стабилизатор ва бошқа турдаги ингредиентлар қўшилиши ҳисобига олинади. Ушбу композициялар икки шнекли экструдер ёки қиздирувчи смесителларда амалга оширилади. Хосил бўлган полиэтилен композицияларнинг механик хусусиятлари 10-20% га ошишига олиб келади. Ундан ташари полиэтилен композицияларини олиш, полиолефинларнинг қўллаш сохалари кенгайишига олиб келади. Ундан ташқари охириги вақтларда композитлар термини киритилиб ушбу тураги моддалар икки хил турдаги полимер композицияларини яхши оришиш имкониятини беради.

ТОПШИРИҚ:

1) Сизнинг фикрингиз бўйича, полиэтиленни чўзилишга бўлган мустахкамлигини ошириш мақсада қандай ингредиентлар мақсада мувофиқ? Афзал ва камчиликлари.

2) Автомобил буюмларини олишда қандай талабларга жавоб берадиган композицияларни ишлатиш авзал. Жавобларни мисоллар билан келтиринг.

3) Сизни фикрингизча композициялар билан полипропилен ва полиэтилен терефталат полимерларинан гомоген композиция олиш мумкин-ми? Афзал ва амчиликларини келтиринг.

4) Полипропилен ва полиэтилен терефталат композицияларни олиш мумкин-ми? Олинган махсулотнинг ҳоссаларини келтиринг.

4-кейс

Ўзбекистонда полиолефинлар ишлаб чиқариш турларини хоссларига таъсири

Хозирги кунда замонавий инновацион технологияларнинг яратилиши полимерлар ишлаб чиқариш технологиясининг босқичма-босқич ривожланиши махсули ҳисобланади. Ушбу фикрни хозирги кунда ишлаб чиқарилаётган барча полимерларни (230-240 миллион тонна йилига) сал кам ярмини ташкил этадиган полиэтилен мисолида тушунтиришга ҳаракат қиламиз.

Саноатда юқори молекулали полиэтилен олиш 1937 йилда Англияда этиленни юқори босимда полимерлаш усули билан амалга оширилган. Полимерланиш 180-200°C да 50 МПа босим остида олиб борилган.

1952 йилда Циглер ва Натта томонидан кашф қилинган катализаторлар юқори молекула массали қаттиқ полиэтиленни, оддий атмосфера босими ёки кичик босим остида олиш имконини берди. Бу катализаторлар иштирокида олинган этилен тўлалигича полимерга ўтиши аниқланди. Саноатда учэтилалюминийни тўртхлорли титан билан комплекси, бу турдаги катализаторларни кўплаб ишлатиладигани ҳисобланади.

1980 йиллардан бошлаб полиэтилен кенг миқёсда «Skleartech» технологияси деб номланган янги технология асосида ишлаб чиқарила бошланди.

«Skleartech» («Sclairtech») технологияси Канадада Дю-Пон компанияси томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, ушбу технология биринчи мартаба Сарния шахрида ишга туширилган. «Skleartech» технологиясида полимерланиш жараёни реакторлар системасида циклогексан эритувчиси муҳитида 17Мпа босимда, 300° С хароратда ва Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Бу технологиянинг ўзига ҳослиги шундаки, ушбу технология бўйича синтез қилинган полиэтилен ҳар хил зичликка ва структурага эга бўлади. Шунинг натижасида бу технология бўйича чизиксимон паст зичликли (LLDPE), чизиксимон ўрта зичликли (MDPE), ва чизиксимон юқори зичликли полиэтилен (HDPE) турларини ишлаб чиқариш мумкин. Янги технологияда полимерланиш реакцияси катта тезликда борганлиги сабабли, реакторларнинг ҳажми унча катта бўлиши шарт эмас, чунки мономерни полимерга айланиши учун бир неча дақиқа етарли.

Маърузада юқорида келтирилган усулларнинг ишлаб чиқариш технологиялари билан танишдик.

Шуни такилаш лозимки, склэртек технология анъанавий технологиядан бутунлай фарқ қилиб, технологик линия, жихоз ва рецикл жараёни билан ажралиб туради.

ТОПШИРИҚ:

1) Сизнинг фикрингиз бўйича, Ўзбекистонда СКЛЭРТЕК технологиясини йўлга қўйиш сабабларини келтиринг.

2) Анъанавий ва замонавий технология ва жараёнларини нг ўхшаш ва фарқини таққосланг. Жавобларни график кўринишида тақдим этинг.

3) Олинган полиэтилен хоссаларини солиштиринг. Афзал ва камчиликларини келтиринг.

**Кейс билан ишлаш жараёнини баҳолаш мезонлари ва
кўрсаткичлари(аудиториядан ташқарида ва аудиторияда бажарилган
иш учун)**

Аудиториядан ташқари бажарилган иш учун баҳолаш мезонлар ва
кўрсаткичлари

Талабалар рўйхати	Асосий муаммо ажратиб олиниб тадқиқот объекти аниқланган мак. 16	Муаммоли вазиятнинг келиб чиқиш сабаблари аниқ кўрсатилган мак. 26	Вазиятдан чиқиб кетиш харакатлари аниқ кўрсатилган мак. 26	Жами мак. 56

2-жадвал

Аудиторияда бажарилган иш учун баҳолаш мезонлари ва кўрсаткичлари

Гуруҳлар рўйхати	Гуруҳ фаоллиги мак. 26	Маълумотлар кўргазмали тақдим этилди мак.16	Жавоблар тўлиқ ва аниқ берилди мак.26	Жами мак.56
---------------------	------------------------------	---------------------------------------------------	---------------------------------------------	----------------

7. Глоссарий

Термин	Ўзбек тилидаги шарҳи	Definition in English
Хлорорганик бирикмалар	Органик модда таркибида хлор атоми ёки атомларини сақловчи бирикмалар	Organic substances containing chlorine atom or atoms of the protective compounds
Радикал занжирли хлорлаш реакциялари	Парафин, олефин ва ароматик углеводородлардаги водород атоми ҳисобига ўрин алмаши-надиган ҳамда галогенларни $C = C$ ва $C_{Ar}-C_{Ar}$ боғларга бирикиши амалга ошувчи реакциялар	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
Инициатор	Реакцион муҳитга жараёни бошлаб бериш ёки уни тезлаштириш учун киритилиб, сўнги маҳсулот таркибидан ажратиб олинмайдиган модда	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
Катализатор	Органикреакцияни тезлаштиришда иштирок этиб, реакция сўнгида ўз дастлабки ҳолатини тикловчи модда	The substance that restores to its original state at the end of the reaction, as well as participating in the acceleration of organic reactions
Галогенлаш	Органик модда молекуласига галоген атоми ёки атомларини киритиш	Introduction into the molecule of organic matter atom or halogen atoms
Совол	Таркибида 4 – 5 хлор атомлари сақлаган, полимерлар пластификатори сифатида фойдаланиладиган бифенил молекуласи	Biphenyl molecule which contains 4 – 5 chlorine atoms and is used as a plasticizer of polymers
Бирлаштирилган жараёнлар	Турли жараёнлар, қурилма, хом-ашёлардан бир хил маҳсулот олиш ва ишлаб чиқаришни умумий технологияга бирлаштириш	Merging into the overall production technology and getting the same product from different raw materials, plants and processes
Ўрин алмашиниш реакцияси	Углеводород молекуласидаги водород атоми ёки атомлар гуруҳи галоген билан ўрин алмашиниш реакцияси	The displacement reaction in the molecule hydrogen atoms or hydrocarbon groups with halogen atoms

Бириктириб олиш реакциялари	Тўйинмаган углеводород молекуласидаги қўшбоғ (ёки қўшбоғлар) учбоғ (ёки учбоғлар) бўйича галоген атоми ёки атомларининг бирикиши билан борадиган реакциялар	Reactions carried out at the expense of joining a halogen in the unsaturated hydrocarbons to the double (or twin), triple (or triple) bonds
Винилхлорид	Систематик хлорэтен, радикал-Функционал монохлорэтилен деб номланувчи, рангсиз газсимон, эфир хидига эга, эмпирик формуласи C_2H_3Cl , молекуляр массаси 62,63 бўлган муҳим мономерлардан ҳисобланиб, турли полимер материаллар олиш учун ишлатилади	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
Пиролиз	Грекча сўз бўлиб, “пур” – олов ва “лизис” – парчалануш деган маъносилда келади, органик бирикмаларни юқори хароратлар-да парчаниши натижасида кичик молекула массасига эга бўлган маҳсулотлар ўтказиш учун қўлланилади	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
Аллилхлорид	45.0°C да қайнайдиган, суюқ, турли молекулалар таркибига аллил гуруҳини киритиш учун қўлланиладиган ҳамда эпихлоргидрин олиш учун зарурий хом ашё ҳисобланувчи модда	Compound which is liquid, boils in 45°C temperature, is used to introduction allyl group into molecules, and main raw material in epichlorohydrin production
Хлоропрен	59.4°C қайнайдиган, суюқ, саноатда винилацетиленни суюқ фазада 40–60°C Cu_2Cl_2 катализатори иштирокида гидрохлоролаш орқали ишлаб чиқарилувчи, мойбардошлиги билан фарқланувчи сунъий каучук олишда муҳим мономер ҳисобланган модда	Compound which is liquid, boils in 59,4°C temperature, produced with hydrochlorination with participation of Cu_2Cl_2 catalyst in 40 – 60°C, important monomer in production synthetic resin with
Хлорбензол	Таркиб формуласи C_6H_5Cl бўлган, 132°C қайнайдиган, суюқ, бензолни тўғридан-тўғри хлорлаш орқали ишлаб чиқарилувчи, эритувчи сифатида қўлланила-диган, нитробензол, хлоранилин, нитрофенол олишда асосий хом ашё ҳисобланувчи модда	Compound which molecular formula is C_6H_5Cl , 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

Трубасимон реактор	Юқори босим остида полиэтилен учун мўлжалланган бўлиб, труба ичидаги труба шаклидаги трубалар тўпламидан иборатдир. Ички ва ташқи трубаларнинг диаметри ва қалинлиги босимга боғлиқ. Трубасимон реакторнинг умумий узунлиги 1000 м бўлади	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 технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқариш бўлимлари	Биринчи бўлим полимерни синтез қилиш бўлими бўлиб, бу бўлимда хом-ашё тайёрланади, мономер циклогександа эритилади ва полимерланиш ўтказилади. Сўнгра полимерни катализаторлардан тозалаб, ажратиб олинади. Иккинчи бўлим (рецикл бўлими) эритмани қайта тиклаш бўлими бўлиб, ушбу бўлимда реакцияга киришмаган хом-ашё ва материалларни қайта ажратиб тозаланади, уларни тоза холда яна полимерланиш жараёнига қайтарилади. Учинчи бўлимда полимерни экструзиялаш, гранулага айлантириш, гранулаларни тозалаш, қуритиш, аралаштириш ва қадоклаш амалга оширилади	The first synthesis of the polymer in this section of raw materials, polymers dissolved in the monomer cyclohexane. Clear catalyst for the polymer, and then separated. The second part (recycle) 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
Юқори босимда полиэтилен олиш	Этиленни юқори босимда (150-350 МПа) инициаторлар иштирокида (кислород, органик пероксидлар) конденсирланган газ фазасида 200-300°C да полимерланади. Олинган полиэтилен 916-930 кг/м ³ зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен юқори босимли полиэтилен (ЮБПЭ) ёки паст зичликли полиэтилен (ПЗПЭ) деб аталади	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 /m ³ density. Such polyethylene, high density polyethylene (HDPE) or low density polyethylene (LDPE) is called

<p>Паст босимда полиэтилен олиш</p>	<p>Этиленни паст босимда (0.2-0.5 МПа), 80°С да органик эритувчилар муҳитида, металлорганик катализаторлар иштирокида полимерланади. Олинган полиэтилен 959-960 кг/м³ зичликка эга бўлади. Хроморганик катализаторлар иштирокида этиленнинг полимерланиши 2.2 МПа босим, 90-105°С ҳароратда эритувчиларсиз газ фазасида ўтказилади. Бундай полиэтилен 950-966 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бу усулларда олинган полиэтилен паст босимли полиэтилен (ПБПЭ) ёки юқори зичликли полиэтилен (ЮЗПЭ) деб аталади</p>	<p>Ethylene at low pressure (0.2-0.5 MPa), at 80°S organic solution environment, the presence of a catalyst organometallic polymerization. PE 959-960 kg / m³ density. The presence of a catalyst hromoorganik polymerization ethylene pressure of 2.2 MPa at a temperature of 90-105°S with out solution gas phase going to. Such polyethylene 950-966 kg / m³ density. This method polyethylene, low density polyethylene (LDPE) or high-density polyethylene (HDPE) is referred to as</p>
<p>Ўртача босимда полиэтилен олиш</p>	<p>Этиленни ўртача босимда (3-7 МПа), 150°С да эритувчиларда, ўзгарувчан валентли металлларнинг оксидлари иштирокида полимерланади. Олинган полиэтилен 960-970 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен, ўртача босимли полиэтилен (ЎБПЭ) деб аталади</p>	<p>Ethylene, the average pressure (3-7 MPa), 150°S solvents, variable valence metal oxides polymerization participation. PE 960-970 kg / m³ density. This poethylene , medium density polyethylene (MDPE) is called</p>
<p>Резина аралашма</p>	<p>таркибида каучук ва бошқа ингредиентлардан ташкил топган кўп компонентли, бир жинсли система.</p>	<p>rubber compound - composed of rubber and other ingredients the current lot of component, system.</p>
<p>Вулканизация –</p>	<p>резина аралашмани вулканизацион тўр ҳосил бўлиш ҳисобига резинага айланиш технологик жараёни.</p>	<p>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.</p>

Технологик тизим (Technology)	Керакли хом-ашъёларга ишлов бериш йўли билан маълум хосса ва хусусиятларга эга бўлган маҳсулотларни ишлаб чиқаришнинг узвий боғланган жараёнлари мажмуаси.	Is the collection of techniques, <u>skills</u> , methods and processes used in the production of <u>goods</u> or <u>services</u> or in the accomplishment of objectives, such as scientific investigation.
Маточли резина аралашма	каучукни бир ёки икки ингредиент билан, кейинчалик турли хоссага эга бўлган резина хосил қилиш учун керакли резина аралашмаси.	Rubber obtained from uncultivated trees, as distinguished from cultivated plantations.
Қоришма аралашмаси (Masonry mortar)	Боғловчи модда, майда тўлдирғичнинг қотмаган аралашмаси.	A mixture of binder, fine aggregate .
Эластомер	юқори эластик ҳолатдаги полимерлар ва улар асосидаги материаллар.	A macromolecular material, which at room temperature, is capable of recovering substantially in shape and size after removal of a deforming force.
Каучук	резина асосини ташкил этувчи, юқори эластик синтетик ва табиий боғловчи материал.	French name for natural rubber.
Термоёғоч	Кимёвий моддаларни ишлатмасдан ёғочга термик ишлов бериб олинади. Бунда ёғоч хужайралари 240°C температура ва 0,1–0,2 МПа босимда тўйинган буғ таъсирига учрайди. Термоёғоч махсус герметик камераларда олинади.	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-брикетлар	Тўғри тўртбурчакли призма шаклидаги брикетлар. Бу ном брикет ишлаб чиқарувчи жиҳоз номидан олинган. RUF-брикетларнинг шакли худди ғиштга ўхшайди. Бу брикетлар гидравлик прессларда юқори босимда (300-400 бар) пресслаб чиқарилади.	Briquettes in the form of rectangles. This name is received from the name of the equipment. RUF briquettes have a brick appearance. They turn out with a high pressure (300-400 bars) on hydraulic pressa.

Пеллет	Ёқилғи сифатида ишлатиладиган майда брикет. У майда гранула шаклида ишлаб чиқарилади.	The small briquette used in the form of fuel. It is made in the form of small granules.
Pin-Kay -брикетлари	Брикетларнинг 4 ёки 6 қиррали тури. Уларнинг ўртасида радиал тешик бўлади. Брикет механик шнекли прессларда юқори босимда (1000-1100 бар) прессланади. Прессланаётганда брикетларни сирти иссиқлик таъсирида қуяди ва қорайиб қолади.	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" (французча "қуйдириш") - биомассага иссиқлик билан аста-секин дастлабки ишлов бериш ва тозалаш жараёнидир. Ишлов бериш ҳарорати 200-350°C оралиғида бўлиб, бу жараён худди кофе доналарини қовуришдагига ўхшаб кетади. Қуйдирилган биомасса қаттиқ энергия ташувчи бўлиб, биомасса ва ёғоч кўмири ўртасидаги табиий хоссалари яхшиланган маҳсулот ҳисобланади.	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.
Қуйдирилган биомассани ювиш	Қуйдирилган ёғоч гидрофоб модда бўлганлиги учун уни сув билан қулдан тозалаш ғалати туюлади. Бирок, қуйдирилган ёғочдаги кўпчилик сувда эрувчан моддаларнинг чиқариб юборилиши – бу яхши ғоя. Бунинг оқибатида маҳсулот намлигини ва оқова сувларни йўқотиш муаммоси ҳам пайдо бўлади.	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.
Массани саралаш (separation of pulp)	Массани (толаларга) ажратиш Дастлабки, бирламчи саралаш Нозик (кайта) саралаш	Separation of pulp coarse separation fine-separation
Целлюлозани қуритиш (drying cellulose)	Целлюлозани аэрофонтан усулда қуритиш Целлюлозани ҳаво билан қуритиш Целлюлозани камера усулида қуритиш Целлюлозани контакт усулида қуритиш	Aerofountain drying of cellulose air-drying of cellulose chamber drying of cellulose contact drying of cellulose
Ёғоч масса олиш(obtaining woodpulp)	Ёғочни (ғўлани) толали массага айлантириш Совуқ ҳолатда фибриллаларга ажратиш Оқартирилган ёғоч масса (бўтқа)	Woodpulp grinding cold grinding bleached woodpulp
Ёғоч масса (woodpulp)	Тозаланадиган ёғоч масса Термомеханик ёғоч масса Оқартирилган ёғоч масса (бўтқа) Кимёвий термомеханик ёғоч масса	Refiner woodpulp thermomechanical woodpulp bleached woodpulp chemicothermal woodpulp
Целлюлоза(нинг) сифатини яхшилаш (pulprefining)	Целлюлозага кислород-ишқор билан ишлов бериш Қайтарувчилар билан оқартириш Гипохлорит билан оқартириш Оксидловчилар билан оқартириш Пероксидлар билан оқартириш	Oxy- caustic treatment Bleaching deoxidizing agent , reducing agent, deoxidizer, reducer hypochlorite bleaching bleaching by oxidation (oxidation bleaching) bleaching by peroxide (peroxide bleaching)
Абразивли (наждакли) қоғоз (abrasive paper)	Абразивли (наждакли) қоғоз	Abrasive paper, emery paper, finishing paper, polishing paper, sandpaper
Санитария учун қоғоз (paper for the sanitary)	Санитария-гигиена буюмлари тайёрлана-диган қоғоз	Paper for the sanitary and hygienic means
Декулятор (deaerator)	Массани газ-ҳавосизлантириш Декулятор, ҳавосизлантиргич	Mass deaeration deaerator
Каландр(calender roll)	Машина каландри Ҳўл, яримқуруқ каландр Босма нақш туширувчи	Machine calender. Wet calender embossing calender
Канифоль (colophony)	Канифоль	Colophony, common resin, resin, wood rosin, rosin

8. Адабиётлар рўйхати

Махсус адабиётлар:

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. CIIA 2014. P. 542
4. John A. Tyrell. Fundamentals of Industrial Chemistry: Pharmaceuticals, Polymers, and Business 1st Edition. Publisher: Wiley. CIIA, 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.

Интернет ресурслари:

1. <http://fabrikadecora.ru/katalog.cgi?base=katalog&id=74>
2. <http://www.termo-drevesina.ru/istoriyatmd.html>
3. <http://www.thermowood.fi/albumi/thermowoodtechnology/>
4. <http://thermoarena.com/?gclid=CNqhxISGmMwCFYHOcgoddBkFaQ>
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_to_rrefaktsiya_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

9. Мутахассис томонидан берилган тақриз



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Prof Enrico Bernardo
Advanced Ceramics and
Glasses group
Via Marzolo, 9
35131 Padova

tel. +39 049 8275510
fax +39 049 8275505
enrico.bernardo@unipd.it

CF 80006480281
P.IVA 00742430283

Administrative Office
via Gradenigo 6/a
35131 Padova
www.dii.unipd.it

tel. +39 049 8277500
fax +39 049 8277599
segreteria@dii.unipd.it

Padova, May 4th, 2016

To whom it may concern

*Expert Review on the Education Module “Innovative Technology of Composite Materials”,
prepared for the “Chemical technology” specialization on teachers retraining and educational courses*

Based on the proposed program, the Module “Innovative Technology of Composite Materials” is effectively devoted to the study of modern technologies in the production of composites. The module studies materials for matrices and fillers, with their properties and applications. Also the production technologies for polymer-matrix, ceramic-matrix and metal-matrix composites are included. Interestingly, I note that a special attention is paid to carbon-carbon composites and non-traditional composite materials such as Self-Reinforced composites, Biocomposites and Composites for Structural Design.

Based on the information from colleagues, the Module consists of a theoretical part and practical tasks, includes the case studies for self-study programs, the glossary and the list of references. I agree on the fact that the preparation of a glossary, containing reviews in both Uzbek and English languages, will enhance the assimilation of the program.

I think that the module “Innovative Technology of Composite Materials” can be used for educational purposes on teachers retraining and educational courses.

Yours sincerely,

Enrico Bernardo, PhD
Associate Professor
Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria Industriale
Edificio Ex Fisica Tecnica
Via Marzolo, 9
35131 Padova, Italy
phone +39 049 8275510
fax +39 049 8275505
e-mail enrico.bernardo@unipd.it
web <http://www.dii.unipd.it/bernardo>