

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

“ТАСДИҚЛАНДИ”

**Ўқув ишлари бўйича проректор в.в.б.
Т.Т.Сафаров.**

2019 йил “____” май



**МУҲИМ ОРГАНИК МАҲСУЛОТЛАР
КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ**

ЎҚУВ УСЛУБИЙ МАЖМУА

Билим соҳаси	300000	Ишлаб чиқариш ва техник соҳа
Таълим соҳаси:	320000	Ишлаб чиқариш технологиялари
Таълим йўналишлари:	5A320402	Органик моддалар кимёвий технологияси (асосий органик моддалар кимёвий технологияси бўйича);
	5A320402	Органик моддалар кимёвий технологияси (кимёвий толалар технологияси бўйича); Органик моддалар кимёвий технологияси (нозик органик моддалар кимёвий технологияси бўйича);

ТОШКЕНТ – 2019

Фаннинг ўқув услубий мажмуаси Тошкент кимё-технология институтида
ишлаб чиқилди

Тузувчи:

О.С.Максумова - Органик кимё ва ООСТ кафедраси проф., к.ф.д
О.А.Салихова - Органик кимё ва ООСТ кафедраси доц., т.ф.н.

Такризчилар:

Набиева.И ТТЕСН“Кимёвий технология” кафедраси мудири, т.ф.д,проф.
Юнусов М.Л Ўз.К.Ф.Т.И лаб. мудири, т.ф.д, проф

Фаннинг ўқув услубий мажмуаси “Органик кимё ва оғир органик синтез технологияси” кафедрасининг 2019 йил ____ сонли йиғилишида муҳокамадан ўтган ва факултет кенгашида муҳокама қилиш учун тавсия этилган.

Кафедра мудири:

2019 йил “____” _____ доц. Х.Э. Қодиров

Фаннинг ўқув услубий мажмуаси “Ёқилғи ва органик бирикмалар ишлаб чиқариш кимёвий технологияси” факултет кенгашида муҳокама этилган ва фойдаланишга тавсия қилинган (2019 йил ____ августдаги 1-сонли баённома).

ЁОБКТ факультети декани:

2019 йил “____” _____ доц. У.Н. Болтабоев

МУНДАРИЖА

1	Ишчи дастур.....	8
2	Ўқитишда фойдаланиладиган интерфаол таълим услублари.....	18
3	I ҚИСМ	
	Маруза.Назарий материаллар.....	28
4	II ҚИСМ. Амалий машғулот.....	185
5	III ҚИСМ. Лаборатория машғулоти.....	351
6	IV ҚИСМ. Иловалар.....	402
7	Фан дастури.....	403
8	Ишчи фан дастури.....	404
9	Глассарий.....	405
10	Тарқатма материаллар.....	450
11	Тестлар.....	456
12	Ишчи фан дастурига мувофиқ баҳолашни қўллаш бўйича услубий кўрсатмалар.....	463
13	Асосий ва қўшимча адабиётлар.....	464
14	Мавзуни ўзлаштириш учун қўшимча материаллар.....	465

Фан мавзулари ва унга ажратилган саотлар тақсимооти:

т/р	Мавзулар номи	Жами соат	Маъруза	Амалий машғулот	Лабора- тория	ИК	Муста- қил таъли м
1.	2-семестр						
2.	Фанга кириш				-		
3.	Олефин мономерлари ишлаб Чиқариш				-		4
4.	Диен углеводородлари ишлаб Чиқари				-		8
5.	Углеводородларнинг хлорли бирикмаларини ишлаб чиқари				-		8
6.	Углеводородларнинг фторли бирикмаларини ишлаб чиқари				-		6
7.	3- семестр						
8.	Винил мономерлари ишлаб Чиқариш						8
9.	Акрил мономерлари ишлаб чиқари						10
10.	Тўйинган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш						10
11.	Тўйинмаган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш						8
12.	Ароматик ва нафтен углеводородларини оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш						8
13.	Азотли муҳим реагентлар синтези						5
14.	Метал органик бирикмалар синтези						5
15.	Суюқ ёқилғилар ишлаб чиқариш						
16.	Полиолефинлар ишлаб чиқариш						
	Жами	240	80	40	40		80

Талабалар билимини баҳолаш тизими:

Т/р	Назорат туридаги топшириқларнинг номланиши	Максимал йиғиш мумкин бўлган балл	ЖН ва ОН баллар тақсимооти	
1. Жорий назоратдаги баллар тақсимооти		40 балл	20	20
<i>Маъруза ва амалий машғулотларда</i>		Максимал балл	<i>1-ЖН</i>	<i>2-ЖН</i>
1	Талабанинг лаборатория ва амалий машғулотлардаги фаоллиги ва ўзлаштириш даражаси, дафтарларнинг юритилиши ва ҳолати	25	0-12	0-13
2	Мустақил таълим топшириқларининг ўз вақтида ва сифатли бажарилиши (кейс-стадилар, эссе, реферат, тақдимот ва бошқа турдаги мустақил таълим топшириқлари)	10	0-5	0-5
2. Оралиқ назорат		30 балл	<i>1-ОН</i>	<i>2-ОН</i>
3	Биринчи ва иккинчи оралиқ назорат (маъруза машғулот ўқитувчиси томонидан қабул қилинади)	20	0-10	0-10
4	Мустақил таълим топшириқларининг ўз вақтида ва сифатли бажарилиши (кейс-стадилар, эссе, реферат, тақдимот ва бошқа турдаги мустақил таълим топшириқлари)	10	0-5	0-5
3. Якуний назорат		30 балл	Семестрнинг охириг икки ҳафтасида	
Жами:		100 балл		

Асосий дабиётлар:	1. О.Максумова, С.Туробжонов. Органик синтез маҳсулотлари технологияси. Т.: Фан ва технология, 2010. –232б. 2.О.Максумова. Органик моддалар синтези. Т.; Наврўз, 2019-444 б. 3. Н.А. Плате, Э.В. Сливинский. Основы химии и технологиимономеров. Учебное пособие. –М.: Издательство «Наука». Маик «Наука. Интерпериодика». 2002.– 696 с. 4. Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, М.Ю. Субочева, Н.В. Воякина. Химическая технология органических вехеств. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос. Техн. Ун-та, 2007. Ч. 1. –172 с. 5. Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, К. В. Брянкин, М.Ю. Субочева. Химическая технология органических вехеств. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос. Техн. Ун-та, 2008. – Ч. 2. –100с.
Қўшимча дабиётлар:	1. В.С.Тимофеев, Л.А. Серафимов. Принципи технологии основного органического синтеза. Учебное пособие.Издание второе, переработанное. –М.: “Висшая школа”. 2003. –536 с. 2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Учебное пособие. 4-е изд. – М.: Химия, 1988. –592 с. 3. Л.И.Кудинова, Е.Н.Калмикова, Т.Н.Ермолаева. Лабораторний практикум по органической химии: учебное пособие. – Липецк: ЛГТУ, 2006. –102 с. 4. Одабашян Г.В., Швеи В.Ф. Лабораторний практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1992. – 240 с. 5. Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина, А.В.Рибакова, Т.В.Фролова. Лабораторные работы по органической химии:учебное пособие. –Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. –230 с.

МУҲИМ ОРГАНИК МАҲСУЛОТЛАР КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ

ФАНИ БЎЙИЧА

ЎҚУВ ДАСТУРИ

Билим соаси: 300 000 - Ишлаб чиқариш техник соҳа

Таълим соҳа: 320 000 - Ишлаб чиқариш технологиялари

Магистратура мутахассислиги: 5A320402 - Органик моддалар кимёвий
технологияси (асосий органик моддалар кимёвий технологияси бўйича)

Умумий Ўқув соати – 240 соат

СХу жумладан:

Маъруза – 80 соат

Амалий машғулотлар – 40 соат

Лаборатория машғулотлар – 40 соат

Мустақил таълим соати – 80 соат

1. Ўқув фани ўқитилиши бўйича услубий кўрсатмалар

Олий таълимнинг Давлат таълим стандартига кўра “Ишлаб чиқариш технологиялари” таълим соҳасида Ўқитиладиган “Муҳим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси” мутахассислик фани дастури ишлаб чиқариш технологиясида зарур бўладиган муҳим органик маҳсулотлар, реактивлар, реагентлар, препаратлар олиш кимёси ва технологияси бўйича бошланғич тушунчалар, уларнинг назарий ва амалий татбиқларини Ўз ичига олган бўлимлардан ташкил топган.

Муҳим органик маҳсулотларни қайта ишлаш натижасида мақсадли тайёр маҳсулотлар олиш имкониятлари мавжуддир. Кимё саноатининг ривожланиш истиқболлари муҳим органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш самарадорлиги билан узвий боғлиқд

Муҳим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси фани мутахассислик фанлар мажмуасига тааллуқли бўлиб, талабалар уни II ва III семестрларда ўрганишади.

Фанни ўқитишдан мақсад - органик синтез саноати муҳим органик маҳсулотлари ишлаб чиқариш соҳасида технологик жараёнлар принципларини мунтазам ўрганиб бориш учун илмий асосларни абстракт фикрлаш, органик синтез саноатини шакллантириш ва ривожлантириш, ўзининг фикр-мулоҳаза, хулосаларини асосли тарзда аниқ баён этишга ўргатиш ҳамда эгалланган билимлар бўйича, кўникма ва малакаларни шакллантиришдир.

Фаннинг вазифаси - органик синтезда қўлланиладиган технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асосларини, кетма-кетлигини, босқичларини, шунингдек чиқиндисиз ва энергияни тежайдиган ишлаб чиқаришни яратишдаги умумий ёндошувлар, кам босқичли, арзон ва қулай хомашё асосида маҳсулот олиш усуллари яратиш йўллари таҳлил этишга, муҳим органик маҳсулотлар синтезини режалаштиришда мустақил фикрлашга тайёрлашдан иборат.

Талабалар муҳим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси фанини Ўрганиш жараёнида қуйидаги билимларга эга бўлиши лозим:

- муҳим органик маҳсулотлар, препаратлар ва мономерлар синтез қилишнинг назарий асослари;
- муҳим органик маҳсулотлар, препаратлар, ҳамда мономерлар олиш технологияси;
- ишлаб чиқариш цикли, технологик операция, технологик жараён ва ишлаб чиқариш босқичларини;
- муҳим органик маҳсулотлар, мономерларнинг конструктив синфларини, физик-кимёвий хоссаларини;
- муҳим органик маҳсулотлар ва мономерларнинг олиниш технологияларини;
- муҳим органик маҳсулотлар олиш учун қўлланиладиган хомашё манъбаларини билиши ва улардан фойдалана олиши;
- ишлаб чиқаришнинг технологик базалари билан ишлаш;
- ишлаб чиқаришдаги технологик жиҳозларни ҳисоблаш;

- муҳим органик мағулотлар олиш жараёнлари технологик шароитларини такомиллаштириш;

- Ўз фикр-мулоҳаза ва хулосаларини асосли тарзда аниқ баён эта олиш малакаларига эга бўлиши керак.

2. Маъруза машғулотлари

1- жадвал

№	Маърузалар мавзулари	Дарс соатлари ҳажми, соат
1.	II-семестр	
2.	Фанга кириш	2
3.	Олефин мономерлари ишлаб чиқариш	4
4.	Диен углеводородлари ишлаб чиқариш	6
5.	Углеводородларнинг хлорли бирикмаларини ишлаб чиқариш	4
6.	Углеводородларнинг фторли бирикмаларини ишлаб чиқариш	4
7.	III-семестр	
8.	Винил мономерлари ишлаб чиқариш	6
9.	Акрил мономерлари ишлаб чиқариш	6
10.	Тўйинган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	4
11.	Тўйинмаган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	6
12.	Ароматик ва нафтен углеводородларини оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	6
13.	Азотли муҳим реагентлар синтези	6
14.	Метал органик бирикмалар синтези	6
15.	Суюқ ёқилғилар ишлаб чиқариш	
16.	Полиолифенлар ишлаб чиқариш	
	Жами	80

Маъруза машғулотлари мултимедиа қурулмалари билан жиҳозланган аудиторияда ўтилади.

3. Амалий машғулотлар

2- жадвал

№	Амалий машғулотлар мавзулари	Дарс соатлари ҳажми, соат
1.	II-семестр	
2.	Фанга кириш	2
3.	Олефин мономерлари ишлаб чиқариш	4
4.	Диен углеводородлари ишлаб чиқариш	6
5.	Углеводородларнинг хлорли бирикмаларини ишлаб чиқариш	4
6.	Углеводородларнинг фторли бирикмаларини ишлаб чиқариш	4
7.	III-семестр	
8.	Винил мономерлари ишлаб чиқариш	6
9.	Акрил мономерлари ишлаб чиқариш	6
10.	Тўйинган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	6
11.	Тўйинмаган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	6
12.	Ароматик ва нафтен углеводородларини оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	6
13.	Азотли муҳим реагентлар синтези	6
14.	Металл органик бирикмалар синтези	4
15.	Суюқ ёқилғилар ишлаб чиқариш	
16.	Полиолефинлар ишлаб чиқариш	
	Жами	40

3. Лаборатория машғулотлар

3- жадвал

№	Лаборатория машғулотлар мавзулари	Дарс соатлари ҳажми, соат
	III-семестр	
1	Органик моддаларнинг физик катталикларини аниқлаш: моддаларнинг суюқланиш температураси, нур синдириш кўрсаткичи ва зичлигини аниқлаш	4
2	Трет-бутил хлорид (2-хлор- 2-метилпропан) синтези	4
3	Изопропил спиртини оксидлаш билан ацетон олиш	4
4	Эпихлоргидрин синтези	4
5	Этиленхлоргидрин асосида этилен оксид олиш	4
	Жами	40

4. Мустақил таълим

4-жадвал

№	Мустақил таълим мавзулари	Дарс соатлари ҳажми
II- семестр		
1.	Олефин мономерлари ишлаб чиқариш	4
2.	Диен углеводородлари ишлаб чиқариш	8
3.	Углеводородларнинг хлорли бирикмаларини ишлаб чиқариш	8
4.	Углеводородларнинг фторли бирикмаларини ишлаб чиқариш	6
5.	Жами	26
6.	III-семестр	
7.	Винил мономерлари ишлаб чиқариш	8
8.	Акрил мономерлари ишлаб чиқариш	10
9.	Тўйинган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	10
10.	Тўйинмаган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	8
11.	Ароматик ва нафтен углеводородларини оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш	8
12.	Азотли муҳим реагентлар синтези	5
13.	Металл органик бирикмалар синтези	5
14.	Суюқ ёқилғилар ишлаб чиқариш	
15.	Полиолефинлар ишлаб чиқариш	
	Жами	54
	ҳаммаси	80

Фан бўйича курс иши. Курс ишининг мақсади талабаларни мустақил ишлаш қobiliятини ривожлантириш, олган назарий билимларини қўллашда амалий кўникмалар ҳосил қилиш, бевосита ишлаб чиқаришдаги реал шароитларга мос техник ечимлар қабул қилиш ва замонавий техника ва технологияларни қўллаш кўникмаларини ҳосил қилишдир.

Курс иши мавзулари бевосита ишлаб чиқариш корхоналари технологик жараёнларига боғлиқ ҳолда, муҳим органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш шароити учун белгиланади. Курс ишининг мавзулари умумий талабалар сонидан 20-30% кўпроқ олиниб, олдиндан тайёрланади. Ҳар бир талабага шахсий топшириқ берилади.

Курс иши объекти сифатида муҳим органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш жараёнлари хизмат қилади. Курс иши компютер дастурларида бажарилиши мумкин.

Мавзуларни кенгроқ ўрганиш мақсадида талаба кўшимча адабиётларни ўқиб рефератлар тайёрлайди, ҳамда мавзу бўйича унинг тақдироти ташкил қилинади.

Курс иши учун мавзулар:

- пропилен олиш кимёси ва технологияси;
- олефинларни олигомерланиш жараёнлари кимёвий технологияси;
- олефинлар асосида хлорорганик бирикмалар олиш кимёси ва технологияси;

- табиий газ асосида метанол олиш кимёвий технологияси;
- полипропилен ишлаб чиқариш;
- торфдан суюқ ёқилғилар ишлаб чиқариш технологияси;
- диметилэфир ишлаб чиқариш усуллари;
- газ конденсати асосида мотор ёқилғилари ишлаб чиқариш;
- сирка кислота ишлаб чиқариш усуллари;
- оғир углеводород хомашёсидан бензин ва пропилен олиш;
- синтез газ асосида мотор ёқилғилари ишлаб чиқариш (бензин);
- юқори ёғ спиртлари ишлаб чиқариш усуллари;
- тиомочевина ишлаб чиқариш усуллари;
- этилен асосида винилатцетат ишлаб чиқариш технологияси;
- бензой кислота ишлаб чиқариш усуллари;
- эпихлоргидрин олиш кимёси ва технологияси;
- о-аминоацетофенон синтези ва хоссалари;
- н-хлорацетофенон синтези ва хоссалари.

6. Мухим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси фанидан талабалар билимини баҳолаш ва назорат қилиш мезонлари

Баҳолаш усуллари	Ekspress тестлар, ёзма ишлар, оғзаки сўров, презентатсиялар.
Баҳолаш мезонлари	86-100 балл «аъло» - фанга оид назарий ва услубий тушунчаларни тўла ўзлаштира олиш; - фанга оид кўрсаткичларни иқтисодий таҳлил қилишда ижодий фикрлай олиш; - ўрганилаётган жараёнлар ҳақида мустақил мушоҳада юритиш; - меҳнат муносабатларига оид таҳлил натижаларини тўғри акс эттира олиш; - ўрганилаётган жараёнга таъсир этувчи омилларни аниқлаш ва уларга тўла баҳо бериш; - таҳлил натижалари асосида вазиятга тўғри ва ҳолисона баҳо бериш; - ўрганилаётган иқтисодий ҳодиса ва жараён тўғрисида тасаввурга эга бўлиш; – ўрганилаётган жараёнларни аналитик жадваллар орқали – таҳлил этиш ва тегишли қарорлар қабул қилиш. 71-85 ball «яхши» – ўрганилаётган жараёнлар ҳақида мустақил мушоҳада юритиш; – таҳлил натижаларини тўғри акс эттира олиш; – ўрганилаётган иқтисодий ҳодиса ва жараён тўғрисида тасаввурга эга бўлиш; – ўрганилаётган жараёнга таъсир этувчи омилларни аниқлаш ва уларга тўла баҳо бериш; - ўрганилаётган жараёнларни жадваллар орқали таҳлил этиш ва

	тегишли қарорлар қабул қилиш. 55-70 ball«qoniqarli» – o‘rganilayotgan jarayonga ta’sir etuvchi omillarni aniqlash va ularga to‘la baho berish; – o‘rganilayotgan iqtisodiy hodisa va jarayon to‘g‘risida tasavvurga ega bo‘lish; – o‘rganilayotgan jarayonlarni analitik jadvallar orqali tahlil etish. 0-54 ball«қониқарсиз» – ўтилган фаннинг назарий ва услубий асосларини билмаслик; – иқтисодий ҳодиса ва жараёнларни таҳлил этиш бўйича тасаввурга эга эмаслик; - ўрганилаётган жараёнларга иқтисодий усулларни қўллай олмаслик.		
	Рейтинг баҳолаш турлари	Maks.ball	O‘tkazish vaqti
	Жорий назорат:	40	
	Амалий машғулотларда фаоллиги, саволларга тўғри жавоб берганлиги, амалий топшириқларни мустақил бажарганлиги учун.	20	Semestr davomida
	Лаборатория машғулотлари мавзуси бўйича коллеквиум топшириш, иш бажариш ва ҳисобот ёзиш	20	
	Оралиқ назорат	30	
	Биринчи оралиқ назорат ёзма иш (амалий машғулот ўқитувчиси томонидан қабул қилинади).	15	10 hafta
	Иккинчи оралиқ назорат (маърузачи ўқитувчиси томонидан қабул қилинади). Иккинчи оралиқ назорат 2 босқичда амалга оширилади. Биринчи босқич, 10 балл-талаба якка тартибда топшириқлар олади ва ҳимоя қилади. Иккинчи босқич, 10 балл-талабалар кичик гуруҳларга бўлинади (ҳар бир гуруҳда талабалар сони 5-7 тагача бўлиши мумкин), ҳар бир гуруҳга алоҳида топшириқлар берилади ва ҳимоя қабул қилинади. Топшириқлар 2-3-ҳафталар оралиғида талабаларга бириктирилади. Гуруҳнинг фаоллиги, берилган топшириқни назарий ва амалий	20	17-hafta

	жихатдан ёритилиши, хулосаларнинг мантикий боғлиқлиги, креатив мулоҳазаларнинг мавжудлиги, ҳукукий-норматив ҳужжатларни билиши ва бошқа талабларга мослиги ҳисобга олинади. Гуруҳдаги ҳар бир талабага 0-10 оралиғида бир хил балл қўйилади. Ҳимоя кафедра мудир томонидан тасдиқланган график асосида дарс машғулотларидан сўнг ташкил этилади.		
	Якуний назорат	30	20 hafta
	оғзаки		
	ЖАМИ	100	

7. Асосий ва қўшимча ўқув адабиётлар, шамда ахборот манбаалари

Асосий адабиётлар

1. О.Максумова. Органик моддалар синтези. Т.; Наврўз, 2019-444 б.

2. Н.А. Плате, Э.В. Сливинский. Основы химии и технологии мономеров. Учебное пособие. –М.: Издательство «Наука». Маик «Наука. Интерпериодика». 2002. -696 с.

Қўшимча адабиётлар

3.В.С.Тимофеев, Л.А. Серафимов. Принципи технологии основного органического синтеза. Учебное пособие.Издание второе, переработанное. –М.: “Висшая школа”. 2003. -536 с.

4.Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Учебное пособие.4-е изд. – М.: Химия, 1988. -592 с.

5. Л.И.Кудинова, Е.Н.Калмикова, Т.Н.Ермолаева. Лабораторний практикум по органической химии: учебное пособие. – Липецк: ЛГТУ, 2006. – 102 с.

6. Одабашян Г.В., Швец В.Ф. Лабораторний практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1992. —240 с.

7. Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина, А.В.Рибокова, Т.В.Фролова. Лабораторные работы по органической химии:учебное пособие. -Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010.- 230 с.

Интернет сайтлари

1. <http://www.twirpx.>
2. <http://go.mail.ru.>
3. <http://www.findpatent.ru.>
4. <http://www.eurolab.>
5. <http://orgch.ru.>
6. <http://kk.convdocs.org/docs/index.>
7. <http://www.rsl.ru/.>
8. <http://www.msu.ru/.>
9. <http://www.nlr.ru/.>
10. <http://el.tfi.uz.>

II. ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТРЕФАОЛ ТАЪЛИМ УСУЛЛАРИ

“SWOT-таҳлил” УСУЛИ

Ушбу технология мунозарали масалаларни ҳал этишда, баҳс –мунозаралар ўтказишда ёки ўқув семинари якунида, ёки ўқув режаси асосида бирор бир бўлим ўрганиб бўлингач қўлланилиши мумкин. Бу технология тингловчиларни ўз фикрларини ҳимоя қилишга, эркин фикирлаш ва ўз фикрини бошқаларга ўтказишга, очиқ ҳолда баҳслашишга, ўқув жараёнида эгаллаган билимларини таҳлил этишга, қай даражада эгаллаганликларини баҳолашга, ҳамда тингловчиларни баҳслашиш маданиятига ўргатади.



Намуна, пропилен ишлаб чиқариш учун жорий этилган Catofin қурилмасининг SWOTтаҳлилини ушбу жадвалга туширинг.

S	пропилен ишлаб чиқариш учун жорий этилган Catofin қурилмасининг афзаллик томонлари	умумий капитал маблағларни камайтиради.
W	пропилен ишлаб чиқариш учун жорий этилган Catofin қурилмасининг камчилик томонлари	қўлланиладиган катализатор таркибида захарли хромнинг мавжудлиги.
O	пропилен ишлаб чиқариш учун жорий этилган Catofin қурилмасидан фойдаланишнинг имкониятлари	компютер билан боғланган.
T	Тўсиқлар (ташки)	жараёни узлуксизлигини таъминлаш учун қўшимча ишларни бажариш талаб этилади

“Кейс-стади” усули



Кейс-стади интерактив таълим методи сифатида тингловчилар томонидан энг афзал кўриладиган методлар каторига кирмоқда. Ушбу технология асосан мутахассислик фанларидан дарс берувчи ўқитувчи ва тингловчиларнинг умумий интеллектуал ва коммуникатив салоҳиятини ривожлантиришга қаратилган.

Бунинг сабаби сифатида ушбу метод тингловчиларга ташаббус билдириш, назарий ҳолатни ўзлаштиришда ҳамда амалий кўникмаларни шакллантиришда мустақилликка эга бўлиш имкониятини беришида кўриш мумкин. Ўз навбатида вазиятларнинг анализи (таҳлили) тингловчиларнинг касбий шаклланиш жараёнига кучли таъсир ўтказа олиши, уларнинг касбий жихатдан “улғайишига” хизмат қилиши, таълим олишга нисбатан қизиқиш ва ижобий мотивациянинг шакллантириши алоҳида аҳамиятга эга. Кейслар усули ўқитувчининг тафаккур тури сифатида ижодий салоҳиятни ривожлантириш, ноанъанавий тарзда фикрлаш имкониятини беради.

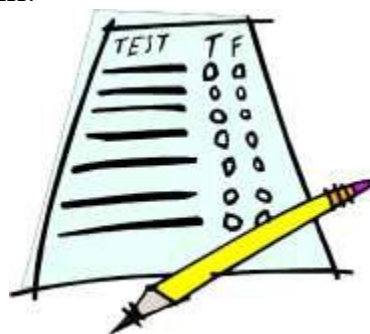
“Кейс” усулини ни амалга ошириш босқичлари

1-босқич: Кейс ва унинг ахборот таъминоти билан таништириш	☐ ☐ яқка 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	☐ ☐ 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	☐ ☐ индивидуал ва гуруҳда ишлаш; ☐ ☐ муқобил ечим йўллари ишлаб чиқиш; ☐ ☐ ҳар бир ечимнинг имкониятлари ва тўсиқларни таҳлил қилиш;

йўллари ишлаб чиқиш	☐ ☐ муқобил ечимларни танлаш
4-босқич: Кейс ечимини ☐ ☐ якка ва гуруҳда ишлаш; ечимини шакллантириш ва асослаш, тақдимот.	☐ ☐ муқобил вариантларни амалда қўллаш имкониятларини асослаш; ☐ ☐ ижодий-лойиҳа тақдимотини тайёрлаш; ☐ ☐ якуний хулоса ва вазият ечимининг амалий аспектларини ёритиш

“Ассесмент” усули

Ушбу “Ассесмент” лардан маъруза машғулотида қатнашчиларнинг мавжуд билим даражасини ўрганишда, янги маълумотларни баён қилишда, семинар, амалий машғулотларда эса мавзу ёки маълумотларни ўзлаштириш даражасини баҳолаш, шунингдек, ўз-ўзини баҳолаш мақсадида индивидуал шаклда фойдаланиш тавсия этилади. Шунингдек, ўқитувчининг ижодий ёндашуви ҳамда ўқув мақсадларидан келиб чиқиб, ассесментга қўшимча топшириқларни киритиш мумкин.



Тест

- Стирол олиш учун қўлланиладиган реакция
- А) Дегидрирлаш; Б) Гидрирлаш; В) Гидратация; Г) Дегидратация

III. НАЗАРИЙ МАТЕРИАЛЛАР

ФАНГА КИРИШ

1. Кириш.
2. Мухим органик синтез маҳсулотларининг синфланиши.
3. Мухим органик синтез маҳсулотларининг халқ хўжалигидаги ўрни.

1. Кириш. Мухим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси фани 2 ва 3-семестрларда ўқитилади. Фан бўйича жами 240 соатажратилган, улардан:

маъруза – 80;

амалиёт – 40;

лаборатория ишлари – 40;

курс иши –

мустақил таълим – 80

Фан бўйича рейтинг тизимида баҳолаш мезони:

Фан бўйича ўзлаштириш кўрсаткичи 100 баллик тизимда баҳоланади.

Баҳолаш турлари бўйича 100 балл қуйидагича тақсимланади:

- ЖН - 40 балл
- ОН - 30 балл
- ЯН - 30 балл.

1. Мухим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси фанининг **мақсади** – муҳим органик моддалар олиш жараёнлари кимёси ва технологиясини ўргатишдан иборат.

Фаннинг вазифалари:

- органик синтезда қўлланиладиган технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асосларини билиш;
- чиқиндисиз, кам босқичли ва энергияни тежайдиган ишлаб чиқаришни яратишда умумий ёндашиш;
- органик моддалар олиш технологиясини режалаштиришда мустақил фикрга эга бўлиш.

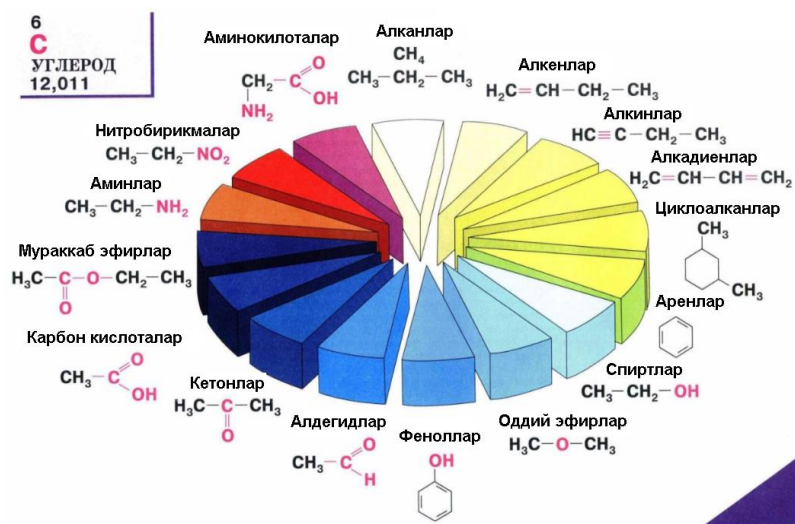
Органик моддаларнинг аҳамияти

Органик синтез саноатининг ривожланиши ер биосферасини сақлашда ва инсонларни атроф муҳитни ўраб турган тирик табиат билан ўзаро муносабатини ўрнатишда катта аҳамиятга эга. Органик синтез табиий муҳитда кам учрайдиган моддаларни, шунингдек фойдали хоссалари жихатидан бир мунча юқори бўлган янги моддаларни саноат миқёсида ишлаб чиқариш имкониятига эга. Органик синтез саноатининг ривожланиши учун энг муҳим бўлган омиллардан бири – бу хомашёнинг мавжудлигидир.

Энг муҳим асосий органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқарувчи саноат корхоналари хомашёлари:

- синтез-газ (метанол и формальдегид),
- алканлар (юқори кислота ва спиртлар),
- алкенлар (этанол, изопропанол),
- ацетилен (ацетальдегид, сирка кислота ва унинг ангидридлари),
- ароматик углеводородлар (этилбензол, стирол, фенол),
- нафтенлар (капролактама).

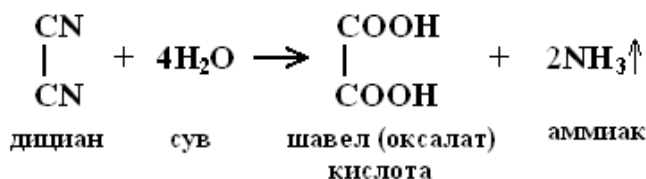
Ҳозирги вақтда органик моддалар сони 30 миллиондан ошди.



Органик моддаларнинг инсон ҳаёти фаолиятидаги аҳамияти:

- органик моддаларнинг ўзига хос хусусиятларга эга эканлиги, уни халқ хўжалигининг барча соҳаларида кенг қўлланилишига олиб келади;
- мавжуд органик моддалар асосида янги структура ва хусусиятга эга бўлган моддалар олиш имкони мавжуд.

Органик моддаларнинг дастлабки синтези. 1824 йил немис врач Вёллер дициандан оксалат (шавел) кислотасини лаборатория шароитида синтез қилди:



1828 йили Вёллер лаборатория шароитида аммоний цианатдан мочевиини синтез қилди:



Органик моддалар олишдаги табиий манбалар

Табиий газ



Нефт



Тошкўмир



Ўсимлик хомашёси



Органик синтез саноати бошқа тармоқларга нисбатан қуйидаги афзалликларга эга:

1. Табиатда учрамайдиган аниқ хоссага эга янги материаллар яратиш имконига эга;
2. Кенг қўламли хомашё базасига эга;
3. Хомашёни комплекс қайта ишлаш билан турли хил маҳсулотлар олиш имкони мавжуд.

МОМТ нинг ривожланиши



Мухим органик моддалар ишлаб чиқаришни ривожланишида иқтисодий самарадорлик ва маҳсулот сифатини оширишга қаратилган асосий тенденциялар:

- қулай ва арзон хомашё асосида янги технологик жараёнларни яратиш;
- параметрларни оптималлаштириш,
- юқори селективли катализаторлар ва жихозлар танлаш билан жараён унумдорлигини ошириш;
- ишлаб чиқариш босқичларини камайтириш.

- жихозларнинг умумий қувватини ошириш;
- энергияни тежаш ва агрегатларнинг фойдали иш коэффициентини ошириш.

2. Мухим органик синтез маҳсулотларини қуйидаги синфларга ажратиш мумкин (схема):

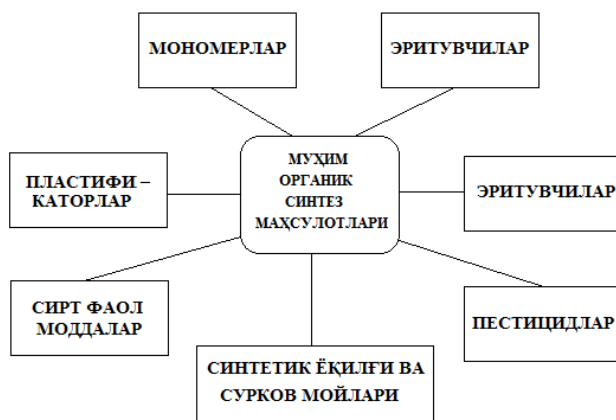
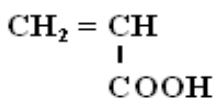


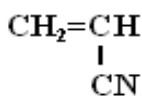
Схема. Мухим органик синтез маҳсулотларининг синфланиши.

1. Мономерлар ва полимер материаллари учун хом-ашёлар. Таркибида қўшбоғ, учбоғ ва турли хил функционал гуруҳлари мавжуд бўлган паст молекулали органик моддаларга мономерлар дейилади. Мономерларни қуйидаги гуруҳларга ажратиш мумкин:

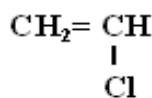
1) Винил мономерлари



акрил кислота

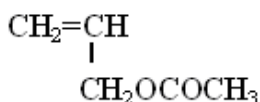


акрилонитрил

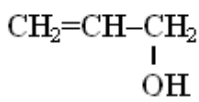


винил хлорид

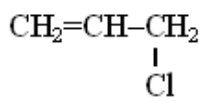
2) Аллил мономерлари:



аллил ацетат



аллил спирт



аллил хлорид

3) Олефинлар: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$; $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$
этилен пропилен изобутилен

4) Диенлар:

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$; $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CCl} = \text{CH}_2$; $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH} = \text{CH}_2$
1,3-бутадиен хлоропрен изопрен

5) Поликонденсация реакцияси учун қўлланиладиган мономерлар, уларга қуйидаги моддаларни мисол қилиш мумкин:

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ адипин кислота;

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ гексаметилендиамин

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ глицерин

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$

2. Пластификаторлар. Пластификатор (ёки юмшатгичлар) – паст молекулали моддалар бўлиб, улар полимерларни пластик, эластик хоссаларини яхшилаш учун 30-40%-гача қўшилади. Бу пластификаторлар, асосан пресшлаш, валцлаш ва бошқа усуллар ёрдамида полимерларни қайта ишлаш жараёнларида қўлланилади, чунки ишлов беришда полимерлар етарли даражада оқувчан бўлиши, тайёр маҳсулотнинг эластик хусусиятлари юқори бўлиши керак. Пластификаторларни қўллаш натижасида композициянинг қайта ишлаш температураси бир мунча пасаяди. Баъзи бир пластификаторлар полимер материалларига оловбардошлик, ёруғлик, ҳарорат, совуқ ва намликка чидамлик хусусиятларини оширади.

Пластификаторлар учмаслиги, кимёвий инерт ва полимер билан яхши аралашishi, яъни полимер билан барқарор композиция ҳосил қила олиши керак.

Пластификаторларнинг энг муҳим вакиллари мисол қилиб юқори ҳароратда қайновчи мураккаб эфирлар, масалан диметилфталат, дибутилфталат, диоктилфталатларни, дибутилсебагинат, фтал кислота эфирлари, ўрта форфат кислота эфирларини, трикризилфосфат, трибутилфосфатни олиш мумкин.

Пластификаторлар пластмассаларни қайта ишлашда, резина ва лок-бўёк материаллари ишлаб чиқаришда муҳим вазифани бажаради.

3. Эритувчи ва экстрагентлар. Илгари эритувчилар сифатида бензин, бензол ва этанол кўп қўлланилган. Саноат халқ хўжалиги ривожланиши билан эритувчи ва экстрагентларга бўлган талаб ошиб бормокда. Синтетик эритувчилар арзон, зарарсиз бўлиши керак. Уларни қайнаш температураси жуда ҳам паст ёки юқори бўлмаслиги лозим. Ҳозирги даврга келиб эритувчи ва экстрагентлар, нефт маҳсулотларидан ароматик углеводородлар ажратишда; азеотроп ҳайдашда; табиий моддалардан ёғ ва мойларни ажратишда кенг қўлланилмокда. Кимё саноатида эса, эритувчи ва экстрагентлар қайта кристаллаш ва тозалаш жараёнлари учун полимерлар олишда қўлланилади.

Синтетик эритувчи ва экстрагентлар органик бирикмаларнинг турли синфларига оид бўлиши мумкин. Бу - углеводородларнинг хлорли хосилалари (тетрахлорметан, дихлорметан, три- ва тетрахлорэтилен), спиртлар (этанол, пропанол, бутаноллар, пентаноллар), оддий эфирлар (диэтил эфири, диизопропил ва юқорилари), кетонлар (ацетон, метилэтилкетон, изобутилметилкетон), мураккаб эфирлар (этил-, бутил- ва пентилацетат), шунингдек диметилформамид, диметилсулфоксид.

4. Синтетик сирт-фаол ва ювиш воситалари. Таркибида гидрофил ва гидрофоб гуруҳлари бўлган органик моддалар сирт-фаоллик хусусиятларини намоён қилади. Оддий совун– стеарин ёки палмитин кислотанинг натрийли тузида RCOONa бундай сирт фаоллик хусусиятини узун углеводород занжири ва карбоксилат гуруҳи бажаради. Тузилишининг шундай хусусиятга эга эканлиги сабабли сирт-фаол моддалар (СФМ) фазалар ажралиш юзасида концентрланади, бунда сувли эритмаларда сирт-фаол моддалардаги гидрофоб гуруҳи системадаги ёғ-мой компонентига, гидрофил гуруҳи эса сувга томон қаратилган бўлади. Натижада сирт таранглиги анча камаёди, бу эса материални яхши хўлланилишига сабаб бўлади. СФМ ва ювиш воситалари маиший хизматда матоларни ювишда ва

турли предметларни тозалашда кенг қўлланилади. Тўқимачилик саноатида уларни матоларни бўйшдан аввал ишлов беришда, шерстларни ва толаларни ювишда, металлларга ишлов беришда, деталларни мойдан тозалашда, парфюмерия саноатида – совунлар ва косметик воситалар компоненти сифатида қўлланилади. Кимё технологиясида уларни гетерофазали реакцияларда эмулгаторлар (айниқса эмулсияли полимерланишда). СФМ рудаларни флотациялашда, қурилиш-материаллари ишлаб чиқаришда, нефт саноатида кенг қўлланилади.

Сирт-фаол ва ювиш воситалари икки турга бўлинади: ноионоген ва ионоген. Ионогенлар сувли эритмаларда диссоциацияланади.

Ионоген моддалар ҳам ўз навбатида анион ва катион фаол моддаларга ажралади. Анион фаол моддаларга мисол қилиб совунни, алкиларенсулфонатлар – $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, алкилсулфонатлар - RSO_2ONa ва $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ алкил гуруҳли алкилсулфатларни ROSO_2ONa олиш мумкин.

Катион фаол ювиш воситаларига мисол қилиб, аминлар ёки тўртламчи тузларни олиш мумкин. Асосий органик синтезининг кўпчилик маҳсулотлари автомобил таранспорти, авиация, ракета техникаси ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади. Бу маҳсулотларга синтетик мотор ва ракета ёқилғилари, антифризлар, мотор ва тормоз суюқликлари киради.

Ҳозирги вақтда ракета техникасида синтетик ёқилғидан кенг фойдаланилади (метанол, этанол, этиламинлар, металлорганик бирикмалар). Сурков мойлари, асосан нефтдан олинади. Турли присадкалар ёқилғи ва мойларни эксплуатация хоссаларини яхшилаш учун қўлланилади.

5. Синтетик ёқилғилар, сурков мойлари ва уларга қўшиладиган қўшимчалар (присадкалар).

Асосий органик синтезнинг кўпгина маҳсулотлари автомобил транспортида, авиацияда, ракета техникаси ва бошқа соҳаларда муҳим аҳамиятга эга. Улар қаторига синтетик мотор ва ракета ёқилғилари, сурков мойлари, уларни хоссаларини яхшиловчи присадкалар, антифризлар, тормоз ва гидравлик суюқликларни олиш мумкин.

Ўз навбатида органик синтез синтез газдан углеводородлар олиш муаммосини ҳал қилиши билан кўмирдан суюқ ёқилғи олиш муаммосини ҳал қилди. Кейинчалик юқори октанли бензинлар учун изопарафинлар синтези амалга оширилди, айнқса изооктан синтези. Мотор ёқилғиларининг юқори октанли компоненти сифатида изопропилбензол қўлланилади, кейинги вақтда метанол, трет-бутилметил эфири ва бошқалардан фойдаланилмоқда.

Ҳозирги вақтда синтетик ёқилғилар ракета саноатида ҳам қўлланилмоқда. Ракета системаларининг суюқликлари сифатида синтетик ёқилғилар (метанол, этанол, этиламин, диметилгидразин, баъзи бир металлорганик бирикмалар) қўлланилмоқда.

Сурков мойларининг кўп қисми ҳозиргача нефтдан олинади, бироқ янги техникани ривожланиши билан уларга нисбатан юқори талаблар қўйилмоқдаким, минерал мойлар бу талабларга жавоб бера олмаяпти. Шу сабабли синтетик сурков мойлари яратишга эҳтиёж бўлмоқда. Улар кам учувчан, металлларни коррозияга учатмаслиги, паст хароратда қотмаслиги, оксидлашга ва термик парчаланишга

чидамли бўлиши лозим. Синтетик сурков мойлари бир неча органик бирикмалар гуруҳига мансуб бўлиб, улар орасида энг муҳимлари қуйидагилардир: синтетик углеводородлар (олефинларни паст полимерлари ва алкилланган ароматик углеводородлар); икки асосли карбон кислоталар ва бир атомли юқори спиртларнинг мураккаб эфирлари; юқори хароратда қайновчи фторуглеродлар ва фторхлоруглеродлар (улардаги барча водород атомлари галогенга алмашган); силоксан боғли (Si-O-Si) кремнийорганик полимерлар.

Ёқилғи ва мойларни эксплуатацион хоссаларини ва барқарорлигини оширувчи присадкалар. Ёқилғи ва мойлар, полимерларни оксидланишига қарши присадкалар. Ёқилғи ва мойларни қотиш температурасини пасайтирувчи присадкалар (депрессорлар), ёқилғи ва мойларни қовушқоқлигини яхшиловчи присадкалар, металллар коррозиясига қарши коррозия ингибиторлари.

6.Пестицидлар ва ўсимликларни химоя қилувчи воситалари. Пестицидлар (ёки захарли химикатлар) деб, ўсимликлар ва зарарли хашоратлар бактерия ва замбуруғларига қарши қўлланиладиган моддаларга айтилади. Пестицидларнинг кўп қисми қишлоқ хўжалигида ўсимликларни химоя қилувчи воситалар сифатида; ундан ташқари уларни турли хил касалликлар ва эпидемияларни тарқалишига қарши воситалар сифатида қўлланилади.

Турли хил тирик организмларга специфик таъсир қилувчи пестицидларнинг бир неча гуруҳи мавжуд:

Фунгицидлар ва бактерицидлар – замбуруғ ва бактерияга қарши воситалар. Қишлоқ хўжалигида уларни турли хил ўсимликларни касалликларига қарши қўлланилади. Бактерицидлар инсон учун зарарсиз бўлиб – улар консервация саноатида (пентахлорфенол) – древесинани консервацияда, тиббиёт ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Инсектицидлар – энг муҳим пестицидлардан ҳисобланади: уларни зарарли хашоратлар ва уларни личинкаларини йўқотишда фойдаланилади.

Гербицидлар ва дефолиантлар. Гербицидларни бегона ўтларга қарши, дефолиантларни эса ўсимликларни баргини тўкишда қўлланилади.

Зооцидлар – зарарли кемирувчи ҳайвонлар (сичқон, каламуш ва бошқа)га қарши воситалар.

Ўсимликларни химояловчи барча кимёвий воситалар инсон, ҳайвонот ва қушлар учун зарарсиз воситалар бўлиши зарур. Уларнинг энг муҳим хусусиятларидан бири табиий шароитда зарарсиз бирикмалар ҳосил қилиб парчалана олиши ҳисобланади.

Пестицидлар орасида турли синфларга оид органик бирикмалар мавжуд: хлорли ҳосилалар, азот- ва олтингугуртли бирикмалар, фосфат кислота ҳосилалари ва бошқалар. Пестицидлар ассортименти ва ҳажми йилдан-йилга ортиб бормоқда. Бу янги, самарали ва танловчан ва кам зарарли препаратлар яратилиши, шунингдек янги моддаларни мунтазам яратилиши билан боғлиқдир. Чунки узоқ вақт қўлланиладиган воситалар аста-секин иммунитет ҳосил қилади.

Шундай қилиб, асосий органик синтез кокскимё, нефткимё ва газкимё саноатидан оладиган хомашёни муҳим синтетик маҳсулотларга айлантиради ва

бошқа барча органик технологияларини хомашё билан таъминлайди, ундан ташқари халқ хўжалигига бир қатор мақсадли маҳсулотлар етиштириб беради.

Таянч сўз ва иборалар

Мухим, синтетик, органик синтез, табиий газ, нефт, мономер, синтетик ювиш воситалари, пестицидлар, синтетик ёқилғилар, сурков мойлари, присадка

Назорат саволлари

1. Мухим органик маҳсулотларни синфланиши.
2. Мономерлар, турлари.
3. Пластификаторлар, турлари.
4. Присадкалар, турлари.
5. Пестицидлар ва ўсимликларни ҳимоя қилувчи воситалари.
6. Синтетик сирт-фаол ва ювиш воситалари.
7. Органик моддаларнинг аҳамияти.
8. Органик моддалар ишлаб чиқариш учун қўланиладиган ҳом-ашёлар.

I ҚИСМ

ОЛЕФИН МОНОМЕРЛАРИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Режа:

1. Кириш.
2. Паст олефинлар
3. Этилен олиш
4. Пропилен олиш

Олефин мономерлари полиолефинлар олишда қўлланиладиган, улар эса пластик массалар ишлаб чиқаришда етакчи ҳолатни эгаллайди. Ҳажмига кўра, полиолефинлар орасида паст зичликдаги полиэтилен биринчи ўринни эгаллайди. ПЗПЭ пленкалар, қувурлар, идишлар, конструкцион деталлар тайёрлашда қўлланилади. Ўртача ва юқори зичликдаги ПЭ эса иккинчи ўринни эгаллайди, у асосида турли ўлчамдаги қувурлар, пленкалар, толалар, ридиотехникадаги электр изоляцион материаллар ва х.к. тайёрланади. Ҳажми жихатидан учунчи ўринда олипропилен туради. Ундан автомобилларнинг қуйма конструкцион деталлар, майший жихозлар, толалар олинади.

2. Паст олефинлар қаторига этилен, пропилен, бутенлар, изобутилен киради. Нормал шароитда улар газсимон моддалар. Олефинларнинг физик-кимёвий хоссалари 1-жадвалда кўрсатилган.

1-жадвал

Паст олефинларнинг физик хоссалари

Олефин	Молек. масса	$T_{\text{суюқ.}}$ К	$T_{\text{қайн.}}$ К	$d, \text{ г/см}^3$	$T_{\text{кр.}}$ К	$P_{\text{кр.}}$ МПа	$q, \text{ кДж/кг}$
Этилен (C_2H_4)	28,05	103,8	169,3	1,251	282,9	5,15	47260
Пропилен (C_3H_6)	42,08	87,7	225,3	1,877	364,9	4,68	45880
Бутен-1 (C_4H_8)	56,10	87,6	266,7	2,503	419,2	4,10	45380
цис-Бутен-2	56,10	134,1	276,7	2,503	430,0	4,22	45380
транс-Бутен-2	56,10	167,4	273,9	2,503	428,0	4,22	45380
Избутилен	56,10	132,6	266,0	2,503	417,7	4,04	45380

Паст олефинлар ишлаб чиқариш хомашёси

Ишлаб чиқаришда этиленнинг 64%-и йирик тоннали пиролиз курилмаларида; 17%-и кам тоннали курилмаларда; 11% бензинни пиролизлаб, 8 % эса этанни пиролизлаб олинади.

Олефинлар олишдаги муҳим манба- бу нефтنيқайта ишлашда ҳосил бўлган углеводородлардир. 2-жадвалда нефтни қайта ишлаш жараёнларида ҳосил бўладиган газлар таркиби ва чиқими келтирилган.

Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўлган газлар таркиби ва чиқими

Жараёнлар	Чиқим, %	Миқдори, % масс.					
		CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	H ₂
Автотермик	1,7-4,0	-	3,3-11,7	25-51,7	24-48	8,1-20,8	-
газификация							
Термик крекинг	4,0-8,0	0,8-19,5	31,3-41,1	21,3-26,1	8,2-11,1	0,8-2,5	-
Каталитик крекинг	10,0-16,0	0,4-6,4	5,8-9,2	18,4-25,6	42,7-49,8	11,9-21,4	-
Каталитик риформинг	8,0-12,0	12,3-17,4	30-36	29,5-31	5,3-14	0,3-3,5	4-21,0
Иккиламчи ҳайдаш	1,9-2,8	-	1,1-3,2	27,4-34,6	43,2-47,4	4,8-19,1	-
Кокслаш	8,0-10,0	35	22	14,5	15	-	-
Гидротозалаш	2,0-7,0	30,4	28,5	17,5	10,4	4,6	13,5

Жадвалдан кўриниб турибдики, этилен олишнинг асосий манбаи термик крекинг газлари ҳисобланар экан - 41,1 гача

Пропилен олиш манбаи эса C₃ фракция бўлиб, у бирламчи ҳайдаш газлари таркибида 52% гача ; иккиламчи ҳайдашда ~35% ва термик крекингда ~26% гача бўлиши мумкин.

Бутан-бутилен фракциялари

Каталитик крекинг газларида 50% гача; иккиламчи ҳайдашда 47,4% ва автотермик газификациялашда ~48% гача ҳосил бўлади.

Бутилен олиш манба каталитик риформингдаги бутан-бутилен фракцияси ҳисобланади.

Пропилен ишлаб чиқариш

Пропилен органик синтезнинг энг муҳим мономерларидан бири ҳисобланади. Унинг қўллаш йўналишлари полипропилен, акрилонитрил, пропилен оксид, кумол, оксо-спиртлар, изопропанол ва бошқа муҳим саноат маҳсулотлари ишлаб чиқаришдир.

Ҳозирги вақтда пропилен ишлаб чиқаришнинг учта усулидан фойдаланилади:

- нефт заводлари газлари ва крекинг газларидан;
- Фишер-Тропш синтез маҳсулотлари ва кокслаш газларидан;
- C₂-C₄ углеводородлар ва юқори углеводородлардан.

Нефтни қайта ишлаш заводларидаги крекинг ва риформинг жараёнларида пропилен газлари ҳосил бўлади.

Аслида газнинг чиқими 4,5-5,5%(масс.) –қайта ишланадиган хом нефтнинг умумий миқдorigа нисбатан олганда.

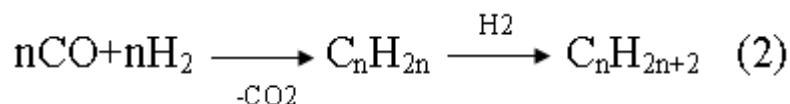
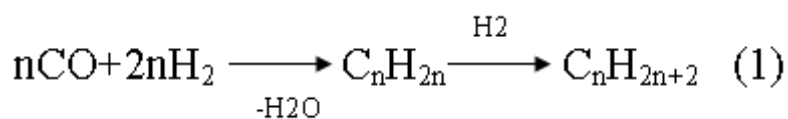
Газлар таркибидаги пропиленни ажратиш қуйидагича амалга оширилади: компримирланган нефт газлари таркибидаги нордон газлар (H_2S , CO_2) этаноламин билан абсорбциялаш орқали ажратилади, сўнгра газ ишқор билан ювилади, сўнгра совутиш билан цеолитларда адсорбциялаш орқали сувдан тозаланади. Паст температурали фракциялаш билан аралашмани этан, этилен, пропан, пропилен ва ёқиш газига ажратилади. Этан ва пропан сув буғи иштирокида кейинги крекинг жараёнига этилен ва пропилен олишга юборилади. Компрессорланган ва совутилган газлар яна газларни ажратиш қурилмасига йўналтирилади. Пропан ва пропиленни ажратиш паст температурали дисстиляция билан амалга оширилади.

Ҳосил бўладиган газ аралашмаси қуйидаги таркибга эга, %(моль):

N_2 , O_2 , CO_2	4,1
Водород.....	6,1
Метан.....	39,1
Этан.....	17,5
Этилен	7,3
Пропан.....	9,4
Пропилен.....	8,9
Бутанлар.....	2,6
Пентанлар	1,4
H_2S	3,0
CO_2	0,6

Фишер Тропш синтези маҳсулотларидан пропиленни ажратиш (Сасол фирмаси жараёни)

Фишер Тропш синтези - бу углеводород оксидини каталитик гидрирлаш билан углеводородлар аралашмасини ҳосил қилиш усулидир. Катализатор ва шароитга боғлиқ ҳолда синтез жараёни қуйидаги схема орқали амалга ошади:



(1) Реакция коболтли, масалан $CoThO_2$, $Co-ThO_2-MgO$ ёки коболт цирконий катализаторлар иштирокида 450-480 К температура ва 0,1-1,5 МПа босимда олиб борилади. Темирли катализаторлар иштирокида 500-550 К ва 0,5-1,0 МПа босимда (2) реакция содир бўлади. Бунда $1m^3$ газ аралашмасидан 180 мл углеводород ҳосил бўлади.

Ҳозиргача дунё бўйича пропиленни саноат миқёсида ишлаб чиқариш усуллари схематик тарзда 1-расмда ифодаланган:



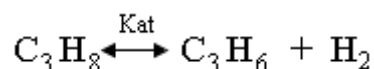
1-расм. Пропиленни саноат миқёсида ишлаб чиқариш усуллари
Маълумотларга кўра, 2015 йили пропилен ишлаб чиқаришнинг
алтернатив усуллари ананавий усулларга нисбатан устунлик эришиши
кузатилади (3-жадвал).

3-жадвал

Пропиленни дунё бўйича ишлаб чиқариш манбалари

Пропилен олиш манбалари	2008 йилда дунё бўйлаб ишлаб чиқарилгани, млн т/й	2008-20015 йиллар манба улушининг йиллик ўсиши, %
Термик крекинг (SC-жараён)	48,2	4,3
Каталитик крекинг (FCC-жараён)	19,6	5,0
Дегидрирлаш (РДН)/Метатезис (ОСТ)	2,2	6,5
Жами	72,8	4,7

Энди пропанни каталитик дегидрирлаш жараёни билан танишамиз. Ушбу жараён негизда қуйидаги реакция содир бўлади:



Дегидрирлаш жараёни мувозанатли эндотермик тарзда боради. Уни амалга ошириш учун юқори температура керак бўлади, у эса катта энергия сарфини талаб этади. Реакция ҳажм кўпайиши билан содир бўлганлиги учун, босим нисбатан пастроқ бўлиши лозим (хаттоки атмосфера босимида).

Шунингдек, юқори температура бўлганлиги учун дегидрирланишда бир қатор нохуш оралиқ реакциялар ҳам содир бўлади, жумладан крекинг ва кокс ҳосил бўлади. Температура кўтарилиши билан оралиқ реакциялар тезлиги асосий реакция тезлигига нисбатан ортиб боради. Шунинг учун парафинларнинг дегидрирлаш саноат технологиялари, улар қаторида пропиленни ҳам, катализатор иштирокида амалга оширилади. Бу эса дегидрирлаш жараёнини нисбатан паст температурада катта тезликда олиб бориш имконини беради.

Ҳозирги ватда дунё бозорида пропанни каталитик дегидрирлаш билан пропилен олиш бўйича бир қатор жараёнлар технологияси дунё бозорида мавжуд. Жумладан таниқли нефткимёси компанияларидан UOP (АҚШ), Lummus Global (АҚШ), British Petroleum (Буюк Британия), Phillips Petroleum Company (АҚШ), Uhde GmbH (Германия), ОАО Ярсинтез (Россия).

Саноатда пропанни каталитик дегидрирлаш тўртта базавий жараёнлар: “Catofin”, “Oreflex”, “STAR”, “Snamprogetti”/”Yarsintez” га асосланган. Уларни ҳар бири билан танишамиз.

“Catofin” ЖАРАЁНИ

Ушбу жараён технологияси Американинг АBB Lummus Global компанияси томонидан яратилган.

“Catofin” дегидрирлаш жараёни пропилен ишлаб чиқариш, шунингдек изобутилен ва изоамилен олишга бағишланган. Жараёнда алюмохромли катализаторлар қўлланилади.

Жараён тавсифи. Catofin дегидрирлаш технологияси занжирли жараён бўлиб, у узлуксиз параллел ишлайдиган қўзғалмас қатламли реакторларда амалга оширилади. Биринчи реакторда дегидрирлаш иккинчисидан эса катализаторни регенерациялаш жараёнлари олиб борилади. Реакторлар функцияси автомат тарзда бошқариб турилади. Бунда дегидрирлаш-регенерация цикллари давомийлиги 20-30 минутни ташкил қилади.

3-расмда Catofin жараёни технологик схемаси ифодаланган. Технологик жараён тизимининг ҳал қилувчиси реактор қисми ҳисобланади. У бир неча параллел ҳаракатланувчи реакторлардан ташкил топган бўлиб, улар катализ содир бўлганда/ буғ билан тозалаш ва катализатор регенерациясида циклга қшилади. Битта тўлиқ циклда дастлабки углеводород буғлари дегидрирлашга учратилади, сўнгра реактор буғ билан тозаланади ва катализаторни қайта иситиш учун ҳаво билан (пуркалади) тозаланади ва реакция вақтида катализатор юзасига йиғилган кокс куйдирилади (0,1 масса %).

Битта циклдаги пропан конверсияси деярли 50%, пропилен чиқими эса 80-85 %-ни ташкил қилади. Catofin жараёни биринчи марта саноатга 1986 йили АҚШда изобутилен ишлаб чиқариш учун жорий этилган. 1990 йилга келиб дунё бўйича саккизта Catofin қурилмаси ишлар эди.

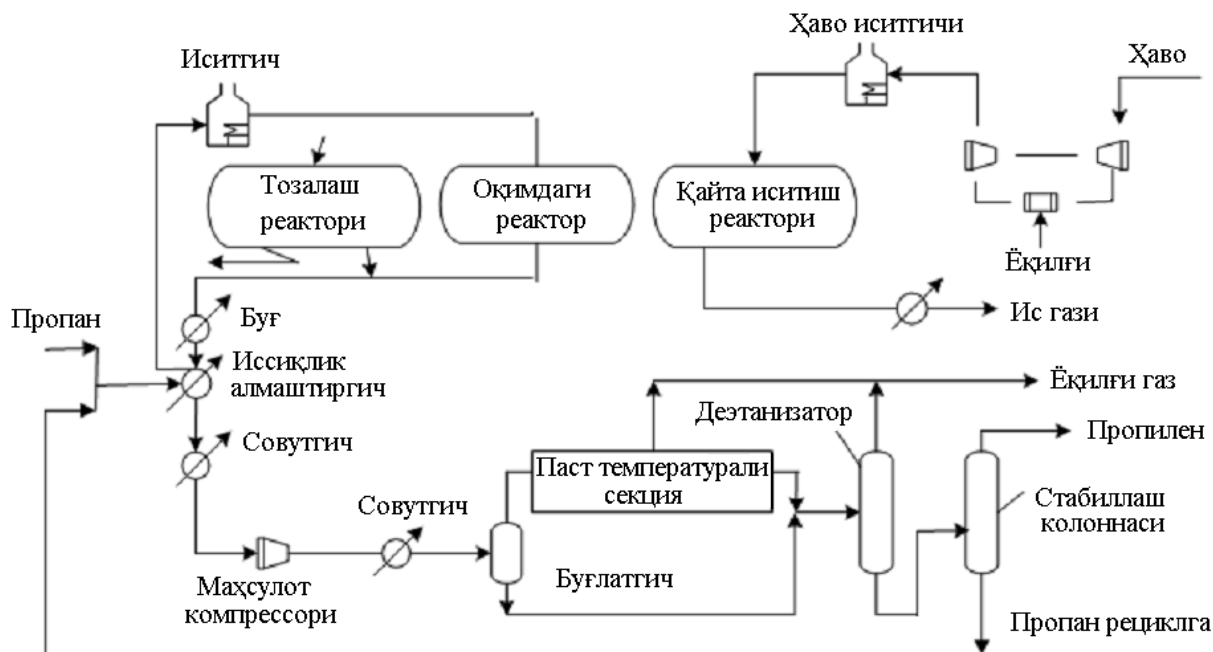
Catofin жараёнининг афзаллик ва камчилик томонлари.

Афзаллиги:

- жараённинг селективлиги ва бир марталик юқори конверсияси;
- нисбатан арзон ва узоқ муддатда ишловчи катализаторни қўллаш;
- водород ёки буғни рециркулланиши йўқлиги энергия сарфини, маиший хизматга кетган ва умумий капитал маблағларни камайтиради.

Камчилиги:

- жараёни цикл шароитида бориши ва узлуксизлигини таъминлаш учун қўшимча ишларни бажариш талаб этилади;
- қўлланиладиган катализатор таркибида захарли хромнинг мавжудлиги.



2-расм. Catofin жараёни технологик схемаси

Известни способи получения пропилена термическим или окислительным дегидрированием пропана, например процессы CATOFIN. Указанный процесс реализуют путем пропускания пропана через неподвижный слой гранулированного катализатора на основе нанесенных оксидов хрома или металлов платиновой группы, стабилизированных оловом. В качестве носителя, как правило, используют оксид алюминия, промотированный хлочным или хлочно-земельным металлом. Используемый температурный интервал составляет 550–650°C. Время контакта (время пребывания потока в зоне катализа) находится на уровне 4-7 сек (см. патенты US №5,510,557, кл. C07C 5/00, 23.04.1996, №6,392,113, кл. C07C 5/00, 21.05.2002 и №6,388,155, кл. C07C 15/00, 14.05.2002).

Oreflex ЖАРАЁНИ

Ушбу жараён Американинг йирик компанияси UOP (Univercal Oil Products)га тегишли технологиядир. Oreflex технологияси бўйича пропилен олишда хомашё сифатида пропан билан бойитилган суюлтирилган нефткимёвий газдан фойдаланилади. Катализатор сифатида платина қўлланилади. ДеН -14 катализатор 2001 йилидан бошлаб қўлланила бошланган бўлиб, у бешинчи авлод катализатори ҳисобланади. Катализатор юқори фаоллик ва селективликни таъминлайди, шунингдек иқтисодий томондан ҳам самарали, чуқки унинг таркибидаги платина миқдори аввалги катализаторлардагига нисбатан кам.

Жараён тавсифи. Жараён технологияси учта асосий тармоқлар: реакторларблоки, маҳсулотни ажратиш; катализаторни регенерациялаш бўлимларидан ташкил топган.

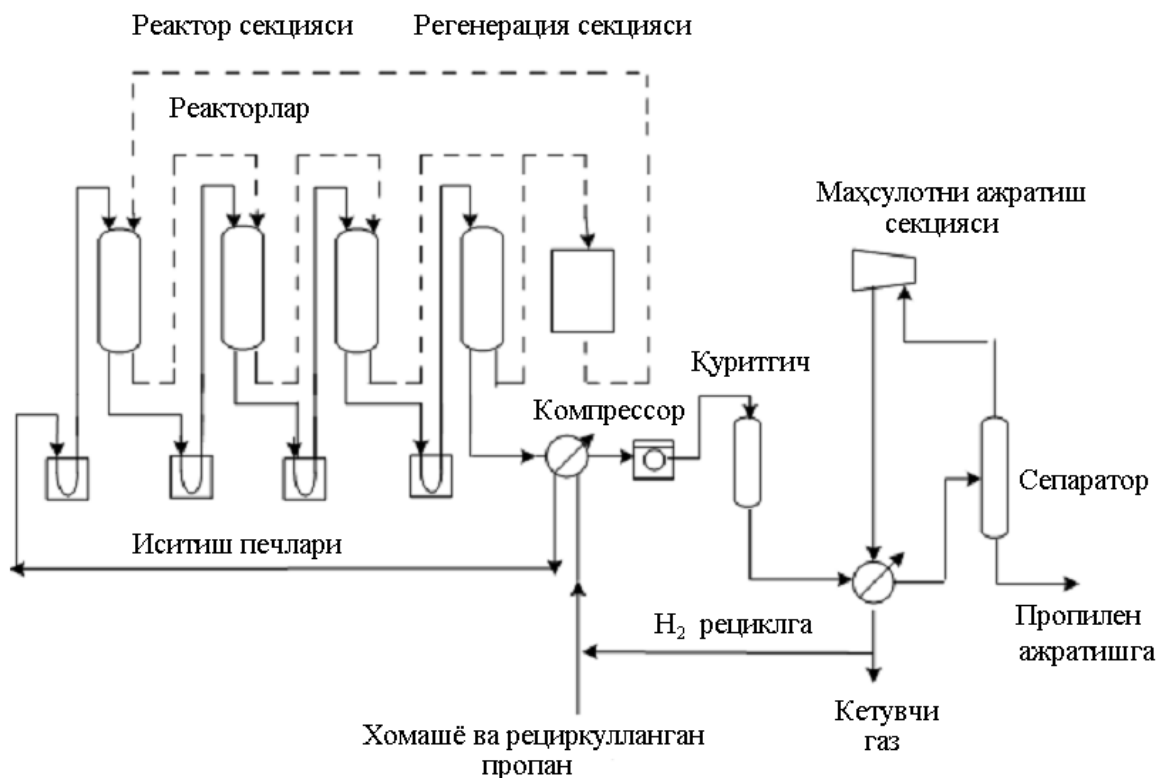
Реакторлар тармоғи тўртта кетма-кет уланган радиал-оқар реакторлар, иситгич (хомашёни юклаш ва оралиқ босқичларда) ва реакторни иситувчи иссиқлик алмаштиргичдан иборат. Маҳсулотни ажратиш тармоғида реактордан чиқаётган оқим совутилади, компрессорда сиқилади ва водородни углеводородлардан ажратиш учун криоген системага йўналтирилади. Ажратиш газлари таркибида 85-93% мол. Водород бўлади.

Жараённинг афзалликлари:

- юқори селективлиги;
- пропилен бирган водородли газ олиниши мумкинлиги;
- платинали катализаторни узоқ муддатли ишлаши.

Камчилиги:

- технологик схеманинг мураккаб жихозлардан ташкил топганлиги;
- катализатор ташувчига қўйилган ортиқча талаблар (юқори механик пишиқликка эга бўлиши ва сферик заррачаларни бир хил ўлчамда эга бўлиши талаб этилади);
- катализатор регенерациясининг мураккаблиги.



3-расм. Oreflex жараёни принципиал технологик схемаси.

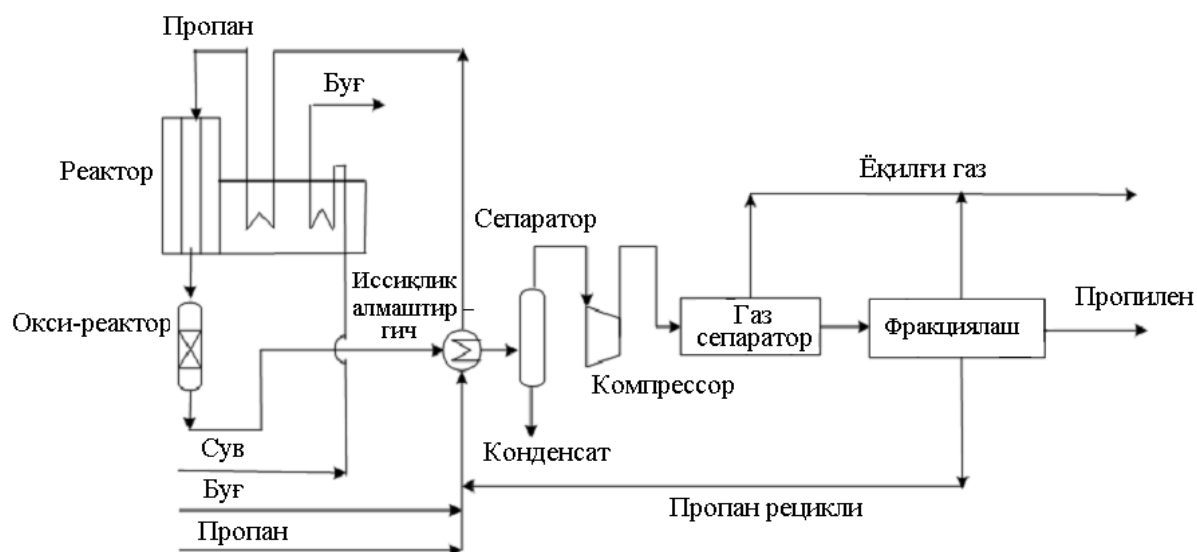
Сўнгра қўшимча ҳосил бўлган диенлар ва ацетиленни ажратиш учун сепаратордаги суюқлик селектив гидрирлаш қурилмасига йўналтирилади, кейин деэтанизатор ва пропан-пропилен хилларини ажратишга, реакцияга киришмаган пропан эса реактор тармоғига қайтарилади. Регенерация тармоғида катализатор юзасидаги кокс куйдирилади ва ўзининг дастлабки ҳолатига қайтарилади.

Oreflex жараёни биринчи марта 1990 йили Таиландда ишга туширилди. Ҳозирги пайтда дунёда Oreflex технологияси асосида бешта (шулар қаторида полимерланиш учун пропилен) ва битта пропан-бутан қурилмаси ишламоқда. Уларда йилига 1 млн 250 минг тонна пропилен ишлаб чиқарилади.

Енгил углеводородларни дегидрирлаш бўйича STAR(Steam Active Reforming) технологияси дастлаб Phillips Petroleum Company америка компанияси (Bartlesville, Оклахома штати) томонидан яратилган.

1999 йили технология Phillips Petroleum Company америка компаниясидан немис компанияси Uhde GmbH (Дортмунд, Германия)га тўлиқ ўтказилди. Ушбу компания дастлабки STAR технологиясини модернизациялади, яъни тўғри эмас,

балки оксидли дегидрирлашни тавсия қилди. Натижада енгил углеводородларни оксидли дегидрирлаш билан тегишли олефинлар олишнинг янги технологияси UhdeSTARProcess яратилди.



4-расм. STAR жараёни принципиал схемаси.

Жараён тавсифи. STAR жараёни оксидли дегидрирлаш жараёни куйидагича амалга ошади. Катализатор сифатида алюмоплатинали катализатор STARCatalyst қўлланилади (платина Zn-Al шпинелига жойлаштирилади), у трубаларга солинади ва яхши дегидрирлаш, юқори селективлик ва конверсия хусусиятига ва буғ иштирокида юқори температурага бардошликка эга бўлади.

- технологик жараён буғ иштирокида боради, у эса реакцион муҳитнинг парциал босимини камайтириш дегидрирлаш реакцияси конверсиясини ошириш имконини яратади.
- Ундан ташқари, системада буғнинг мавжудлиги катализаторда кокс ҳосил бўлишини камайтиради, чунки ушбу шароитда кокс углерод тўрт оксидига айланади, бу эса катализаторни хизмат қилиш вақтини узайтиради, шунингдек катализаторнинг регенерация босқичи тезлашади ва соддалашади.
- Ишчи циклининг давомийлиги 8 соатга яқин, жараён узлуксизлиги иккита параллел реакторларни навбама-навбат ишлаши билан амалга оширилади. Реакция цикли 7 соатга яқин давом этади, сўнгра бир соат давомида катализатор регенерацияси амалга оширилади, яъни регенерация вақтига реакторнинг фақат 14,7% қўшимча қуввати талаб этилади. Бу бизга маълум бўлган енгил углеводородларни дегидрирлаш технологиясидаги энг кичик кўрсаткич ҳисобланади.

Жараёнда STARCatalyst жойлаштирилган икки турдаги реакторлар қўлланилади. Биринчи реактор – риформинг учун мўлжалланган риформинг-печи бўлиб, унинг ичига катализатор жойлаштирилади (қўзғалмас қатламли катализаторли трубкасимон реактор). Унинг катализатор қатламида бир хил температура таъминланади. Иккинчиси окси-реактор бўлиб, у ерда реакция

мувозанатини силжиши ҳисобига пропилен чиқими кўшимча равишда оширилади.

Жараённинг афзаллиги ва камчиликлари қуйидагича.

Афзаллиги:

- катализатор қатламида бир хил температура бўлганлиги сабабли, жараённинг изотермиклиги таъминланади;
- катализаторнинг кокс ҳосил бўлишига барқарорлиги юқорилиги ва хизмат қилиш вақтини узоқлиги;
- буғнинг бўлиши системадаги парциал босимни камайтиради, бу эса конверсияни кўпайишига олиб келади;
- окси-реакторни қўллаш билан реакциянинг термодинамик мувозанати пропилен миқдорини кўпайиши томонга силжийди.

Камчиликлари:

- трубкасимон реакторни қўллаш реакция блокини мураккаблаштиради;
- трубкасимон реакторни қўллаш, унга хизмат қилишни қийинлаштиради;
- углеводородларни кўшимча оксидланиш реакциялари ҳисобига пропан сарфини кўпайиши ортади;

Snamprogetti/Yarsintez ЖАРАЁНИ

Snamprogetti/Yarsintez жараёни технологияси C_3 - C_5 парафинларни тегишли олефинларгача дегидрирлашга йўналтирилган (пропанни дегидрирлаб пропилен; изобутандан изобутилен; н-бутандан н-бутиленлар; изопентандан изоамиленлар олиш).

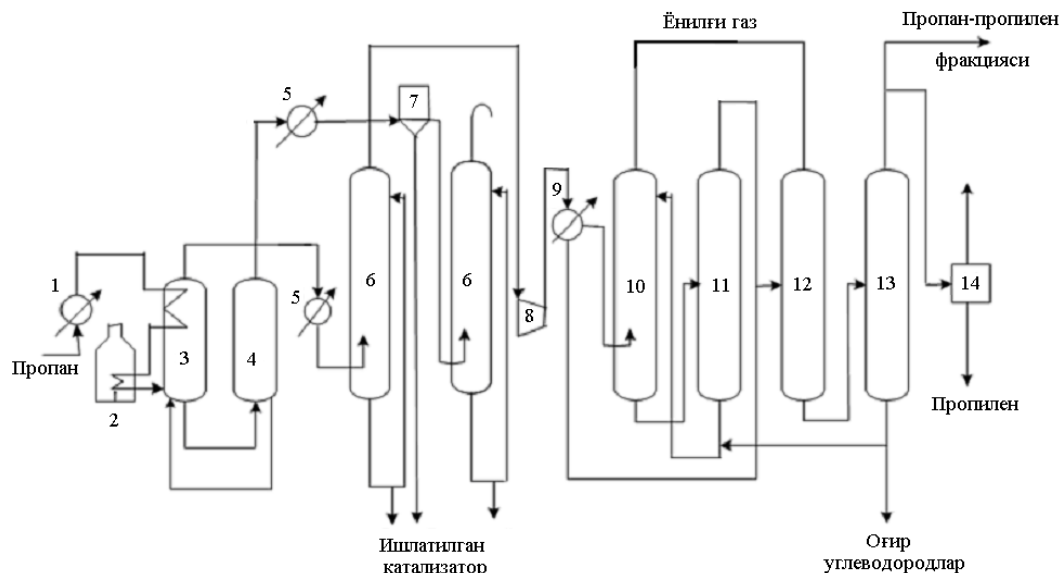
Катализаторлар. Snamprogetti/Yarsintez жараёнида қўзғалувчан қатламли алюмохромли микросферик катализаторлар қўлланилади.

Жараён тавсифи. 1980 йилнинг охири – 1990 йилнинг бошларида ОАО Ярсинтез компанияси италиянинг Snamprogetti компанияси билан биргаликда такомиллаштирилган ФБТ-4 жараёни тавсия этилди. Ушбу технологияда модернизацияланган алюмохромли катализатор ва катализатор чангини тутувчи самарали система қўлланила бошлади. Ушбу катализатор юқори механик пишиқлик ва термик барқарорликка эга бўлган.

ФБД жараёни асосида иккита технология яратилди:

- қўзғалувчан қатламли катализаторли реакторларда изобутанни дегидрирлаш билан изобутилен олиш жараёни;
- қўзғалувчан қатламли катализаторли реакторларда пропанни дегидрирлаш билан пропилен олиш жараёни.

Snamprogetti/Yarsintez жараёнларининг барчаси адиабат турига мансуб, улар атмосферага яқин босимда қўзғалувчан қатламли реакторларда узлуксиз равишда амалга оширилади. Жараён иссиқлик ютилиши билан содир бўлганлиги сабабли, қўлланиладиган катализатор иссиқлик ташувчи вазифасини ҳам бажаради. Иккала технология бўйича йилига 450 минг тонна изобутилен ва 400 минг тонна пропилен олиш имконияти мавжуд. Snamprogetti/Yarsintez жараёни принципиал технологик схемаси 5-расмда кўрсатилган.



5-расм.Snamprogetti/Yarsintez жараёни принципиал технологик схемаси:
 1-иссиқлик алмаштиргич; 2-печ; 3- реактор; 4- регенератор; 5- утилизатор-қозон; 6-скруббер; 7-электрофилтр; 8-компримирланиш системаси; 9-конденсация системаси; 10-адсорбер; 11-десорбер; 12,13-ректификация колонналари; 14-экстрактив ректификация блоки.

Ушбу жараёнларнинг афзаллиги ва камчиликларига тўхталиб ўтамиз.

Афзаллиги: кўзғалувчан қатламли катализатор иштирокида реакторда изотермик шароит ушлаб турилади;

- қайновчи қатлам ҳисобига масса ва иссиқлик алмашилиши тезлашади, шунингдек диффузион тўхтатилишни олди олинади;
- охириги маҳсулотнинг таннархини камайтиши.

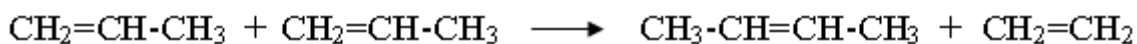
Камчиликлари:

- ишқаланишга қарши хусусиятли катализаторлар яратиш кераклиги;
- катализатор сарфининг кўпайиши, катализатор чанги йўқотиш ҳисобига (1 суткадаги сарфи 0,8-1%-ни ташкил қилади);
- катализатор таркибидаги зарарли хромли бирикманинг мавжудлиги;
- ишлатиб бўлинган катализаторни бартараф этишдаги экологик муаммолар.

Олефинлар метатезис реакцияси – бу олефинлар молекуласидаги алкилиден фрагментларини қайта тақсимланиши натижасида янги тўйинмаган бирикмалар ҳосил бўлиш реакцияси.

Олефинлар метатезиси грек сўзларидан олинган бўлиб, “meta”-ўзгариш, “tithemi” – жой деган маънони англатади.

1964 йили биринчи марта каталитик реакция кашф этилган. Ушбу реакцияда эквимоль миқдордаги пропилендан кичик ва каттароқ молекуляр массали икки хил олефинлар бутен-2 ва этилен олиш мумкинлиги исботланди:



Метатезис катализаторлари. Саноатда қўлланиладиган метатезис жараёни гетероген катализаторлари иккита синфга ажратиш мумкин: волфрам оксиди асосидаги, 330-400 °С температурада ишлайдиган; рений оксиди асосидаги 30-60 °С температурада ишлайдиган; улардан ташқари °С температурада ишлайдиган катализаторлар ҳам яратилган, лекин улар тез захарланиш хусусиятига эга бўлганлиги сабабли, волфрамли катализаторлардан кенг фойдаланилмоқда. Юқорида таъкидланган метатезис катализаторларининг бир-биридан фарқ қиладиган томонлари 3-жадвалда кўрсатилган.

Параметрлар	Катализатор		
	Re ₂ O ₇ асосидаги	MoO ₃ асосидаги	WO ₃ асосидаг и
Реакция температураси, °С	30-60	100-200	330-400
Босим, атм.	25-25	10-30	1-10
Хомашёнинг конверсия даражаси(эквимоляр аралашма учун)	63%	59%	55%
Реакция температураси билан катализатор регенерация температурасининг фарқи	катта	катта	ўртача
Катализаторнинг фаоллик вақти	ўртача	қисқа	қисқа
Захарланишга сезгирлиги	ўртача	юқори	паст
Катализатор нархи	юқори	паст	паст

Кўрсатилган маълумотларга кўра ҳар бир катализаторнинг ўзига яраша афзаллик ва камчилик томонлари мавжуд экан. Шунга кўра технологияда қўлланиладиган аниқ катализаторларга умумий кўрсатмалар яратиш қийин.

Таянч сўз ва ифодалар

паст олефинлар, этилен олиш, пропилен олиш, этан, пропан, термик крекинг, каталитик крекинг, риформин, иккиламчи ҳайдаш, Фишер Тропш синтези, олефинлар метатезиси, катализаторлар.

Мавзу бўйича саволлар

1. Паст олефинлар хоссалари.
2. Паст олефинлар ишлаб чиқариш хомашёси.

3. Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўлган газлар таркиби ва чиқими
4. Пропилен олиш манбалари.
5. Пропиленнинг хоссалари қўллаш соҳалари.
6. Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган газларнинг кимёвий таркиби.
7. Фишер Тропш синтези маҳсулотларидан пропиленни ажратиш.
8. Пропиленни саноат миқёсида ишлаб чиқариш усуллари.
9. Catofin жараёни билан пропилен ишлаб чиқариш.
10. Oreflex жараёни билан пропилен ишлаб чиқариш.
11. STAR жараёни билан пропилен ишлаб чиқариш.
12. Snamprogetti/Yarsintez жараёни билан пропилен ишлаб чиқариш.
13. Олефинлар метатезиси.

ДИЕН УГЛЕВОДОРОДЛАРИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Режа:

1. 1,3-бутадиен олиш жараёнлари кимёси ва технологияси.
2. Изопрен олиш жараёнлари кимёси ва технологияси.

1. Экспертлар хабар беришича, дунё бўйича бутадиен -1,3 ишлаб чиқариш йилига 5% ортиб бормоқда. Бу эса Европа давлатларида ушбу хомашёни ишлаб чиқаришни кўпайтириш устида ишлашга ундамоқда. Ана шулардан биринчилар қаторида Evonik Industries компанияси 2015 йилда 1,3-бутадиен-ни 75 минг тонна ишлаб чиқаришга тайёргарлик қилмоқда. Натижада компания ушбу бозорда дунё бўйича етакчи ўринни эгаллайди.

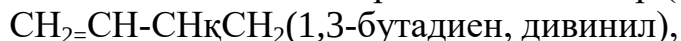
1,3-бутадиен умумий ва махсус каучуклар синтези учун асосий мономер ҳисобланади. Унинг асосида полибутадиенли, бутадиен стирол каучуклар олинади.

Диенлар - тўйинмаган алифатик углеводородлар бўлиб, уларнинг молекуласида иккита қўш боғ мавжуд. Умумий формуласи C_nH_{2n-2} . Диенларнинг хоссалари, улар молекуласидаги қўш боғни жойлашиш ҳолатига боғлиқ. қўш боғни ўзаро жойлашишига қараб диен углеводородлари уч гуоухга ажратилади:

- 1) Қўш боғи кетма-кет келадиган диенлар (қўшбоғлари кумуланган - йиғилган):



- 2) Қўшбоғлари битта σ -оддий боғ билан ажратилган диенлар (туташ қўшбоғли):



- 3) Қўш боғлари бир-биридан икки ва ундан ортиқ σ -боғ орқали ажратилган диенлар:



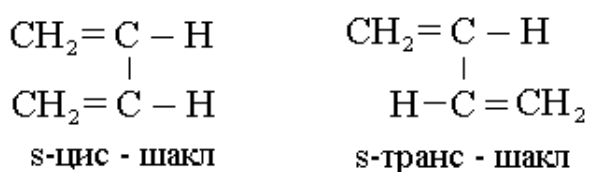
Туташ қўшбоғли диенларнинг хоссалари

Диенлар вакиллари	T _{суюқ.} , °C	T _{қайн.} , °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
1,3-Бутадиен <chem>CH2=CHCH=CH2</chem>	-108,92	-4,41	0,6211	1,4293 (-25 °C)
1,3-Пентадиен <chem>CH2=CHCH=CH2CH3</chem> (пиперилен)	-87,47	42,03	0,6760	1,4301
2-Метил-1,3-бутадиен <chem>CH2=C(CH3)CH=CH2</chem> (изопрен)	-145,95	34,067	0,6809	1,42194
2,4-Гексадиен <chem>CH3CH=CHCH=CHCH3</chem> (дипропенил)	-79	80	0,7196	1,4500
2,3-Диметил-1,3-бутадиен <chem>CH2=C(CH3)C(CH3)=CH2</chem> (диизопропенил)	-76,01	68,78	0,7267	1,4394
1,3-Циклопентадиен	-85	41,5	0,8024	1,4429

Диен углеводородлари орасида туташ қўшбоғли диенларнинг ахамияти катта, айниқса 1,3-бутадиенни. 1,3-бутадиен умумий ва махсус каучуклар синтези учун асосий мономер ҳисобланади. Унинг асосида полибутадиен, бутадиен стирол каучуклар олинади.

Экспертлар хабар беришича, дунё бўйича 1,3-бутадиен ишлаб чиқариш йилига 5% ортиб бормоқда. Бу эса Европа давлатларида ушбу хомашёни ишлаб чиқаришни кўпайтириш устида ишлашга ундамоқда. Ана шулардан биринчилар қаторида Evonik Industries компанияси 2015 йилда 1,3-бутадиен-ни 75 минг тонна ишлаб чиқарди. Натижада компания ушбу бозорда дунё бўйича етакчи ўринни эгаллашга муваффақ бўлди.

1,3-БУТАДИЕН (дивинил) CH2=CH-CH=CH2, мол. м. 54,09; қўланса хидли рангсиз газ; т. суюқ. - 108,9°C, т. қайнаш. -4,41°C; зичлиги 0,6211 г/см³ (20°C); 1,3-Бутадиеннинг *s*-*цис*- ва *s*-*транс*-конформер шакллари мавжуд:



s-*транс*-шакли нисбатан барқарор; хона температурасида унинг миқдори 93-97%.

1,3-бутадиен (дивинил) – бензол, эфир, хлороформ ва CCl₄да яхши эрийди; метанол, этанолда ёмон эрийди. Бутадиен – диен углеводородларининг типик вакили; юқори реакцияга киришиш қобилиятига эга. У осон полимерланади ва стирол, винил- ва метилвинилпиридинлар, изобутилен, изопрен ва бошқа мономерлар билан сополимерланиш реакциясига осон киришади.

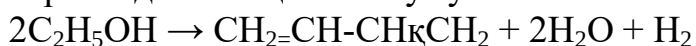
Саноатда 1,3-бутадиенни қуйидаги усуллар билан олинади:

- этанол асосида 1,3-бутадиен олиш;

-нефтни қайта ишлаш ва йўлдош газлар таркибидаги н-бутан ёки н-бутенни каталитик дегидрирлаш. Бунда бутанни дастлаб 560-600 °С да алюмохромли катализатор иштирокида “қайновчи” қатламда дегидрирланади. Бутенларни сувли ацетон ёки диметилформамид билан экстрактив дистиляция усули ёрдамида ажратилади. Иккинчи босқичда уларни иситилган буғ билан аралаштирилади ва 600-660°С температурада адиабат реакторида хромкальцийникельфосфат катализатори иштирокида дегидрирланади. Бутадиенни сувсиз ацетонитрил ёки ДМФА билан экстрактив ректификациялаш орқали ажратилади;

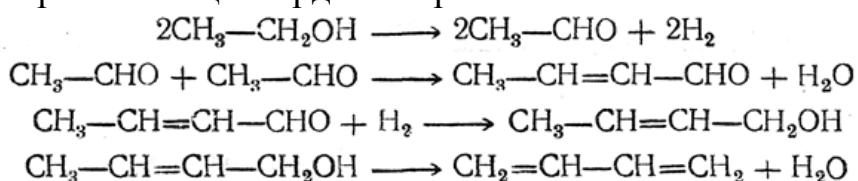
- этилен ишлаб чиқаришда олинадиган суяқ ва газсимон маҳсулотлари пиролизида ҳосил бўладиган C₄ фракциялардан олинади.

Этанол асосида 1,3-бутадиен олиш усул 1928 йили С.В.Лебедев томонидан яратилган. У дунёда биринчи бўлиб 1932 йили синтетик каучук ишлаб чиқаришни кашф этди. С.В.Лебедев томонидан кўп функцияли катализатор иштирокида (дегидрирловчи ва дегитратловчи) бир босқичда этанолдан 1,3-бутадиен олиш усули яратилди. Реакциянинг умумий тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



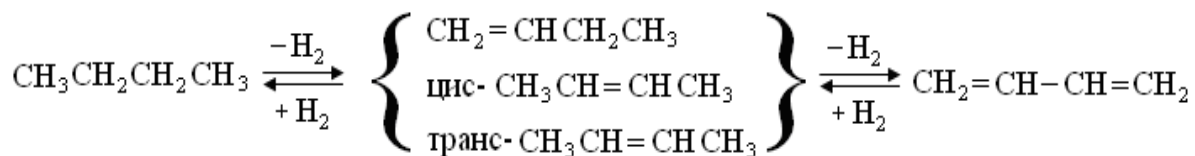
Реакция 370 °С температурада ZnO·Al₂O₃ катализатори иштирокида олиб борилади.

Аслида у бир неча босқичлардан иборат:



3. н-бутан ва н-бутенларни дегидрирлаш билан 1,3-бутадиен ишлаб чиқариш.

н-Бутанни дегидрирлаш кетма-кет содир бўладиган қайтар реакциялардан иборат:



Дегидрирлашнинг биринчи босқичида учта н-бутен изомерлари ҳосил бўлади. Кейинги дегидрирланиш натижасида улар 1,3-бутадиенга айланади. Биринчи ва иккинчи босқич иссиқлик эффекти (-ΔН) – 126 ва – 113,7 кДж/моль.

Дегидрирлаш реакциясининг мувозанатланиш шароити муқобил эмас, чунки мувозанат қарор топиши учун юқори температура (700 °С гача) талаб этилади, ушбу хароратда парафин С–С боғлари (С–С боғнинг парчаланиш энергияси 300 кДж/моль яқин) бўйича парчаланиш содир бўлади. Шунинг учун термик дегидрирланиш кичик тезликда ва паст селективликда боради ва у бутен ва бутадинлар олиш учун қўлланилиши мумкин. Саноатда н-бутан ва н-бутенларни дегидрирлаш жараёнлари дегидрирловчи катализаторларда олиб борилади, бу жараён температурасини пасайтириш имконини яратади. Мадомики, дегидрирлаш реакциялари иссиқлик ютилишни ва хажмни кўпайиши билан борар экан,

реакцияни муваффақиятли бориши учун юқори температура ва паст босим бўлиши лозим. Бутанни дегидрирлашни бир ёки икки босқичда олиб бориш мумкин, бунда реакцияга киришмаган хомашё яна реакция мухитига қайтарилади.

Бутан ва бутенларни дегидрирлаш жараёнларини конструктив шакллантиришни аниқловчи асосий омиллар:

- реакция мухитига кўп миқдордаги иссиқликни юбориш;
- юқори температурани ва жуда ҳам кам контакт вақтини таминлаш;
- катализатор юзасида ҳосил бўлган коксларни йўқотиш;
- реакция маҳсулотларини тез совутишни таъминлаш.

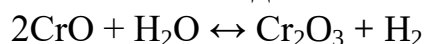
н-Бутанни икки босқичли дегидрирлаш. Икки босқичли дегидрирлашда н-бутан ва жараёнинг биринчи босқичида ҳосил бўлган н-бутенлар иккита алоҳида қурилмаларда дегидрирланади. Икки босқичли дегидрирлашнинг афзаллиги шундан иборатки, ундаги ҳар бир босқичда реакциянинг оптимал шароитини яратиш имкони мавжуд бўлиб, унда бутенлар ва бутадиенни максимал (юқори) чиқимиға ва жараёни максимал селективлигига эришиш мумкин. Дегидрирлашнинг ҳар бир босқичида хомашёни қисман реакцияга киришиши ва реакцияда оралиқ газсимон маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши сабабли, ҳар бир босқичдан сўнг котакт газни ажратишга юборилади. Шу сабабли ишлаб чиқариш корхоналар таркибида дегидрирлаш қурилмалари билан бирга ажратиш мосламалари ҳам бўлади.

Жараён қуйидаги босқичлардан ташкил топган.

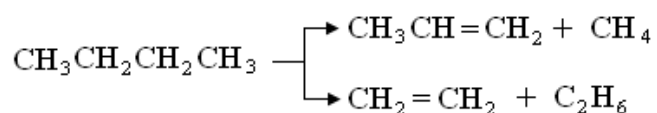
1. бутанни бутенгача дегидрирлаш (дегидрирлашнинг биринчи босқичи);
2. дегидрирлашнинг биринчи босқичидаги контакт газидан абсорбция ва ректификация усули ёрдамида бутан ва бутен фракциясини ажратиш;
3. экстрактив дистиляция усули билан бутан-бутен фракциясини ажратиш ва бутанни дегидрирлашни 1-босқичига қайтариш;
4. бутенларни бутадиенгача дегидрирлаш (дегидрирлашнинг иккинчи босқичи);
5. дегидрирлашнинг икинчи босқичидаги контакт газларни абсорбция ва реактификация орқали бутен ва бутадиенли фракцияларни ажратиш;
6. бутан бутадиенли фракцияларни бутен ва бутадиенга ажратиш. Биринчи дегидрирлаш босқичидаги бутен фракцияси таркибидаги бутадиенни ажратиш. Бутенлар аралашмасининг дегидрирлашнинг иккинчи босқичига қайтариш, товар бутадиенни кейинги қайта ишлашга юбориш.

Н-бутанни н-бутенларга дегидрирлашнинг биринчи босқичи. Ушбу босқичда қўлланиладиган алюмохромли катализаторни алюминий оксидига хром оксидини қўшиш орқали тайёрланади. Промоторлар сифатида калий, церий, магний, бериллий, цирконий, цезий, рубидий ва бошқа оксидлар қўлланилади. Хром оксидининг миқдори катализатор массасига нисбатан 10-20дан то 40%ни ташкил этади. Алюмохромли катализатори арзон, қулай хомашё - табиий алюминий оксидидан (лой) тайёрланади. Ташувчи сифатида алюминий оксидини қўллашдан мақсад аморф хром оксиди энг фаолдир. Бироқ тоза аморф Cr_2O_3 кристал шаклига осон ўтади. Алюминий оксид Cr_2O_3

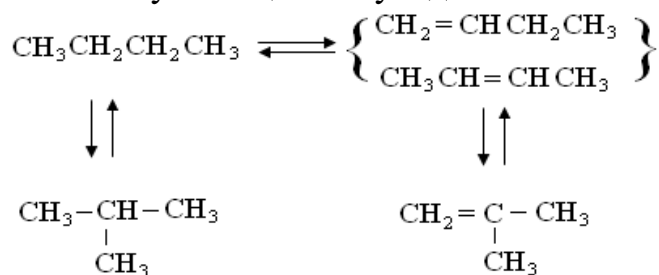
нинг кристалланишини кескин секинлаштради, бунинг натижасида катализатор фаоллиги стабиллашади. K_2O ва бошқа промоторлар кислота марказларининг бир қисмини блокировкалаш билан катализатор фаоллиги ва селективлиғни оширади. Бунинг натижасида крекингнинг оралик изомерланиш ва зичланиш реакциялари содир бўмайди, чунки алюмохромли катализаторлар учун сув кучли захар ҳисобланади. Қабул қилинишича, сув катализаторнинг фаол марказларини блокировкалайдди. Сув билан захарланиш қайтар жараён бўлиб, уни йўқотилгандан сўнг, катализатор фаоллиги тикланади. Сувнинг тасирини шундай тушунтириш мумкин хромнинг икки валентли шакли энг фаол CrO , хромни сув билан захарланишининг маъноси шундан иборатки, бунда икки валентли хром сув билан оксидланиб уч валентлига айланади.



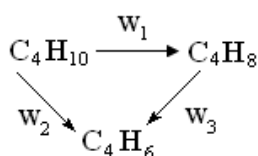
Ушбу тахминни тасдиқланишига сабаб асосан CrO дан иборат катализаторни сув билан ишлов берилганда водород ажралиши аниқланган. Бошқа томондан эса сув билан ишлов берилаганда тикланган ва қурилган катализатор устидан парафинлар ўтказилганда яратилади. Алюмохромли катализаторлар иштирокида бир қатор оралик реакциялар содир бўлади. Катализатор нисбатан юқори селективликка эга бўлса ҳам. Асосий оралик реакциялари крекинг ва изомерланишдир.



Бутаннинг крекинги билан бирга бутенларни крекинг реакциялари ҳам содир бўлади. Ундан ташқари олефинларни зичланиш реакциялари ҳам боради-ки, улар кокс ҳосил бўлишга олиб келади. Алюмохромли катализатор кучсиз изомерланиш таъсирига эга бўлгани учун оз миқдорда метипропен (изобутилен) қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



Изомерланиш реакциясини ўрни нисбатан катта эмас. Оз миқдорда ҳосил бўладиган 2-метилпропен (изобутилен) аста-секин тўпланиб кўпайиб бориши мумкин. Шу сабабли корхоналарда уни ажратиш қурилмаларини қуйиш мўлжалланади. Жараён механизм охиригача очилаган. Унинг кинетик схемаси қуйидаги ифодаланиши мумкин:



Н-бутанни алюмохромли катализатор иштирокида дегидрирлаш механизми Г.Д. Любарский тасавурига асосан бутанни катализатор фаол марказлари билан катализатор юзасидаги металл ва ионлар билан тасирлашувига асосланган. Дегидрирланиш юза реакциясини ҳосил бўлиши ва парчаланиш босқичлари орқали боради.

н-Бутенни н-бутенларга дегидрирлаш реакциялари бир қатор хусусиятларга эга бўлиб, улар жараёни технологик шакллантиришни асосий йўналишларини ифодалайди. Жараён эндотермик бўлгани учун уни олиб бориш учун юқори температура талаб этилади. Шу сабабли, асосий қийинчиликлардан бири кўп миқдорда иссиқлик билан таминлаш ҳисобланади. Шу билан бир қаторда алюмохромли катализаторнинг бази бир хусусиятларни ҳам этиборга олиш зарур. Ушбу катализатор арзон ва қулай хомашёдан тайёрланади. Бу унинг энг асосий афзаллиги ҳисобланади.

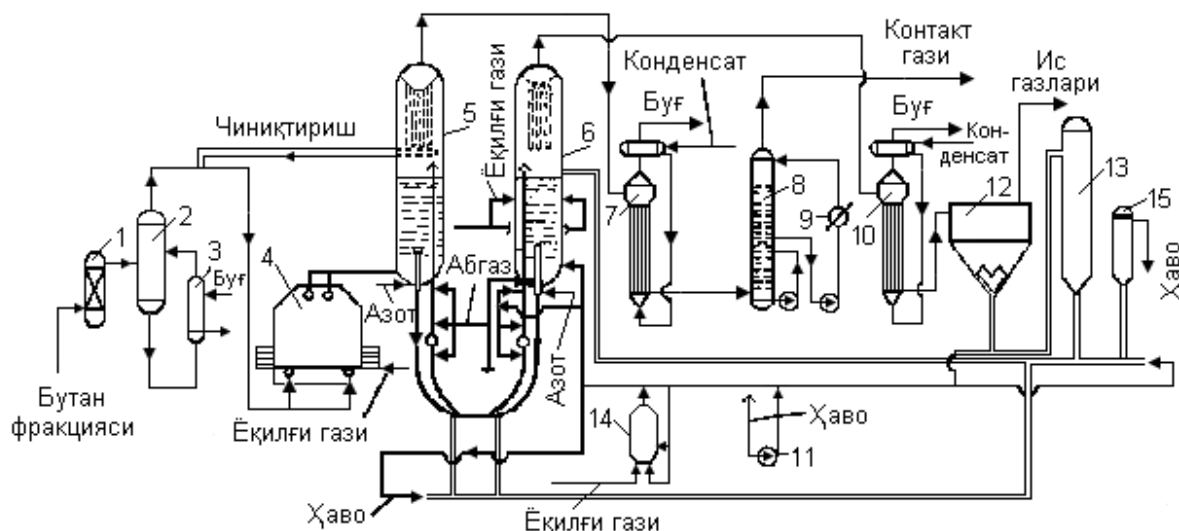
Харакатчан қатламли катализатор иштирокида бутанни дегидрирлаш.
Харакатчан қатламли катализаторли реакторнинг афзалликлари:

1. Узлуксиз аралаштириш ва температурани бир меъёردалигини таъминлаш сабабли, жараён изотермик шароитда боради.
2. Катализаторни юқори даражада майдаланганлиги сабабли ички диффузия тезлиги ортади ва ички диффузион камчиликлар йўқолади.
3. Масса ва иссиқлик узатиш жараёнлари интенсификацияланади.
4. Кимёвий жараён жихозлари соддалашади.
5. Реакторлар қуввати кескин ортади. Бунга сабаб реакторлар диаметрини 5-10м ва ундан ортиққа кўпайтириш натижасида газли ва қаттиқ фазаларни реакторлар бўйлаб тақсимланиши яхшиланади.

н-Бутанни каталитик дегидрирлашда қўзғалувчан қатламли реакторларни қўллаш энг ижобий натижа беради. Бунда н-бутанни каталитик дегидрирлаш жараёнлари каталитик дегидрирлаш реакциялари билан бир қаторда С-С боғлар бўйича термик парчаланиш жараёнлари ҳам содир бўлади. Унда парчаланиш реакцияларининг фаоллик энергияси дегидрирланиш реакциялариникига нисбатан юқори бўлади, изотермикка яқин бўлган шароитни таминлаш ва жойларда исиб кетишга йўл қўймаслик лозим. Н-бутанни қўзғалувчан қатламда дегидрирлаш технологик схемасида реактор ва регенератор параллел ҳолда жойлаштирилган (1-расм). 1-қуритгичга тоза ва рециркулланган бутан фракцияси юборилади. Молекуляр ситалар билан тўлдирилган қуритгичда бутан фракцияси 0,01-0,0001 % намликкача қуритилади, сўнгра 2-буғлатгич, 3-иситгич ва 5-реакторнинг илонсимон трубалари орқали ўтиб 4-трубасимон печга келади. Трубади печда 550 °С температурага иситилган газ, 5-реакторнинг газ тақсимловчи панжарасига келиб, қўзғалувчан қатлам ҳосил қилади ва регенерацияланган катализатор билан таъсирлашади. Контакт газидан реактордан 7-утилизатор қозонга ўтади, у ерда 250 °С гача совитилади. Утилизатор қозонда сув буғи 0,6 МПа босимга генерирланади ва 8-скрубберга юборилади, у ерда сув билан ювилади ва 70 °С гача совитилади. Контакт газини охириги совутиш жараёни совутгичда амалга оширилади.

5-реакторда заҳарланган катализаторни кокс қатламидан тозалаш учун 6-регенераторга ўтказилади, у ерга ҳаво ва ёқилғи газ иборати юборилади. Регенерацияланган катализатор 5-реакторга қайтарилади, регенерация газлари эса 10-утилизатор қозон ва 12-электрофилтрдан ўтиб атмосферага чиқариб юборилади. Системани ишга тушириш ва иситиш 11-ҳаво пуркагич ва 14-иситгич орқали босим остида амалга оширилади. 13-бункердан катализатор ҳаво билан бирга 6-регенераторга махсус трубалар орқали йўналтирилади ва пневмоқўтаргич ёрдамида реактор ва регенератор орасида циркуляция таъминланади. Шундан кейин катализатор дастлаб иссиқ ҳаво билан, сўнгра регенераторга бериладиган ёқилғи газ билан иситилади.

Ишдан чиққан катализатор ўрнини тўлдириш учун 15-бункердан сиқилган ҳаво ёрдамида регенераторга катализатор солинади.



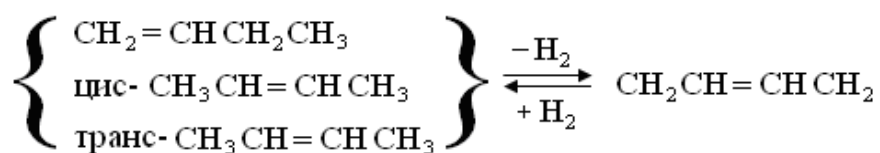
1-расм. Қўзғалувчан қатламли катализатор иштирокида реактор ва регенератор параллел жойлашган н-бутанни н-бутенга дегидрирлаш технологик схемаси:

1-қуритгич; 2-буғлатгич; 3-иситгич; 4-трубкасимон печ; 5-реактор; 6-регенератор; 7,10-утилизатор қозонлар; 8-скруббер; 9-совутгич; 11-ҳаво пувлагич; 12-электрофилтр; 13,15-катализаторлар учун бункер; 14-босим остида иситиш.

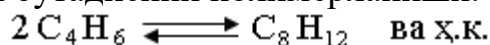
н-Бутенларни 1,3-бутадиенгача дегидрирлаш

Бутенларни дегидрирлаш углеводород хомашёсини паст парциал босимида ва юқори температурада олиб борилади, чунки атмосфера босимида 1,3-бутадиен чиқиши жуда кам. Углеводород буғларини парциал босимини камайтириш учун бутенларни сув буғи ёрдамида суюлтирилади. Азот, метан углеводород оксиди билан суюлтириш мақсадга мувофиқ бўлмайди, чунки ажратишга юбориладиган контакт газларнинг хажми кўпайиб кетади. Ушбу жараёнда алюмохром катализаторлари қўлланилмайди, чунки улар сув буғига жуда сезгирдирлар. Шунинг учун таркибида темир оксиди, мис, магний, хром, рух, калий, шунингдек хром, калций, никел фосфатли катализаторлар қўлланилади.

Дегидрирлаш натижасида барча учта н-бутен изомерлари 1,3-бутадиен ҳосил қилади:

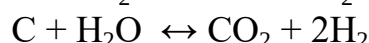
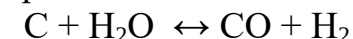


Асосий оралиқ реакция бутадиенни полимерланиши:



ва бутадиен ва бутенларни крекинги.

Реакцияларнинг чуқур зичланиши натижасида катализаторда кокс тўпланади. Катализатордаги кокс билан сув буғининг ўзаро таъсири натижасида қуйидаги асосий реакциялар содир:



Шундай қилиб, сув буғининг яна бир вазифаси кокс қатламини газификациялаш йўли билан катализаторни қисман регенерациялашдан иборат.

Аралаш оксидли катализаторларда фаоллик энергияси 75-80 кДж /мол тенг.

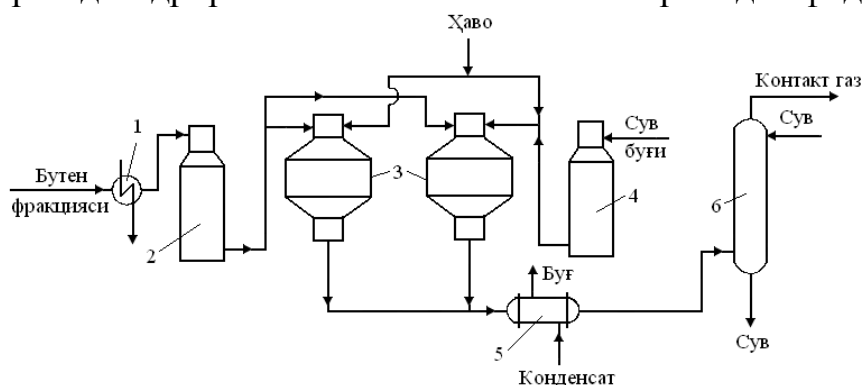
Ҳосил бўладиган 1,3-бутадиен полимерланиш реакцияларига мойил бўлгани учун температура жуда ҳам баланд бўлмаслиги лозим, реакция давомийлиги эса, 0,1-0,2 секунддан ошмаслиги керак. Контакт вақтини узайиши ва температурани кўтарилиши натижасида иккиламчи реакциялар содир бўлади ва 1,-бутадиеннинг чиқими камаяди.

н-Бутенларни дегидрирлашда контакт вақти кам бўлгани учун, қўзғалмас қатламли катализаторли реакторларда жараён олиб борилади. Қўзғалувчан қатламли реакторларда катализатор қатлами жуда паст ва реакторда жуда катта майдон бўлгани учун иккиламчи реакциялар содир бўлишига имкон яратилади.

Ҳозирги вақтда дегидрирлашда икки турдаги катализаторлардан фойдаланилмоқда, темирли ва хром-калций-никелфосфатли. Shell фирмаси томонидан чиқарилган темирли катализаторлар таркибида 70-90% Fe_2O_3 , 15% K_2CO_3 , 2% Cr_2O_3 бўлиб, регенерациясиз 500 соат ишлайди.

Калцийникелфосфатли катализаторлар формуласи - $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ бўлиб, Cr_2O_3 билан барқарорлаштирилади. Улар темирлига нисбатан анча фаол ҳисобланади.

н-Бутенларни дегидрирлаш технологик схемаси 2-расмда ифодаланган.



2-расм. н-Бутенларни дегидрирлаш технологик схемаси: 1-буғлатгич; 2-иситгич; 3-реакторлар; 4-буғ иситгич; 5-утилизатор-қозон; 6-скруббер.

Бутен фракцияси рециркуланган бутенлар билан аралаштирилган холда 1-буғлатгичда буғлантирилади ва 80°C гача иситилади ва 2-иситгичга ўтказилади, бу ерда 550°C гача иситилади ва 3-реакторнинг юқори қисмига юборилади. У ерга 4-трубали буғ иситгичда $700-760^{\circ}\text{C}$ гача иситилган сув буғи ҳам берилади. Шундай қилиб реакторга кириш температураси $\sim 650^{\circ}\text{C}$ да ушлаб турилади. Бутенлар буғи сув буғи билан реакторнинг юқори қисмидаги махсус инъекцион ёки диафрагма–диск туридаги аралаштиргичларда аралаштирилади.

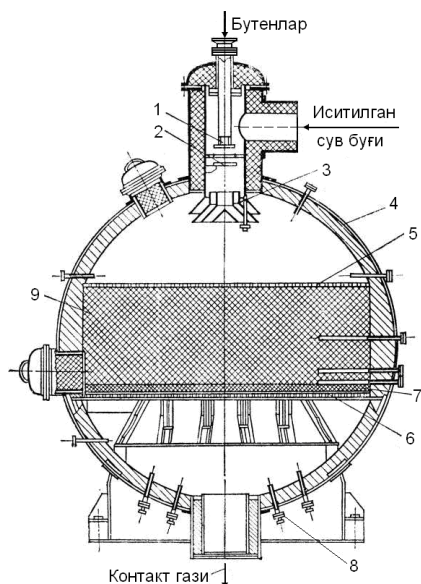
Реактор бўш идишдан иборат бўлиб, пастки қисмига катализатор қатламини ушлаб турувчи панжара ўрнатилган (3-расм). Бутен ва сув буғлари аралашмаси юқоридан пастга қараб катализатор қатламинан ўтади. Чиқиш олдида контакт газ $540-550^{\circ}\text{C}$ гача совутилади ва 5-утилизатор қозонга йўналтирилади ва у ерда $250-260^{\circ}\text{C}$ гача совутилади. Сўнгга контакт газ 6-скрубберга сув билан ювишга ва сўнгга ажратишга юборилади.

Катализатор даврий равишда регенерациялашни талаб қилганлиги сабабли, технологияга қўшимча реактор ўрнатилади. Катализатор регенерацияси катализаторни $0,3\text{ МПа}$ босим остида сув буғи билан пуркаш орқали амалга оширилади. Буғ кокс билан тасирлашиб CO_2 , CO ва H_2 ҳосил қилади. Тўлиқ регенерация учун ҳаводан фойдаланилади. 3-расмда адиабат туридаги реактор тасвирланган. Унинг диаметри $6,5\text{ метр}$ га тенг.

Энг муҳими шундан иборатки, н-бутен буғлари билан иситилган сув буғини аралаштиришни тез амалга оширишни ва улар буғини катализатор устида туриш вақтини минимумга олиб келишидир. Акс холда н-бутенларни термик парчаланиши содир бўлади. Шунинг учун аралаштиргични аралашма келадиган трубада эмас, балки катализатор қатламининг устига жойлаштириш лозим. Катализатор исиб кетишини олдини олиш учун регенерация вақтида инерт иссиқлик алмаштирувчи модда билан аралаштирилади.

Реакциянинг асосий оралик моддалари парчаланиш маҳсулотлари ҳисобланади. Коксга газификациялаш вақтида CO ва CO_2 ҳосил бўлади.

Бутенларни дегидрирлаш босқичи катта энергия талаб қилади. Ёқилғи биринчи босқичга, бутанни дегидрирлашга нисбатан 5 мартта кўп сарфланади (кўп миқдордаги сув буғини иситиш керак бўлгани учун) бу босқичнинг яна бир камчилиги шундан иборатки, унда кўп миқдорда сув буғи сарфланади, у эса бутун жараёни қимматлашишига олиб келади.



3-расм. н-Бутанни дегидрирлашда қўлланиладиган адиабат туридаги реактор: 1-шамол берувчи; 2-аралаштиргич; 3-газ оқими тақсимлагич; 4-қобик; 5-юқори ҳимояловчи қобик; 6-пастки таянч панжара; 7-насадкали; 8-контакт газ; 9-иситилган сув буғи.

халқалар; 8-форсункалар, чиниқтиришда сувни пурковчи.

Таянч сўз ва иборалар

Бутан, 1,3-бутадиен, бутенлар, дегидрирлаш, катализатор, *s*-цис- и *s*-транс-конформер шакллари, ббир босқичли дегидрирлаш.

Назорат саволлари

1. Этанол асосида 1,3-бутадиен ишлаб чиқариш.
2. н-Бутанни дегидрирлаш.
3. н-бутенларни дегидрирлаш билан 1,3-бутадиен ишлаб чиқариш.
4. Н-Бутанни дегидрирлаш жараёни катализаторлари.
5. Қўзғалувчан қатламли катализатор иштирокида реактор ва регенератор параллел жойлашган н-бутанни н-бутенга дегидрирлаш технологик схемаси.
6. Жараённинг афзалликлари ва камчиликлари.
7. Саноатда 1,3-бутадиен ишлаб чиқариш усуллари.

ИЗОПРЕН ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Режа:

1. Изопреннинг хоссалари.
2. Изопренни қўлланилиши.
3. Пропилен асосида изопрен олиш.
4. Изопентандан изопрен олиш.

1. Изопрен, 2-метилбутадиен-1,3, алифатик қатори тўйинмаган углеводороди $\text{CH}_2 \text{ қ } \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} \text{ қ } \text{CH}_2$. Изопрен ўзига хос ҳидли, рангсиз, тез учувчан, ёнувчан суюқлик; $t_{\text{суюқ}} -145,95^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} 34,1^\circ\text{C}$, $t_{\text{аланг}} -48^\circ\text{C}$, зичлиги $0,681 \text{ г/см}^3$ (20°C), нур синдириш кўрсаткичи $n_D^{20} 1,42194$, полимерланиш иссиқлиги $-74,9 \text{ кДж/моль}$ ($-17,9 \text{ ккал/моль}$), ҳаво билан портлаш ҳосил қилувчи ҳажм концентрацияси 1,66—11,5%.

Изопрен сувда эримайди; қўпчилик углеводород эритувчиларида яхши эрийди, метил ёки этил спирти, ацетон, диэтил эфири ва бошқалар билан икки хил, ацетон ва сув билан эса уч хил азеотроп аралашма ҳосил қилади. Қўш боғлари ҳисобига водород, галогенларни, галогенводородларни, бирламчи ва иккиламчи аминларни осон бириктира олади. У осон полимерланиш ва масалан бутадиен, стирол, акрилонитрил, пропилен билан сополимерланиш хусусиятига эга.

Спектроскопик тадқиқотларга асосан, 50°C температурада изопрен молекулаларининг кўп қисми *s*-транс-конформацияда, фақат 15% *s*-цис-конформацияга эга бўлади. Ушбу ҳолатлар орасидаги энергия фарқи 6,3 кДж/молни ташкил этади.

Кимёвий хоссаларига кўра изопрен бирикиш, ўрин алмашиниш, циклланиш, комплекс ҳосил қилиш реакцияларига киришади.

2.Қўлланилиши. Ишлаб чиқарилган изопреннинг кўп қисми цис-1,4-полиизопрен, яъни изопрен каучук олишга сарфланади, у тузилиши ва хоссалари жихатидан табиий каучукка ўхшагани сабабли автомобил шиналари ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади. Изопрен полимерланишининг бошқа маҳсули транс-1,4-полиизопрен – хоссалари жихатидан гуттперчага ўхшайди ва голф шарлари, симларни изоляцияловчи сифатида қўлланилади.

Изопрен блок сополимерлар синтез қилишда кенг қўлланилади, жумладан стирол-изопрен-стирол. Ушбу маҳсулотлар термопластик полимерлар сифатида қўлланилади. Шунингдек изопрен ва изобутилен асосида бутил каучуклар ҳам синтез қилинади.

3. Саноат миқёсида изопрен ишлаб чиқариш бўйича йўлга қўйилган кўйидаги усуллар мавжуд:

1. Изобутилен ва формалдегид асосида.
2. Изопентанни икки босқичда дегидрирлаш.
3. Изоамиленларни дегидрирлаш.
4. Пропиленни димерланиши.
5. Нефт маҳсулотларини пиролизидан ҳосил бўлган C_5 фракциядан изопренни ажратиш.
6. Саноатга тадбиқ қилиниш арафасида турган олтинчи усул - бу ацетилен ва ацетон асосида изопрен олиш.

Юқорида кўрсатилган деярли барча усуллар турли давлатларда ишлаб чиқаришга тадбиқ этилган.

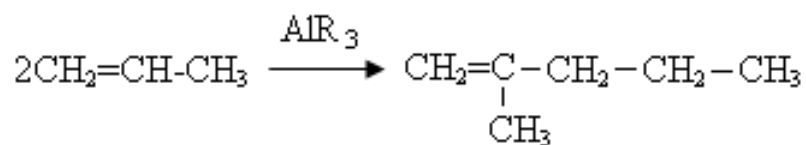
3. Пропилен асосида изопрен олиш. Goodyear ва Scientific Design фирмалар томонидан 1962 йили пропилен асосида уч босқичда изопрен олиш жараёни яратилди ва саноатга жорий этилди. Жараён кўйидаги уч босқичдан иборат:

1. Пропиленни димерлаш билан 2-метил-1-пентен олиш.
2. Олинган 2-метил-1-пентенни изомерлаш орқали 2-метил-2-пентен олиш.
3. 2-метил-2-пентенни пиролизлаш (деметиллаш) орқали изопрен олиш.

Пропилен асосида изопрен олиш жараёни учун хомашё сифатида пропан-пропилен фракцияси қўлланилади, унинг таркибида 60-80% пропилен бўлади. Реакциядан аввал хомашёни сув, ацетилен ва олтингугуртли бирикмалардан тозаланади.

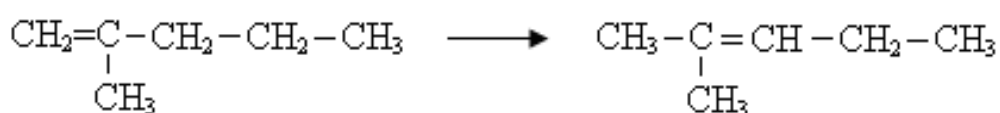
Жараённинг биринчи босқичида триизобутилалюминий ёки три-н-пропилалюминий катализатори иштирокида 150-250 °C ва 20-30 мПа босимда

пропиленнинг димерланиши содир бўлади. Ушбу шароитда 2-метил-1-пентен ҳосил бўлади:



Бунда пропилен конверсияси 70-85%-ни ташкил этади. Димерланиш реакцияси иссиқлик ажралиши билан боради. Шунинг учун жараёнда иссиқликни ташқарига чиқариш йўлини эътиборга олиниши лозим. Реакция икки босқичли горизонтал трубасимон реакторларда олиб борилади. Реакция натижасида ажраладиган иссиқлик, трубалар орасига юбориладиган углеводород иссиқлик ташувчиси ёрдамида пасайтирилади.

Жараённинг иккинчи босқичида 2-метил-1-пентеннинг изомерланиши содир бўлади:



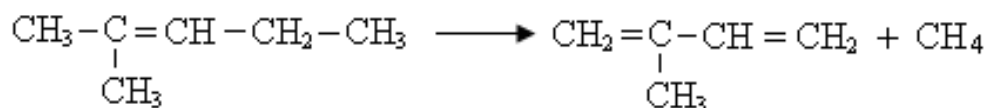
Изомерланиш реакцияси суюқ ёки газ фазасида кислотали катализатор иштирокида боради.

Суюқ фазада сульфат кислота катализатори иштирокида 80 °С температурада 2-метил-2-пентеннинг миқдори 84,2 %-ни ташкил этади. Суюқ фазада жараён гетероген катализаторлар катионит КУ-1 ва бошқалар иштирокида ҳам содир бўлади. Бунда 75-80 °С температура ва 12 соат⁻¹ ҳажмий тезликда 2-метил-1- пентен конверсияси 75-80 %-ни, селективлиги эса 94-95 %-ни ташкил этади. Алюмосиликат катализаторлари иштирокида 80-100 °С температурада селективлик 94 %-ни ташкил қилади.

Буғ фазада жараёни ташувчига фосфат кислота шимдирилган катализаторлар иштирокида олиб бориш мумкин. Алюмосиликатда 200 °С температура ва 15 соат⁻¹ ҳажмий тезликда конверсия 46-60 %-ни ташкил қилади. Катализаторнинг хизмат қилиш муддати 100 соатни ташкил этади, уни ёқиш билан регенерацияланади. Алюминий уч оксиди иштирокида 250 °С температура

ва 10 соат^{-1} ҳажмий тезликда 2-метил-1-пентеннинг конверсияси 70%-ни, селективлиги 97 %-ни ташкил этади. Катализаторнинг хизмат қилиш муддати 200 соатга тенг.

Жараённинг 3-чи босқичида 2-метил-2-пентеннинг пиролизи-деметилланиш реакцияси натижасида изопрен ҳосил бўлади:



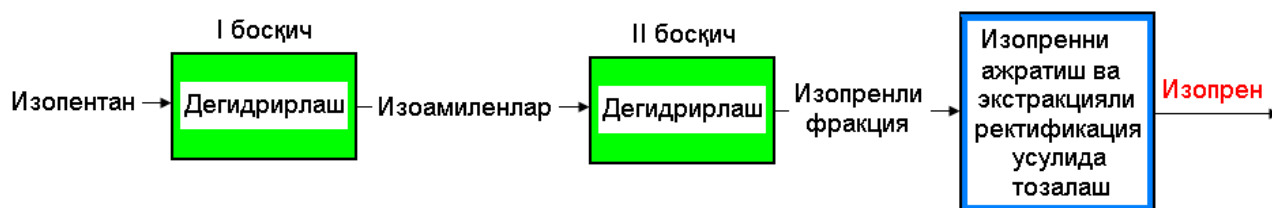
Ушбу жараён анча қийинчилик билан борганлиги учун, деметиллаш реакциялари билан бирга бошқа реакциялар ҳам бирга содир бўлади. Натижада кўплаб оралиқ маҳсулотлар, шулар қаторида ацетилен углеводородлари ҳам ҳосил бўлади.

Тоза термик шароитда жараён $700\text{--}900^\circ\text{C}$ температура ва $0,01 \text{ мПа}$ босимда боради. Бунда конверсия 35%-ни, селективлик эса 40-46 %-ни ташкил қилади. Суюлтирувчи сифатида азот ёки сув буғидан фойдаланилади. Катализатор сифатида водород бромид иштирок этганда температуранинг $650\text{--}700^\circ\text{C}$ гача пасайтириш ва жараён селективлиги (1 моль олефинга 0,05 дан 0,5 молгача НВг сарфланганда) 66 %-га етади.

Деметиллаш жараёни промоторлари сифатида қийин крекингланадиган моддалар, масалан 2,3-диметил-2-бутендан фойдаланиш мумкин.

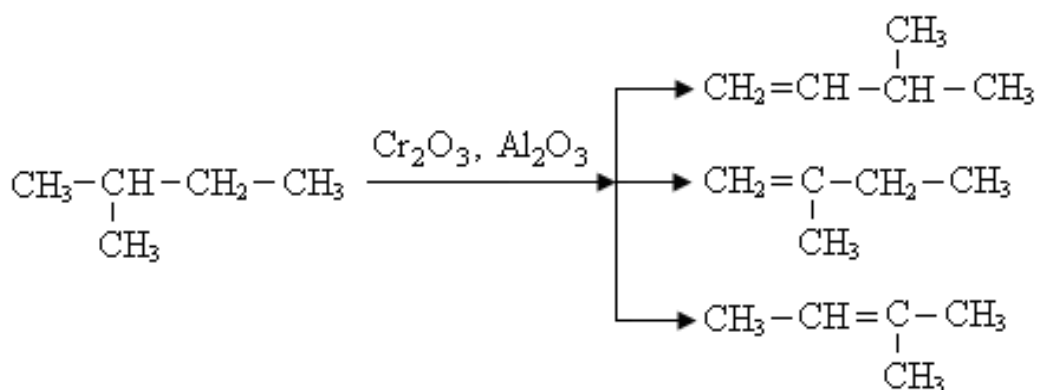
Пропилен асосида изопрен олиш энг самарали усуллардан бири ҳисобланади. Унинг камчилиги деметиллаш босқичининг селективлиги пастлиги ва ушбу босқичда катализатор сифатида НВг ни қўлланилишидир, чунки у агрессив ва қиммат катализатор ҳисобланади.

4. Изопентандан изопрен олиш - изопентанни икки босқичда дегидрирлаш. Биринчи босқичда изопентанни дегидрирлаш билан изоамиленлар олинади, иккинчи босқичда изоамиленлар дегидрирланиши натижасида изопренли фракция ҳосил бўлади. Кейин изопрен фракциядан ажратилади ва тозаланади. Ҳосил бўлган изопреннинг тозаллиги 97% ташкил қилади. Жараённинг соддалаштирилган схемаси қуйидагича:



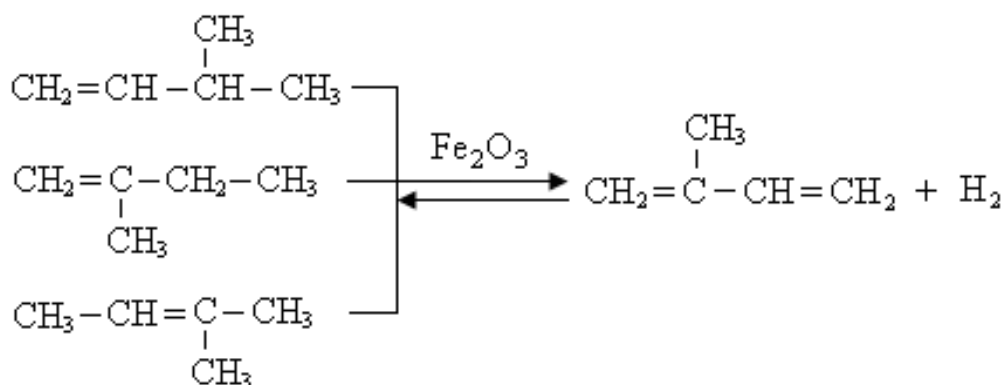
1-расм. Изопентандан изопрен олишнинг принципиал технологик схемаси.

Ушбу жараён икки босқичда амалга ошади. Биринчи босқичда қўзғалувчан қатламли микросферик алюмохром катализаторлари иштирокида 530-610 °С температурада қуйидаги учта изоамиленлар изомерлари ҳосил бўлади:



Изоамиленларни ва ҳосил бўлган контакт газларидан ажратиш.

Иккинчи босқичда изоамиленлар иситилган сув буғи билан аралаштирилади ва қўзғалмас қатламли хромкальцийникелфосфат ёки темир оксиди катализатори иштирокида 550-560 °С температурада дегидрирланади:



Реакция маҳсулотларини экстрактив дистиляция усули ёрдамида ажратиш ва изопренни тозалаш.

Таянч сўз ва иборалар

Изопрен, хоссалар, изопренни қўлланилиши, пропилен асосида изопрен олиш, изопентандан изопрен олиш, изоамилен, катализатор, реактор, икки босқичли жараён.

Назорат саволлари

1. **Изопреннинг хоссалари.**
2. **Изопренни қўлланилиши.**
3. Пропилен асосида изопрен олиш.
4. Изопентандан изопрен олиш.
5. Пропилендан изопрен олиш босқичлари.
6. Пропилендан изопрен олишда қўлланиладиган катализаторлар, уларнинг хизмат қилиш муддати.
7. Изопентандан изопрен олишнинг биринчи босқичи.
8. Изопентандан изопрен олишнинг иккинчи босқичи.
9. Изоамиленларнинг олиниш шароити.

УГЛЕВОДОРОДЛАРНИ ХЛОРЛИ БИРИКМАЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

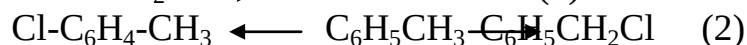
Режа:

1. Хлорлаш жараёнлари назарий асослари.
2. Бензолни хлорлаш усуллари.
3. Хлораторлар.
4. Винилхлорид олиш усуллари.
5. Эпихлоргидрин ишлаб чиқариш.

1. Галогенлашдан, асосан хлорлаш саноатда кенг қўлланилади.

Хлорлаш воситалари орасида энг кўп қўлланиладигани газсимон хлор ҳисобланади. Баъзида реакция вақтида хлор ажраладиган бирикмалар, масалан натрий гипохлорит – NaOCl , хлорид кислота, натрий хлорат, сулфорилхлорит – SO_2Cl_2 ва бошқалардан фойдаланилади.

Элементар хлор совуқ шароитда, қоронғиликда, катализаторсиз бензол унинг гомологлари ва бошқа ароматик бирикмалар билан реакцияга киришмайди. Ёруғлик таъсирида катализаторсиз бензол хлор билан ўзаро таъсирлашади. Бунда водород атомини ўрин алмашиниши эмас, хлорни бирикиши содир бўлади (водород хлорид ажралиб чиқмайди). Катализатор иштирокида ароматик ҳалқадаги водород атомини ўрин алмашиниши ва водород хлоридни ажралиши содир бўлади; хлор бензол гомологларига таъсир этганда, масалан толуолга, бунда ароматик ҳалқадаги ва ён занжирдаги водород атоми ўрин алмашиниш мумкин:



Ф.Ф. Бейльштейн томонидан аниқланишича, юқоридаги иккала реакцияда бензол гомологлари молекуласига хлорни киритиш турли хил шароитни тақоза қилади.

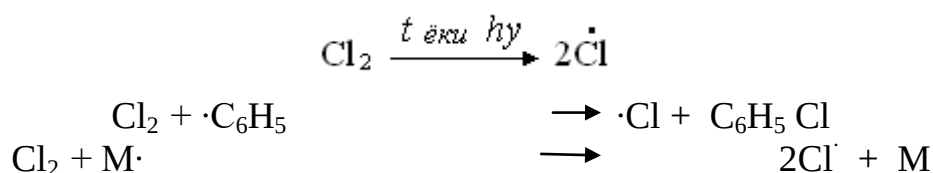
Водород атомини хлорга алмашилиши катализатор иштирокида рўй беради, катализатор иштирок этмаганда тегишли шароитда (анча юқори температура, ёруғлик нури таъсири, инициатор иштироки) алмашилиш ён занжирда рўй беради.

Хлорлаш катализатори сифатида FeCl_3 , J_2 , AlCl_3 , Al_2O_3 , TiCl_4 , TiCl_3 , H_2SO_4 ва бошқалардан фойдаланилади. Энг кўп қўлланиладигани бу - FeCl_3 ва AlCl_3 .

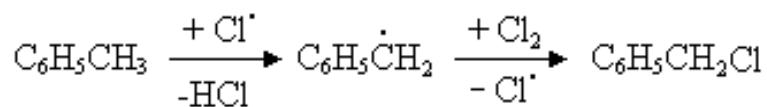
Юқорида айтиб ўтилганидек, бензол гомологлари ён занжирида хлорлаш жараёни катализаторсиз, ядрога хлорлашга нисбатан анча юқори температурада олиб борилади. Ушбу реакциянинг тезлиги реакция массасини ёритиш ва оз миқдорда ($\sim 0,1\%$) инициатор қўшиш ҳисобига тезлашади. Инициаторлардан органик пероксидлар (бензоил пероксид $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OO})_2$), азобирикмалар (азобисдиизобутиронитрил) қўлланилади.

Бензол гомологлари ён занжирда хлорлаш жараёни радикал занжирли механизм асосида рўй беради, реакцияга киришувчи заррача вазифасини галоген-радикал бажаради.

Галоген радикал хлор молекуласини термик диссоциацияланиши ҳисобига; хлор молекуласини квант энергияни ютиши ва бошқа омиллар таъсирида ҳосил бўлади:



У ёки бу усул билан ҳосил бўлган хлор радикали бензол гомологи билан реакцияга киришади ва радикал занжирли реакцияни чақиради. Реакция массасида кислород иштирок этаётган бўлса, у занжирни узилиши ҳисобига реакцияни секинлаштиради:



Шуни эътиборга олиш лозимки, хлор-радикали ароматик ядрога бирикиши мумкин. Масалан, бензол катализаторсиз ёруғлик таъсирида ёки инициатор иштирокида хлор билан бирикиб гексахлорциклогексан ҳосил қилади. Бунда барқарор ароматик системани бузилиши билан боғлиқ бўлган биринчи босқич энг қийин содир бўлади. Занжирнинг давом этиши ароматик ҳалқадаги π -боғларга радикал бирикиши ҳисобига содир бўлади. Ҳосил бўлган 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (*гексахлоран*) энг кенг тарқалаган инсектицид ҳисобланади.

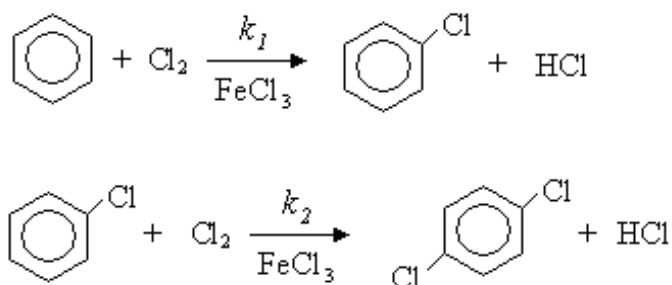
Шунга ўхшаб, паст ҳароратда толуол ҳам хлорни ядрога бириктириш ва турли хил метилхлорциклогексанларни ҳосил қилиши мумкин. Толуолни ён занжирда хлорлаш учун жараёни 90-150 °C температурада олиб бориш лозим.

Бундай жараёнда ён занжирда ўрин алмашилиш тезлиги, ядрога хлор бирикишига нисбатан анча юқори бўлади.

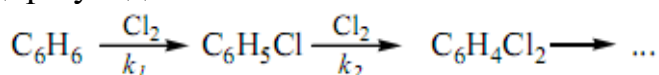
Бунда, катализатор иштирокида ядрога хлорлаш тезлиги ён занжирни хлорлашга нисбатан анча юқори эканлигини эътиборга олиш лозим (хлорни қутбланган молекуласи атомар хлорникига нисбатан энг кўп электрофил марказга эга бўлади). Шунинг учун ён занжирда хлорлаш олиб борилганда катализатор иштирок этмаслиги керак.

2. Бензолни хлорлаш усулари. Бензолни хлорлаш-бу саноатга тадбиқ қилинган жараён бўлиб, катта аҳамиятга эга. Бензолни хлорлашдаги энг муҳим ва қимматли маҳсулотлар бу-хлорбензолдир; ди-, три-, тетра-, ва гексахлорбензоллар эса унча кўп қўлланилмайдиган моддалардир.

Бензолни хлорлашда хлорбензол ҳосил бўлади, у ҳам дихлорбензол ҳосил қилиб хлорланиши мумкин:



Дихлорбензол ҳосил бўлиши хлорбензолга нисбатан 8-10 марта секин бўлади, чунки хлорбензол молекуласидаги водород атомига хлор атомига алмашилиш реакция тезлиги секин бўлади. Шундай қилиб, кетма-кет параллел равишда реакциялар содир бўлади:



Хлорлаш тезлик константалари нисбати k_2/k_1 *к температурага боғлиқ бўлади: 18 °C да 0,107; 25 °C да 0,118; 35 °C да 0,123 тенг бўлади.*

Жараён технологияси. Хлорбензол ва дихлорбензол ҳосил бўлиш нисбатларига таъсир этувчи асосий омил - бу конверсия даражаси ҳисобланади (хлорлаш даражаси). Бензолни хлорлашни асосан кичик конверсия даражада, яъни шундай шароитда олиб бориш лозимки, бунда бензолнинг 20-80% реакцияга киришмаган бўлиши керак.

Хлорбензол олишда даврий ва узлуксиз усулдан фойдаланилади.

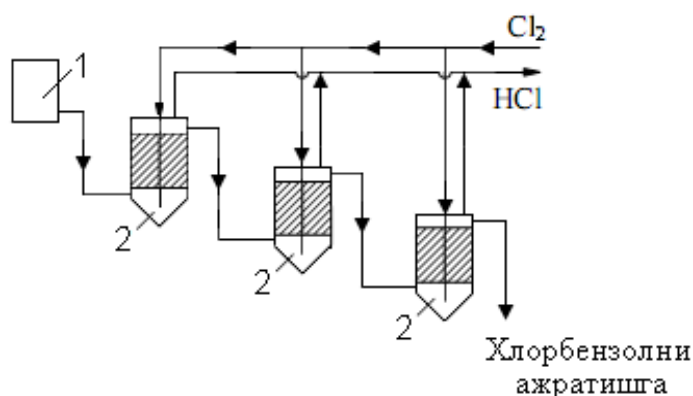
Даврий усул билан хлорбензол олишда хлораторга темир қириндилари солинади ва унга газ холидаги Cl_2 юборилади, ҳосил бўлган FeCl_3 катализатор вазифасини бажаради. Хлорлаш жараёни реакция массасини зичлигини ўлчаш орқали бошқариб турилади (1-жадвал).

Бензолни хлорлашдаги реакция массаси зичлигини унинг таркибига боғликлиги. Тқ 20-30 °С

Зичлик, кг/м ³	Реакция массасининг таркиби, %		
	бензол	хлорбензол	дихлорбензол
1037	31	63	6
1075	23	59	18
1116	8	56	36
1240	1	30	69

Даврий равишда бензолни хлорлаш бир қатор камчиликларга эга: қўлланиладиган жиҳоз паст ишлаб чиқариш қувватига эга. Ундан ташқари, бутун реакция массаси температурасини бир хилда ушлаб туриш жуда қийин, чунки хлорлаш жараёни экзотермик бўлиб кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади (117-135 кДж/моль).

1930 йилда Н.Н.Ворожцов томонидан бензолни хлорлашни узлуксиз усули яратилди (1-расм). Лекин бу усулда ҳам иссиқлик ташқарига чиқаришда қийинчиликлар мавжуд бўлганлиги учун Б.Е.Беркман томонидан хлорлашни бошқа усули яратилди. Бу усулда хлорлаш температураси реакция массасини қайнашида олиб борилиши ва ажралаётган иссиқликни ортиқча олинган бензолни буғлатиш ҳисобига ташқарига чиқариш таклиф этилди. Бунинг натижасида реактор қуввати 8-10 марта ортиши аниқланди.

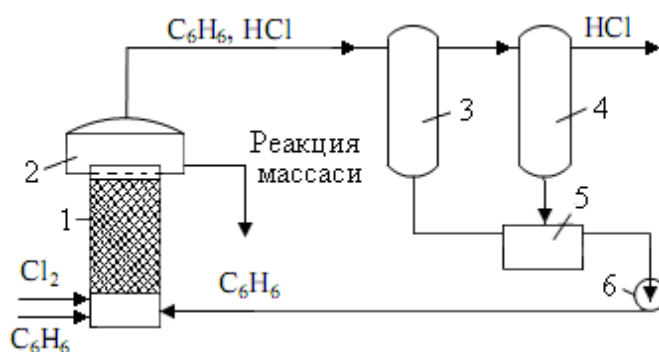


1-расм. Бензолни кўп марта хлорлаш схемаси: 1-бензол учун сиғим; 2-хлораторлар.

Хозирги вақтда саноатда хлорбензол олиш учун катализатор иштирокида реакция массасини қайнаш температурасида узлуксиз усулдан фойдаланилади. Хлорлаш жараёни хомашёни тайёрлашдан бошланади. Қўлланиладиган бензолни тозалашнинг аҳамияти катта. Чунки унинг таркибида тиофен ва углерод дисулфид бўлиши мумкин. Тиофен темир уч хлорид ва бензол билан таъсирланиш натижасида бензолда эримайдиган “қора чўкма” ҳосил қилади. Шунингдек, теофен ушбу шароитда хлорланиши мумкин, ҳосил бўладиган хлортеофенларнинг зичлиги полихлорбензоллар зичлигига яқин бўлгани учун хлорлашни бошқариш

анча қийинлашади. Хом хлорбензолни дистилляция вақтида хлортеофенлардан водород хлорид ажралади, у эса жиҳозларни коррозиясига олиб келади.

Бензолни узлуксиз усул билан хлорлаш 2-расмда ифодаланган. Хлорлаш 1-хлораторда олиб борилади. 1-хлоратор трубасимон кўринишда бўлиб, у пўлат ва керамика халқалардан иборат аралашма билан тўлдирилган. Хлораторнинг юқори қисмида сепарацияловчи қисм бўлиб, у насадка билан тўлдирилмайди. Бензол ва хлор реакторнинг пастки томонидан юборилади: у ерда куйидаги жараёнлар содир бўлади: темир (3) хлоридни ҳосил бўлиши, ажралаётган иссиқлик ҳисобига реакция массасини қайнагунча ва бензолни буғлагунча иситиш. Хлораторни ишлаши учун шундай гидродинамик шароит бўлиши лозимки, унда реакция маҳсулотлари реакция зонасига қайтиб келмаслиги керак. Реакция массасининг таркибида полихлорбензоллар миқдорини камайтириш учун хлорлаш 76-83 °С температурада олиб борилади.



2-расм. Бензолни узлуксиз хлорлаш схемаси: 1 – хлоратор; 2 – сепарацион ҳажм; 3, 4 – совутгич; 5 – бензолни йиғич; 6 – насос.

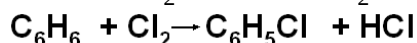
Хлораторда буғланган ва чиқаётган бензолни йиғиб яна жараёнга қайтарилади. 3-чи совутгичда 30 °Сда совутилганда 90% яқин бензол конденсацияланади, 4-совутгичда эса 2 °С гача совутилганда 9% бензол конденсацияланади. Конденсацияланган бензол 5-йиғичга йиғилади ва хлорлашга юборилади. Оптимал шароитда 75-80 °С олинган реакция массасининг таркибида 65-68% хлорбензол, 1-1,5% полихлорбензоллар (шундан 0,45-0,68% п-дихлорбензол), 0,010-0,015% FeCl₃ 0,01- водород хлорид бўлади.

Сўнгра реакция массасини бензол, хлорбензол ва полихлорбензолларга узлуксиз икки босқичли дистилляция йўли билан ажратилади. Дастлаб хлорбензол ва полихлорбензоллар аралашмасидан бензолни ва сўнгра полихлорбензоллар аралашмасидан хлорбензол ажратилади. FeCl₃ эса полихлорбензоллар аралашмасида қолади.

Бир қатор ҳолларда водород хлорид ва FeCl₃ ни ажратиш учун реакция массасини ишқор эритмаси билан нейтралланади, баъзан эса сув билан ювилади. Лекин ушбу амалларни бажариш натижасида бензолни йўқотиш ва электр энергия сарфи кўпаяди.

Саноатда хлорбензолни олишнинг яна бир усули-бензолни оксидли хлорлаш жараёни қўлланилади. Ушбу усул буғ фазасида катализатор иштирокида олиб борилади. Хлорловчи восита сифатида водород хлорид ва ҳаво кислородидан

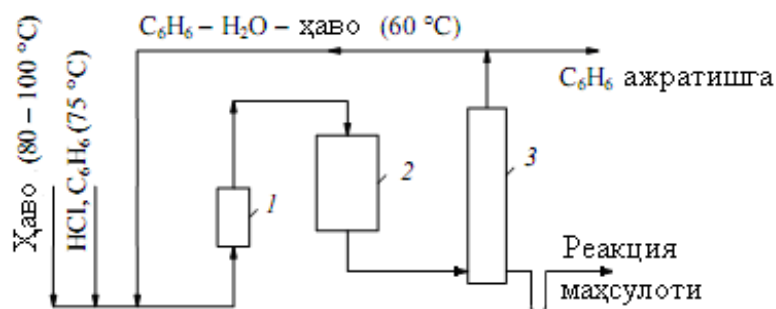
фойданилади. Бунда иккита кетма-кет реакция боради-водород хлоридни оксидланиши (3) ва хлорлаш (4).



Бензолни оксидли хлорлаш усули 4-босқичдан иборат:

- 1) дастлабки аралашмалар бензол буғлари, водород хлорид ва ҳавони тайёрлаш;
- 2) олинган аралашма буғларини катализатор устидан ўтқизиш;
- 3) реакция маҳсулотларини совутиш, конденсациялаш ва ажратиш;
- 4) чиқаятган газлардан бензолни ажратиш.

Оксидли хлорлаш усули 3-расмда ифода этилган. Тозаланган ва 75-100°C иситилган ҳаво, бензол-сув-ҳаво аралашмаси ва бензол буғлари аралашмаси ва HCl 1-иситгичга юборилади, у ерда 220°C гача иситилади, ва 2-кантакт аппаратида юборилади; унинг трубкаси катализатор билан тўлдирилади, унинг таркиби мис, алюминий, темир тузларидан иборат; контакт аппарат температураси 220-270 °C. Контакт газлар 3-кондесаторга юборилади. Конденсацияланмаган бензол буғлари ва сув ҳаво билан қисман яна жараёнга қайтарилади, бензолни ажратиш учун қурилмага киритилади. Конденсаторнинг пастки қисмидан хлорбензол, бензол, полихлорбензол, ва хлорид кислотадан иборат конденсат кетади. Сувли органик қисмдан ажратилгандан сўнг аралашма таркибида 20-40% бензол қолади, у эса нейтраллаш ва қуриштирдан сўнг дистиляцияга бензол олиш учун юборилади.

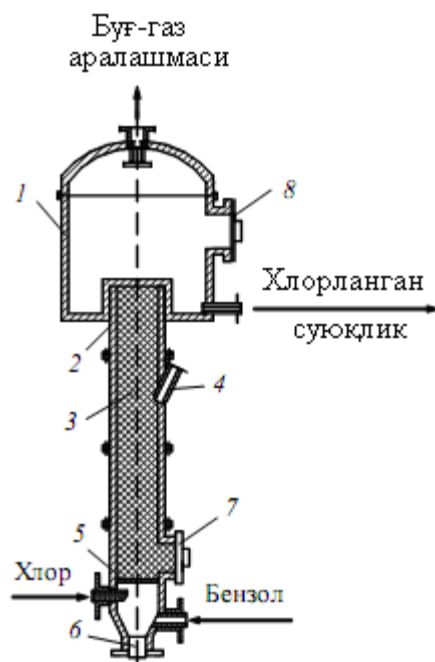


3-расм. Бензолни оксидли хлорлаш схемаси:
1-иситгич; 2-кантакт аппарати; 3-конденсатор

4. Хлораторлар.

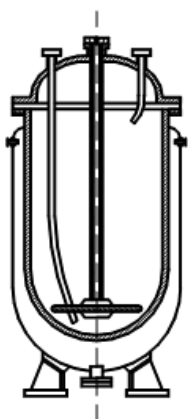
4.1. Хлорбензол олиш учун хлораторлар. Саноатда узлуксиз ишлайдиган хлораторлар 4-расмда ифодаланган. У пўлат колоннадан иборат бўлиб, юқори томони кенг 1-қисмдан иборат. Жихознинг ички қисми диабазали плитка билан қопланган, пастки қисмида 5-чўян панжара жойлашган, унга насадкалар (25x25 ёки 50x50 мм ли керамика ва пўлат халқалар) солинади. Пўлат халқалар темир хлорид ҳосил бўлиши манъбаи бўлиб, FeCl₃ эса хлорлаш катализатори вазифасини бажаради. Панжара тагида штуцерлар мавжуд бўлиб, у хлор ва бензолни келиши учун ва 6-штуцер эса таъмирлаш вақтида жихозни тозалаш учун керак.

Ушбу жихозда хлорлаш 2-колонна пастидан келаётган суюқлик ва газ оқимида содир бўлади. 3-насадка орқали ўтиб хлор ва бензол яхши аралашади.

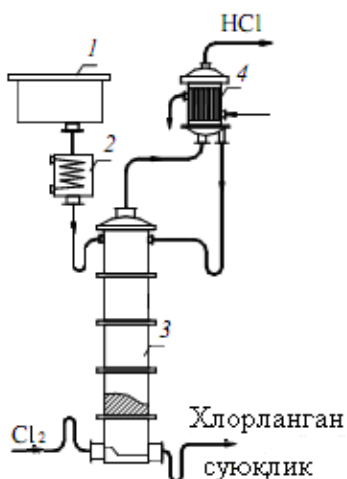


4-расм. Хлорбензол ишлаб чиқаришда узлуксиз ишлайдиган хлоратор:

1-юқори кенгайган қисм (сепаратор); 2-пўлат колонна; 3-насадка (керамика ва пўлат халқалар аралашмаси); 4-термометр учун гилза; 5-чўян панжара; 6-штуцер аппаратни тозалаш учун; 7-халқалар тушувчи люк; 8-халқалар солувчи люк.



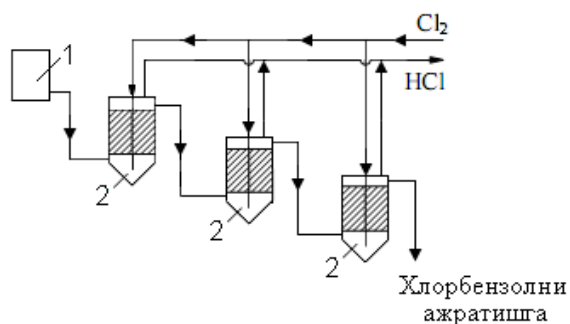
5-расм. Ароматик углеводородлар ён занжирини хлорловчи даврий равишда ишлайдиган хлоратор.



6-расм. Ароматик углеводородлар ён занжирини хлорловчи узлуксиз ишлайдиган хлоратор: 1-сиғим; 2-дозирловчи сиғим; 3-колоннали хлоратор; 4-қайтар совутгич.

Даврий равишда бензолни хлорлаш бир қатор камчиликларга эга: қўлланиладиган жиҳоз паст ишлаб чиқариш қувватига эга. Ундан ташқари, бутун реакция массаси температурасини бир хилда ушлаб туриш жуда қийин, чунки хлорлаш жараёни экзотермик бўлиб кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади (117-135 кДж/моль).

1930 йилда Н.Н.Ворожцов томонидан бензолни хлорлашни узлуксиз усули яратилди (1-расм). Лекин бу усулда ҳам иссиқлик ташқарига чиқаришда қийинчиликлар мавжуд бўлганлиги учун Б.Е.Беркман томонидан хлорлашни бошқа усули яратилди. Бу усулда хлорлаш температураси реакция массасини қайнашида олиб борилиши ва ажралаётган иссиқликни ортиқча олинган бензолни буғлатиш ҳисобига ташқарига чиқариш таклиф этилди. Бунинг натижасида реактор қуввати 8-10 марта ортиши аниқланди.

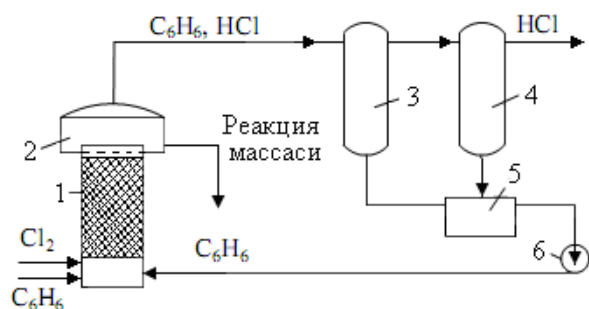


7-расм. Бензолни кўп марта хлорлаш схемаси: 1-бензол учун сиғим; 2-хлораторлар.

Хозирги вақтда саноатда хлорбензол олиш учун катализатор иштирокида реакция массасини қайнаш температурасида узлуксиз усулдан фойдаланилади. Хлорлаш жараёни хомашёни тайёрлашдан бошланади. Қўлланиладиган бензолни тозалашнинг аҳамияти катта. Чунки унинг таркибида тиофен ва углерод дисулфид бўлиши мумкин. Тиофен темир уч хлорид ва бензол билан таъсирланиш натижасида бензолда эримайдиган “қора чўкма” ҳосил қилади. Шунингдек, теофен ушбу шароитда хлорланиши мумкин, ҳосил бўладиган хлортеофенларнинг зичлиги полихлорбензоллар зичлигига яқин бўлгани учун хлорлашни бошқариш анча қийинлашади. Хом хлорбензолни дистилляция вақтида хлортеофенлардан водород хлорид ажралади, у эса жиҳозларни коррозиясига олиб келади.

Бензолни узлуксиз усул билан хлорлаш 2-расмда ифодаланган. Хлорлаш 1-хлораторда олиб борилади. 1-хлоратор трубасимон кўринишда бўлиб, у пўлат ва керамика халқалардан иборат аралашма билан тўлдирилган. Хлораторнинг юқори қисмида сепарацияловчи қисм бўлиб, у насадка билан тўлдирилмайди. Бензол ва хлор реакторнинг пастки томонидан юборилади: у ерда қуйидаги жараёнлар содир бўлади: темир (3) хлоридни ҳосил бўлиши, ажралаётган иссиқлик ҳисобига реакция массасини қайнагунча ва бензолни буғлагунча иситиш. Хлораторни ишлаши учун шундай гидродинамик шароит бўлиши лозимки, унда реакция маҳсулотлари реакция зонасига қайтиб келмаслиги керак. Реакция массасининг

таркибида полихлорбензоллар миқдорини камайтириш учун хлорлаш 76-83 °С температурада олиб борилади.



2-расм. Бензолни узлуксиз хлорлаш схемаси:

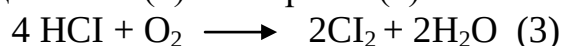
1–хлоратор; 2 – сепарацион ҳажм;
3,4 – совутгич; 5 – бензолни йиғгич; 6 – насос.

Хлораторда буғланган ва чиқаётган бензолни йиғиб яна жараёнга қайтарилади. 3-чи совутгичда 30 °Сда совутилганда 90% яқин бензол конденсацияланади, 4-совутгичда эса 2 °С гача совутилганда 9% бензол конденсацияланади. Конденсацияланган бензол 5-йиғгичга йиғилади ва хлорлашга юборилади. Оптимал шароитда 75-80 °С олинган реакция массасининг таркибида 65-68% хлорбензол, 1-1,5% полихлорбензоллар (шундан 0,45-0,68% п-дихлорбензол), 0,010-0,015% FeCl₃, 0,01- водород хлорид бўлади.

Сўнгра реакция массасини бензол, хлорбензол ва полихлорбензолларга узлуксиз икки босқичли дистилляция йўли билан ажратилади. Дастлаб хлорбензол ва полихлорбензоллар аралашмасидан бензолни ва сўнгра полихлорбензоллар аралашмасидан хлорбензол ажратилади. FeCl₃ эса полихлорбензоллар аралашмасида қолади.

Бир қатор ҳолларда водород хлорид ва FeCl₃ ни ажратиш учун реакция массасини ишқор эритмаси билан нейтралланади, баъзан эса сув билан ювилади. Лекин ушбу амалларни бажариш натижасида бензолни йўқотиш ва электр энергия сарфи кўпаяди.

Саноатда хлорбензолни олишнинг яна бир усули-бензолни оксидли хлорлаш жараёни қўлланилади. Ушбу усул буғ фазасида катализатор иштирокида олиб борилади. Хлорловчи восита сифатида водород хлорид ва ҳаво кислородидан фойданилади. Бунда иккита кетма-кет реакция боради-водород хлоридни оксидланиши (3) ва хлорлаш (4).

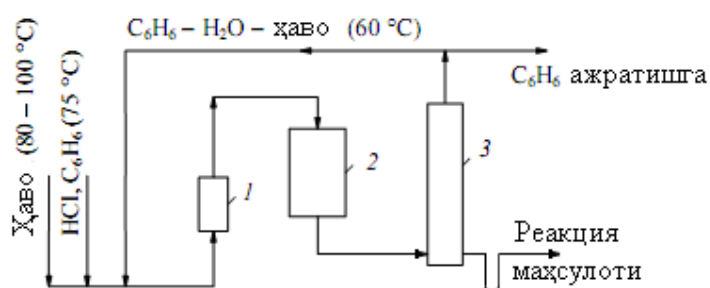


Бензолни оксидли хлорлаш усули 4-босқичдан иборат:

- 5) дастлабки аралашмалар бензол буғлари, водород хлорид ва ҳавони тайёрлаш;
- 6) олинган аралашма буғларини катализатор устидан ўтқизиш;
- 7) реакция маҳсулотларини совутиш, конденсациялаш ва ажратиш;

8) чиқаетган газлардан бензолни ажратиш.

Оксидли хлорлаш усули 3-расмда ифода этилган. Тозаланган ва 75-100°C иситилган ҳаво, бензол-сув-ҳаво аралашмаси ва бензол буғлари аралашмаси ва HCl 1-иситгичга юборилади, у ерда 220°C гача иситилади, ва 2-кантакт аппаратига юборилади; унинг трубкаси катализатор билан тўлдирилади, унинг таркиби мис, алюминий, темир тузларидан иборат; контакт аппарат температураси 220-270 °C. Контакт газлар 3-кондесаторга юборилади. Конденсацияланмаган бензол буғлари ва сув ҳаво билан қисман яна жараёнга қайтарилади, бензолни ажратиш учун қурилмага киритилади. Конденсаторнинг пастки қисмидан хлорбензол, бензол, полихлорбензол, ва хлорид кислотадан иборат конденсат кетади. Сувли органик қисмдан ажратилгандан сўнг аралашма таркибида 20-40% бензол қолади, у эса нейтраллаш ва қуритишдан сўнг дистилляцияга бензол олиш учун юборилади.

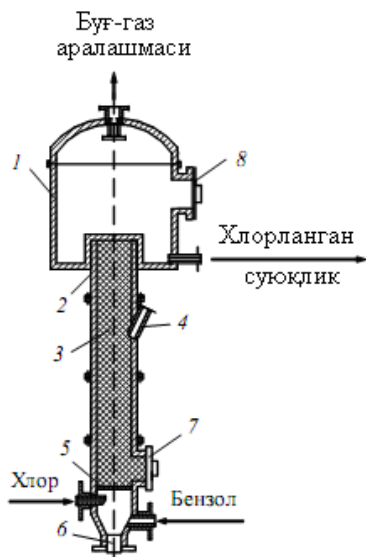


3-расм. Бензолни оксидли хлорлаш схемаси:

1-иситгич; 2-кантакт аппарати; 3-кондесатор

4. Хлораторлар.

4.1. Хлорбензол олиш учун хлораторлар. Саноатда узлуксиз ишлайдиган хлораторлар 4-расмда ифодаланган. У пўлат колоннадан иборат бўлиб, юқори томони кенг 1-қисмдан иборат. Жихознинг ички қисми диабазали плитка билан қопланган, пастки қисмида 5-чўян панжара жойлашган, унга насадкалар (25x25 ёки 50x50 мм ли керамика ва пўлат халқалар) солинади. Пўлат халқалар темир хлорид ҳосил бўлиши манъбаи бўлиб, FeCl₃ эса хлорлаш катализатори вазифасини бажаради.



Панжара тагида штуцерлар мавжуд бўлиб, у хлор ва бензолни келиши учун ва 6-штуцер эса таъмирлаш вақтида жихозни тозалаш учун керак. Ушбу жихозда хлорлаш 2-колонна пастидан келаётган суюқлик ва газ оқимида содир бўлади. 3-насадка орқали ўтиб хлор ва бензол яхши аралашади.

4-расм. Хлорбензол ишлаб чиқаришда узлуксиз ишлайдиган хлоратор:

1-юқори кенгайган қисм (сепаратор); 2-пўлат колонна;

3-

насадка (керамика ва пўлат халқалар аралашмаси); 4-термометр учун гилза;

5-чўян панжара; 6- штуцер аппаратни тозалаш учун; 7-халқалар тушувчи люк; 8-халқалар солувчи люк.

Таянч сўз ва иборалар

Углеводлороллар, хлорлаш бензол, галогенлаш, винилхлорид, эпихлоргидрин, узлуксиз хлорлаш, хлоратор.

Назорат саволлари

1. Хлорлаш жараёнлари назарий асослари
2. Бензолни хлорлаш усуллари.
3. Хлорлаш воситалари.
4. Хлораторлар.
5. Бензолни оксидли хлорлаш.
6. Бензолни узлуксиз хлорлаш.
7. Винилхлорид олиш усуллари.
8. Эпихлоргидрин ишлаб чиқариш.

ВИНИЛХЛОРИД ОЛИШ КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИ

Режа:

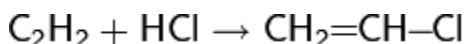
1. Винилхлорид хоссалари.
2. Олиниш усуллари.
3. Ацетилен асосида винилхлорид олиш.
4. Этилен асосида винилхлорид олиш.

1. Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ хлороформ ҳидли, рангсиз газ. Қайнаш температураси $-13,37^\circ\text{C}$; суюқланиш температураси $-153,8^\circ\text{C}$; d^{25}_4 0,9100; n^{25}_D 1,3700; сувда ёмон эрийди, этанолда эрийди, эфир, хлороформ, дихлорэтанда яхши эрийди.

Винилхлорид энг муҳим мономерлардан бири ҳисобланади. Ишлаб чиқариш бўйича винилхлорид дунёда полиэтилен ва этилен оксиддан кейинги учинчи ўринни эгаллайди. Винилхлорид биринчи марта Юстус Либих томонидан 19-асрнинг 30 йилларида 1,2-дихлорэтанга калий гидроксиднинг спиртдаги эритмасини таъсир эттириш билан олинган:

1835 йили Либихнинг шогирди ёруғлик таъсирида винилхлорид оқ кукунга айланишини кузатди, лекин винилхлоридни фотополимерланиши натижасида поливинилхлорид ҳосил бўлиш жараёнини немис кимёгари Эуген Бауман кашф қилганлиги тан олинган.

1912 йили немис кимёгар олими Фриц Клатте ацетиленга водород хлорид таъсир эттириб винилхлорид олган:



1933 йили америка олими Уолд Симон тадқиқотлари натижасида В.Ф. Goodrich компанияси винилхлоридни биринчи марта саноатда миқёсида ишлаб чиқара бошлади.

19-асрнинг ўрталаригача олимлар винилхлориднинг структураси $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}$ формуласи билан этиленни эса C_4H_4 формула билан ифодалаганлар. 1862 йили Эмил Эрленмейер олиб борган ишлардан сўнг, олимлар винилхлориднинг тузилиши ҳақидаги замонавий тасаввурга эга бўлдилар.

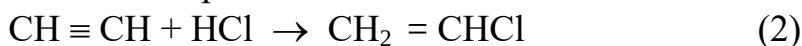
2. Винилхлорид олиш усуллари.

Винилхлорид олишнинг қуйидаги усуллари мавжуд:

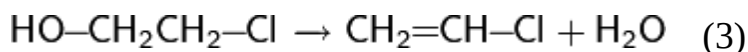
1. Натрий ёки калий гидроксидини спиртли эритмасида (суяқ фазада) 1,2-дихлорэтанни дегидрохлорлаш (60-70 °C):



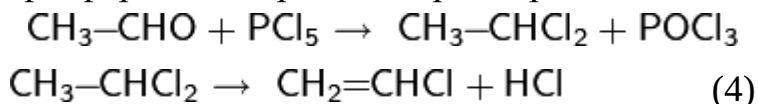
2. Ацетиленни гидрохлорлаш билангаз ёки суяқ фазада катализатор (HgCl_2) иштирокида олиб борилади:



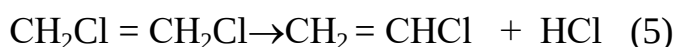
3. Этиленхлоргидринни каталитик дегидратациялаш билан олинган:



4. Ацеталдегидга фосфор беш хлорид таъсир эттириш билан ҳам олиш мумкин:



5. Буғ фазада 1,2- дихлорэтанни катализатор иштирокида ёки катализаторсиз термик дегидрохлорлаш:



6. Газ фазада катализатор иштирокида (алюминий оксид) этиленни хлорлаш билан:

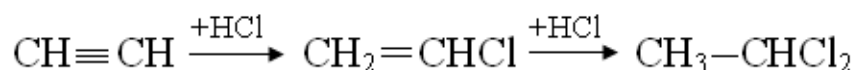


2. Ацетилен асосида винилхлорид олиш. Газ фазада гетероген каталитик жараён йўли билан ацетилен ва водород хлорид асосида саноатда винилхлорид синтез қилинади. Водород хлоридни ацетиленга бирикиши уч боғли бирикмаларга хос бўлган экзотермик реакция ҳисобланади.



Ушбу реакция экзотермик тарзда содир бўлади ва олефинларни гидрохлорлаш жараёнига нисбатан икки марта қўп иссиқлик ажралади.

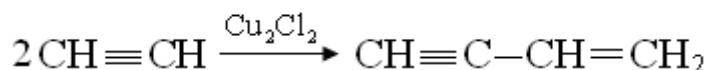
HCl ни ацетиленга бирикиши босқичма-босқич содир бўлади, аввал винилхлорид, сўнгра 1,1-дихлорэтан ҳосил бўлади:



Шунинг учун ацетиленнинг гидрохлорлаш реакциялари фақат биринчи реакцияни тезлаштириш учун селектив катализаторлар иштирокида олиб борилади.

Бундай мақсад учун симобнинг икки валентли ва миснинг бир валентли тузларини қўллаш ижобий аҳамиятга эга. Симобнинг икки валентли тузлари орасида HgCl_2 сулема газ фазасида 150-200 °C да қуруқ реагентлар иштирокида қўлланилади. Бунда оралиқ ацетальдегид ва 1,1-дихлорэтан ҳосил бўлади (~1%). Суюқ фазада гидрохлорлашда бир валентли мис тузини қўллаш мақсадга мувофиқ, чунки у ацетиленли бирикмаларни сув билан реакциясини тезлаштирамайди. Катализатор Cu_2Cl_2 ни хлорид кислотадаги эритмасидан иборат бўлиб, унинг таркибида аммоний хлорид ҳам бўлади.

Cu_2Cl_2 иштирокида оралиқ жараён ацетиленнинг димерланиши ривожланади, натижада винилацетилен ҳосил бўлади:

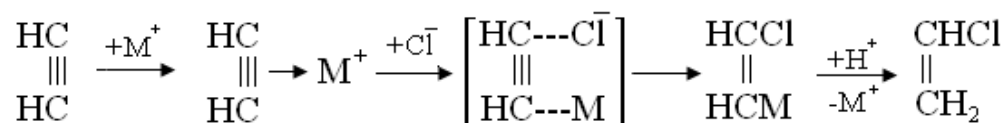


Ушбу реакцияни тўхтатиш учун юқори концентрацияли HCl олиниши ва катализатор концентранган хлорид кислотада эриган бўлиши керак.

Гидрохлорлаш реакцияларига симоб ва мис тузларини каталитик таъсирини координацион комплекс ҳосил бўлиши орқали тушунтириш мумкин, бунда ацетилен

фаоллашади ва хлор аниони билан ўзаро таъсирлашади ва ҳақиқий металл-органик

бирикма ҳосил бўлади, улар кислота таъсирида тез парчаланади:



Ацетиленни гидрохлорлаш билан винилхлорид олиш технологияси билан танишамиз (1-расм).

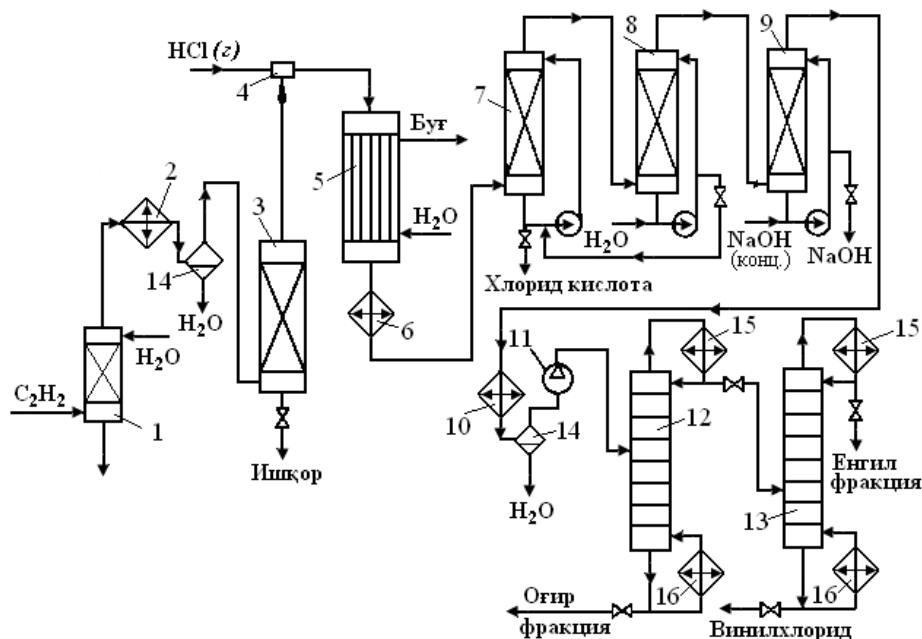
Саноатда винилхлоридни ацетилен ва водород хлорид асосида ишлаб чиқариш газ фазада бир босқичда борувчи гетероген-каталитик жараёндр.

Хомашё сифатида қулай бирикмалар – ацетилен ва водород хлорид ишлатилади.

Ушбу жараёнда фаоллаштирилган кўмирга сулема шимдириш йўли билан катализатор тайёрланади. Ҳосил бўлган катализатор таркибида 1,0% (масс) HgCl_2 бўлади. Сулемани кучли заҳарлилиги ва ацетиленни портлаши мумкинлиги сабабли техника хавфсизлиги ва меҳнат муҳофазаси қоидаларига қатъий риоя қилиниши талаб этилади. Жараён стационар (қўғалмас) катализатор иштирокида 160-180 °С температурада трубкали реакторда олиб борилади. Ацетилен ва водород хлорид аралашмаси катализатор тўлдирилган трубкаларга юборилади. Реакцияда водород хлорид ацетиленга нисбатан ортиқча (5-10%) олинади. Ацеталдегид ҳосил бўлиш миқдорини камайтириш ва аппаратларни коррозиядан сақлаш учун хомашё намликдан қуриштилади,

Тозаланган ацетилен 1-чи олов тўсгичдан ўтади ва 2-совутгич-конденсаторва 3-қуриштиш колоннасига йўналтирилади. Конденсаторда намакоп билан конденсациялаш ҳисобига қуриштиш амалга оширилади, колоннада эса қаттиқ NaOH ҳисобига. 4-чи аралаштиргичда қуриштирилган ацетилен қуруқ водород хлорид билан аралаштирилади ва 5-чи трубкасимон реакторга юборилади. Ацетилен конверсия даражаси 97-98% ташкил қилади. Реакция газлари таркибида

93% винилхлорид, 5% HCl, 1,0-2,5 % C₂H₂ ва 0,3 % ацетальдегид ва 1,1-дихлорэтан бўлади. Шунингдек, унинг таркибида оз миқдорда сулема ҳам бўлади.



1-расм. Ацетиленни гидрохлорлаш билан винилхлорид олиш технологик

схемаси: 1-оловни тўсувчи; 2,6,10-совутгичлар; 3-қуритиш колоннаси; 4-аралаштиргич; 5-реактор; 7-9-скрубберлар; 11-компрессор; 12,13-ректификация колонналари; 14-сепаратор; 15-дефлегматор; 16-қайнатгич.

Газ 6-чи совутгичда совитилади, сўнгра 7,8,9-скрубберларда сулема ва HCl дан тозаланади (20%-ли хлорид кислота, сув, ишқор ёрдамида). 7,8-скрубберларда сув, 9-скрубберда ишқор ёрдамида. Шундан сўнг, газ 10-чи намоқопли совутгич-конденсаторда совутилади ва 11-чи компрессор ёрдамида 0,7-0,8 МПа босим остида сиқилади. Аралашма навбатма-навбат 12 ва 13-чи ректификация колонналарида ажратилади. 12-колоннада винилхлорид енгил компонентлар билан оғир фракциядан ажратилади (асосан 1,1-дихлорэтан). Сўнгра 13-

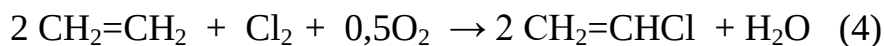
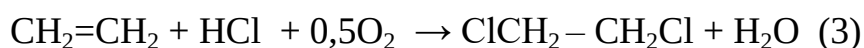
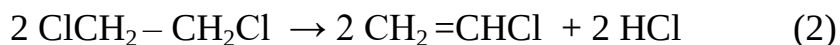
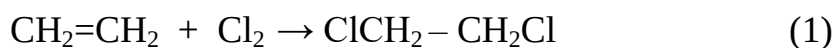
колоннада енгил учувчан компонентлар (ацетилен, ацетальдегид қолдиқлари)винилхлориддан ажратилади.

Жараённинг камчилиги: ацетиленни қиммалиги, катализаторни заҳарлилиги. Технологияда сувни кўп сарфланиши, винилхлоридни икки марта буғланиши ҳисобига энергетик сарф-харажатлар кўпаяди.

3. Этилен асосида винилхлорид ишлаб чиқариш

Жараён назарий асослари.

Этилендан винилхлорид олиш усулида уч хил реакция содир бўлади:



Демак, у учта комбинацияланган реакциялар:

1. Этиленни тўғри аддитив хлорлаш билан 1,2-дихлорэтан олиш;

2. 1,2-дихлорэтанни термик дегидрохлорлаш билан винилхлорид олиш;

3. Дегидрохлорлашда ҳосил бўлган HCl ёрдамида этиленни оксихлорлаш.

Оксихлорлаш иссиқлик ажралиши билан, пиролиз эса иссиқлик ютилиши билан содир бўлади, пиролизда олинadиган HCl оксихлорлаш жараёнида қўлланилади. Демак, ушбу реакциялар бориши учун шароит танлаш зарур экан, бу эса жараённи адиабатга яқинлаштиради ва пиролиз жараёнини содир бўлишини таъминлайди, яъни 1,2-дихлорэтан ва винилхлоридни биргаликда олиш имконини яратади.

Реакция 500 °C температура ва оз миқдордаги хлор (инициатор сифатида) ва гетероген катализатор иштирокида боради. Жараён эндотермик бўлгани учун уни трубали реакторларда олиб борилади. Бундай усул билан винилхлорид ишлаб чиқариш анча самарали ҳисобланади (30%), 1,2-дихлорэтанни ишқорий дегидрохлорлашга ва ацетиленни гидрохлорлаш билан винилхлорид олишда эса самарадорлик 14% ташкил қилар эди.

Жараён технологияси.Балансланган хлор усули билан винилхлорид олиш технологияси 2-расмда ифодаланган. Ушбу комбинацияланган жараённинг биринчи босқичи этиленни тўғри хлорлаш билан 1,2-дихлорэтан олиш 1-колоннали реакторда амалга оширилади. Хлор ва этилен хлораторнинг пастки қисмига барботерлар орқали юборилади. Хлоратор аниқ сатхгача катализатор эритмаси (FeCl_2 1,2-дихлорэтанда) билан тўлдирилади. Реакция иссиқлиги 1,2-дихлорэтанни буғлатиш ҳисобига ташқарига чиқарилади. 1,2-дихлорэтан буғлари 2-совутгич-конденсаторда конденсацияланади ва конденсат 3-ийгичда йиғилади.

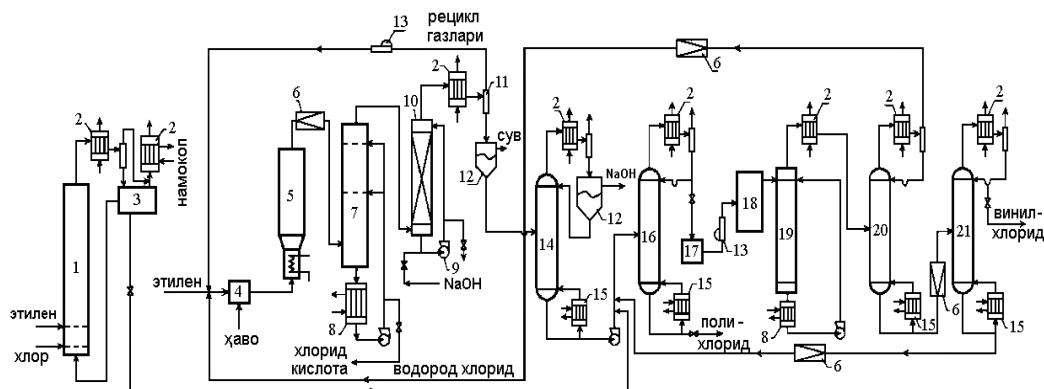
Сўнгра конденсатнинг бир қисми, иссиқликни чиқариш ва керакли сатхни ушлаб туриш учун, рецикл кўринишида 1-хлораторга қайтарилади. Конденсатнинг қолган қисми 16-ректификация колоннасига юборилади. 3-йиғгичда эриган газлар ажратилади, уларни 2-совутгичда намакопли сув билан қўшимча совутилади (бу 1,2-дихлорэтанни йўқолишини камайтиради), сўнгра тозаланади ва системадан чиқарилади.

Оксихлорлаш жараёни 5-реакторда 0,5 МПа босим ва 200-280 °С температурада содир бўлади. Қўзғалувчан қатламли катализатор қўлланилади. Тозаланган этилен, рециркулланган газ, ҳаво ва водород хлорид 4-аралаштиргичда аралаштирилади.

Аралаштириш усули ва компонентларни шундай нисбатда олиниши керакки, унда портловчи аралашмалар ҳосил бўлмаслиги лозим.

5-реактордаги иссиқлик унга ўрнатилган илонсимон трубадаги сувли конденсатни буғланиши ҳисобига ташқарига чиқарилади. Бунинг натижасида техник буғ ҳосил бўлади, ундан ушбу ишлаб чиқаришда фойдаланилади, масалан ректификацияда.

Таркибида реакцияга киришмаган этилен, кислород, водород хлорид, 1,2-дихлорэтан ва инерт газлар бўлган реакцион буғ аралашмаси 7-совутгичнинг пастки қсмига келади. У 8-иссиқлик алмаштиргич 9-насос орқали циркулланадиган 1,2-дихлорэтаннинг сувли аралашмаси билан суғорилади. HCl кислота эритмасининг бир қисми узлуксиз равишда системадан чиқарилади.



2-расм. Комбинацияланган усул билан винилхлорид олиш технологик схемаси (хлор бўйича балансланган): 1-хлоратор; 2-совутгич-конденсатор; 3,17-йиғгичлар; 4-аралаштиргич; 5-оксихлорлаш реактори; 6-дроссел; 7,19-силжиш совутгичлари; 8-иссиқлик алмаштиргич; 9-насос; 10-скруббер; 11-сепаратор буғ-суюқлик; 12-сепаратор суюқлик-суюқлик; 13-компрессор; 14-гетероазеотроп қуриштиш колоннаси; 15-қайнатгич; 16,20,21-ректификация колонналари; 18-дихлорэтанни пиролизлаш печи.

У таркибидаги 1,2-дихлорэтандан тозаланади ва кейинги қўллаш учун жўнатилади.

Совутилган буғ-газ аралашмаси қолдиқ HCl ни нейтраллаш учун 10-скрубберга юборилади. Скруббер 9-насосдан келаётган натрий гидроксид эритмаси билан суғорилади. Ишқор эритмасининг бир қисми системадан узлуксиз чиқарилади (ушбу эритма ишқор, туз ва эриган 1,2-дихлорэтандан иборат). 10-скрубберда буғ-газ аралашмаси HCl ва CO_2 дан тозаланади ва 2-совутгич-конденсаторда совутилади. 11-сепараторда конденсат газлардан ажратилади ва 12-флорентий идишга юборилади, у ерда оғир 1,2-дихлорэтан сувдан ажратилади. Ажратилган сув ишқорни суюлтиришда қўлланилади.

Циркулланган газ (этилен, кислород ва инерт моддалар аралашмаси) 13-компрессор ёрдамида 4-аралаштиргичга қайтарилади. Системада инерт газлар йиғилишини олдини олиш учун, газнинг бир қисми таркибидаги 1,2-дихлорэтан тазалаш учун юборилади. 12-флорентин идишидан чиқаётган 1,2-дихлорэтан таркибида сув бўлгани учун, уни 14-колоннага гетероген-азеотроп қуритишга йўналтирилади. Бунда 1,2-дихлорэтан сувдан гетероазеотроп кўринишида ажратилади.

Шундай қилиб, этиленни хлорлаш ва оксихлорлаш билан олинган 1,2-дихлорэтан 16-ректификация колоннага юборилади. Ушбу колоннада 1,2-дихлорэтан юқори хлоридлардан ажратилади, уларни эритувчи сифатида қўллаш мумкин. Тозаланган 1,2-дихлорэтан эса, ярим маҳсулот сифатида винилхлорид ишлаб чиқаришда ишлатилиши мумкин. Бундай ҳолда, у 17—идишда йиғилади ва у ердан 13-компрессор ёрдамида 18-печга юборилади, печда 15-2,0 МПа босим ва 500 °С температурада пиролизланади, натижада винилхлорид ва водород хлорид ҳосил бўлади.

Пиролиздан сўнг реакцион буғ-газ аралашма 19-совутгичга келади. Ушбу совутгич 8-совутгичда совутилган 1,2-дихлорэтан билан суғорилади. Сўнгра буғ-газ аралашма 2-совутгич-конденсаторда совутилади ва 20-ректификация колоннага йўналтирилади. Босим остида ишлайдиган ушбу колонна водород хлоридни ажратиш учун мўлжалланган. Босим остида HCl конденсацияланади уни флегма холида қайтариш мумкин, конденсацияланмаган газлар сепаратордан сўнг 4-аралаштиргичга қайтарилади, оксихлорлашни амалга ошириш учун. 20-

колоннанинг куб маҳсулоти (винилхлорид ва 1,2-дихлорэтан) 6-дроссел вентил орқали 21-ректификация колоннага йўналтирилади. Колоннада мономер винилхлорид дистиллят сифатида 99,95 тозаликда ажратилади. Куб маҳсулоти 1,2-дихлорэтан 16-колоннага қайтарилади.

Этилен асосида винилхлорид ишлаб чиқариш (Германияда)

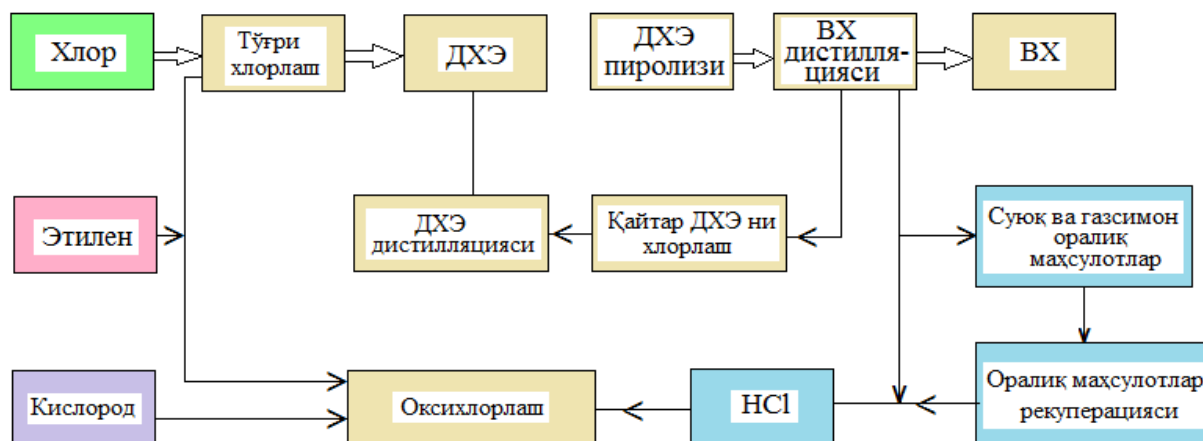
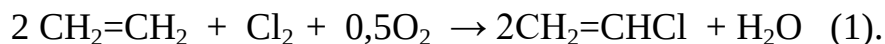
Ҳозирги кунда Германиянинг “Vinnilit” фирмаси дихлорэтан (ДХЭ), винилхлорид (ВХ) ва поливинилхлорид (ПВХ) ишлаб чиқариш бўйича Европада етакчи ўринни эгаллаб келмоқда. У йилига 63000 т ВХ ва 65000 т ПВХ ишлаб чиқаради. Ушбу фирма яратган технология бўйича этилен асосида ВХ олиш уч босқичда амалга оширилади:

1. Этиленни тўғри хлорлаб, ДХЭ олинади.
2. Этилен оксихлорланади.
3. ДХЭ пиролиз печида крекингланади.

Биринчи ва иккинчи босқич экзотермик тарзда содир бўлади.

Оксихлорлашда олинган ДХЭ пиролиз печига юборишдан аввал тозалашга (дистилляцияга) юборилади. Учинчи босқичда ДХЭ пиролиз печида крекингланади. Жараёнда ҳосил бўлган ВХ, HCl ва реакцияга киришмаган ДХЭ дистилляция босқичида ажратилади. Ажратилган ВХ алоҳида жихозга ўтказилади, HCl эса оксихлорлашга, реакцияга киришмаган ДХЭ эса пиролиз печига қайтарилади. Реакцияда ажралган технологик сув тозалашга, газлар эса ёқишга юборилади. Рекуперацияланган HCl яна жараёнда ишлатилиши ҳисобига, хлорни тўлиқ сарфланишига эришилади.

Юқоридаги келтирилган маълумотлар асосида этилен асосида ВХ олишнинг умумий схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ФТОРЛИ БИРИКМАЛАРИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Режа:

1. Кириш.
2. Фтор ва юқори металл фторидлари билан фторлаш.
3. Водород фторид ва унинг тузлари билан фторлаш.
4. Фреонлар ишлаб чиқариш.
5. Фторорганик мономерлар.

1. Фтор биринчи марта француз олими Муассон томонидан 1886 йилда олинган. Узоқ вақт давомида фтор қийинчилик билан оз миқдорда олинган, шу сабабли фторни тадқиқ қилиш ва уни органик моддалар билан реакциясини ўрганиш жуда секин ривожланди. Газсимон фтор олишнинг биринчи электролиз қурилмаси АҚШда 1940 йилнинг бошларида қурилди. Бундай қурилманинг қурилиши фақат коррозига чидамли материаллар яратилгандан сўнг амалга оширилди.

Углеводородларни фторлашни, хаттоки оддийларини ҳам, жараёни портловчан табиати ва углеводород молекулаларини тўлиқ парчаланиб кетиши, узок муддат давомида амалга оширишни иложи бўлмади. Бунга тўғри фторлаш реакцияларида катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқиши сабаб бўлган. Масалан, гептани фторлашда ҳисобланган реакция иссиқлиги 1660 ккал/моль тенг:

Ушбу кўрсаткични сувни ҳосил бўлиш иссиқлиги билан таққосланса, у 68 ккал/моль.

Кейинчалик кўплаб олиб борилган тадқиқотлар натижасида углеводородларни ва бошқа органик бирикмаларни фторлашни саноат усуллари яратилди ва олинган фторли ҳосилалар ва улар асосидаги полимерларни хоссалари ўрганилди ва уларни коррозига чидамли эканлиги аниқланди.

Тўйинган углеводородларнинг суяқ фторли ҳосилалари инерт эритувчилар, сурков материаллари, юқори температурали иссиқлик ташувчилар, юқори ва ўта юқори частотали тоқлар учун диэлектриклар сифатида қўлланилади. Баъзи бир пенопластлар, масалан пенополиуретан олишда фторуглеродлар газ ҳосил қилувчилар сифатида қўлланилади.

Органик моддалар молекуласига фтор атомини киритиш реакцияларига **фторлаш** дейилади. Фтор атомини киритиш реакцияларидан энг амалий аҳамиятга эга бўлганлари қуйидагилар ҳисобланади:

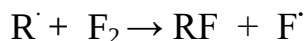
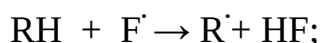
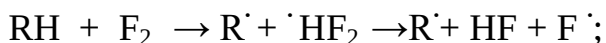
а) молекуляр фтор ва юқори валентлик ҳолатидаги баъзи бир металл фторидлари билан фторлаш (AgF_2 , CoF_3); бунда асосан водород атомини фторга алмашиниши содир бўлади;

б) водород фторид HF ва унинг тузлари билан фторлаш (AgF , HgF_2 ва ҳ.к.); бунда асосан, хлор атомлари билан фтор ўрин алмашинади, фторорганик бирикмалар олишнинг оралиқ босқичи хлорорганик синтез ҳисобланади.

2. Органик моддаларни тўғри фторлаш чакнаш ва портлаш билан борадиган шиддатли реакциялар ҳисобланади. Натижада водород фторид ва

органик молекулаларни парчаланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Реакциянинг бундай йўналишда бориши унинг юқори экзотермиклигидан далолат беради.

Реакция фторни инерт газлар билан суюлтириш билан анча секинлашади. Бундай суюлтирувчи газлар қаторига асосан азот киради. Суюқ фазада фторлашда фтор таъсирига чидамли анча барқарор эритувчилар (тетрахлорметан) қўлланилади. Фторлаш реакциялари механизми хлорлашдан анча фарқ қилади. Бунга фтор молекуласининг кучсиз электрофиллиги сабаб бўлиб, бунинг натижасида фақат радикал-занжирли реакциялар содир бўлади. Улар учун алоҳида инициаторлар талаб этилмайди, фаол радикал фторни углеводородлар билан ўзаро таъсири натижасида ўз-ўзидан ҳосил бўлади; занжирнинг ривожланиши қуйидагича содир бўлади:



Хлорлашдан фарқли равишда фторлашда ўрин алмашилиш ва бирикиш реакциялари биргаликда боради, бунда турли водород атомлари бир хил тарзда алмашинади, шунингдек ҳосил бўлган фторли бирикмалар ҳам.

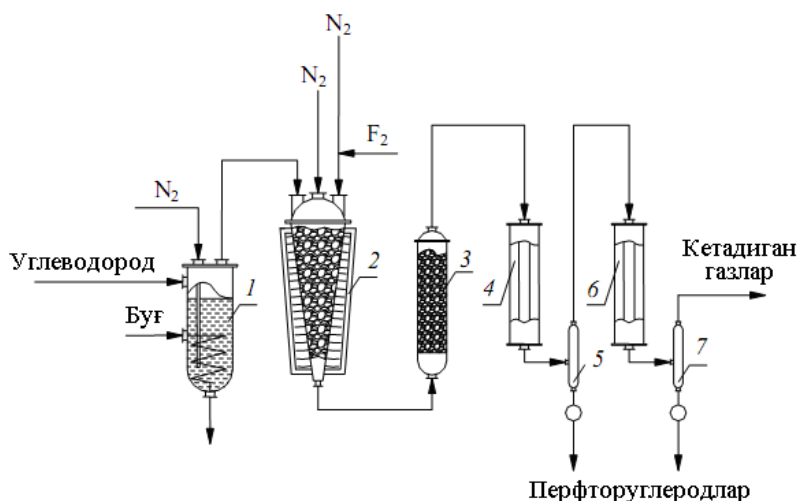
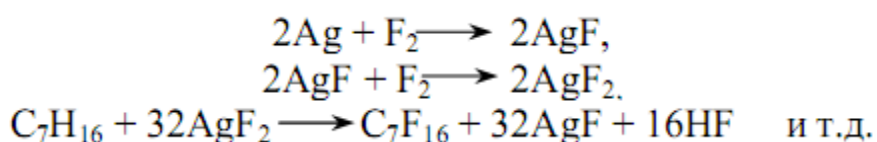
Ундан ташқари, С-С боғлардан парчаланиш реакциялари ҳам ривожланади; ушбу жараёнларни реакциялар шароитини юмшатиш билан чегаралаш мумкин.

Юқорида келтирилган сабабларга кўра, саноатда фторлаш асосан углеводородларнинг перфторли ҳосилаларини (перфторуглеродлар) олишда қўлланилади. Улар юқори термик ва кимёвий барқарорликка эга бўлади.

Жараён технологияси. Саноатда фторлашнинг қуйидаги усуллари мавжуд: каталитик фторлаш, металлфторидли фторлаш, электрокимёвий фторлаш, водород фторид ва унинг тузлари иштирокида фторлаш.

Каталитик фторлаш. 1-расмда углеводородларни буғ фазада кумуш билан қопланган насадкали реакторда каталитик фторлаш жараёни технологик схемаси ифодаланган. Ушбу жараён кумуш билан қопланган мис қириндилари солинган аппаратда амалга оширилади. 1-буғлатгичга азот билан суюлтирилган

углеводород юборилади, ҳосил бўлган буғ-газ аралашмаси 2-реакторга келади. Буғ-газ аралашмасининг доимий таркиби ва ҳажмий тезлиги реакцияни нормал бориши учун катта аҳамиятга эга. Реактор электр токи билан иситиладиган вертикал конуссимон жиҳоздан иборат. У латун, никел, ҳаттоки пўлатдан ҳам ясалиши мумкин, унинг ичига мис қириндилари ёки мис сетка ёки мис лента солинади. Насадка реакцион юза ва иссиқликни чиқарувчи вазифасини бажаради. Фторлаш жараёни бошланишидан илгари насадкадан фтор ўтказилади. Натижада кумуш фтор таъсирида AgF_2 га айланади, у эса углеводородни анча юмшоқ фторлайди. Миснинг вазифаси унинг юқори иссиқлик ўтказувчанлигига асосланган бўлиб, у ажралаётган иссиқликни аккумуляциялайди. AgF_2 ни фтор билан тўғридан-тўғри таъсирланиши содир бўлади, бунинг натижасида олинадиган маҳсулотнинг чиқими нисбатан кам 40 дан то 80-90 % бўлади.



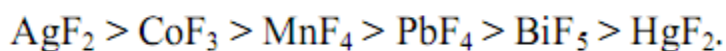
1-расм. Углеводородларни каталитик фторлаш технологик схемаси: 1-буғлатгич; 2-реактор; 3-адсорбер; 4,6-конденсаторлар; 5,7-сепараторлар.

Реакторга бериладиган фтор азот билан ($\text{N}_2:\text{F}_2$:1 ҳажмий нисбатда) суюлтирилади. Фторлаш реакциясини 200-325 °С температурада олиб борилади. Жараёни бошланиш даврида насадка электр токи билан иситилади; муқаррар

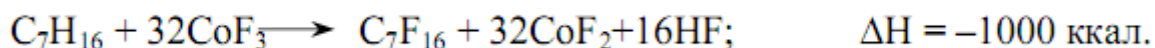
шароитда жараён керакли температурада *экзотермик* реакция вақтида ажраладиган иссиқлик ҳисобига ушлаб турилади. Тўлиқ фторланмаган бирикмалар ҳосил бўлишини камайтириш учун фторлаш реакциясини унча кўп бўлмаган ортиқча фтор иштирокида олиб борилади. Фтор ва углеводород буғларини азот оқимида аралаштириш ва аралашмани юқори иссиқлик ўтказувчанликка эга ғоваксимон металл насадкадан ўтказиш орқали реакция муҳитидан иссиқликни чиқариш тез содир бўлади, бунинг натижасида реакция бир текисда ва осойишта боради.

Реакция маҳсулотлари 2-реактордан чиқиш вақтида натрий фторид шарчалари билан тўлдирилган 3-адсорбердан ўтади, бунинг натижасида водород фторид тўлиқ адсорберланади. Реакция маҳсулотларининг фракцияли конденсацияси сув ва ҳаво билан совутиладиган 4 ва 6-конденсаторларда ўтказилади. 5 ва 7-сепараторларда ажратиладиган перфторуглеродлар ректификация колонналарда алоҳида маҳсулотларга ажратилади.

Металлфторидли жараён. Ушбу жараён энг кўп тарқалган. У юқори металл фторидлари қўллашга асосланган (CoF_3 , MnF_3), уларнинг реакцияси углеводородлар билан анча юмшоқ тарзда унча кўп бўлмаган иссиқлик ажралиши билан боради. Металл фторидларини реакцияга киришиш қобилятини металл ионининг оксидланиш потенциали билан боғлаш мумкин, яъни потенциал қанча юқори бўлса реакцион қобиляти шунча юқори бўлади. Металл фторидларини реакцияга киришиши бўйича қуйидаги қаторни ҳосил қилиш мумкин:



Фторлаш жараёни икки босқичда содир бўлади. Биринчи босқичда углеводородни металл фторид билан реакцияси боради:

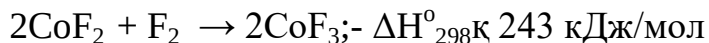
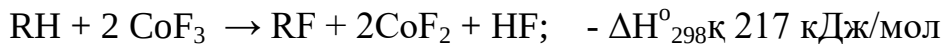


Иккинчи босқичда кобалт дифторид элементар фтор таъсирида кобалт уч фторидга айланади:



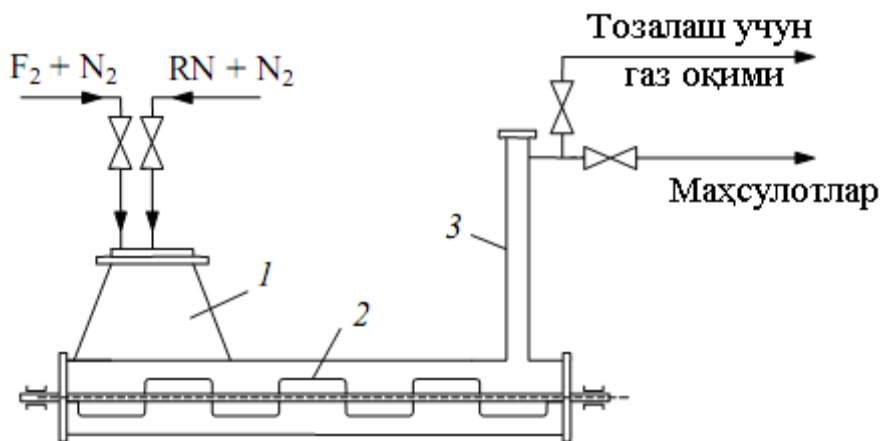
Қайта ишланган туз фтор таъсирида яна регенерацияланади.

Умумий ҳолда реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:



Бунда фторни углеводород билан умумий реакция иссиқлиги 460 кДж/моль бўлиб, у икки босқичга бўлинади, улардан углеводород фақат биттасида, яъни мўътадил иссиқлик эффектига эга бўлганида иштирок этади. Бунинг натижасида маҳсулот чиқими кўпаяди.

2-расмдаги реакция жиҳози ≈ 20 ай/мин тезликда айланувчи аралаштиргичли горизонтал пўлат трубадан иборат. Труба тахминан ярмигача кобальт фторид билан тўлдирилади. Унинг чап томонидаги люкка 5-10 марта ортиқча олинган азот билан суюлтирилган органик реагентнинг буғлари юборилади. Реакторнинг ўнг томонидан реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар чиқарилади, улар дастлаб чиқарувчи трубаларга келади, у ерда биргаликда келган кобальт фторид заррачаларидан тозаланади, сўнгга совутиш ва ажратишга юборилади.



2-расм. Металл фторидлаш учун реакция тармоғи: 1-тушурувчи люк; лопаткали аралаштиргич; 3-чиқарувчи труба.

Реакцияни кобальт уч фториднинг 50 фоизи дифторидга айлангунча олиб борилади. Трубанинг узунлиги бўйича температура ҳар хил қийматда ушлаб

турилади: киришда 150-200 °C, чиқишда 300-380 °C. Бунинг сабаби, углеводородни анча тезлик билан фторланиши, деструкцияни олдини олиш ва шу билан бир қаторда, охирги водород атомини алмашилишини анча қийинчилик билан содир бўлишидадир. Жараёндаги контакт вақти 2-3 минутни ташкил этади. 50% кобальт уч фторид сарфлангандан сўнг углеводород берилиши тўхтатилади ва реакторга азот юборилади. Сўнгга азот билан суюлтирилган эркин фтор 250 °C да кобальт уч фторид устидан ўтказилиб, регенерацияланади, ундан сўнг фтор қолдиқларидан тозалаш учун аппаратни азот билан пуфланади ва яна реакция бошланади. Шундай қилиб, реактор даврий равишда икки босқичда ишлайди: реакцияни бориши ва регенерация, сўнгга иккита пуфлаш амалга оширилади.

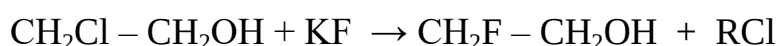
Электрохимёвий фторлаш. Ушбу жараён каталитик фторлашга нисбатан бир қатор афзалликларга эга. Унинг моҳияти қуйидагича: сувсиз водород фторид электролизида анодда ажралаётган фтор суюқликда эриган ёки эмулгирланган органик модда билан ўша заҳоти реакцияга киришади. Суюқ фазада аралаштириш билан борадиган реакцияда иссиқликни чиқариш яхши боради, бу эса жараёни бошқариш имкониятини яратади. Бунда молекуляр фторни олиш ва уни тозалаш талаб этилмайди, чунки уни электролиз усули билан амалга оширилади. Электрохимёвий фторлаш билан перфтор алмашинган карбон кислоталар, оддий ва мураккаб эфирлар, аминлар, сульфидлар ва бошқа бирикмалар олинади.

Водород фторид ва унинг тузлари иштирокида фторлаш

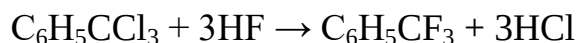
Хлорли бирикмалар ҳаракатчан хлор атомини фторга алмашилиш хусусиятига эга. Бу борада уларни реакцияга киришиш қобилияти бўйича қуйидаги қаторни ҳосил қилиш мумкин:



Сулфохлоридлар, карбон кислота хлорангидридлари ва хлоргидринлардаги хлор атомини фторга алмаштириш реакцияларида KF калий фториддан фойдаланилади:

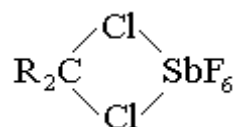


Хлорсилан, хлорангидридлардаги хлор атоми ва ароматик ядрога α -ҳолатда жойлашган галоген атомли ёки винил гуруҳли бирикмалар сувсиз водород фторид таъсирида текис алмашинади:



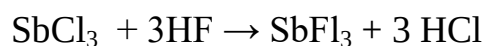
Секин ҳаракатланадиган галоген атомини алмаштириш учун лаборатория шароитида кумуш, симоб ва сурма фторидлардан (AgF , HgF_2 , SbF_3) фойдаланилади. Сурма уч фторид энг кўп қўлланилади. У битта углерод атомида иккитадан кам бўлмаган галогенли монохлоралканлардаги хлор атомини алмаштириш хусусиятига эга.

Сурма уч хлориднинг фаоллиги SbF_5 ёки хлор иштирокида анча кучайиши аниқланган. Бу комплекслар ҳосил бўлиши ҳисобига, яъни реакция фақат хлорли бирикмалар билан бориши, бунда битта углеродда галогенлар иккитадан кам бўлмаган бўлса, унда қуйидаги тузилишли комплекслар ҳосил бўлиши мумкин:



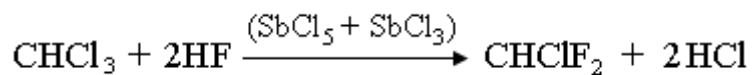
Углерод ва хлор орасидаги боғни сусайиши ҳисобига, шунингдек сурма ва фтор атомлари орасидаги алмашинишга олиб келадиган кейинги реакция содир бўлади.

Ҳосил бўлган сурма хлоридларини фторидларга HF ёрдамида айлантириш ва уларни фторлашда қўллаш мумкин:



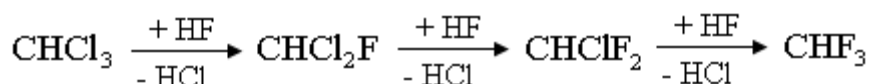
Иккала жараён – хлорли бирикмалардаги хлор атомини алмаштириш ва сурма галогенидларини регенерациялашни биргаликда олиб бориш мақсадга мувофиқ келади.

Бундай ҳолатда сурма хлоридлари ва фторидлари катализатор ёки тўғрироғи фторни ўтказувчанлик вазифасини бажаради. Умумий ҳолда реакцияни қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин:



Реакцияни шундай олиб бориш усули саноатда энг кенг тарқалган, чунки у жараёни анча соддалаштиради, уни бир босқичда ва битта жиҳозда олиб бориш имкониятини беради.

Хлор атомини алмашиниши кетма-кет-параллел реакциялар турида содир бўлади ва маҳсулот таркиби дастлабки реагентлар нисбатига боғлиқ бўлади:



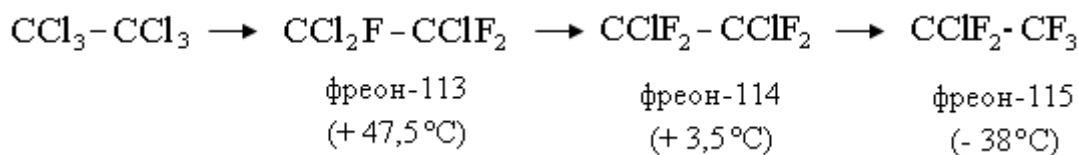
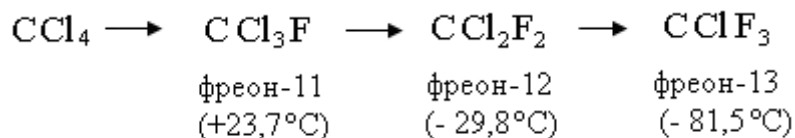
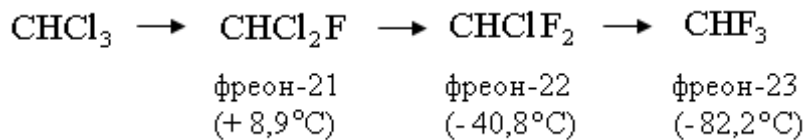
Шунга қарамай охирги маҳсулот чиқимини бир қатор ҳолатларда бошқариш мумкин. Чунки кетма-кет хлор атомини фторга алмашинишида ҳосил бўладиган моддаларни қайнаш температураси аста секин пасаяди.

Реакцияни аниқ температура ва шундай босимда олиб боришни таъминлаш лозимки, бунда охирги маҳсулот (масалан CHClF_2) ҳосил бўлиши билан реакция массисидан ҳайдалиши, юқори фторли бирикмалар ҳосил бўлмаслиги керак. Тайёр маҳсулотнинг учувчанлигига қараб нисбатан учувчан фторорганик бирикмалар синтези учун босим танланади.

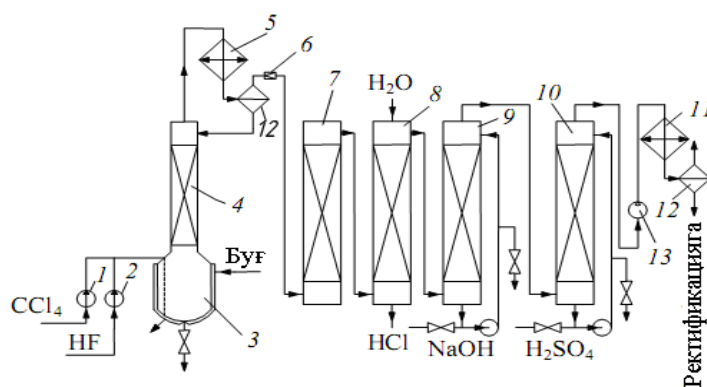
Фреонлар (совутиш воситалари). Метан ва этаннинг фтор, хлорли ҳосилаларига фреонлар дейилади. Улар газсимон ёки паст температурада қайнайдиган суюқлик бўлиб, ўқир ҳидли, ёнмайдиган, заҳарлилиги кам бўлган моддалардир. Бундай хоссаларга эга бўлгани, уларни совутиш жиҳозларида совутиш воситалари сифатида қўллаш имконини беради. Шунингдек, фреонлар фторолефинлар ишлаб чиқаришда оралиқ маҳсулотлар ҳисобланади.

Фреонларни қисқартирилган номлар билан аташ қабул қилинган: фреон-12, фреон-113. Охирги сон фтор атомини сонини, ўнг томондан битта кўп водород атомлар сонини, чап томондан биринчиси эса молекулада битта углерод атоми кам сонни кўрсатади. Масалан, фреон-12 да иккита фтор атоми бор, водород мавжуд эмас, фақат битта углерод атоми бор, бу куйидаги формулани кўрсатади: CCl_2F_2 .

Энг муҳим фреонлар саноатда хлороформ, тетрахлорметан, тетра-, пента- ва гексахлорэтан ва метилхлороформдаги хлор атомларини фторга алмашилиши орқали олинади. Қуйида баъзи бир фреонларни номи, атомосфера босимида қайнаш температураси (ёки конденсацияси) келтирилган:



Фреонлар ишлаб чиқариш. Дифтордихлорметан – фреон-12 ишлаб чиқариш технологияси билан танишамиз. Реакция тетрахлорметан ва сувсиз водород фторид асосида сурма галогенидлари иштирокида содир бўлади. Жараён 100 °C ва тахминан 3 МПа босимда олиб борилади; ушбу босимда CCl_4 , CCl_3F ва HF суюқ ҳолатда бўлади, бунда ҳосил бўлган CCl_2F_2 ни ҳайдаб олиш мумкин, бу эса CCl_3F ни кўп миқдорда ҳосил бўлишини олдини олади. Фреон-12 ни ишлаб чиқариш технологик схемаси 3-расмда ифодаланган.



3-расм. Фреон-12 ишлаб чиқариш технологиси. 1,2-насослар; 3-реактор; 4-дефлегмацияловчи колонна; 5-қайтар конденсатор; 6-дрессел вентил; 7-тозалаш

минораси; 8,9-скрубберлар; 10-куритиш колоннаси; 11-совутгич; 12-газ ажратгич; 13-компрессор.

Тетрахлорметан ва суяқ водород фторид 1,2-насослар орқали босим остида 3-реакторга юборилади (реакторга уч- ва беш валентли сурма хлорид ва фторидлари суяқ ҳолда солинган бўлади), у ерга оз-оздан хлор юборилади. Реактор коррозияга қарши қоплама билан қопланган пўлат аппаратдан иборат бўлиб, у буғ билан иситиладиган қатламли, дефлегматорли 4-насадкали колонна ва 5-қайтар совутгичдан иборат.

Ҳосил бўлаётган HCl ўзи билан органик моддалар ва водород фторид буғини олиб кетади. 4-колоннада буғлар дефлегмацияси содир бўлади, бунда тетрахлорметан ва монофтортрихлорметан реакторга қайтиб келади. Флегма ҳосил қилиш учун 5-конденсаторда дифтордихлорметаннинг бир қисми конденсацияланади. 5-конденсатордан чиқаётган буғ-газ аралашмаси асосан водород хлорид ва дифтордихлорметан ва монофтортрихлорметан, монохлортрифторметан ва водород фторид қўшимчаларидан ташкил тошган. Босимни атмосфера босимигача туширилгандан сўнг 6-дроссел вентилда HF калий фторид бўлаклари билан тўлдирилган 7-минорада ажратилади. Охиргиси HF билан реакцияга киришиб KHF_2 ни ҳосил қилади, уни электролиз усули билан фтор олишда қўллаш мумкин.

HCl дан тозалашни аввал кўриб ўтилган усулдагидек олиб бориб, концентрланган HCl олиш мумкин. 3-расмда адсорбция усули билан ортиқча олинган сув ёрдамида 8-чи скрубберда ва ишқорли сув билан 9-скрубберда оддий тозалаш келтирилган. Қолган газларни концентрланган H_2SO_4 билан 10-колоннада олиб борилади.

Фторхлорли ҳосилаларни ажратиш учун паст температурали ректификация қўлланилади. 1,0-1,2 МПа босимда 13-компрессор ёрдамида буғлар сиқилади ва 1-совутгичда номокоб ёрдамида минус $-10 -15^\circ \text{C}$ температурагача совутилади. Ҳосил бўлган конденсат ажратиш мосламасига юборилади, у бир неча ректификация колоннасидан ташкил топган бўлади. Енгил фтракция

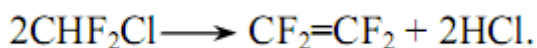
монохлортрифторметандан (озгина дифтордихлорметан аралашмаси) ташкил топган бўлиб, у ишлаб чиқаришнинг оралиқ маҳсулоти ҳисобланади.

Оғир қолдиқ ректификациядан сўнг монофтортрихлорметандан иборат бўлиб, у реакторга қайтарилади. Ҳосил бўлган фреон-12 босим остида суяқ ҳолда олинади. Совутиш воситаси сифатида қўллаш учун уни қўшимча қурилади – намликни музлатиш ёки қаттиқ адсорбентлар, масалан цеолитлар билан ишлов бериш орқали.

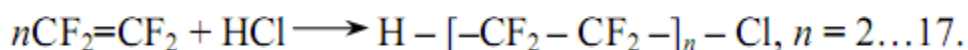
Охирги вақтларда фреонлар олиш учун газ фазасидаги CCl_4 ва HF асосида 400°C да қўзғалувчан қатламда гетероген катализатор сурма иштирокидаги синтез жараёни яратилди ва саноатга тадбиқ этилди. Бунда углеводородларни (CH_4 , C_2H_6) хлорлаш ва HF ёрдамида хлорни фторга алмаштиришни биргаликда олиб бориш таклиф этилган.

Фторорганик мономерлар. Фторорганик мономерлар орасида тетрафторэтилен ва монохлортрифторэтилен энг муҳими ҳисобланади.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (газ; атмосфера босимида $t_{\text{конд.}} 76,3^\circ\text{C}$). Тетрафторэтиленни бир нечта усуллар ёрдамида олиш мумкин. Юқори чиқим билан тетрафторэтилен олиш учун (90-95 %) монохлордифторметанни (фреон-22) атмосферага яқин босим остида катализаторсиз $650-700^\circ\text{C}$ температурада пиролиз усулидан фойдаланилади. Жараён натижасида тетрафторэтилен ҳосил бўлади ва HCl ажратиб чиқади:



C-F боғ катта энергияга эга бўлгани учун фторнинг парчаланиши кам даражада (0,5-3%) бўлади. Пиролизнинг оралиқ маҳсулотлари юқори фторолефинлар (C_3F_6 , C_4F_8) ҳисобланади, шунингдек тетрафторэтиленни водород хлорид билан ҳосил бўлган маҳсулотлари ҳам:



Тетрафторэтиленни энг кўп чиқими (тахминан 90 %) пиролиз жараёнини графитли, кумуш ёки платинали трубкаларда, шунингдек монохлордифторметанни тўлиқ бўлмаган конверсиясида (25-30 %) ҳосил бўлади.

Тетрафторэтилен олишнинг яна бир усулида дихлортетрафторэтан рух кукуни билан эритувчи иштирокида 110-130 °C ва 40 атм босимида таъсир этади:



Тетрафторэтилен молекуласидаги қўшбоғ, унинг кимёвий хоссаларини аниқлайди. Тетрафторэтилен 47-%ли сулфат кислота билан ўзаро таъсирлашади, хлор, бромни осон бириктиради ва олефинларга хос бўлган бошқа реакцияларга киришади, хусусан полимерланиш реакциясига.

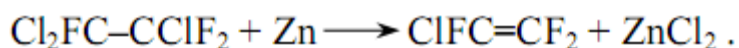
Тетрафторэтилен полимерлари 1941 йилда биринчи марта олинган. У этиленга нисбатан осон полимерланади. Тетрафторэтиленни полимерланиши натижасида политетрафторэтилен ҳосил бўлади, у 1947 йилда тефлон номи билан ишлаб чиқарилди, Россияда у фторопласт-4 номини олган:



Полимерланиш жараёни кўп микдорда иссиқлик ажралиши билан боради, шунинг учун реакцияни бир меёрда олиб бориш учун иссиқликни ташқарига чиқариш талаб этилади. Акс ҳолда реакция шиддатли тарзда, портлаш билан бориши мумкин.

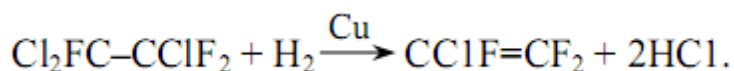
Муҳим физик-кимёвий хоссаларга (кимёвий барқарорлик ва юқори температурага чидамлилик) эга бўлганлиги сабабли политетрафторэтилен техниканинг кўпгина соҳаларида кенг қўлланилмоқда. Политетрафторэтилен қимматли электризоляцион материал сифатида ишлатилади.

Монохлортрифторэтилен CClF_2CF_2 - газсимон модда бўлиб, атмосфера босимида конденсацияланиш температураси -26,8 °C. Саноатда уни олиш учун 1,1,2-трифтортрихлорэтанни (фреон-113) спиртли эритмасига хлорид кислота билан фаоллаштирилган рух таъсир эттирилади:



Маҳсулот чиқими назарийга яқинроқ, бироқ рухни кўп микдорда сарфланиши, бошқа синтез усуллари излашни талаб этди. Гидрирланувчи

катализаторларга (Cu, Co) водород таъсир эттириш билан хлорни ажратишни ва CClF_2CF_2 ни кўп чиқим (77-96%) билан ҳосил қилиш мумкин:

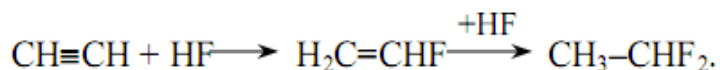


Монохлортрифторэтилен радикал инициаторлар иштирокида полимерланади ва полихлортрифторэтилен (фторопласт-3) ҳосил бўлади:

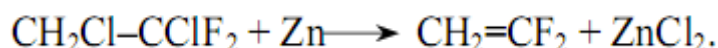


Кимёвий инерлиги жиҳатидан ушбу полимер политетрафторэтиленга яқин, лекин температурага чидамлилиги жиҳатидан унча устун эмас. У яхши диэлектриклик хоссаларини намоён этади ва оддий қуйиш ва пресслаш усуллари билан ишлов бериш орқали буюмлар олиш мумкин; қоплама сифатида ҳам қўлланилади.

Винилфторид - $\text{CH}_2=\text{CHF}$. Винилфторид олиш учун ацетиленга катализатор иштирокида водород фторид таъсир эттирилади. Катализатор сифатида сулема ва барий хлорид шимдирилган фаоллаштирилган кўмрдан фойдаланилади. Реакцияда оралик маҳсулот этилиденфторид ҳосил бўлади:

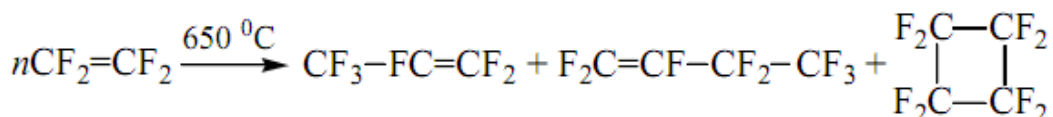


Винилиденфторид - $\text{CH}_2=\text{CF}_2$. Уни рух иштирокида 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтанни дехлорлаш орқали олинади:



Винилиденфторид асосида юқори термик ва кимёвий барқарор фторкаучуклар олинади. Бунинг учун винилиденфторид тетрафторэтилен, перфторпропилен ёки монохлортрифторэтилен билан сополимерланади:

Гексафторпропилен (перфторпропилен) перфтор-н-бутен ва перфторциклобутан билан биргаликда тетрафторэтилен ёки унинг сополимерларини пиролизи натижасида ҳосил бўлади:



Перфторпропиленни полимерланиш ва сополимерланиш маҳсулотлари муҳим техник хоссаларни намоён қилади.

Таянч сўз ва иборалар.

фторли бирикмалар, фтор, юқори металл фторидлари, фреон, фторорганик мономерлар, органик моддалар, молекула, атом, тетрафторэтилен, монохлортрифторэтилен, винилфторид, винилиденфторид.

Мавзу бўйича саволлар:

1. Фторлаш воситалари.
2. Фтор ва юқори металл фторидлари билан фторлаш.
3. Водород фторид ва унинг тузлари билан фторлаш.
4. Фреонлар ишлаб чиқариш.
5. Фторорганик мономерлар.
6. Углеводородларни каталитик фторлаш.
7. Фреон-12 ишлаб чиқариш технологияси.
8. Тетрафторэтилен олиш усуллари.
9. Монохлортрифторэтилен олиш усуллари.

ВИНИЛ МОНОМЕРЛАРИ

Режа:

1. Винил мономерлари, турлари, хоссалари ва олиниши.
2. Стирол хоссалари, қўлланилиши ва олиниш технологияси.

1. ВИНИЛ МОНОМЕРЛАРИ— умумий формуласи $\text{CH}_2=\text{CHR}$.

Улар полимер ва сополимерлар синтез қилишда мономер сифатида ишлатилади. Мисоллар:

пропилен $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$,
винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$,
винилфторид (фторэтилен) $\text{CH}_2=\text{CHF}$,
винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$,
акрил кислота $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$,
акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$,
стирол $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$

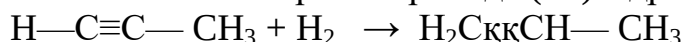
Жадвал

Винил мономерларининг физик-кимёвий хоссалари

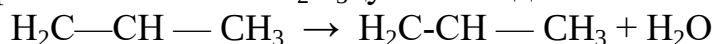
№	Мономер номи	Кимёвий формуласи	Тқай., °С	Тсуюқ., °С	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}
1.	Пропилен (пропен)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-47,7	-187,65	0,5139	-
2.	Винилхлорид (хлорэтен, монохлорэтилен)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-13,8	-158,4	0,911	1,3700
3.	Винилфторид (фторэтилен)	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	-72,2	-160,5	0,675	-
4.	Акрилонитрил (акри кислота нитрили , 2-пропен-нитрил, винилцианид)	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	77,3	-	0,8064	1,3914
5.	Винилацетат (сирка кислота винил эфири)	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	72,7	-100,2	0,9342	1,3953
6.	Акрил кислота (пропен к-та, этиленкарбон к-та)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	140,9-141,6	12-13,5	1,0511	1,4224
7.	Стирол (фенилэтилен, винилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	145,2	-30,63	0,906	1,5462

Пропилен олиш усуллари

1. Пропинни катализатор иштирокида (Pd)гидрирлаш:

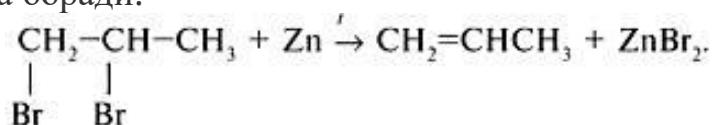


2.Изопропил спиртни дегидратациялаш. Катализатора сифатида сульфат, фосфат кислота ёки Al_2O_3 қўлланилади:

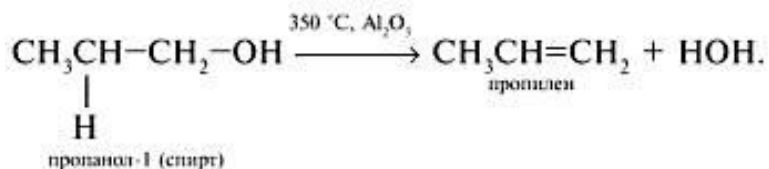


Н -ОН

3. Дигалогеналканларни парчаланиши натижасида. Реакция металллар (Zn ва х.к.) иштирокида боради:

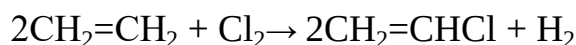


4. Саноатда пропилен крекингдан ташқари, 1-пропанолни дегидратациялаш билан олинади:

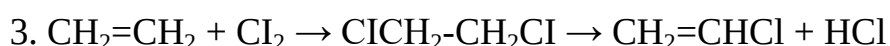


Винилхлорид олиш усуллари

1. Электролитик усул

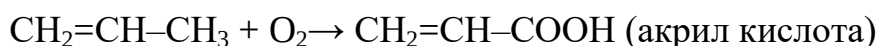


2. Окидли усул

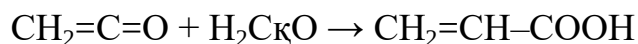


Акрил кислота (пропен кислота) олиш

1. Пропиленни буғ фазада молибден, кобалт ёки висмут катлизаторлари иштирокида кислород билан оксидлаб олинади:



3. Кетен билан формальдегид реакцияси:

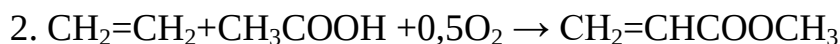


кетен

Винилацетат олиш усуллари



(катализатор рух ацетат; $T_{\text{к}} 443-453\text{K}$)



(катализатор платина, сокатализатор ишқорий металл ацетатлари; $T_{\text{к}} 373-523\text{K}$; $P_{\text{к}} 0,5-1,0\text{МПа}$)

2. Стирол нефткимёсида энг кўп ишлаб чиқариладиган маҳсулотлардан бири бўлиб, бутадиен, изопрендан кейинги учинчи ўринда туради. У турли давлатларда, жумладан Россияда, АҚШда, Канада, Германия, Франция, Япония, Италия ва бошқаларда ишлаб чиқарилади. Дунё бўйича стирол ишлаб чиқариш 30 млн тоннадан ҳам кўпни ташкил қилади.

Стирол– рангсиз, тез алангаланувчи, ўзига хос хидга эга бўлган суюқлик, сувда эримайди. Алангаланиш харорати 43°C ; қайнаш температураси $145,2^{\circ}\text{C}$; организмга таъсир этиши бўйича учинчи гуруҳ хавфига киради-меъёрида хавфли модда.

Кимёвий номи ва формуласи: фенилэтилен - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}_2$. Стирол сақлаш вақтида совуқда ҳам осон полимерланиш хусусиятига эга. Қоронғуликда ва катализаторсиз у аста секин қаттиқ ва шаффоф рангсиз массага айланиб қолади. Стирол ароматик углеводородларда яхши эрийди, этиленгликол, пропиленгликол, глицерин ва пентаэритритда чегарали эрийди.

Стиролни қўллаш соҳалари. Стирол турли полимерлар ишлаб чиқаришда қўлланилади: эластик кўпикдан тортиб, то техник пластмассаларгача. Асосан стироли полистирол ишлаб чиқариш учун сарфланади, шунингдек бутадиен-стирол каучуклар ва тўйинмаган полиэфирлар олишда қўлланилади. Полистирол кимёвий моддалар ва сув таъсирига чидамли диэлектрик модда ҳисобланади. Стиролни асосий қисми автомобил, радиотехника саноатида, бир марта қўлланиладиган уй-рўзғор буюмлари ишлаб чиқариш учун сарфланади. Пенополистирол қурилишда кенг қўлланилади, сополимерлари, автоқурилиш, техника ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади. Тўйинмаган полиэфирлар асосида қўйма изоляция, цементлар, стеклопластиклар олинади.

Стирол олиш усуллари. Дунё бўйича 90 % стироли этилбензолни дегидрирлаш орқали олинади.



Стирол ишлаб чиқариш корхонаси

Жараённинг физик-кимёвий асослари. Стироли этилбензолни каталитик дегидрирлаш ва дегидрирлаш маҳсулотларини кейинги ректификациялаш орқали 99,8% тозаликда олинади.

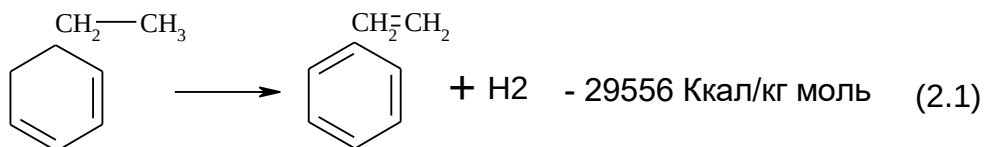
Этилбензолни дегидрирлаш жараёни сув буғи ёрдамида К-28У маркали катализатор (таркибида темир оксиди ва оз миқдорда калий, рубидий, цирконий бўлади) иштирокида олиб борилади. Сув буғи жараённинг парциал босимини камайтириш учун қўшилади, натижада реакция мувозанати стироли ҳосил бўлиш томонига силжийди ва катализатор юзасида оралиқ реакциялар содир бўлмайди.

Этилбензолни дегидрирлаш реакцияси икки босқичли адиабат туридаги реакторда олиб борилади. Биринчи босқичдан кейин стироли миқдори 23 % дан кам бўлмайди; иккинчи босқичдан кейин эса 47% етади.

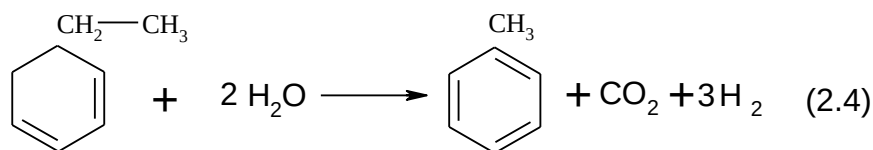
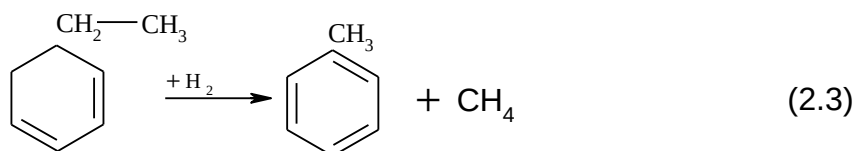
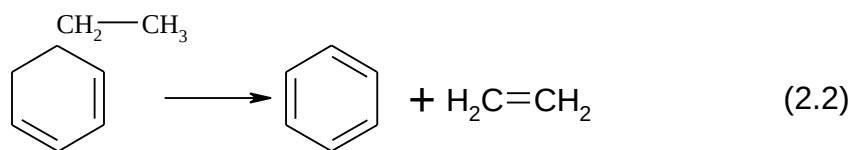
Жараён температураси 550-640°C; Этилбензол:буғ нисбати 1:3÷3,5; катализатор қатлами устидаги босим 0,1 МПа тенг бўлади. Жараён эндотермик тарзда, хажм кўрайиши билан содир бўлади. Температура кўтарилиши ва парциал босим камайиши билан этилбензолни стиролга айланиши ортади.

Этилбензолни дегидрирланиш жараёни фаолланиш энергияси 152 кДж/молга тенг. Бу эса реакция тезлигини температурага боғлиқлигини кўрсатади.

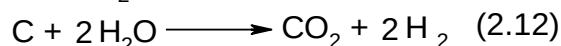
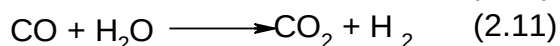
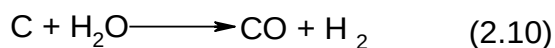
Дегидрирлашдаги асосий реакцияси қуйидагича:



Оралиқ реакциялар:



Углеводородлар парчаланишидан катализатор юзасида ҳосил бўладиган углерод, сув буғи ёрдамида йўқотилади:



Катализаторни узлуксиз регенерацияси содир бўлади ва унинг хизмат қилиш муддати 1,5-2 йилга тенг бўлади.

Охирги йилларда асосан, темир оксидли катализаторлар қўлланилмоқда, уларнинг таркиби қуйидагича: 55–80 % Fe_2O_3 , 2–28 % Cr_2O_3 , 15 – 35 % K_2CO_3 ва

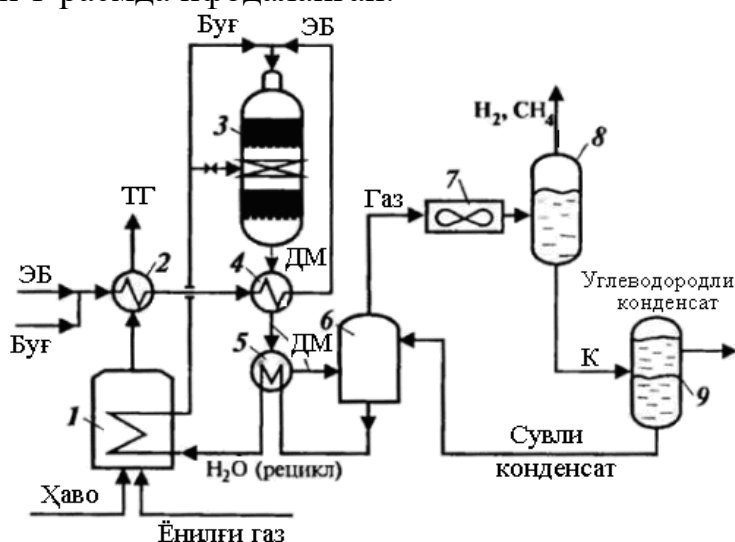
бошқа оксидли қўшимчалар. Россияда эса К – 24 катализатори қуйидаги таркибда (% мас.) қўлланилади: Fe_2O_3 – 66-70; K_2CO_3 – 19-20; Cr_2O_3 – 7-8; ZnO_2 – 2,4-3,0; K_2SiO_3 – 2,0-2,6.

Этилбензолни дегидрирлаш реакциялари учун қўлланиладиган реакторда бир нечта катализатор қатлами мавжуд бўлади. Биринчи қатламга этилбензол ҳаммаси, ва сув буғининг оз қисми юборилади. Иситилган буғнинг қўшимча миқдори қатламлар орасидаги масофага юборилади. Бунинг натижасида аралашманинг температураси кўтарилади ва аралашманинг суюлиши босқичма-босқич амалга ошади.

Бундай реакторнинг афзаллиги қуйидагича:

- буғни нисбий сарфини камайтиради;
- юқори селективлик (89-90%) таъминланади;
- конверсия даражаси юқори бўлади (60-75%);
- жараён интенсивлиги юқори бўлади.

Икки босқичли адиабат реактор ёрдамида этилбензолни стиролгача дегидрирлаш схемаси 1-расмда ифодаланган.



1–расм. Этилбензолни стиролгача дегидрирлаш схемаси: 1–буғ билан иситиладиган печь; 2–этилбензолни буғлатгичи; 3–дегидрирлаш реактори; 4–этилбензолни иситгичи; 5–утилизатор қозон; 6–кўпикли аппарат; 7–ҳаво совутгичи; 8–сепаратор; 9–сепаратор.

Оқимлар: ЭБ–этилбензол (тоза ва рецикл); H_2 , CH_4 –ёқилғи газлар ёқилғи тармоғига боради; ТГ–тутун газлари; К–конденсат; ДМ–дегидрирлаш маҳсулотлари.

Хомашё этилбензол рецикл ва сув буғи билан биргаликда 2-иссиқлик алмаштиргичга юборилади. 4-иссиқлик алмаштиргичда буғлар 500-520 °С хароратгача иситилади. Реакторга келгунча этилбензол, сув ва иситилган сув буғлари аралашishi содир бўлади ($t_{\text{к}} 700\text{--}730$ °С). 1-буғ иситгич печида иситилган буғ генерирланади. Аралашманинг 3-реакторга кириш харорати 600–640 °С ташкил этади, чиқиш вақтида эса харорат 50–60 °С га пасаяди. Бу дегидрирлаш реакциясининг эндотермиклиги билан боғлиқ. Этилбензол 5-утилизатор қозондан келаётган тўйинган сув буғи билан суюлтирилади. 6-кўпикли жихозга контакт газ

ўтказилади, у ерда қўшимча 102°C гача совутилади ва катализатор чангидан тозаланади. 7-ҳаво совутгичи ёрдамида совутилади, контакт газ таркибидаги сув ва углеводородлар конденсацияланади. 8-сепараторда реакциянинг газсимон маҳсулотлари ажратилади. 9-фазалар ажратгичида углеводородлар сувдан ажратилади, сўнгра ректификацияга юборилади. 6-кўпикли жихозга сувли қатлам келади ва у ерда эриган углеводородлардан тозалангандан сўнг 5-утилизатор қозонга ва кейин рециклга юборилади.

Стиролни полимерланишини олдини олиш учун газ фазада 580-630°C хароратда ингибиторлар: парахинондиоксим (ДОХ), 4-нитрофенол, 2,6-дитретбутил-4-диметиламинометил-фенол, гидрохинон қўшилади.

Реакцияни маҳсулотлар ҳосил бўлиш томонига буриш учун, этилбензол сув буғи билан 1:3 масса улушида аралаштирилади.

Этилбензолни дегидрирлаш жараёнининг камчилиги – бу ҳосил бўлган стиролни реакцияга киришмаган этилбензолдан ажратишни қийинлигидадир. Хароратни ошириш эса оралиқ маҳсулотларни чиқимини кўпайишига олиб келади. Селективликни 90%-га етказиш учун энг самарали катализатор ва керакли реактор конструкциясини танлаш билан жараёни оптимал шароитда олиб бориш лозим. Кўп микдорда иситилган буғдан фойдаланиш ушбу жараёни қимматлашишга сабаб бўлади.

Таянч сўз ва иборалар

винил мономерлари, стирол, этилен, пропилен, этилбензол, полимерланиш, дегидрирлаш, углеводородлар, катализатор, реактор, акрил кислота, винилацетат.

Назорат саволлари

1. Винил мономерлари, турлари, хоссалари ва олиниши.
2. Стирол хоссалари, қўлланилиши.
3. Стирол олиш усуллари.
4. **Этилбензолни стиролгача дегидрирлаш схемаси.**
5. **Винилацетат олиш усуллари.**
6. **Акрил кислота олиш усуллари.**

АКРИЛ МОНОМЕРЛАРИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Режа

1. Акрил мономерлари, турлари.
2. Акрилонитрил ишлаб чиқариш.

Акрил мономерлари, масалан:

- акрил кислота $\text{CH}_2=\text{CH COOH}$;
- метакрил кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$;
- акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$;
- метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.

Акрил ва метакрил кислоталар, уларнинг мураккаб эфирлари, нитриллар ва амидлар муҳим мономерлар бўлиб, уларни полимерланиши билан полиакрил

кислота, полиакрилатлар, эфирлар: бутил-, трет-бутил-, изобутил-, метил- ва этилакрилатлар, полиакрилонитрил. Акрил кислота эфирларини полимерланиши ва винил мономерлари билан сополимерланиши натижасида акрилат каучуклари олиш мумкин.

Акрилат каучуклари иссиқликка, озон ва кислород, УБ-нурлар таъсирига чидамли бирикмалар ҳисобланади.

Полиакрил кислота – саноатда қўлланиладиган турли хил сувли эритмалар учун гидрофил қуюқлаштирувчидир.

Полиакрилат ва полиметакрилатлар органик шиша, синтетик тола, акрил смолалари ва турли эмулсиялар сифатида целлюлоза-қоғоз, лок-бўёқ, тўқимачилик ва терини қайта ишлаш саноатида кенг қўлланилади. Айниқса полиметилметакрилат шаффоф органик шиша сифатида кенг қўлланилади.

Акрилатларни бошқа мономерлар билан сополимерланиши орқали полимер материалларининг хоссалари яхшиланади ва қўллаш сохалари кенгаяди. Масалан, акрилатлар ва акрилонитрил ёки винилхлорид асосидаги сополимерлар полимер материалларининг эритувчиларга бўлган чидамлилигини оширса, акрил кислота асосидаги сополимерлар эса акрилатларни қутблилигини оширади, бу эса уларни адгезион ва қуюқлаштирувчилик хусусиятларини яхшилайди.

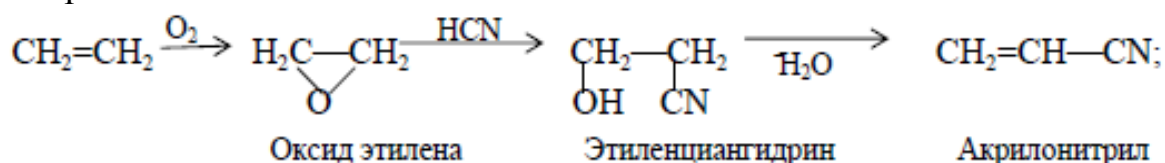
Акрил кислота ишлаб чиқаришга нисбатан унинг ҳосилаларини ишлаб чиқариш қўлаи анча кенг, масалан акрилонитрил.

Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ биринчи марта 1893 йилда француз Море томонидан синтез қилинган бўлиб, фақатгина 1930 йилда унга нисбатан эътибор қаратилди. Бунда акрилонитрил асосида бутадиен-нитрил каучук олинди. Кейинчалик саноат миқёсида у билан бошқа винил мономерлари асосида кимёвий толалар олина бошланди. Кимёвий толалар костюм тикиш учун қўлланиладиган мотолар олишда, сунъий мўйна олишда, гиламлар тўқишда ва пахта ёки шерст билан бирга қўшилиб матолар тўқишдафойдаланилади. Акрилонитрил кўп миқдорда полиакриламид, полиэлектролитлар ва бошқа маҳсулотлар олиш учун қўлланилади.

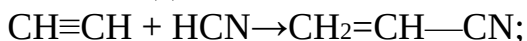
Акрилонитрил – рангсиз шаффоф, ўткир ҳидли суюқлик. Т.қайн. 350,3 К (77,3 °С), Т.суюқ. 191 К (-82 °С), d_4^{20} 0,8064г/см³, n_D^{20} 1,3914. Сувда кам миқдорда эрийди (293К ҳароратда 7,3 %(масса). Кўпчилик органик эритувчиларда яхши аралашади.

Ҳозирда акрилонитрилни саноат миқёсида ишлаб чиқаришни қуйидаги усуллари мавжуд:

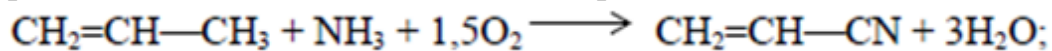
1) этиленни кислород билан оксидлаш орқали этилен оксид, унга синил кислота таъсир эттириш билан этиленциангидрин, уни дегидратациялаш билан акрилонитрил олиш:



2) ацетилен ва синил кислотадан:



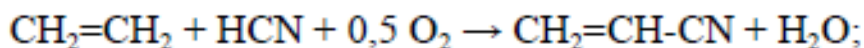
3) пропиленни оксидли аммонолизлаш орқали:



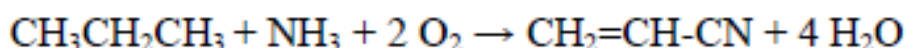
4) пропилен ва азот оксидидан:



5) этилен, синил кислота ва кислородни тўғри таъсир этиши орқали:



6) пропанни оксидли аммонолизлаш орқали:



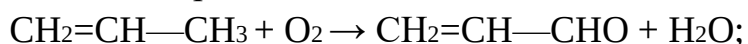
Пропиленни оксидли аммонолизлаш орқали акрилонитрил олиш усули 1960 йили “Сохио” (АҚШ) фирмаси томонидан саноат миқёсида йўлга қўйилди. Ҳозирда ушбу усул акрилонитрил олишнинг асосий усули ҳисобланади. Бунда дастлабки моддалар сифатида пропилен, ҳаво ва сув буғи, аммиак, висмутфосформолибден катализатори қўлланилади; ҳарорат 673-773К, босим 0,4 МПа ташкил қилади. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ таркибига 0,2% фосфор қўшилганда катализатор фаоллиги юқори бўлади. $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6$ оптимал моль нисбати (0,9:1)-(1,05:1) тенг бўлганда пропилен конверсияси 80%-ни ташкил қилади.

Катализатор шакллантирилган фаол массадан ёки турли инерт сорбентларга ўрнатилган фаол массалардан иборат бўлади, уларни трегер катализаторлари дейилади. Трегер катализаторлари механик барқарор ва термик мустаҳкам бўлади, қимматбаҳо металллар – висмут ва молибден миқори кам бўлади.

Трегер катализаторларини тайёрлашни икки хил усули мавжуд: ташувчи ва каталитик фаол компонентларни биргаликда чўктириш, ҳамда инерт ташувчига каталитик фаол компонентли эритмани шимдириш орқали.

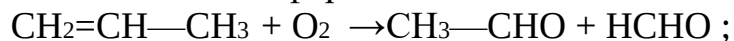
Оксидли аммонолиз усули билан пропилендан акрилонитрил олишда асосий реакциялар билан бир қаторда қўшимча реакциялар ҳам содир бўлади:

1) пропиленни акролеингача оксидланиши:



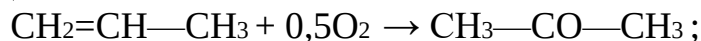
Акролеин

2) пропиленни ацеталдегид ва формалдегидгача оксидланиши:



Ацетальдегид Формальдегид

3) пропиленни ацетонгача оксиланиши

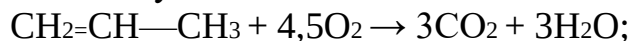


Ацетон

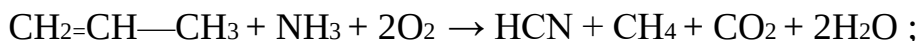
4) пропиленни углерод икки ва сувгача:



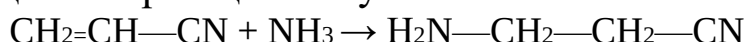
ва углерод тўрт оксид ва сувгача оксидланиши:



5) пропилен ва аммиакни биргаликда оксидлангиб синил кислота ҳосил бўлиши:



6) акрилонитрилни аммиак билан ўзаро бирикиши натижасида цианэтиламин ва ацетонитрил ҳосил бўлиши:



Цианэтиламин



ФормальдиминАцетонитрил

Оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлишини камайтириш учун реакцияга аммиакни ортиқча миқдорда берилади.

Жараённинг принципиал схемаси 1-расмда ифодаланган. Жараён қуйидаги босқичлардан иборат:

- акрилонитрил синтези;
- аммиакни нейтраллаш ва реакция маҳсулотлари аралашмасини ажратиш;
- синил кислотани ажратиш ва акрилонитрилни енгил ва оғир кўшимчалардан тозалаш;
- товар акрилонитрилни ажратиш;
- товар ацетонитрилни ажратиш ва оқова сувларни бирламчи тозалаш.

Сууюқ аммиак ва пропилен фракцияси 1 ва 2 жихозларда этиленгликол ва сувли аралашма ёрдамида буғлатилади. Газсимон аммиак, пропилен фракцияси ва ҳаво илгари кўрсатилган нисбатларда кўзғалувчан қатламли катализаторли 3-реакторга юборилади. Реактор сувликонденсат ёрдамида совутилади. Реакция иссиқлиги ҳисобига юқори босимли буғ ҳосил бўлади, у ҳаво турбокомпрессори приводини ишлашини таъминлайди, компрессордан чиқаётган буғ маҳсулотларни ажратишда фойдаланилади. Реактордан чиқаётган иссиқ газлар 4-утилизатор-қозондан ўтиши натижасида ўрта босимли буғ ҳосил бўлади.

Қисман совуган газларни дастлаб 5-абсорберда циркулланаётган аммоний сульфатнинг сульфат кислотадаги эритмаси ёрдамида аммиакдан тозаланади. Абсорберда ишлатилган аммоний сульфат эритмаси буғлатилиб, кристаллантирилади, бунда 1 т акрилонитрилга нисбатан ҳисобланганда 400 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ҳосил бўлади. Кейинги босқичда 6-абсорберда газ тркибидаги акрилонитрил, синил кислота ва ацетонитрил сувга ютилтирилади, кетаётган газ эса атмосферага чиқарилади ёки печда ёқилади.

Сувли акрилонитрил 13-колоннада азеотроп қуритишга ўтказилади. 14-сепараторда сувли ва акрилонитрилли қатлам ажратилади. Биринчисини 11-колоннага қайтарилади, чунки унинг таркибида эриган акрилонитрил бўлади, иккинчисини 13-колоннани суғориш учун фойдаланилади. Қуруқ акрилонитрил 13-колонна кубда йиғилади ва 15-колоннада ректификациялангандан сўнг керакли тозаликдаги дистиллят қўринишида олинади. Маҳсулотларни ажратиш вақтида акрилонитрилни полимерланишини олдини олиш учун ингибитор қўшилади.

Таянч сўз ва иборалар

Акрил мономерлари, акрилонитрил, оксидли аммолиз, пропилен, реакция, акролеин, маҳсулот, синил кислота, трегер катализатори, формалдегид.

Назорат саволлари

1. Акрил мономерлари, турлари.
2. Акрилонитрил, хоссалари ва қўллаш сохалари.
3. Акрилонитрил ишлаб чиқариш.
4. Оксидли аммолиз усули билан пропилендан акрилонитрил олиш.
5. Этилен асосида акрилонитрил олиш.

ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИ ОКСИДЛАШ БИЛАН КИСЛОРОДЛИ БИРИКМАЛАР ОЛИШ

Режа:

1. Кириш. Олефинларни оксидлаш.
2. Этилен оксид ишлаб чиқариш.
3. Пропилен оксид ишлаб чиқариш.

1. Реакция жараёнида қандай кимёвий боғ узулишига қараб олефинларни оксидлашни қуйидаги турлари мавжуд:

1. Юмшоқ оксидлаш – бунда фақат π -боғнинг узилиши содир бўлади.

а) Саноатдаги реакция – Вакер жараёнида карбонилли бирикмалар ҳосил бўлади;

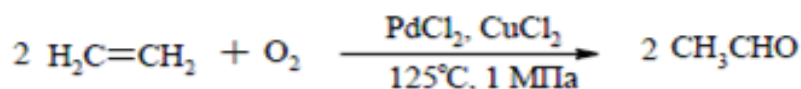
б) Прилежаева реакцияси – эпоксидлар (оксиранлар) ҳосил бўлиши;

в) Вагнер реакцияси (цис-гидроксиллаш) – калий перманганатнинг нейтрал эритмаси билан совутиш билан оксидлаш.

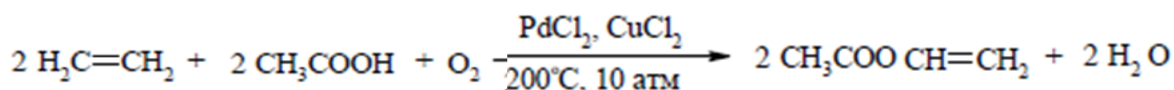
2. Кучли оксидлаш - σ - ва π -боғларнинг узилиши билан содир бўлади, яъни углерод занжирининг узилиши натижасида карбон кислота ёки кетонлар ҳосил бўлади. Оксидлаш кучли оксидловчи аралашмалар ёрдамида қиздириш билан олиб борилади.

3. Озонлашда – озон билан таъсирланиш ва ҳосил бўлган озонидни гидролизга учратиш натижасида алдегид ёки кетонлар ҳосил бўлади.

1. Вакер-жараёни. Бунда этилен таркибида палладий ва мис икки хлорид бўлган хлорид кислотанинг суви эритмаси билан оксидланади. Ушбу реакцияларни умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

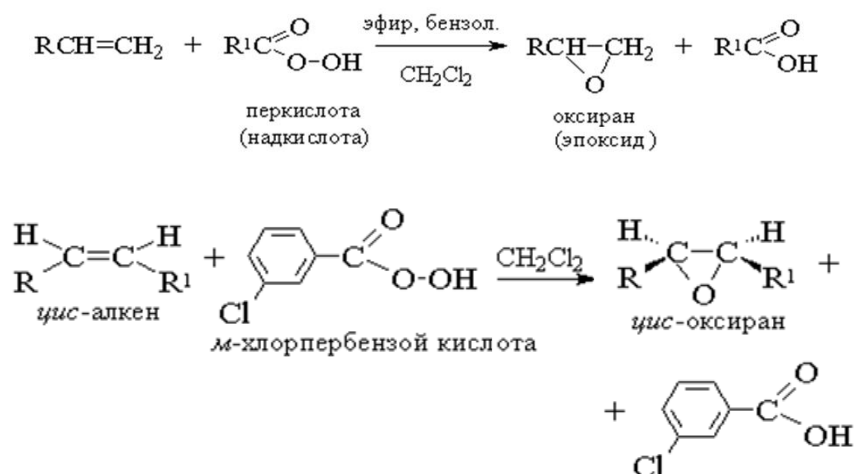


Агарда Вакер-жараёнда сувнинг ўрнига сирка кислота қўлланилса, унда винилацетат ҳосил бўлади:

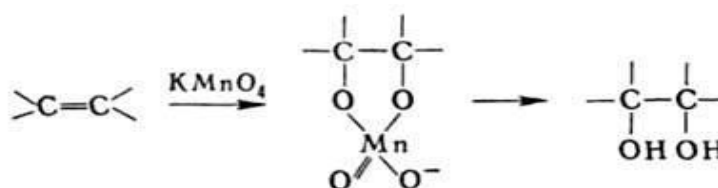


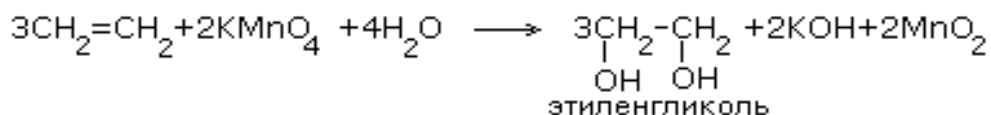
2. Н.А.Прилежаева реакцияси, (1909 й.) – Эпоксидлаш

Ациклик ёки циклик алкенларни перкислоталар (надкислоталар) RCOOOH билан ўзаро реакцияси натижасида эпоксидлар (оксиранлар) ҳосил бўлади:



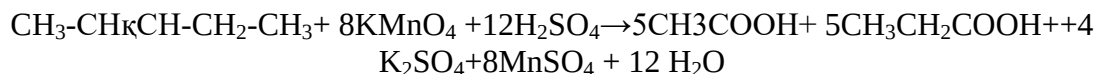
3. Вагнер реакциясида C_C боғли бирикмаларни (олефинлар) KMnO_4 иштирокида гидроксиллаш натижасида цис- α -гликолла ҳосил бўлади:





2. Кучли оксидлаш

Олефинларни KMnO_4 ни концентраланган эритмаси билан кучли оксидланиши кислотали муҳитда қиздириш орқали олиб борилса, қўшбоғни тўлиқ узилиши содир бўлади:

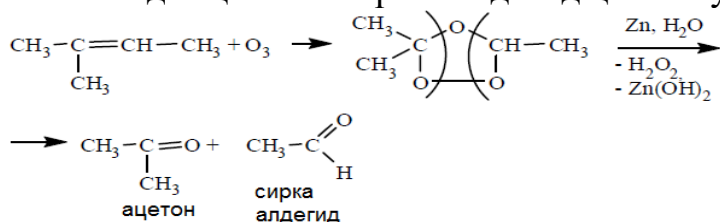


Агар қўшбоғ биринчи углерод атомидан кейин бўлса, унда CO_2 ҳам ҳосил бўлади:

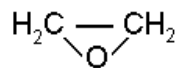


2. Олефинларни озонлаш – Гарриес реакцияси

Олефинларга паст ҳароратда озон билан ишлов берилганда озонидлар ҳосил бўлади, унинг рух кунуни иштирокида сувтаъсирида парчаланиши натижасида алдегид ва кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, 2-метил бутен-2 ни озонлаш натижасида ацетон и сирка альдегид ҳосил бўлади:



3. Этилен оксид ишлаб чиқариш



ЭТИЛЕНОКСИД ([оксиран](#), 1,2-эпоксиэтан) - мол. м. 44,05; эфир ҳидини эслатувчи рангсиз [газ](#) ёки суюқлик; Т.суюқ. $-112,5^\circ\text{C}$, Т.қайн. $10,7^\circ\text{C}$; 0,8697; 1,3597; сув, этанол, углеводородлар ва бошқа органик эритувчиларда яхши эрийди.

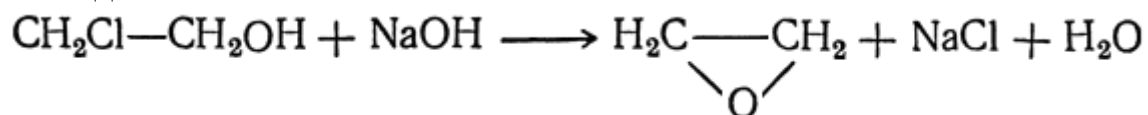
Этилен оксид органик синтезнинг муҳим маҳсулоти ҳисобланади. Муҳим кимёвий хомашё сифатида этиленоксид ишлаб чиқариш полиэтилендан кейинги иккинчи ўринда туради ва дунё бўйича унинг истеъмоли 14,6% тенг (1-жадвал). У этиленгликол, галогенгидринлар, этаноламинлар, диоксан, фенилэтанол, полиэтиленгликол, ноионоген СФМ ишлаб чиқаришда ва медицинада медицина инструментлари ва бир марта фойдаланилувчи шприцларни стерилизациялашда қўлланилади.

Жадвал - Дунё бўйича этилен оксид ишлаб чиқариш

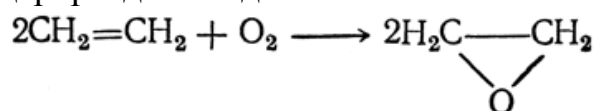
Давлатлар	Ишлаб чиқариш корхоналари сони	Ишлаб чиқариш қуввати, минг тонна
Шимолий Америка (АҚШ, Канада, Мексика)	16	5443
Жанубий Америка (Бразилия, Венесуэла)	3	394
Россия	3	620
Европа		
Белгия	2	770
Франция	1	215
Германия	4	995
Нидерландлар	2	460
Испания	1	100
Туркия	1	115
Англия	1	300
Яқин Шарқ		
Эрон	2	201
Кувайт	1	350
Саудия Арабистони	2	1781
Осиё		
Хитой		1354
Тайван	4	820
Ҳиндистон	2	488
Индонезия	1	175
Япония	4	949
Малайзия	1	385
Жанубий Корея	3	740
Сингапур	1	80

2 Этиленоксид олиш усуллари

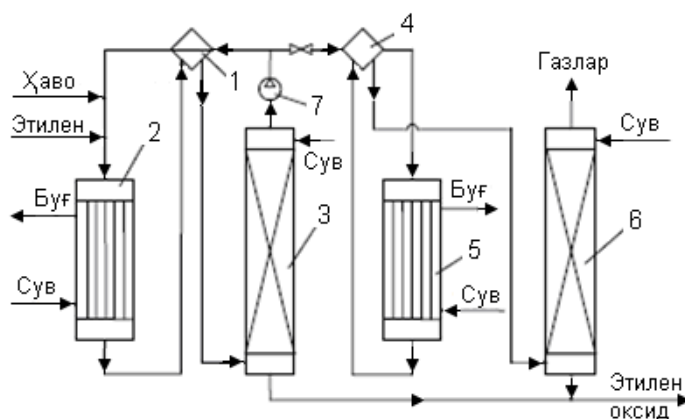
1. Этиленхлоргидринга концентрланган ишқорлар таъсир эттириш билан этилен оксид олиш:



2. Этиленни майдаланган кумуш катализатори иштирокида ҳаво кислороди ёрдамида 300—400° С ҳароратда оксидлаш:



Этиленни ҳаво кислороди иштирокида оксидлаш этилен оксид олишдаги биринчи вариант бўлиб, у ҳозиргача ўз мавқеини йўқотмаган. Унинг соддалаштирилган технологик схемаси 1-рамда ифодаланган.



компрессор.

Тоза ҳаво ва этилен биринчи босқичли оксидлашга юборилишдан аввал шу босқичдан келаётган рециркулланган газлар билан аралаштирилади. 3-абсорбер юқорисидаги газлар (ишчи босимгача сиқилгандан сўнг) 1-иссиқлик алмаштиргичда 2-реактордаги газ билан қўшимча иситилади. 2-реакторга

келаётган аралашма таркиби 4...6 % (ҳажм) этилен, 6...8 % (ҳажм.) кислород ва 8...10 % (ҳажм) CO₂; қолгани – азот ва дастлабки этиленли инерт аралашмалардан иборат.

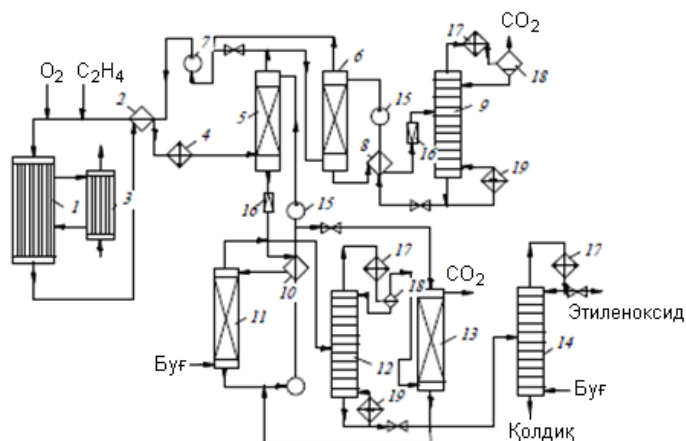
Биринчи реактордаги оксидлаш жараёни 1-4 секунд вақтда давомида ва этилен конверсия даражаси 30...40 %, этилен оксид миқдори 1,5% (ҳажм) бўлгунча боради. Газ иссиқлигидан 1-иссиқлик алмаштиргичда дастлабки хомашё аралашмани иситиш учун фойдаланилади ва газлар қўшимча соутилгандан сўнг биринчи босқичли 3-абсорберга юборилади, у ерда этиленоксид сувга юттирилади. Абсорбердан чиқаётган газлар иккита очимга ажралади: асосий қисм биринчи босқичли оксидлаш реакторига, қолган қисми 4-иссиқлик алмаштиргич орқали 5-реакторга оксидлашни давом эттириш учун кетади. 5-реакторда этиленоксидни максимал миқдорда ҳосил бўлиш учун оптимал шароит яратилади. 5-реактордан чиқаётган газлар 4-иссиқлик алмаштиргичда совутилади ва 6-абсорберга ўтказилади, у ерда этиленоксид абсорбентга ютилади. Абсорбердан чиқаётган газлар атмосферага ташланади, 3 ва 6-абсорбердан келаётган этилен оксид ва CO₂ эритмалари биргаликда қайта ишланади ва тоза этиленоксид ажратиб олинади. Этиленни конверсия даражаси 90%, ўртача селективлик 65% бўлганда этиленоксидни этиленга нисбатан олгандаги чиқими 60% ташкил қилади.

Этиленни кислород билан оксидлаш этиленоксид олишдаги энг самарали усуллардан бири ҳисобланади. Оксидлашда қимматроқ кислородни қўлланилишига қарамай ушбу усулнинг афзаллиги оксидлаш селективлигини 70-75% оширилганлиги ва этиленни кетувчи газлар билан биргаликда атмосферага чиқишини камайтирилгани, ҳамда жихозлар ўлчамини кичиклаштирилганидир.

Этиленни кислород билан оксидлашда ҳам этиленоксид абсорбциялангандан сўнг газларни рециркуляцияси амалга оширилади. Оксидлаш реакциясида этилен кислородга нисбатан ортиқча миқдорда олинади ва реактордан битта ўтиш даврида этиленнинг конверсия даражаси >10 % тенг бўлади. Инерт аралашмаларни этилен ва кислороддаги миқдори унча кўп бўлмайди, шунинг учун аралашма таркибини бир хил ушлаб туриш учун газнинг

оз қисмини чиқариб туриш етарлидир. Бу эса битта реакторда ишлаш имконини яратади. Бироқ CO_2 ҳосил бўлаётганлиги сабабли, рециркулятдаги унинг концентрациясини бир хилда ушлаб туриш учун циркулланувчи газни CO_2 дан тозалаб туриш талаб этилади.

Этиленни кислород билан оксидлаш орқали этиленоксид ишлаб чиқариш технологик схемаси 2-расмда ифодаланган.



2-расм.Этиленни кислород билан оксидлаш орқали этиленоксид ишлаб чиқариш технологик схемаси: 1–реактор; 2, 8, 10–иссиқлик алмаштиргичлар; 3–буғгенератор; 4–совутгич; 5,6,13– абсорберлар; 7–циркуляцион компрессор; 9–десорбер; 11–буғлатиш колоннаси;12,14–ректификация колонналари; 15–насос; 16–дроссел вентил; 17–конденсатор; 18–сепаратор; 19–қайнатгич

Рециркулланган газ 2МПа босимгача сиқилади ва 2-иссиқлик алмаштиргичда иситилади ва тоза этилен ва кислород билан аралаштирилади. 1-реакторга келаётган аралашма таркиби 20...30% (ҳажм) этилен, 7...8 % (ҳажм) кислород ва 4...5 % (ҳажм) CO_2 ; қолгани– дастлабки газлардаги инерт аралашма (N_2 , Ar ва ҳ.к.). Оксидлаш 1-трубали реакторда олиб борилади, трубалар орасига совутиш воситаси юборилади; 2-буғ генераторида буғ 2МПа босимда ҳосил бўлади. Таркибида 1,8-2 % (ҳажм) этиленоксид бўлган реакция газлари 2-иссиқлик алмаштиргичда ва 4- совутгичда совутилади ва 5-абсорберга узатилади, у ерда этиленоксиднинг ҳаммаси ва CO_2 нинг бир қисми сувга

ютилади. Абсорбердан кейин газлар икки оқимга бўлинади: биринчи оқим тўғри рециркуллашга, иккинчиси эса 6-абсорберга CO₂ ни калий карбонатнинг сувли эритмаси билан ювиш учун юборилади:



Босим остида совуқ шароитда калий карбонат газ таркибидаги CO₂ ни ютади ва ушбу тозаланган газ 7-компрессор ёрдамида ишчи босимгача сиқилгандан сўнг реакторга қайтарилади. Абсорберда ҳосил бўлган эритма 8-иссиқлик алмаштиргичда иситилади, дросселланади ва 9-абсорберга ўтказилади. У ерда иситиш билан CO₂ ҳайдалади. Регенерланган абсорбент насос ёрдамида 8-иссиқлик алмаштиргич орқали 6-абсорберга қайтарилади. 5-абсорбер кубидagi этиленоксид ва CO₂ дан иборат сувли эритма 0,5 МПа босимгача дросселланади ва 10-иссиқлик алмаштиргич орқали 11-буғлатиш колоннасига юборилади, у ерда этиленоксид CO₂ ва сувнинг бир қисми ҳайдалади. Сувнинг асосий қисми кубда қолади ва 10-иссиқлик алмаштиргичда совутилгандан сўнг 5-абсорберга қайтарилади. 11-буғлатиш колоннадаги буғлар 12-ректификация колоннага келади, у ерда CO₂ ва этиленоксиднинг бир қисми ҳайдалади. Этиленоксид газ таркибидан 13-абсорберда сувга ютилади, сувли эритма 11-колоннага ўтади. 12-колонна куб суюқлиги 14-ректификация колоннасида фракцияларга ажратилади ва тоза этиленоксид ажратиб олинади.

Ушбу усул билан этиленоксид ишлаб чиқариш тежамкорлиги жихатидан ҳаво билан оксидлаш усулига нисбатан устунликка эга.

Афзалликлари:

- иссиқликдан самарали фойдаланиш усули амалга оширилган;
- атроф-муҳитга зарарли ташланмалар чиқарилмайди.

Пропилен оксид ишлаб чиқариш

Режа:

1. Пропилен оксид, хоссалари, қўлланилиши.
2. Пропилен оксид олиш усуллари.

1. Пропилен оксид (метил оксиран, 1,2-пропиленоксид, 1,2-эпоксипропан) рангсиз, шаффоф, тез алангалануви, эфир ҳидли суюқлик.

Органик эритувчиларда яхши эрийди, сув билан 20 °C температурада 1:1,5 нисбатда аралашади. Унинг физик хоссалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жалвал

Пропилен оксиднинг физик хоссалари

Кўрсаткичлар	Қийматлари
Молекуляр массаси	58
Суюқланиш температураси, °C	112
Қайнаш температураси, °C	34,5-34,9
Зичлиги, d_4^{20} г/см ³ 20 °C	0,859
Нур синдириш кўрсаткичи n_d^{20}	1,3660
Критик температураси, °C	209,15
Критик босим, МПа	4,92
Иссиқлик сиғими, C_p ° Дж/кг•К	1,97
Динамик қовушқоқлиги (25°C), мПа•с	0,28

Пропилен оксид кўп тоннада ишлаб чиқариладиган маҳсулот ҳисобланади. Унинг асосида полиуретанлар, гликолар, косметик воситалар, сирт-фаол моддалар, медицина препаратлари олинади. Шунингдек пропилен оксид – пропиленгликол, эпихлоргидрин каучуклар, полиэфир смолалари олишда оралик маҳсулот ҳисобланади.

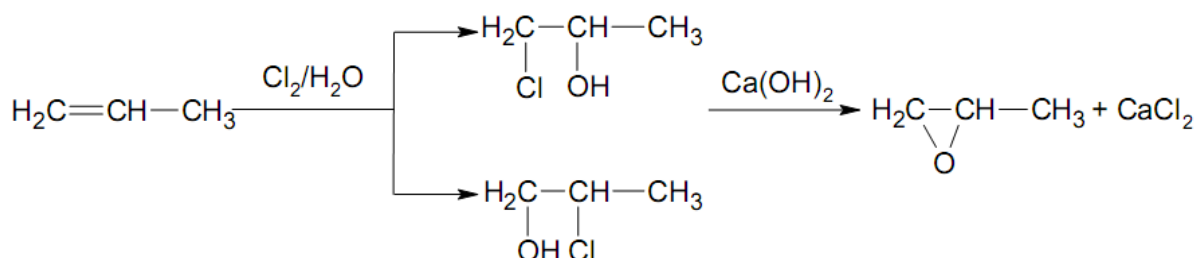
2. Пропилен оксидни дунё бўйлаб ишлаб чиқариш йилига 10 млн тоннани ташкил қилади. Унинг 65%-и блок сополимерлар олишда (полиуретанлар, полиэфирлар, пластификаторлар), 18%-и пропиленгликолга қайта ишланади, қолган қисмидан олиго- ва полипропиленгликол, уларнинг алкил эфирлари, изопропаноламинлар ва бошқа маҳсулотлар олинади. Ҳозиргача пропиленни тўғри оксидлаш билан пропилен оксид ишлаб чиқаришнинг самарали усули яратилмаган.

Ҳозирда пропилен оксид ишлаб чиқаришнинг қуйидаги усуллари мавжуд:

- хлоргидринли;
- электрохимёвий;
- пропиленни надкислоталар билан эпоксидлаш;
- пропиленни молекуляр кислород билан оксидлаш (газ ва суюқ фазада, сирка кислота иштирокида);
- пропиленни углеводород пероксидлари билан оксидлаш.

Дунёда саноат миқёсида пропилен оксид ишлаб чиқаришда асосан хлоргидринли ва пропиленни углеводород пероксидлари билан оксидлаш усулидан фойдаланилади.

Хлоргидринли усул. 1968 йилга қадар пропилен оксид фақат хлоргидринли усул билан олинган:



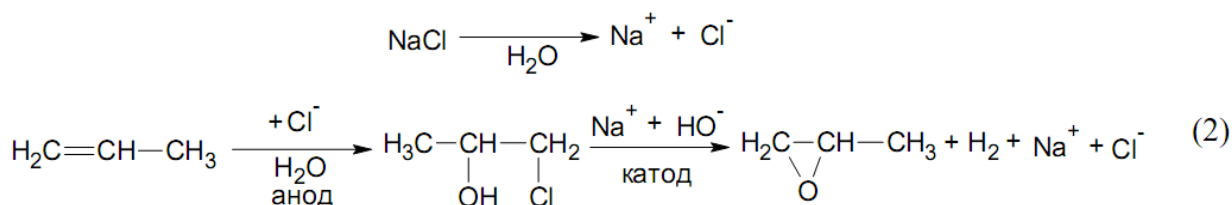
Реакцияда оралиқ маҳсулот пропиленхлоргидрин ҳосил бўлади, унга охакли сут билан ишлов бериш натижасида пропилен оксид ва калций хлорид олинади.

Ушбу жараёнда эквимол миқдорда олинган пропилен ва хлор ортиқча миқдорда олинган сув билан аралаштирилади. Реакция 35-40 °С температурада олиб борилади.

Реакцияда қўшимча: дихлорпропан, дихлордипропил эфир изомерлари, хлорацетон ва бошқа моддалар ҳосил бўлади. Пропиленхлоргидрин чиқими 87-90% ни пропилен оксид эса 95%-ни ташкил қилади. Олинган пропилен оксид гидратацияланиб, гликолга айланмаслиги учун уни тезда ҳайдаш учун йўналтирилади. Реакцияга киришмаган пропилен ажратилади ва реакцияга қайтарилади.

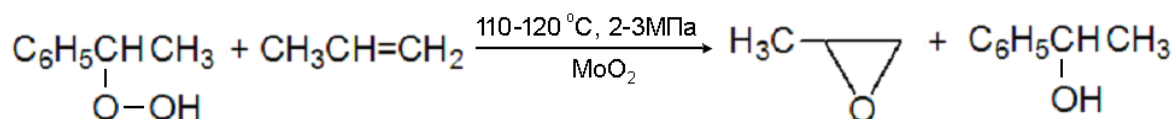
Бироқ ушбу усул да камчиликлар ҳам мавжуд: эркин хлор ва калций гидроксиднинг нархи қиммат, шунингдек кўп миқдорда султирилган (5-6%) калций хлорид эритмаси ҳосил бўлади.

Пропилен оксид олишнинг электрохимёвий усули. Ушбу услда битта аппаратда ош тузининг электролизи, пропиленни гипохлорлаш ва ҳосил бўлган пропиленхлоргидринни электролизёр катодида олинган натрий гидроксид эритмаси билан ишлов бериш жараёнлари амалга оширилади. Содир бўладиган реакциялар йиғиндисини қуйидагича ифодалаш мумкин:



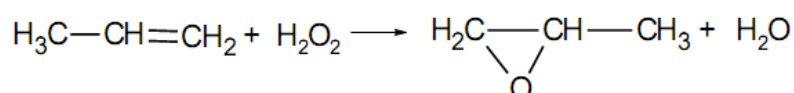
Пропилен оксид ҳосил бўлиш даражаси 20-25%. Жараённинг афзаллиги: оқова сувлар ҳосил бўлмаслиги, оралиқ маҳсулотлар миқдори кам бўлади. Камчилиги: электролитни органик бирикмалардан тозалаш мураккаб технологик жараён ҳисобланади. Шунинг учун ушбу усул саноатда кам қўлланилади.

Харкон-жараён. 1968 йилдан бошлаб пропилен синтезининг алтернатив усули пайдо бўлди. Ушбу усулда пропилен органик гидропероксидлар билан ўзаро реакцияга киришади. Бу усул Харкон-жараён номини олди (ушбу усулни яратган фирманинг номи). Бунда эпоксидлаш воситаси сифатида этилбензол гидропероксид, катализатор сифатида молибден бирикмалари қўлланилади:



Пропилен оксид чикими 80-90 %-ни ташкил қилади.

Пропиленни органик эритувчи мухитида титанли силикалитлар иштирокида водород пероксидининг сувли эритмаси билан эпоксидлаш пропилен оксиди олиш реакцияси қуйидаги кўринишга эга:

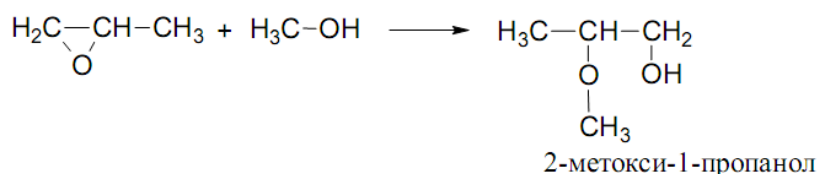
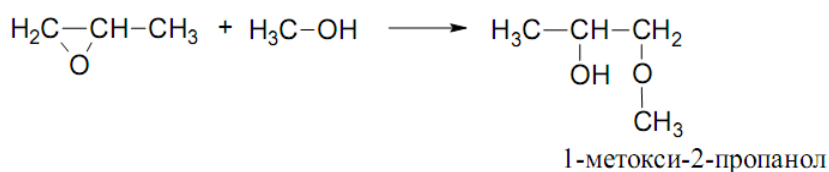
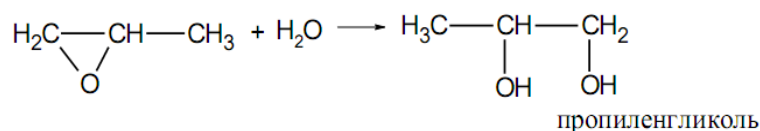


Реакцияда пропилен молекуласини водород пероксид молекуласи билан ўзаро таъсири натижасида пропилен оксиди ва сув молекуласининг ажралиши кўрсатилган.

Реакция нисбатан паст температурада 30-60 °C ва паст босимда (3-8 МПа) амалга оширилади. Пропилен ва водород пероксид бир-бири билан ёмон аралашishi, яъни ўзаро эримаслигини эътиборга олган ҳолда, реакцияни органик эритувчи иштирокида олиб борилган (паст спиртлар). Унда эритувчи пропилен ва

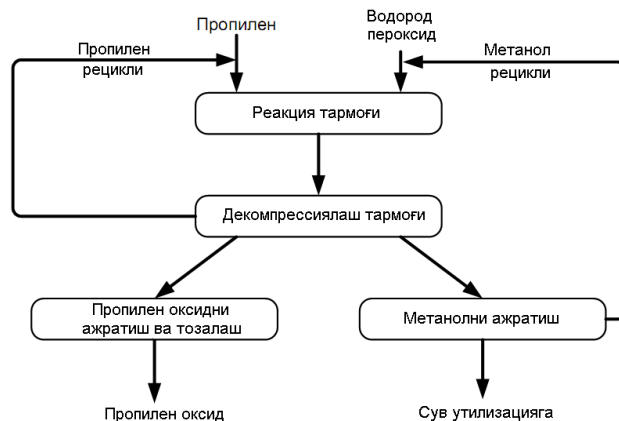
водород пероксидни гомогенизатори вазифасини ўтаган, уларни қаттиқ катализатор юзасида ўзаро таъсирини таъминлаган..

Жараёнда асосий реакциядан ташқари қўшимча реакциялар натижасида оз миқдорда пропиленгликол, 1-метокси-2-пропанол, 2-метокси-1-пропанол ва бошқа моддалар ҳосил бўлиши мумкин:



Шуни таъкидлаш жоизки, ҳар бир оралиқ маҳсулот мақсадли бўлиши мумкин. Масалан пропиленгликол кимё, автомобил, авиация, лак-бўёқ, нефт-газ тармоқларида кенг қўлланилади. Ундан ташқари бошқа гликолларга нисбатан пропиленгликол деярли захарли эмас, шунинг учун у озиқ-овқат, фармацевтика, парфюмерия ва бошқа саноат тармоқларида кенг қўлланилмоқда. 1-метокси-2-пропанол, 2-метокси-1-пропанол эритувчи сифатида лак-бўёқ саноатида, қоплама ва тозаловчилар сифатида қўлланилади.

Шундай қилиб пропиленни водород пероксид билан гетероген катализатор иштирокида тўғри эпоксидлаш усули самарали ҳисобланади. Ушбу усул билан пропилен оксид олиш технологиясини қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин:



1-расм. Пропилен оксид олиш жараёнининг блок схемаси

АҚШ нинг Питтсбург университети кимёгарлари Кунлай Чен (Qunlai Chen) ва Эрик Бекман (Eric Beckman) пропилен оксид синтез қилишнинг янги усулини яратдилар. Ушбу усулда титан-цеолитли катализатор иштирокида бевосита водород ва кислороддан водород пероксид олинган ва у пропиленни эпоксидлашда қўлланган. Янги усулнинг афзаллиги: синтез жараёни экологик хавфсиз суюқ углерод тўрт оксидида олиб борилади (таркибида оз миқдорда сув ва метанол бўлади). Пропилен оксид чиқими 82%-ни ташкил қилади.

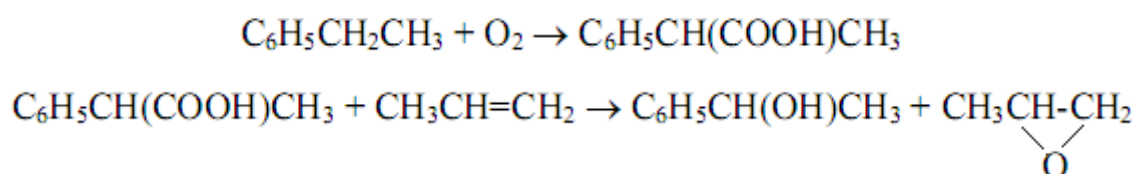
Пропилен оксид олишнинг кумол усули

Ушбу усул билан пропилен оксид олиш юқори конверсия (99,5%) ва селективликка (98-99,3%) эга. Бунда 1т пропилен оксид олиш учун 0,78 т пропилен, 0,21 т кумол, 0,006 т водород керак бўлади.

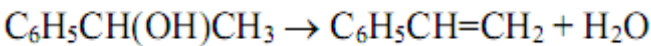
Пропилен оксид ва стиролни биргаликда олиш

Ушбу усул билан пропилен оксид олиш Россиядаги “Нижнекамскнефтехим” ОАЖ ишлаб чиқаришга 1982 йили декабр ойида жорий қилинган. Бундай ишлаб чиқариш корхоналари дунё бўйича тўртта.

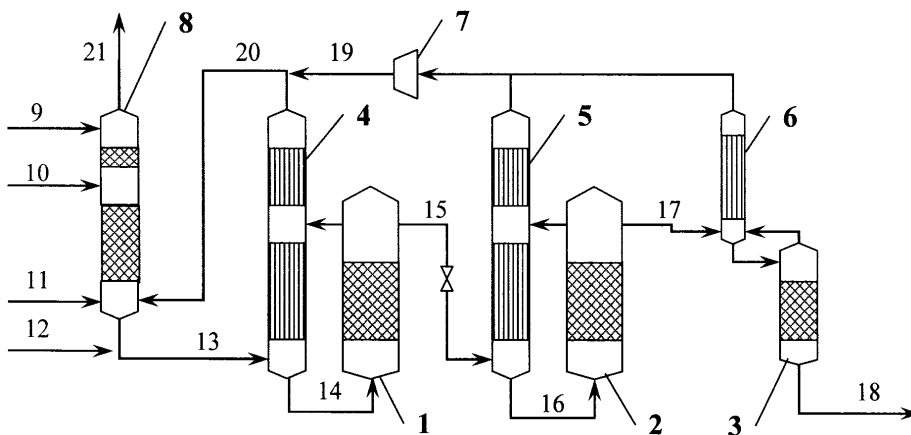
Хомашё сифатида этилбензолдан фойдаланилади. Этилбензол ҳаво кислороди таъсирида 130 °С да оксидланиши натижасида гидропероксидга айланади ва молибденли катализатор иштирокида 90-100 °С температура ва 1,6-6,5 МПа босимда пропилен билан реакцияга киришади:



Пропилен ва водород пероксиди асосида пропилен оксид олиш технологияси билан танишамиз (2 расм).



билан танишамиз (2 расм).



2-расм. Пропилен ва водород пероксиди асосида пропилен оксид олиш

ТЕХНОЛОГИЯСИ:

1,2,3- катализаторли эпоксидлаш реакторлари; 4,5- иссиқлик алмаштиргич-конденсатор; 6-қайтар конденсатор; 7- циркуляцион компрессор, 8-пропилен абсорбери; 9-сувли абсорбер; 10-органик эритувчи; 11- пропилен; 12-водород пероксид; 13-аралашма; 14-совутилган оқим; 15-оқим; 16-циркуляцион оқим; 17-оралиқ реакция массаси; 18-ҳосил бўлган реакция массаси; 19-сиқилган оқим; 20-бирлаштирилган оқим; 21-техник кислород.

1-реакторга эпоксидлаш учун водород пероксиднинг 40%-ли сувли эритмаси, хомашё пропилен, шунингдек метанолда эриган қайтар пропилен юборилади. Биринчи реакторда 0,8 МПа босим ва 45 °С температурада реакция содир бўлади. Иккинчи реакторга пропилен ва водород пероксид юборилади. Изотермик эпоксидлаш жараёни 0,24 МПа босим ва 52 °С температурада олиб борилади 3-чи реакторга пропилен ва водород пероксид юборилади. Унда адибат эпоксидлаш 0,24 МПа босим ва 52-58 °С температурада олиб борилади. 2- ва 3-реакторларда ҳосил бўлган газлар компрессорларда 1,0 МПа босимгача сиқилади ва 1-реактордаги газлар билан аралаштирилади ва абсорбция жараёнига

йўналтирилади. Абсорберда пропилен деярли тўлиқ ушланади, водород пероксиднинг сувли эритмасидан метанол буғлари ушланади.

1-реакторда реакция массасининг қайнаш температурасида эпоксидлаш реакцияси амалга оширилади. Унда водород пероксидининг конверсия даражаси 75%-ни ташкил қилади. Ҳосил бўлган буғ-суюқлик аралашмаси 4-конденсаторга юборилади. У ерда буғсимон пропилен конденсацияланади, суюқлик эса 2-15 °C да совутилади. Совутилган 14-оқим реакторга қайтарилади.

1-реактордаги бирламчи реакция массаси 15-оқим дросселланади ва 2-реакторга юборилади. У ерда эпоксидлашнинг иккинчи босқичи амалга оширилади. Унда водород пероксидининг конверсия даражаси 95%-ни ташкил қилади. 17-оралиқ реакция массаси энди 3-реакторга йўналтирилади.

Эпоксидлашнинг учинчи босқичида 6-тескари конденсатор билан таъмирланган колонна туридаги 3-адиабат реакторидан фойдаланилади. Реактор баландлиги бўйлаб реакция массаси таркибидаги пропилен концентрацияси камайиб боради, суюқлик температураси кўтарилади, у эса водород пероксид ва пропилен қолдиқларини интенсив равишда сарфланишига олиб келади. Водород пероксиднинг конверсия даражаси 99%-ни ташкил қиладиган 18-реакция массасини ректификация тармоғига юборилади. У ерда пропилен оксид ажратилди ва органик эритувчи регенерацияланади.

14,15,16-оқимларга реакция массаси рН ини ёки температурани стабилловчи қўшимчалар киритилади. Эпоксидлашда водород пероксиднинг бир қисми парчаланиши натижасида сув ва молекуляр кислород ҳосил бўлади. Кислород ва газсимон пропилен газ оқимини ҳосил қилади, улар 4,5-иссиқлик алмаштиргичнинг юқори томони ва 6-қайтар конденсатор орқали ташқарига чиқарилади. Газ оқими 5-иссиқлик алмаштиргич-конденсатор ва 6-қайтар конденсатор орқали 7-циркуляцион компрессорга ўтказилади. 19-сиқилган оқим газ оқими 4-иссиқлик алмаштиргич-конденсатордан келаётган газ билан аралаштирилади, сўнгра бирлаштирилган 20-оқим 8-абсорбернинг пасстки томонига юборилади.

8-абсорбернинг пасстки секциясида органик эритувчи ёрдамида газ оқимидаги пропилен адсорбirlанади, юқори секциясида эса сувли абсорбент ёрдамида органик эритувчи буғлари ушланади. Сув абсорбенти сифатида сувдан

фойдаланилади, кам учувчан моддаларнинг сувли эритмаси, 2-5%-ли водород пероксид эритмаси. Натижада 21-техник кислород оқими ҳосил бўлади. Ректификация тармоғи учта ректификация колоннадан иборат. Биринчи колоннада 0,5-1,0 МПа босим остида реакция массасидан пропилен, пропан ва паст температурада қайновчи моддалар ажратилади. Иккинчи колоннада 0,1-0,2 МПа босим остида пропилен оксид ажратилади. Учинчи колоннада эса атмосфера босимида органик эритувчи регенерацияланади.

Таянч сўз ва иборалар

Пропилен, пропилен оксид, эритувчи, катализатор, регенерация, эпоксидлаш, Халкон жараён, метилфенил карбинол

Назорат саволлари

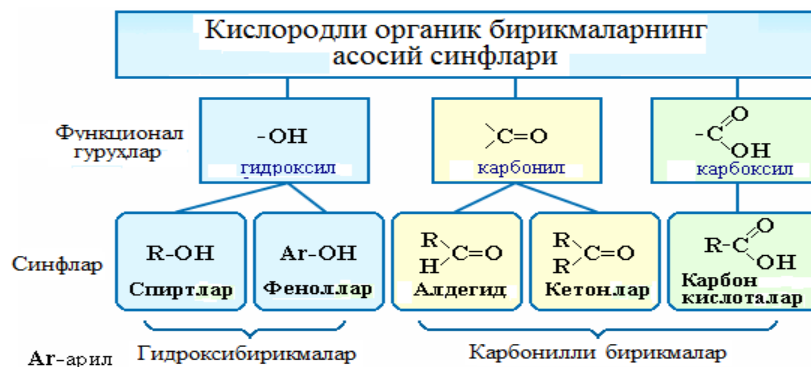
1. Пропилен оксид, хоссалари, қўлланилиши.
2. Пропилен оксид олиш усуллари.
3. Пропилен ва водород пероксиди асосида пропилен оксид олиш технологияси.
4. Пропилен оксид ва стиролни биргаликда олиш.
5. Пропилен оксид олиш жараёнининг блок схемаси.
6. Харкон-жараён.
7. Электрохимёвий усул.
8. Хлоргидринли усул.

АРОМАТИК ВА НАФТЕН УГЛЕВОДОРОДЛАРИНИ ОКСИДЛАШ БИЛАН КИСЛОРОДЛИ БИРИКМАЛАР ОЛИШ

Режа:

1. Кириш.
2. Терефталкислота олиш.

Кириш. Таркибида углерод, водород билан бирга кислород сақлаган органик моддаларнинг тури ва сони жуда кўп. Кислород атоми турли функционал гуруҳлар таркибида мавжудлиги жихатидан, уларни қандай синфга оидлигини ажратиш мумкин.

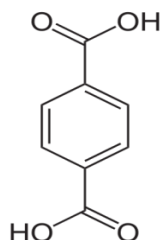


Ҳар бир синф бирикмалари турли хил ҳосилалар ҳосил қилади. Масалан, спиртлар ҳосилаларига - *оддий эфирларни* ROR' , карбон кислоталар ҳосилаларига - *мураккаб эфирларни* $RCOOR'$, *амидларни* $CONH_2$, *ангидридларни* $(RCO)_2O$, *хлорангидридларни* $RCOCl$ ва бошқаларни олиш мумкин. Ундан ташқари, таркибида турли хил функционал гуруҳлари бўлган гетерофункционал бирикмалар катта гуруҳни ташкил қилади:

- гидроксиалдегидлар $HO-R-CHO$,
- гидроксикетонлар $HO-R-CO-R'$,
- гидроксикислоталар $HO-R-COOH$ ва ҳ.к.

Углеводлар $C_x(H_2O)_y$ энг муҳим кислородли гетерофункционал бирикмалар туркумига киради, уларнинг молекуласида гидроксил, карбонил ва уларнинг ҳосилалари гуруҳлари мавжуд бўлари.

ТЕРЕФТАЛ КИСЛОТАСИ ВА УНИНГ ЭФИРЛАРИ



Терефталкислота(1,4-бензолдикарбоновая кислота) — пара ҳолда жойлашган икки асосли ароматик кислота.

Традицион номланиши	<i>пара</i> -фтал кислота, 1,4-бензолдикарбон кислота
Кимёвий формуласи	$C_8H_6O_4$
Физикхоссалари	
Ҳолати	рангсиз кристал
Моляр массаси	166,14 г/моль
Зичлиги	1,51 г/см ³
Термикхоссалари	
Т. суюқ.	427 °C

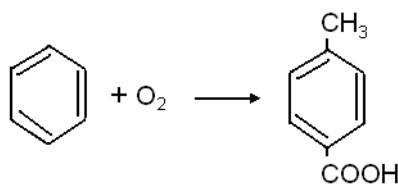
Т. аланг.	680 °C
Иссиқлик сигими	1,21 кДж/(моль·К)
Ҳосил бўлиш энталпияси	–816 кДж/моль

Терефтал кислотаси $HOOC - C_6H_4 - COOH$ катта амалий аҳамиятга эга. У полиэтилентерефталат ёки лавсан, терилен, даркон, ҳамда полибутилентерефталат ишлаб чиқаришда ишлатилади.

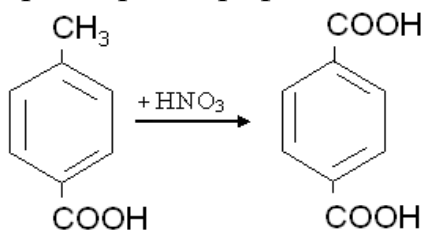
Терефтал кислотаси – оқ аморф порошок. 300°C ҳайдалади. У саноатда асосан п–ксилолни оксидлаб олинади. п–ксилолдан ташқари толуол ва бензол ишлатилади.

п–ксилолдан терефтал кислота олиш. п–ксилолни оксидлаш орқали терефтал кислотаси олишнинг бир неча усули мавжуд. Оксидловчи сифатида нитрат кислотаси ёки ҳаво кислороди ишлатилади. Айрим схемаларда жараён 2 босқичда олиб борилади. 1 босқичда ҳаво билан, 2 босқичда HNO_3 билан.

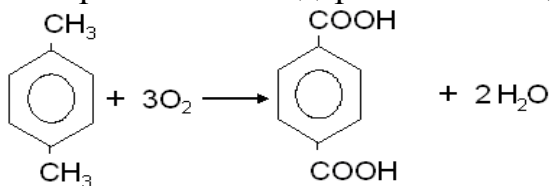
п–ксилолнинг 1 босқичли оксидлашда 200°C да, босим остида ва суюқ муҳитда олиб борилади. Бунда 20 – 25% нитрат кислотасидан 2,5 баробар кўп ишлатилади. п – Ксилолнинг 1 босқичида ҳаво билан реакциясида п – толуол кислотаси ҳосил бўлади:



2 босқичда эса HNO_3 таъсир эттириб терефтал кислота ҳосил бўлади.



п–ксилолни суюқ муҳитда ҳаво кислороди билан каталитик синтези, ҳозирги вақтда энг қулай усуллардан бири. Бу усул билан терефтал кислотасини олиш принципи қуйидагича. Жараён валентлиги ўзгарувчан оғир металллар Mg ва Co, боғланган Vg катализатори иштирокида олиб борилади. п– ксилолнинг усулдаги кислотасидаги эритмасидан ҳаво ўтказилади. Бу эритувчининг танланишига сабаб, тенефтал кислотаси уксусда эримайди, йўлдош маҳсулотлар эса эрийди. Оксидланиш реакцияси ҳавою борилиши билан дархол бошланади.



Жараён иссиқлиги сув ёрдамида камайтиради, реактор спиралида айланиб туради, маълум қисми боғланади. Эритувчи газ аралашмасидан конденсатлаб, ажратиб олиб қайтадан реакция колоннасига қайтарилади.

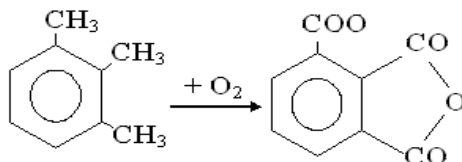
Жараён температурасини 175 – 200⁰С атрофида ушлаб турилади. Суюқ муҳитда жараён давом этиши учун босим 40аб.ва ундан юқори даражада ушлаб турилади. Шу билан ҳаво миқдорини портлаш даражасидан пастда ушлаб турилади.

Терефтал кислотасини центрифугада ажратилади, сув билан ювилади ва қуритилади. Эритувчи аввал катализатор ва қўшимча смоладан ҳайдаш колоннасида ажратилади.

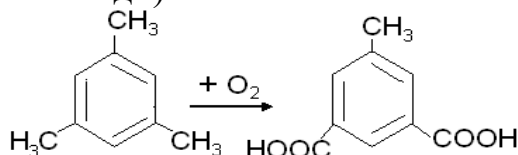
п–ксилолнинг конверсияси 95%, селективлиги 94%, олинмиш частотаси 99% дан ошади. Жараён асбоблари коррозияга чидамли бўлиши учун пўлатдан (қотишма Ni, Мо ва Fe) ёки титандан иборат бўлиши керак.

Ҳудди ана шу схема бўйича ароматик кислоталар ва уларнинг ангидридлари олинмиши мумкин.

Масалан 1,2,3-учметил бензолни оксидлаб 1,2,3-бензол-уч карбон кислота ангидридини олиш мумкин.



Ёки мезитилеи (1,3,5– учметил бензол) ни оксидлаб уч мезин кислотаси (1,3,5 бензол уч карбон кислотаси олинади).



Гемимелит ангидрид ва уч мезин кислотаси полиэфир смоласи олинмишида ишлатилади. Оксидлашга фақат алкилбензолни эмас, балки унинг аралашмаларини ишлатиш мумкин. Олинган маҳсулотларни (ароматик кислоталар) ректификация ёки кристаллизация усули билан ажратилади.

Деструкция маҳсулотлари миқдори температура кўтарилиши билан ортиб боради, пропан учун 76 ва 98% 250 ва 373⁰С да.

Толуолдан терефтал кислотаси ва диметил терефталат олиш. Терефтал кислотаси ва диметилтерефталатнинг толуолдан олишнинг икки хил усули мавжуд:

1) толуолни хлорметиллаш, кейинчалик хлорметилтолуолни оксидлаш билан олинади;

2) толуолни бензой кислотасигача оксидлаш, кейинчалик калий бензоат олиш ва дискропорционирлаш усули билан олинади.

Толуолни хлорметиллаш учун водород билан тўйинтирилган 37% формалдегиднинг сувдаги эритмасини толуол билан таъсирдан олинади. Катализатор (ZnCl₂) нинг иштирокида олиб борилса жараён сезиларли ортади, лекин шу билан бирга қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади, асосан конденсация маҳсулотлари (метаннинг толуоли) ва метиннинг дихмерли бирикмалар.

Шунинг учун жараёни 70°C температурагача, катализаторсиз, олиб борилади. Хлорметиллаш бирин кетин 3 та реакторда олиб бориш мақсадга мувофиқ, биринчисиди толуолни 65% ли конверсия даражасига, иккинчисиди 85% ва охирида 97% гача конверсияланади. Олинган хлорметилланган аралашма маҳсулотлари 57% пара ва 43% орто-изомерушлаб туради. Ҳосил бўлган хлорметил толуолни кейинчалик икки хил усул билан: икки босқичли нитрат кислотасини оксидлаш билан, ёки хлорметил группасини гидролизлаши кейин нитрат кислотаси билан метил бензил спиртнинг оксидланиши билан ҳосил бўлади.

Хлорметил группасини юқори реакцияга киришувчанлиги учун нисбатан нитрат кислотаси билан паст t да осон реакцияга киришади. Алкил группасини оксидланиши фақат суяқ, муҳитда юқори t да ва юқори босимда боради.

Хлорметил ва алкил группасининг оксидланиши қуйидагича олиб борилади: хлорметил толуол – 40% ли HNO_3 билан аралатирилади ва 1 соат давомида қиздирилади. Бунда хлор ушламайдиган толуил кислота ҳосил бўлади. Сўнгра HNO_3 нинг концентрацияси камайтирилади ва оксидлаш жараёни 160°C температурада ва 20 атм босимда олиб борилади.

Диметилтерефталат муҳим кимёвий маҳсулотлар туридан бўлиб, у полиэфир толалари, полиоксадиазоллар, полибензимидазоллар, алкид смол алари ва пластификаторлар олишда қўлланилади.

Хоссалари турли-туманлиги ва кристалланишини бошқариш мумкинлиги жихатидан ПЭТни турли сохаларда қўллаш имкониятлари кенг. У барча полимер материалларни қўллаш ҳажми бўйича дунёда бешинчи ўринни эгаллайди (6,5%).

ПЭТ ни қўллаш сохалари:

- реклама маҳсулотлари олинади;
- савдо ва медицина жихозлари ишлаб чиқарилади;
- қурилишда;
- экранлар, дисплейлар;
- совутиш жихозлари;
- химоя ойналари;
- автомобил хавфсизлик ёстиқлари;
- армирланган шланглар;
- қадоқлаш тасмалари;
- баннер матолари;
- корд матолари;

- ПЭТ бутилкалари;

- озиқ овқат ва фармацевтика саноатида: филера, подшипниклар, роликлар, араларширгичлар ва ҳ.к.;

ДМТ ишлаб чиқарувчи давлатлар:

Япония, Хитой, Жанубий Корея, Хиндистон;

Германия, Польша, Испания, Белорусия, Россия;

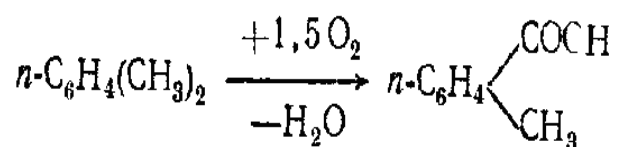
АҚШ, Мексика; Бразилия;

Эрон, Туркия.

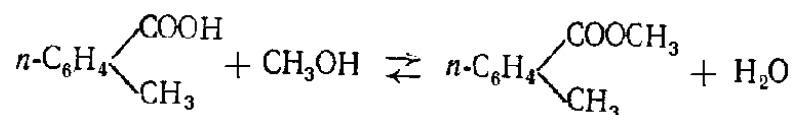
Диметилтерефталат ишлаб чиқариш усуллари

Диметилтерефталат ишлаб чиқариш жараёни тўртта босқичдан иборат:

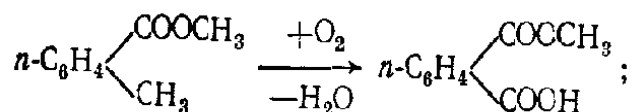
1.п-Ксилолниоксидлаб п-толуил кислота олиш:



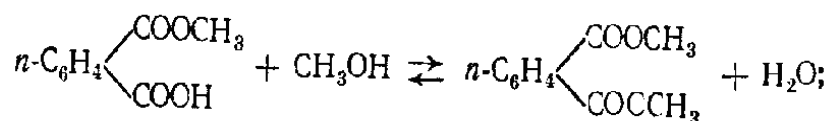
2. п-Толуил кислотани метил спирти билан этерификациялаш натижасида п-толуил кислотанинг монометил эфири олиш (метил-п-толуилат):



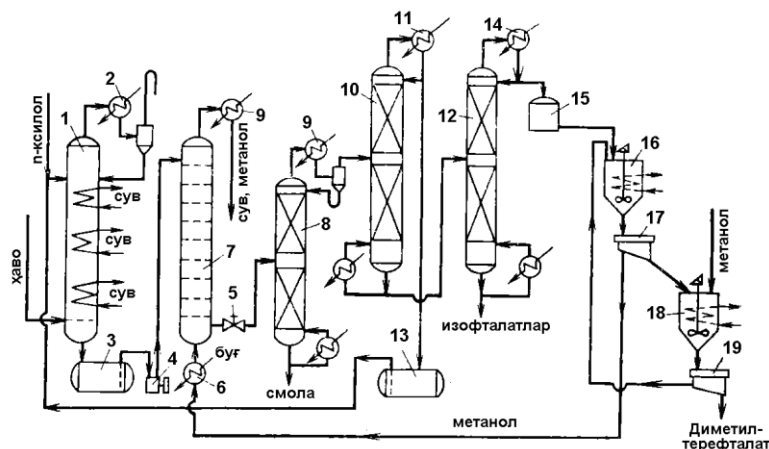
3. п-Толуил кислотанинг монометил эфирини оксидлаш билан терефтал кислотанинг монометилэфири олинади:



4. Терефтал кислотанинг монометилэфири метил спирти билан этерификацияланиши натижасида диметилтерефталат ҳосил бўлади.



Оксидлаш ҳаво ёки кислород иштирокида 140-180 °С ва 0,6-1,0 МПа босимда оксидланиш даражаси ўзгарувчан металл тузлари катализаторлигида (масалан кобалт нафтенат) олиб борилади.



2-расм. Диметилтерефталат ишлаб чиқариш технологияси: 1-оксидлаш колоннаси; 2-совутгич; 3,13,15-йиғгичлар; 4-насослар 5-редукцион вентил; 6-буғлатгич-иситгич; 7-эфиризатор; 8-буғлатгич; 9-конденсатор; 10,12-ректификация колонналари; 11,14-конденсатор-дефлегматорлар; 16,18-автоклавлар; 17,18-центрифуга; 20-сепараторлар; 21-қайнатгичлар.

Диметилтерефталат ишлаб чиқариш. Юқорида келтирилган тўрт босқичда п-ксилолдан диметилтерефталат (ДМТ) олишда п-ксилол ва метил-п-толуилатни оксидлаш босқичларини биргаликда битта реакторда олиб бориш, шунингдек, п-толуил кислота ва монометилтерефталатнинг этерификация реакцияларини битта эфиризаторда олиб бориш фойдалидир. Бунинг натижасида кислоталарнинг реакция массасидаги эрувчанлиги ортади, жараён босқичлари ва жихозлар сони камаяди ва маҳсулотни ажратиш этерификациядан кейин амалга оширилади. ДМТ ишлаб чиқариш технологияси 2-расмда ифодаланган.

п-Ксилол ва метил-п-толуилат аралашмасининг (1:2 нисбатда) оксидланиши илонсимон трубалар билан совутиладиган 1-барботаж колоннада 140-180 °С ва 0,6-1,0МПа босимда олиб борилади. Аралашмалардан тозаланган ва ишчи босимгача сиқилган ҳаво тақсимловчи труба орқали колоннанинг пастки қисмига юборилади. Реакция массаси орқали ўтаётган ҳаво ўзи билан бирга ксилол буғларини ҳам олиб кетади, улар 2-совутгичда конденсацияланади ва конденсат оксидлашга қайтарилади. Кетаётган ҳаво таркибидаги ксилол

фаоллаштирилган кўмир ёрдамида тутилади (схемада акс этирилмаган). Даврий жараёнда реакция массасида 1% п-ксилол қолганда метил-п-толуилат конверсия даражаси тахминан 50% етганда оксидлаш тўхтатилади. Оксидат таркиби: 20-25% п-толуил кислота; 30% п-толуил кислотанинг метил эфири; 11-15 % терефтал кислота, 20-25 % унинг моноэфири, шунингдек кам миқдорда ДМТ ва смоласимон аралашмалардан иборат бўлади. Хомашё п-ксилол таркибида унинг изомерлари ва этилбензол бўлгани сабабли оксидатда фтал кислота, изофтал ва бензой кислоталар ва уларнинг эфирлари ҳосил бўлади.

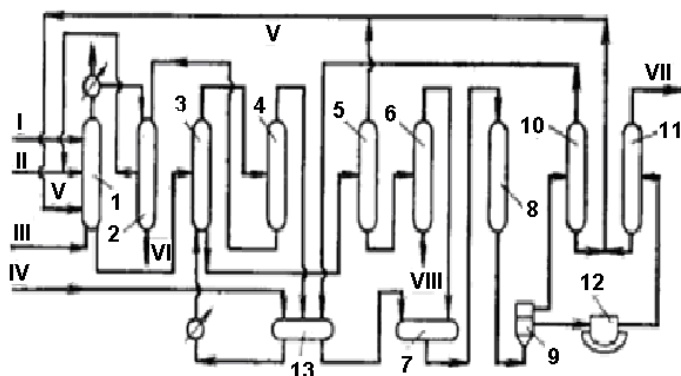
Реакция массаси 3-оралиқ йиғгичга қуйилади, у ердан юқори босимли 4-насос ёрдамида узлуксиз равишда 7-эфе́ризаторнинг юқори қисмига юборилади. Эфе́ризатор қалпақсимон тарелкалар билан таъмирланган бўлади ва ундаги суюқлик юқоридан пастга томон оқиб тушади. Унга томон 6-буғлатгичда иситилган метил спирти буғлари ҳаракат қилади. Уларнинг иссиқлиги ҳисобига этерификация 250 °C ва 2,5 МПа босимда содир бўлади. Ортиқча олинган спирт буғлари ўзи билан ҳосил бўлган сувни олиб кетади, бу эса этерификация жараёнини қайтмаслигини таъминлайди. 7-эфе́ризатордан чиқаётган метанол ва сув буғлари 9-конденсаторда конденсацияланади, ушбу аралашмадан махсус қурилмада метанол регенерацияланади. 7-эфе́ризатор пастки томонидан чиқаётган эфирлар дросселланади ва 133 гПа босимда вакуумда ҳайдалади. Дастлаб 8-буғлатгичда кам учувчан смоласимон аралашмалар таркибидаги эфирлар аралашмаси ҳайдалади. 10-ректификация колоннанинг енгил фракцияси метил-п-толуилатдан иборат бўлади. У 11-конденсатор-дефлегматорда конденсацияланади. Унинг бир қисми колоннани суғориш учун, қолган қисми эса 13-йиғгичда йиғилади, у ердан оксидланишга ўтказилади. 10-колонна кубдаги дикарбон кислота эфирлари 12-насадкали колоннага вакуум-ректификацияга келади, у ерда енгил учувчан ДМТ изомер дикарбон кислоталар диметил эфирларидан ҳайдалади. 14-конденсатор-дефлегматорда эфир конденсацияланади; унинг бир қисми колоннани суғоришга, қолган қисми 15-йиғгичда йиғилади. 12-колонна куб қолдиги таркибида ҳали ДМТ маълум қисми бўлгани учун, уни метанол эритмаларидан кристалланишга юборилади. Изофталатлар метанолда

яхши эрийди ва ДМТ улардан кристалл холида ажратилади, уни ректификацияга қайтарилади.

Оралиқ маҳсулотлардан яхшилаб тозалаш ва юқори тозаликдаги (99,9%) ДМТ олиш учун 15-йиғгичдаги хом маҳсулот метанол эритмаларидан икки-уч босқичда қайта кристалланади. Бунинг учун у 100 °С температурада 16 ва 18-автоклавларда метанолда эритилади, Совутилгандан сўнг филтрланади, ювилади ва 17, 19-центрифугаларда центрифугаланади. Бунда аввалги кристаллаш босқичидаги филтрат кейингиси учун эритувчи сифатида фойдаланилади, биринчи босқичдаги филтрат эса 6-буғлатгич-иситгичга, кейин эса этерификацияга йўналтирилади. Барча йўқотишларни ҳисобга олган ҳолдаги ДМТ чиқими 85-90 % ташкил қилади.

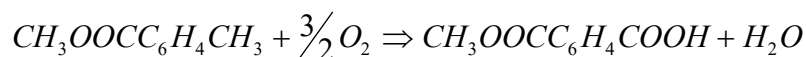
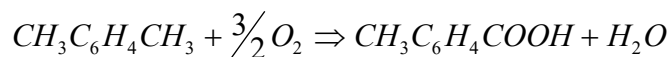
2. «DUNAMIT NOBEL» (Германия) фирмаси усули.

Ушбу фирма томонидан п-ксилол и метанол асосида синтетик полиэфир толалари ишлаб чиқариш учун яроқли ДМТ олинади (расм 1).

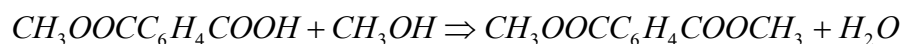
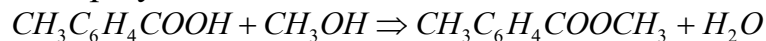


1-расм.п-Ксилол и метанол асосида синтетик полиэфир толалари ишлаб чиқариш технологияси: 1- оксидлаш реактори; 2-тиндиргич; 3-этерификация реактори; 4,5,6-ректификация колонналари; 7-эритиш аппарати; 8- кристаллизатор; 9-центрифуга; 10,11-колонналар; 12-ДМТ учун сузгич; I- катализатор; II-п-ксилол; III-ҳаво; IV-метанол; V-п-метилтолуилат; VI-оқовалар; VII-тоза ДМТ; VIII-куб қолдиғи

1-оксидлаш реакторига п-ксилол, п-метилтолуилат, катализатор юборилади. У ерга ҳаво берилади. Оксидлаш эритувчи иштирокисиз 140-170 °С ва $4\cdot 10^5$ Па босимда қуйидаги реакция бўйича олиб борилади:



Реакция натижасида п-толуил кислота ва монометилтерефталат (оксидат) аралашмаси 3-реакторга этерификация жараёнига келади. Жараён куйидаги схема асосида содир бўлади:



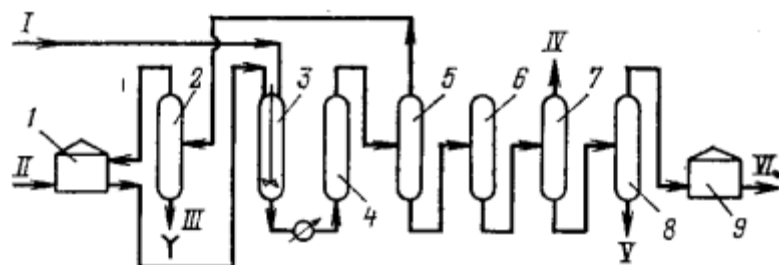
Этерификация ортиқча олинган метанол иштирокида 250—280 °С и 20—25·10⁵ Па босимда боради.

Ортиқча олинган метил спирти 3-эфиризаторнинг юқори қисмидан чиқарилади, 4-колоннада ректификацияланади ва циклга қайтарилади. 4-колонна куб қолдиғи ва 1-оксидлаш реакторининг юқори қисмидан чиқаётган енгил учувчан компонентлар конденсати 2-йиғичга йўналтирилади. Бу ерда аралаштириш ва иккита фазани органик ва сувга ажратиш содир бўлади. Органик қатлам оксидлашга қайтарилади, сувли қатлам эта оқова оқимга йўналтирилади.

3-реакторда этерификацияланган оксидат 5 ва 6-ректификация колонналарга ўтказилади, 5-колоннада п-метилтолуилат ҳайдалади ва у 1-оксидлаш реакторига ўтказилади, 6-ректификация колоннасида хом диметилэфир юқори қайновчи бирикмалардан ажратилади. Хом ДМТ 6-колонна юқорисидан кейинги тозалаш учун юборилади. 7-аппаратда хом ДМТ метанолда эритилади, сўнгра у 8-аппаратда кристалланишга юборилади. Чўкмага тушган ДМТ 9-центрифугада эритмадан ажратилади ва 12-суёллантириш аппаратига ўтказилади. Суюқланган ДМТ 11-ректификация колоннага кейинги тозалашга юборилади. Тоза ДМТ 11-колоннанинг юқори томонидан чиқарилади, колонна кубида юқори қайновчи бирикмалар концентрланади. 9-центрифугадан кейин эритма 10-колоннага ўтади, қолдиқ эса 11-колонна куби билан бирлаштирилади ва 1-оксидлаш реакторига қайтарилади; ажратилган метанол жараёнга қайтарилади.

3«MITSUI PETROCHEMICAL» (ЯПОНИЯ) фирмаси технологияси

«Mitsui Petrochemical» фирмаси терефтал кислота ва метанол асосида тоза ДМТ олиш жараёнини такомиллаштирди (3-расм).



3-расм. «Mitsui Petrochemical» фирмаси томонидан ДМТ ишлаб чиқариш схемаси: 1-иситгич; 2,5-ректификация колонналар; 3-этерификация реактори; 4-иситгич-уғлатгич; 6-термолиз колоннаси; 7,8-вакуум ректификация колонналар; 9-йиғич; I-метанол; II-метанол ва техник ТФК; III-сув; IV-енгил учувчи компонентлар; V-оғир фракция; VI-тоза ДМТ.

1-иситгичдан техник ТФК ва метанол 3-махсус конструкцияли этерификация реакторига юборилади. У ерда юқори температура ва босимда этерификация содир бўлади. Реакция маҳсулотлари 4-иситгич-буғлатгичга ўтади, у ерда босим пасайтирилади, реакция аралашмаси иситилади ва 5-колоннада ортикча метанол ва сув ҳайдалади, улар узлуксиз равишда 2-колоннага ўтказилади. У ерда сув, метанол ажратилди ва жараёнга қайтарилади. 5-колонна кубидаги хом ДМТ билан оддий ректификация билан қийин ажратиладиган турли аралашмалар 6-термолиз колоннасида махсус ишлов берилади. Бунинг натижасида ушбу қўшимчалар бирикмаларга айланади ва ректификация билан осон ажралади. Сўнгра хом ДМТ 7 ва 8-ректификация колонналарига юборилади. 7-колоннада енгил учувчан, 8-колоннада оғир компонентлар ажратилади. Тозаланган ДМТ 8-колоннанинг юқори қисмидан 9-йиғгичга юборилади. ДМТ чиқими техник ТФК нисбатан олганда 98,0%-ни ташкил қилади. Ушбу технология билан йилига 30-120 минг тонна ДМТ ишлаб чиқарилмоқда.

Таянч сўз ва иборалар

Ароматик углеводородлар, нафтенлар, кислородли бирикмалар, терефтрал кислота, диметилтерефталат, метанол, этерификация.

Назорат саволлари

1. Диметилтерефталат хоссалари ва қўлланиш сохалари.
2. Терефтал кислота хоссалари
3. п-Ксилолдан терефтал кислота олиш.
4. Диметилтерефталат ишлаб чиқаришусуллари ва технологияси.
5. «MITSUI PETROCHEMICAL» (ЯПОНИЯ) фирмаси технологияси.
6. Н-ксилол ва метанол асосида синтетик полиэфир толалари олиш.
7. Тоулолдан терефтал кислота ва кислота ва диметилтерефталат олиш.

АЗОТЛИ МУҲИМ РЕАГЕНТЛАР СИНТЕЗИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ

Режа:

1. Кириш. Синфланиши.
2. Олиниши ва қўлланилиши.
3. Триметиламин олиш технологияси.

1. Азотли органик бирикмалар – органик бирикмаларнинг муҳим турларидан бири ҳисобланади. Уларнинг таркибида азот бўлади. Азот органик модда молекуласига нитрогуруҳ NO_2 , амингуруҳ NH_2 ва амидогуруҳ (пептид гуруҳ) – $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ кўринишида кўринишида бўлади. Улар молекуласида углерод-водород ва азот углерод боғи мужассам, яъни азот атоми доимо углерод атоми билан боғланган бўлади.

Азотли бирикмаларни қуйидаги 1-жадвал бўйича синфларга ажратиш мумкин.

1- жадвал

Азотли бирикмаларни синфланиши

Умумий формула	Синф бирикмалари номи
$\text{R-NH}_2, \text{R-NH-R}', \text{R-N}(\text{R}')\text{-R}''$	Аминлар
$\text{R}(\text{CONH}_2)$	Амидлар
R-CN	Нитриллар
$\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$	Аминокислоталар
$\text{R}(\text{C}_\text{K}\text{O})(\text{NH})\text{R}_1$	Пептидлар

Аминлар (ёки аминобирикмалар). Уларни аммиакнинг органик ҳосилалари сифатида қараш мумкин. Аминлар водород атоми сонига кўра бирламчи $\text{R} - \text{NH}_2$, иккиламчи $\text{RR}'\text{NH}$ ва учламчи $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ бўлиши мумкин, водород $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ радикалларга алмашинган бўлади. Масалан, бирламчи амин — этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, иккиламчи амин — диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, учламчи амин — триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

Аминлар структуравий ҳолатига кўра қуйидаги синфларга ажратилади:

1. Азот атомига боғланган радикаллар сонига кўра бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларга.
2. Углеводород радикали табиатига кўра аминларни алифатик (ёғли), ароматик ва аралаш турларига ажратиш мумкин (1-жадвал).

1-жадвал

Аминларни сифланиши

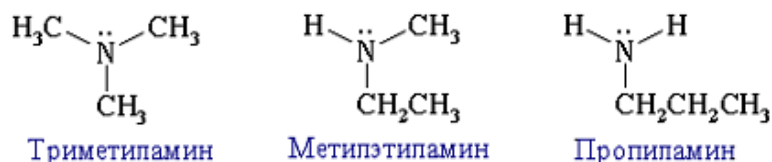
Аминлар	Бирламчи	Иккиламчи	Учламчи
Алифатик (ёғли)	CH_3NH_2 Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Триметиламин
Ароматик	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Фениламин(анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ Трифениламин
Аралаш	-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ Диметилфениламин

Структуравий изомерланиш

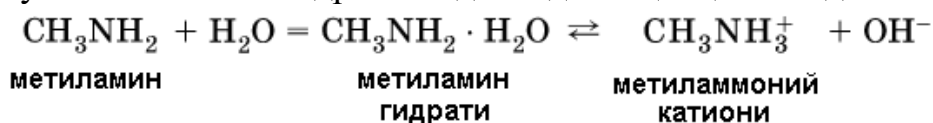
1. Углерод скелети бўйича, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ дан бошланади:



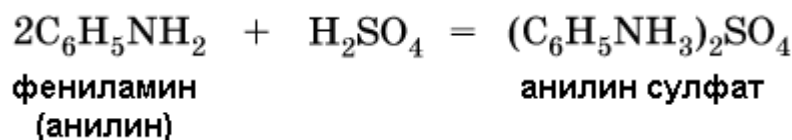
2 Аминогруппа изомерияси, азотдаги водород атомига алмашиниш бўйича:



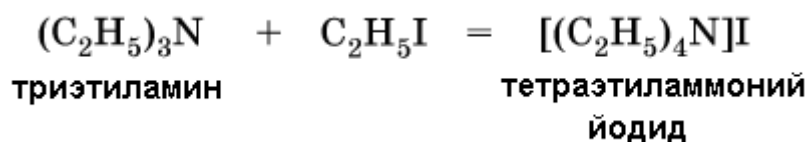
Аммиак ва аминлар асос хоссасини намоён қилади, улар сувли эритмаларда кучсиз асос каби гидратланади ва диссоциацияланади:



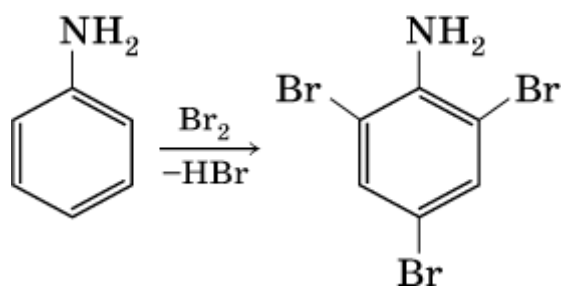
Кислоталар билан туз ҳосил қилади:



Учламчи аминлар галогеналканлар билан реакцияга киришиб тўртламчи аммоний тузи ҳосил қилади:



Азот атомидаги жуфтланмаган электронларни бензол халқасидаги электронлар билан ўзаро таъсирлашиши ҳисобига, ароматик аминлар алкиламинларга нисбатан кучсиз асос хоссасини намоён қилади. Аминогуруҳ бензол халқадаги водородни галогенга алмашилишини осонлаштиради, масалан бромга; анилиндан 2,4,6-триброманилин ҳосил бўлади:

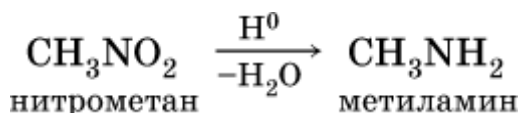


Олиниши:

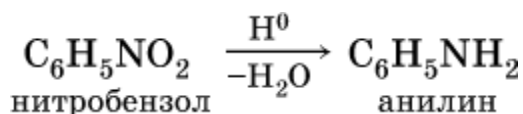
нитробирикмаларни атомар водород билан қайтариш орқали (бунда идишнинг ўзида қуйидаги реакция бўйича:

$\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{H}^0$, ёки водородни H_2 никел катализатори устидан ўтказиш билан $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^0$) бирламчи аминлар олиш мумкин:

а)



б) Зинин реакцияси



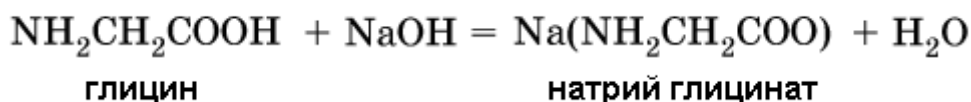
Аминларни саноатда полимер учун эритувчи сифатида, доривор воситалар, ем қўшимчалари, ўғит, бўёқлар сифатида қўллаш мумкин. Улар ўта захарли, айниқса анилин.

Аминокислоталар – органик бирикмалар бўлиб, уларнинг таркибида иккита функционал гуруҳ – кислотали COOH ва амин гуруҳлар NH_2 мавжуд бўлади. Улар оксид моддалар асосини ташкил қилади.

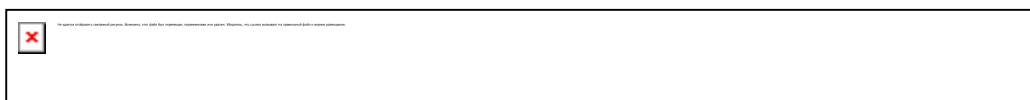
Мисоллар:



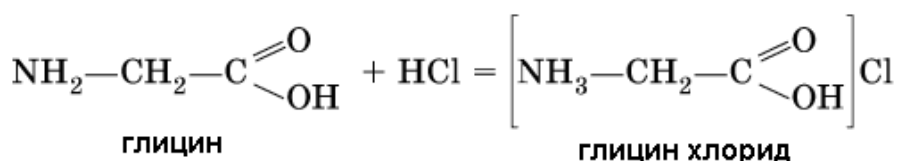
Аминокислоталар кислота ва амин хоссасини намоён қилади. Чунки улардаги карбоксил гуруҳи кислота хоссасини намоён қилгани сабабли туз ҳосил қилади:



ва мураккаб эфир ҳосил қилади:

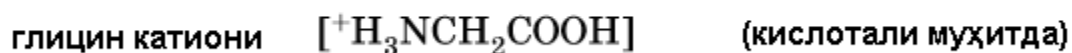


Кучли кислоталар билан реакцияга киришганда асос хоссасини намоён қилади ва туз ҳосил қилади, аминогуруҳнинг асосли хоссасига кўра:



Глицинатлар ва глицин тузлари ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Аминокислоталар сувли эритмаларда уч хил шаклда бўлиши мумкин.

Глицин мисолида кўрамиз:



Шу сабабли глицин ишқорлар билан реакцияда глицинат ионга, кислоталар билан глицин катионига ўтади. Мувозанат анионлар ёки катионлар ҳосил бўлиш томонга ўтади.

Оқсиллар – органик табиий бирикмалар; биополимерлар бўлиб, улар аминокислоталар қолдиҳидан ташкил топган. Оқсиллар таркибида азот амидогуруҳ – C(O)- NH– кўринишида бўлади (пептид боғ C – N дейилади).

Оқсиллар, албатта С, Н, N, О, деярли доимоS, кўпинча Р ва бошқа элементлардан ташкил топган бўлади.

Оқсиллар гидролизида аминокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади,масалан:



Молекуладаги аминокислоталар қолдиғи бўйича оқсилларни дипептидлар, трипептидлар ва ҳ.к. ажратиш мумкин. Табiiй оқсиллар таркибида (протеинлар) 100дан $1 \cdot 10^5$ тагача аминокислота қолдиғи мавжуд бўлади, уларнинг нисбий молекуляр массаси $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$ га тенг.

Протеинлар макромолекуласини ҳосил бўлиши, яъни аминокислоталар молекуласини узун занжирга боғланиши битта молекуладаги COOH гуруҳ билан иккинчи молекуладаги NH₂ гуруҳ иштирокида содир бўлади:



Оқсилларни аҳамиятини баҳолаш жуда қийин, уларни тасодифан “хаёт бошловчилари” дейилмаган. Оқсиллар – тирик организм тузилишидаги асосий материал, яъни ҳар бир тирик хужайрадаги протоплазмадир. Биологик синтезда полипептид занжир 20 та аминокислота қолдиғидан ташкил топган бўлади.

Таянч сўз ва иборалар

Азотли, триметиламин, анилин, Зинин реакцияси, нитробензол, гидролиз, аминокислота, глицин, глицинат, ишқор, аммиак.

Назорат саволлари

1. Аминларни синфланиши.
2. Аминларни олиш усуллари.
3. Аминларни қўлланиш сохалари.

4. Триметиламин олиш технологияси.
5. Анилинни қўлланилиши.
6. Аминокислоталарни олиниши.

АНИЛИН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Режа:

1. Анилин, хоссалари, қўлланилиши.
2. Анилинни дунё бозоридаги ўрни.
3. Анилин олиш усуллари.

Анилин, аминобензол, фениламин - $C_6H_5NH_2$, рангсиз, кучсиз ҳидли суюқлик; суюқланиш температураси $6,15^\circ C$; нур синдириш кўрсаткичи n_D^{20} қ1,5863. Сувда эрийди ($20^\circ C$ да 100 г сувда 3,4 г), спиртда, эфирда, бензолда яхши эрийди. Анилин зичлиги температурага боғлиқ (1-жадвал).

1-жадвал

Анилин зичлигининг температурага боғлиқлиги

Температура, $^\circ C$	0	10	20	30	40	50	60
Зичлик, $кг/м^3$	1039 , 0	103 0, 3	102 1, 8	101 3, 1	100 4, 5	99 5, 8	98 7, 5

Анилиннинг қайнаш температураси атмосфера босимида $184, 4^\circ C$ ни ташкил қилади, босим ўзгариши билан қайнаш темпеартураси ҳам ўзгаради (2-жадвал).

2-жадвал

Анилиннинг қайнаш темпеартурасини босимга боғлиқлиги

Р. кПа	Т. кай. $^\circ C$	Р. кПа	Т. кай., $^\circ C$	Р, кПа	Т. кай., $^\circ C$
0, 2	40, 3	5	96, 0	60	164, 9
0, 5	53, 6	10	112, 2	70	170, 2
1, 0	64, 5	16	122, 4	80	175, 0

1, 5	71, 4	20	130, 8	90	179, 6
2, 0	76, 9	30	142, 2	100	184, 0
3, 0	84, 9	40	151, 5	101,3	184, 4
4, 0	91, 0	50	159, 0		

Анилинни қўллаш соҳалари

Анилин фармацевтика саноатида сулфамид препаратлари ва шакар ўрнини босувчи синтетик ўринбосарлар сифатида қўлланилади. Фотоматериаллар кимёсида анилин гидрохинон олишда фойдаланилади. Анилинни коррозия ингибитори сифатида; анилин ҳосилалари эпоксид смолаларини катализаторлари ва қотиручилари сифатида; анилиннинг турли тузлари ёқилғи ва сурков мойларига присадкалар сифатида қўлланилади;

Анилиннинг бир қатор маҳсулотлари ва уларнинг аралашмаси ракета ёқилғиси сифатида қўлланилади; анилиннинг оз қисми тўқимачилик, қоғоз ва металлургия саноатида, сирт-фаол моддалар олишда, катализатор, стабилизатор, полимерланиш ингибиторлари сифатида кенг қўлланилмоқда. Масалан, АҚШда гербицид ва поламид толалари ишлаб чиқариш учун анилин сарфи 20% ташкил қилади.

2. Анилин ишлаб чиқарувчи давлатлар ва фирмалар 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Анилин ишлаб чиқарувчи фирмалар

Давлатлар	Фирмалар
США	American Cyanamid Du Pont (E. I.) de Nemours First Chemical Mobay Chemical

	Rubicon Chemicals
Германия	Bayer AG Bayer Antwerpen NY BASF
Англия	ICI
Португалия	Quimigal
Франция	Pechiney-Ugine-Kuhlmann
Швейцария	Lonza
Япония	Мицун сэкию кагаку Сумитомо кагаку Шин Ниппон Рика Мицун Тоатсу Кемикалз Ниппон Пориуретан

3. Анилин олиш усуллари.

3.1. Нитробензолни қайтарилиш реакцияси билан анилин олиш:

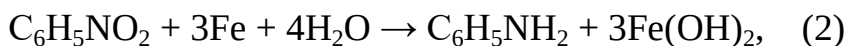


Ушбу усул анилин олишда энг кенг тарқалган усул ҳисобланади. Қайтарувчи сифатида турли хил ноорганик ва органик моддалар қўлланилиши мумкин. Нитробензолни электролитлар иштирокида темир билан қайтариш.

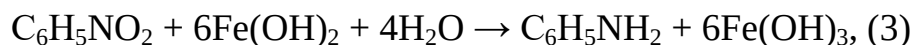
1854 йили француз кимёгари Антуан Бешан томонидан нитробензолни кучсиз муҳитда темир билан қайтарилиш реакцияси кашф этилди ва саноатга 1856 йилда тадбиқ этилган. Усулнинг афзаллик томонлари: анилин чиқимининг юқорилиги; оралик маҳсулотларнинг йўқлиги; қайтарувчи воситанинг арзонлиги ва жараён технологиясининг соддалиги.

Нитробирикмаларни темир, хусусан чўян қириндилари билан қайтариш механизми В.О.Лукашевич томонидан мукамал ўрганилган. У реакция икки босқичда содир бўлишини кўрсатди: биринчи босқичда нитробирикмаларни

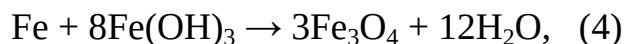
темир билан қайтарилиши содир бўлади, бунда темир оксидланади ва темир гидроксид ҳосил қилади:



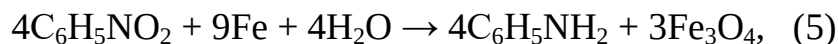
Темир икки гидроксид ҳам нитробирикмани қайтариши натижасида темир (III) гидроксид ва анилин ҳосил бўлади:



Реакция катта тезликда боради.



Ароматик нитробирикмаларни электролитлар иштирокида темир билан қайтарилиш реакцияларининг умумий тенгламаси қуйидагича ифодаланади:



Келтирилган тенгламалардан кўриниб турибдики, қайтарилиш реакцияси фақат темир ва сув ҳисобига содир бўлар экан.

Бироқ, реакция муваффақиятли бориши учун темирнинг нам коррозияланиш шароитини яратиш лозим бўлади. Бундай шароитни яратиш учун электролитлардан фойдаланилади. Электролитлар сифатида темирнинг эрувчан тузлари (хлорид, ацетат, формиат), аммоний тузлари (сулфат, хлорид), баъзида натрий хлорид ва феррум сулфатдан фойдаланилади.

Электролитларни тайёрлаш учун чўян қириндиларига суюлтирилган кислоталар: хлорид кислота, сулфат кислота, сирка кислота, чумоли кислота таъсир эттирилади. Ушбу жараён нитробирикма кўшгунча бажарилади.

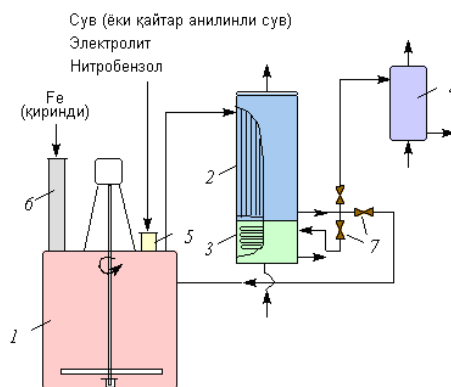
Қайтарилиш реакциялари учун кул ранг чўян қириндилари – металлларни қайта ишлаш заводлари чиқиндисини қўллаш яхши натижа беради. Кимёвий таркибига кўра кул рангли чўян темирдан иборат бўлиб, унда углерод эриган бўлади. Шунинг учун чўян микроструктурасида углеродли компонентлар: феррит ва перлит, ҳамда графит ҳосил бўлади. Ундан ташқари чўян таркибида оз миқдорда Mn, P, Si, S ҳам бўлади.

Нитробензолни анилингача қайтарилиш жараёни саноатда икки хил йўл билан амалга оширилади: даврий ва узлуксиз равишда.

Даврий усул. Бу усул деярли 100 йилдан бери саноат миқёсида амалга оширилмоқда (1-расм).

Реагентларни редукторга солиш тартиби турлича бўлиши мумкин. Аслида, дастлаб аппаратга сув солинади (ёки қайтар анилинли сув) ва чўян қириндиларнинг бир қисми солинади, тўйинган буғ билан иситилади ва қириндиларни занглатиш учун тайёрланган электролит кўшилади. Сўнгра оздан нитробензол ва чўян қириндиларининг қолган қисми солинади.

Нитробензолни анилингача қайтрилиши кўп миқдордаги иссиқлик ажралиши билан (548 кДж/моль) боради, шунинг учун редуктордаги реакция массаси доимо қайнаш ҳолатида бўлади, ушбу ҳолат реакция иссиқлиги ҳисобига ушлаб турилади. Бунда кўп миқдордаги сув ва анилин ҳосил бўлади. Сув ва анилин буғлари қайтар совутгичда конденсацияланади ва редукторга қайтарилади. Ҳайдаладиган анилин таркибида реакцияга киришмаган нитробензол бўлади. Реакция тугаганини редукторга келаётган конденсат рангининг йўқолишидан ёки ҳосил бўлган анилин концентрациясидан билиш мумкин. Бу натрий нитриш билан титрлаш орқали аниқланади.

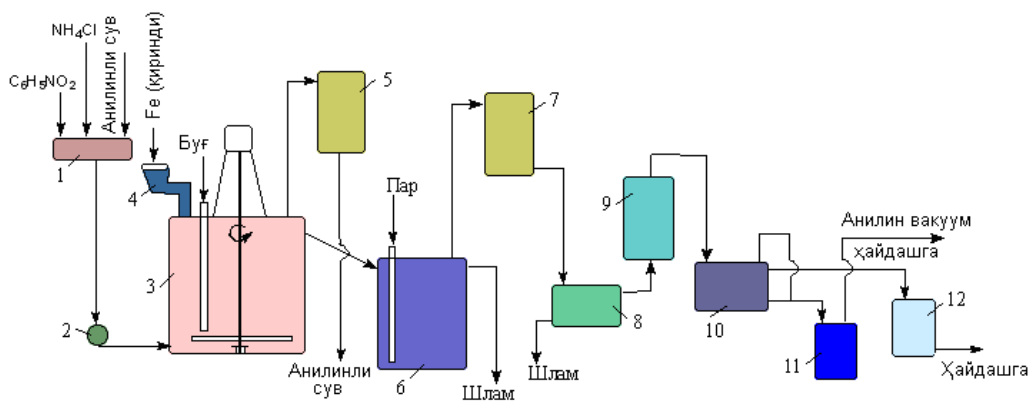


1-расм. Нитробензолни қайтариш билан анилин олиш қурилмасининг схемаси: 1-редуктор; 2-трубали совутгич; 3-илонсимон совутгич; 4-енгил углеводородлар учун совутгич; 5-реагентларни солиш учун штуцер; 6-чўян қириндиларини тушириш труба (қувур); 7-кранлар.

Реакция массаси нейтраллангандан сўнг, аралашмадаги анилин ажратилади. Ажратишнинг бир нечта усуллари мавжуд: Тўйинган буғ ёрдамида редуктордан анилинни ҳайдаш, вакуумда ҳайдаш ва сифонлаш усули. Сифонлаш

усули кенг қўлланилади. Хона ҳароратида анилиннинг зичлиги сувникига нисбатан катта бўлади, лекин 71 °С температурада зичлик кичиклашади. Редукторга натрий хлорид қўшилганда, зичликлар фарқи янада катталашади. Натижада анилин юқорига қалқиб чиқади ва уни сифонлаш усули билан ажратиш мумкин. Анилиннинг ярмига яқини сувли қатламда ва темирли ўламда қолади. У тўйинган буғ ёрдамида ҳайдалади. Анилин қисман сувда эригани (~3%) учун, анилин ажратилгандан сўнг сувли қатлам яна жараёнга қайтарилади ёки нитробензол билан экстракцияланади. Назарийга нисбатан олганда анилиннинг умумий чиқими 97 % ташкил қилади. Реакция жараёнида ҳосил бўлган шлам темир оксидлари алашмасидан иборат бўлади: FeO, Fe₂O₃. У ювилади, қурилади ва қиздирилади, натижада сунъий темир оксидли қизил, жигарранг ва қора рангли пигментлар ҳосил бўлади.

Узлуксиз усул. Ушбу усулда ҳам худди даврийдаги каби редуктор қўлланилади. Қайтарилиш реакциясини тезлаштиришг учун жараёнга энг фаол электролит –аммоний хлорид ва чўян қириндилари солинади (улар бир хил майдаланган ва аралашмалардан тозаланган бўлиши керак).



2-расм. Нитробензолни чўян қириндилари билан қайтарилиш жараёнининг узлуксиз схемаси: 1-аралаштиргич; 2-насос; 3-редуктор; 4-шнекли ютгич; 5,7-конденсаторлар; анилинни ҳайдаш жихози; 8-шлам тиндиргичи; 9-совутгич; 10-сепаратор; 11-хом анилин йиғгичи; 12-анилинли сув йиғгичи.

Нитробензол, аммоний хлорид эритмаси ва анилинли сув напорли сиғимлардан 1-аралаштиргичга юборилади (2-расм), у ерда аралаштирилади ва

2-насос ёрдамида чўян қириндилари солинган 3-редукторга ўтказилади, у 4-шнекли қабул қилгич орқали узлуксиз равишда редукторга юборилади. Тўйинган буғ ёрдамида барбатёр орқали реакция массасини қайнагунча иситилади, сўнгра реакция иссиқлиги ҳисобига ушлаб турилади. Хомашёни редукторга келиши автомат тарзда бошқарилади. Компонентларни доимий юборилишида реакциянинг бориши фақат редукторга келадиган чўян қириндиларининг миқдорига боғлиқ бўлади, чунки унинг фаоллиги ўзгариб туриши мумкин. Қайтарилиш реакциясининг тўлиқ бориши фотоколориметрик усул ёрдамида бошқариб турилади: нитробензолнинг қолдиқ миқдори 0,05%дан ортмаслиги керак. Анилин таркибида нитробензолни 0,05% дан ортиши билан 5-конденсатордан келаётган суюқ оқим автоматик тарзда хавфсизлик сифимиға йўналтирилади, хомашёни редукторга келиши камайтирилади.

Ҳосил бўлган анилиннинг асосий қисми сув буғи ёрдамида редуктордан ҳайдалади, унинг бир қисми реакция иссиқлиги ҳисобига ҳосил бўлади, қолган қисми эса редукторга барбатер орқали юборилади. Анилин ва сув буғлари 5-конденсаторга юборилади. Таркибида 40% анилин бўлган шламли суюқлик редукторнинг юқори ён штуцери орқали 6-жихозга оқиб келади, у ерда тўйинган буғ билан қолган анилин ҳайдалади. Анилин ва сув буғи 7-жихозда конденсацияланади. Конденсат 8-шламни тиндириш мосламаси, 9-совутгич орқали ва 10-сепараторга ўтади, у ерда сувли анилин анилинли сувдан ажратилади.

Хом анилин 11-ийғичга йиғилади, у ердан товар маҳсулот олиш учун вакуум ҳайдашга юборилади. Анилинли сув 12-ийғичга йиғилади, сўнгра насадкали колоннада ҳайдалади. Суюлтирилган анилинли сув совутилгандан сўнг редукторга қайтарилади, анилин билан сув аралашмаси эса 10-сепараторга ўтказилади. Агарда анилинли сувнинг баланси нима учундир бузилган бўлса, канализацияга боришдан аввал анилинни нитробензол билан экстракцияланади. Ушбу усул биринчи марта Россияда саноатга жорий қилинган.

Нитробензолни каталитик қайтарилиши

Ҳозирги вақтда ушбу нитробензолни қайтариш билан анилин олиш усули саноатда асосий усуллардан бири ҳисобланади. Унинг афзаллиги: катта тезликда боради; олинадиган маҳсулотлар тоза бўлади; технологиси содда; технологияни автоматлаштириш имкониятлари мавжуд.

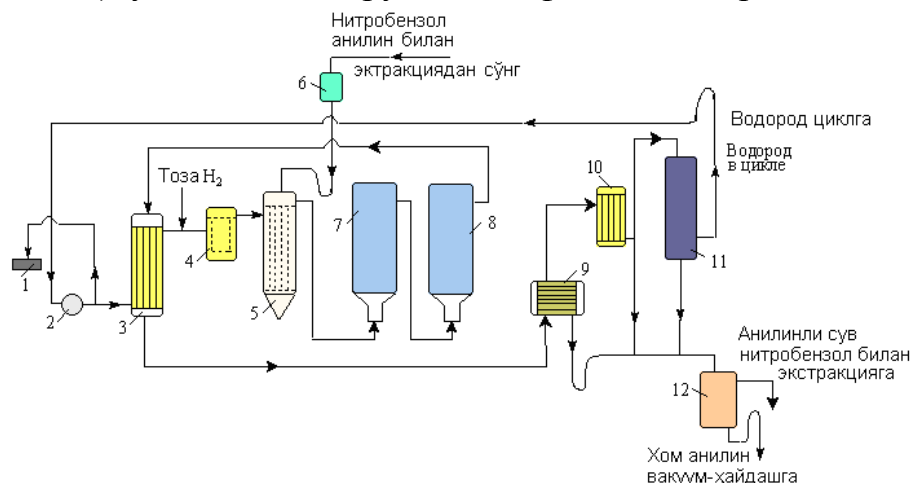
Реакциянинг йўналиши ва нитробирикманинг қайтарилиш даражаси кўпинча жараён шарт-шароити ва қўлланиладиган катализатор табиатига боғлиқ бўлади. Нитробиркмаларни гидрирлаш реакцияларида кўпинча металл катализаторлар, айниқса даврий системанинг VIII гуруҳ металлари – платина, палладий, родий, никел, кобальт, шунингдек никел ва хром, никел ва мис қотишмалари қўлланилади. Катализатор фаоллиги активаторлар-промоторлар қўшиш билан янада оширилади. Ташувчилар сифатида ғоваксимон материаллар: фаоллаштирилган кўмир, асбест, пемзадан фойдаланилади. Катализатор тайёрлаш усули унинг фаоллигига катта таъсир кўрсатади.

Нитробензолни водород билан қайтариш реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:

Реакция ҳажми камайиши билан содир бўлади. Шунинг учун жараёни паст ҳароратда ва босим таъсирида олиб борилади. Нитробензолни каталитик қайтарилишини буғ ва суюқ фазада олиб бориш мумкин.

Буғ фазада қайтарилиш. Буғ фазали жараён шароитида нитробирикмалар буғланади, ортиқча водород билан аралашади ва қаттиқ катализатор тўлдирилган контакт аппарати орқали ўтказилади. Қайтарилиш жараёни катализатор юзасида нитробирикманинг анилинга тўлиқ айлангунича содир бўлади.

Ушбу жараён катализаторлари сифатида кремний оксидига ўрнатилган никел, алюминий, волфрам, мис қотишмалари қўлланилади. Нитробензолни қайтарилиши учун энг тўғри келадигани мис ҳисобланади, чунки унинг таъсири фақат нитрогруппага томон қаратилган бўлиб, ароматик ядрога таъсир қилмайди. Мисли катализаториштирокида нитробензолни анилинга айланиши 230 °С, 300 ва 400 °С оралигида тез боради. Водород ортиқча олинганда анилин чиқими 98% ни ташкил қилади. Водород ўрнига синтез газдан фойдаланиш мумкин (СО ва Н₂O), унда СО қайтарувчи вазифасини бажариб СО₂га айланади.



3-расм. Буғ фазада нитробензолни каталитик қайтарилиши билан анилин ишлаб чиқариш схемаси: 1-гидравлик затвор; 2-газ пуркагич; 3,4,10-иссиқлик алмаштиргич; 5-буғлатгич; 6-напорли бак; 7,8-конвекторлар; 9-конденсатор; 11-сепаратор; 12-тиндиргич.

Нитробензол резервуардан экстракторга ўтади, у ерда реакция натижасида ҳосил бўлган анилин таркибидаги сув ажратилади ва 6-напор бакига, сўнг 5-трубали буғлатгичга юборилади. Нитробензолни буғлатиш 2-газ пуркагич ва 3,4-иссиқлик алмаштиргичдан келаётган иссиқ водород таъсирида амалга оширилади. Нитробензол буғлари водород билан аралаштирилади ва кетма-кет

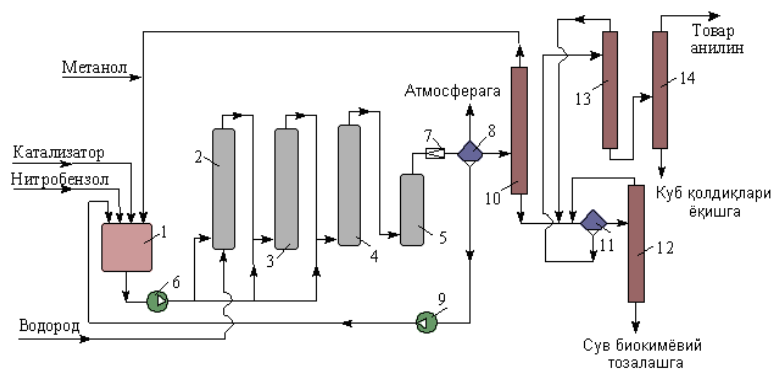
жойлаштирилган ва катализатор билан тўлдирилган 7 ва 8-конвекторларга (контакт аппаратлари) келади. Катализатор сифатида ташувчидаги мисдан фойдаланилади. Биринчи аппаратда реакция 170 °C да бошланади, иккинчи аппаратдан чиқиш вақтида аралашма температураси 350–370 °C га етади. Аппаратлардаги босим 0,15-0,20 МПа ташкил этади.

Реактордан кетаётган контакт газлар 3-иссиқлик алмаштиргичдан ўтиш вақтида водородни иситади ва 9-конденсаторга ўтади, у ерда анилин ва сув буғлари конденсацияланади. Анилинни тўлиқ ажратиб олиш учун газлар кучли совутиш юзасига эга бўлган 10-иссиқлик алмаштиргичдан ва 11-сепаратордан ўтказилади. Ортиқча водород циклга қайтарилади, конденсат эса тиндиргичга томон оқизилади, у ердан анилинли сув нитробензол билан экстракциялашга, анилин эса вакуум-ҳайдашга юборилади. Оралиқ маҳсулот сифатида 0,3–0,4 % *o*-аминофенол ҳосил бўлади, уни анилин ҳайдалгандан кейин куб қолдиғи сифатида ажратиб олиш мумкин.

Катализатор иш вақтида 4-5 мата регенерацияланади (регенерация ҳаво таъсирида, кейинчалик мис оксидини водород билан қайтариш орқали). Шунингдек, катализаторни мис-аммиакли эритма билан шимдириш орқали ҳам. 4000 т нитробензол реактор орқали ўтгандан сўнг катализаторни янгилаш талаб этилади. 1000 кг анилинга 1 кг мис сарф бўлади.

Суюқ фазада қайтарилиш. Нитробензолни суюқ фазада каталитик қайтарилиш жараёнинг аҳамияти буғ фазадагидан кам эмас. Ушбу жараён анча паст хароратда боради. Суюқ фазада нитробензолни қайтарилиш жараёни эритувчи муҳитида олиб борилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган анилин эритувчи вазифасини бажариши мумкин. Эритувчининг табиати гидрирлаш реакциянинг тезлигига таъсир кўрсатади. Гидрирлаш жараёни спиртлар ва сув, ароматик углеводородларда (уларни катализатор фаол марказларига сорбцияланиши сабабли) тез содир бўлади.

Суюқ фазада гидрирлаш катализаторлари сифатида никел, платина, палладий металлари қўлланилади. Никел оксидларини водород билан қайтарилиш орқали никел катализаторлари олиш мумкин.

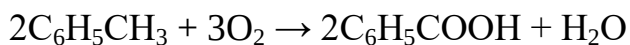


4-расм. Суюқ фазада нитробензолни қайтариш билан анилин олиш схемаси: 1-аралаштиргич; 2-5-реакторлар; 6,9-насослар; 7-дроссел клапанлар; 8,11-сепараторлар; 10,12-14-ректификация колонналари.

Нитробензол, эритувчи (метанол) ва катализатор (никел Рений) 1-аппаратда аралаштирилади ва 2-5 реакторлар тизимига йўналтирилади, у ерга водород юборилади. 2-4 реакторларнинг баландлиги 6 метрга яқин бўлади, ҳар бир реактор уч қатор сув билан совутиш трубалари билан таъмирланади. Ўлчами анча кичик бўлган 5-реакторда нитробензолнинг қайтарилиш реакцияси охирига етади. Тизимдаги босим 15-20 МПа тенг. Водороднинг ҳаракати туфайли катализатор суспензияланган ҳолатда бўлади. Анилинни метанол эритмасидаги катализатор суспензиясининг бир қисми 8-сепаратордан 9-насос ёрдамида 1-аралаштиргич орқали рециркуллашга йўналтирилади. Реакция аралашмасининг асосий қисми тиндирилгандан сўнг 10-ректификация колоннага ўтказилади, у ерда метанол ҳайдалади (колоннага таъмирланган дефлегматор ва қайнатгич расмда ифодаланмаган). Метанол ҳайдаб олингандан сўнг куб суюқлиги 11-сепараторда қатламларга ажратилади. Сувли қатлами 12-колоннага, колоннанинг юқорисидан анилиннинг сув билан азеотроп аралашмаси чиқарилади, колонна кубидан сув биокимёвий тозалашга юборилади. 13-колоннада органик қатламдан сув ҳайдалади. Сув фракцияси яна 11-сепараторга, органик қатлам эса 14-колоннага ўтади, у ерда дистиллят ҳолида товар анилин ҳайдалади, куб қолдиқлари ёқишга юборилади. Анилин чиқими 99% ташкил этади.

Толуолдан анилин олиш.

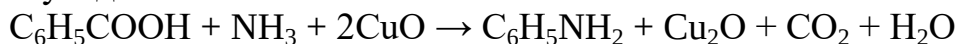
1970 йилларнинг бошида АҚШ нинг «American Cyanamid» фирмаси томонидан бензой кислотани аммонолиз усули билан анилин олиш технологиясини яратди. Саноатда бензой кислотаси толуолни суюқ фазада кобалт тузлари катализаторлигида оксидлаш билан олинади.



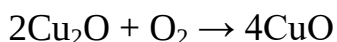
Бензой кислотага мис (II) оксиди катализаторлигида аммиакнинг сувли эритмаси таъсир эттирилганда 215–220 °C ва 3,5–4,2 МПа босимда анилин ҳосил бўлади. Анилин чиқими 37% ташкил қилади.

Бензой кислота аммонолиз жараёни икки босқичдан иборат:

1) мис (II) оксиди, бензой кислота ва аммиакни ўзаро таъсири натижасида анилин ҳосил бўлади:



2) мис (II) оксидини регенерацияси, яъни мис (II) оксидини ҳаво кислори билан оксидланиши:



Асосий реакциядан ташқари қўшимча маҳсулот бензамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ҳосил бўлади. Толуолдан анилин ишлаб чиқариш принципиал технологик схемаси 5-расмда ифодаланган.

Саноатда толуолдан анилин олиш жараёни аралаштиргич билан таъмирланган 1-аппаратда толуолдаги катализатор суспензиясини тайёрлашдан бошланади. Катализатор сифатида кобалт нафтенат қўлланилади. Тайёрланган суспензия 2-реакторга йўналтирилади, реакторнинг пастки қисмига ҳаво юборилади. Толуолни оксидлаш 130–140 °C ва 0,21–0,22 МПа босимда олиб борилади. Жараён экзотермик равишда боргани учун иссифқликни мунтазам бартараф этиб турилади. Толуолни бензой кислотага айланиш даражаси 30-40 %-ни ташкил қилади.

2-реактордан чиқаётган газлар 3-конденсаторга йўналади, у ерда ишлатилган ҳаво ўзи билан олиб келган органик маҳсулотлар конденсацияланади. Ҳосил бўлган конденсат 4-суюқлик сепараторида органик ва сувли қатламга ажратилади. Толуолга бой органик қисм реакторга қайтарилади, сувли қатлам эса

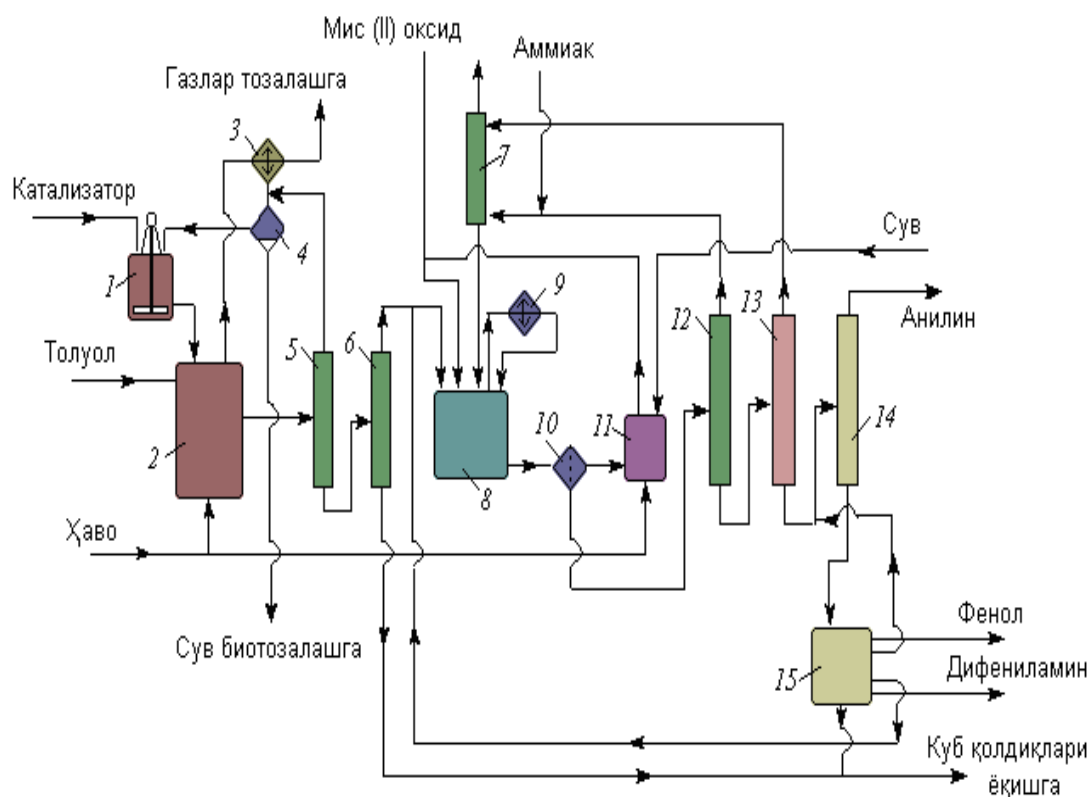
биокимёвий тозалашга юборилади. 3-конденсатордан чиқаётган газлар кўмирди адсорбентлар ёрдамида тозаланади. Ютилган газларнинг десорбция учун адсорберларга сув буғи билан ишлов берилади. Ҳосил бўлган аралашма қатламларга ажратилади. Таркибида толуол бўлган органик қатлам реакторга қайтарилади, сув эса тозалашга кетади.

2-реактордаги реакция массаси филтрлаш билан катализатор ажратиб олингандан сўнг 5-ҳайдаш колоннасига ўтказилади, колонна атмосфера босимида ишлайди. Дистиллят толуолдан иборат бўлиб, у реакторга қайтарилади. Куб суюқлиги 6-вакуумҳайдаш колоннасига ўтади, у ерда бензой кислота юқори қайновчи аралашмалардан ажратилади. Бензой кислота суюқланма ҳолида аммонолиз жараёнига анилин олишга юборилади.

7-абсорберда аммиакнинг сувли эритмаси тайёрланади. Бензой кислота, мис икки оксиди суспензияси ва аммиакли сув биргаликда аралаштиргич ва қайтар совутгич билан таъмирланган 8-реакторга юборилади. Бензой кислота, сув, аммиак ва мис оксидининг моль нисбати 1,5 : 1,8 : 3,4 : 1 тенг бўлади. Сув реакцияда иштирок этмаса ҳам, у оралиқ маҳсулот бензамидни ҳосил бўлишига тўсқинлик қилади. Аммонолиз реакцияси 220 °C ва 3,5 МПа босимда ўтказилади, бунда келаётган бензой кислотанинг 35% реакцияга киришади, ундан 88%-и анилинга айланади. Ундан ташқари 10% фенол ва 2% дифениламин ҳам ҳосил бўлади. Аммонолиздан сўнг реакция массаси катализатордан филтрланади ва ректификация колонналари каскадига юборилади.

10-филтрдаги қолдиқ 11-реакторга ўтказилади, у ерда ҳосил бўлган Cu_2O оксидланиб CuO га айлантирилади. Реакторнинг пастки қисмига ҳаво юборилади, у ерда оддий температура ва атмосфера босимида эндотермик реакция содир бўлади ва Cu_2O тўлиқ CuO га айланади. 11-реактордаги CuO суспензиси 8-реакторга қайтарилади. 12-колоннада филтратдан аммиак десорбцияланади ва 7-абсорберга йиғилади, уни яна реакция жараёнига қайтарилади. 13-колоннада сув ҳайдалади ва у аммиак абсорбциясига қайтарилади. Сувнинг бир қисми филтрдаги CuO ювишга сафланади. 14-колоннада паст босимда анилин ҳайдалади. Колонна кубидан вакуумда фенол, анилин, бензой кислота,

дифениламин ажратиб олинади ва 8-реакторга қайтарилади. Куб қолдиқлари ёқилади. Толуолга нисбатан ҳисобланганда ҳосил булган анилин чиқими 79,2% ташкил қилади.



5-расм. Толуолдан анилин ишлаб чиқариш принцинал технологик схемаси: 1-катализатор суспензияси тайёрловчи аппарат; 2-толуолни оксидлар реактори; 3-конденсатор; 4-сепаратор; 5,6,12-ҳайдаш колонналари; 7-абсорбер; 8-аммонолиз реактори; 9-қайтар совутгич; 10-филтр; 11- Cu_2O ни оксидлаш реактори; 13-анилинни қуритиш колоннаси; 14-товар анилинни дистилляциялаш колоннаси; 15-реакция аралашмасини ажратиш жихози.



Таянч сўз ва иборалар

Азотли, анилин, толуол, нитробензол, гидролиз, аминокислота, глицин, глицинат, ишқор, аммиак.

Назорат саволлари

1. Анилин, хоссалари, қўлланилиши.
2. Анилинни дунё бозоридаги ўрни.
3. Анилин олиш усуллари.
4. Даврий усул.
5. Толуолдан анилин олиш.

МЕТАЛЛ ОРГАНИК БИРИКМАЛАР СИНТЕЗИ

1. Кремний органик бирикмалар синтези.

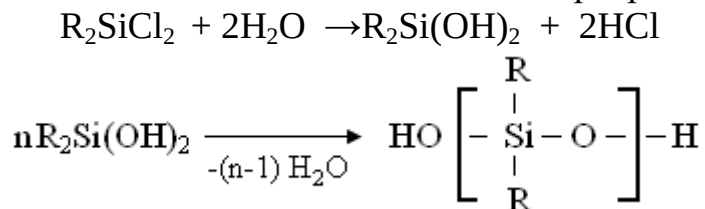
Режа

1. Кремний органик бирикмалар синтези.
2. Алюминий органик бирикмалар ва улар асосидаги синтезлар.

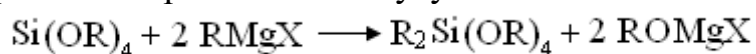
1. Кремний, алюминий атомларини алкиллаш билан металлоорганик бирикмалар ва улар асосида турли хил бирикмалар олиш мумкин.

Охирги 40-50 йил ичида кремний органик бирикмалар кимёси ва технологияси тез суратлар билан ривожланиб бормокда. Бунга сабаб уларнинг

амалий аҳамиятга эга эканлиги бўлиб, айниқса кремний органик полимерлар, сурков мойлари ва суюқликлар сифатида қўлланилишидир. Улардаги Si-O-Si силикон боғларининг мустаҳкамлиги сабабли юқори термик барқарорликка эга. Бундай моддалар олишда асосан, диалкил ёки алкиларилдихлорсиланлар R_2SiCl_2 қўлланилади, уларга сув таъсир эттирилганда силандионлар ҳосил бўлади, улар ҳам конденсацияланиши натижасида чизиксимон полимерлар ҳосил бўлади:



Органохлорсиланларни тўғри синтези. Узоқ вақт давомида кремний органик бирикмалар магний органик синтез усули билан олинган.

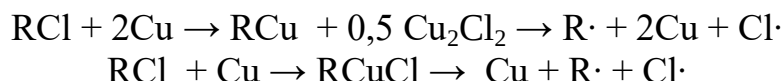


Ушбу усуллар саноатда кенг қўлланила олинмади, фақатгина 1945-йилда Рохов томонидан алкилхлорселанларни тўғри синтези очилгандан сўнг кремний органик бирикмалар олиш тез суратлар билан ривожлана бошлади.

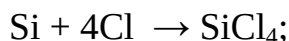
Органохлорселанлар тўғри синтези хлорли ҳосилаларни кремний метали ёки яхшироғи контакт массалар, яъни таркибида нафақат кремний балки мис бўлган бирикмалар билан реакцияларга асосланган. Мис қўшимчалари реакция температурасини пасайтириш ва пиралитик жараёнларни ривожлантиришини олдини олади. Мисдан ташқари бошқа металлларни (алюминий, рух, кумуш) синаб қўрилганда кремний мисли контакт энг арзон ва унумдорлиги исботланди. Уни кремнийни мис билан бирга суюқлантириш, водород атмосферасида кукнларни пишириш ёки мисни кремнийга кимёвий чўктириш йўли билан олинади. Контакт таркиби 80-95% кремний ва 5-20% мисдан иборат бўлади.

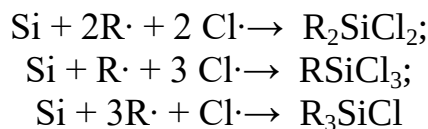
Хлоралканларни кремний метали билан мис иштирокида 300-4500С да ўзаро таъсири натижасида Si – алкиллаш содир бўлади ва мураккаб аралашмалари мақсулотлар ҳосил бўлади. Энг асосий диалкилдихлорсилан билан бирга $2RCl + Si \rightarrow R_2SiCl_2$

Моноалкилтрихлорсиланлар $RSiCl_3$, триалкилмонохлорсиланлар R_3SiCl , тетрахлор кремний $SiCl_4$, гидрохлорсиланлар ($RSiHCl_2$, R_2SiHCl), шунингдек водород, метан, этилен ва х.к. парчаланиш мақсулотлари ҳосил бўлади. Улар эркин радикал механизм асосида содир бўлади. Биринчи босқичда алкилхлорид мис билан таъсирланади ва алкилмис ёки алкилмисхлорид ҳосил бўлади, сўнггра уларни парчаланиши натижасида эркин углеводород радикаллари ва хлор атомли ҳосил бўлади:

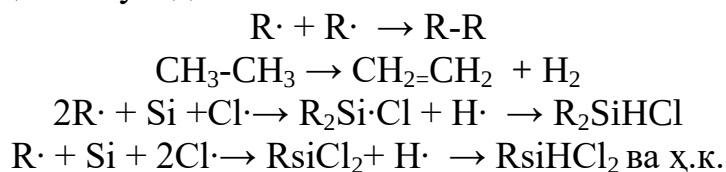


Эркин атом ва радикаллар кремний атоми билан ўзаро таъсир этиб алкилхлорсиланлар ҳосил бўлади:





Эркин радикаллар ва атомларни димерланиш шунингдек углеводородларни дегидрланиш ва оралик бирикмаларни водород билан бирикиши натижасида орлик маҳсулотлари ҳосил бўлади.



Кремний-мис контакти билан оддий хлоралканлар чуқур парчаланади, винилхлорид эса паст реакцион хусуиятли бўлгани учун бутун маҳсулот чиқими кам бўлади. Хлорметан ва хлорметан бўлганда раекция 300-370 ° хлорбензол учун эса 430-470 ва хаттоки 500-600 °C талаб этилади.

Бутун маҳсулот чиқими ва конверсия даражаси нафақат температурага боғлиқ бўлмайди, балки раекция вақтига кремний-мис контактини майдаланиш даражаси, унга промоторни қўшиш жойлардаги исишни йўқлиги аралаштириш интенсивлиги, бегона газлар борлиги ва х.к. боғлиқ.

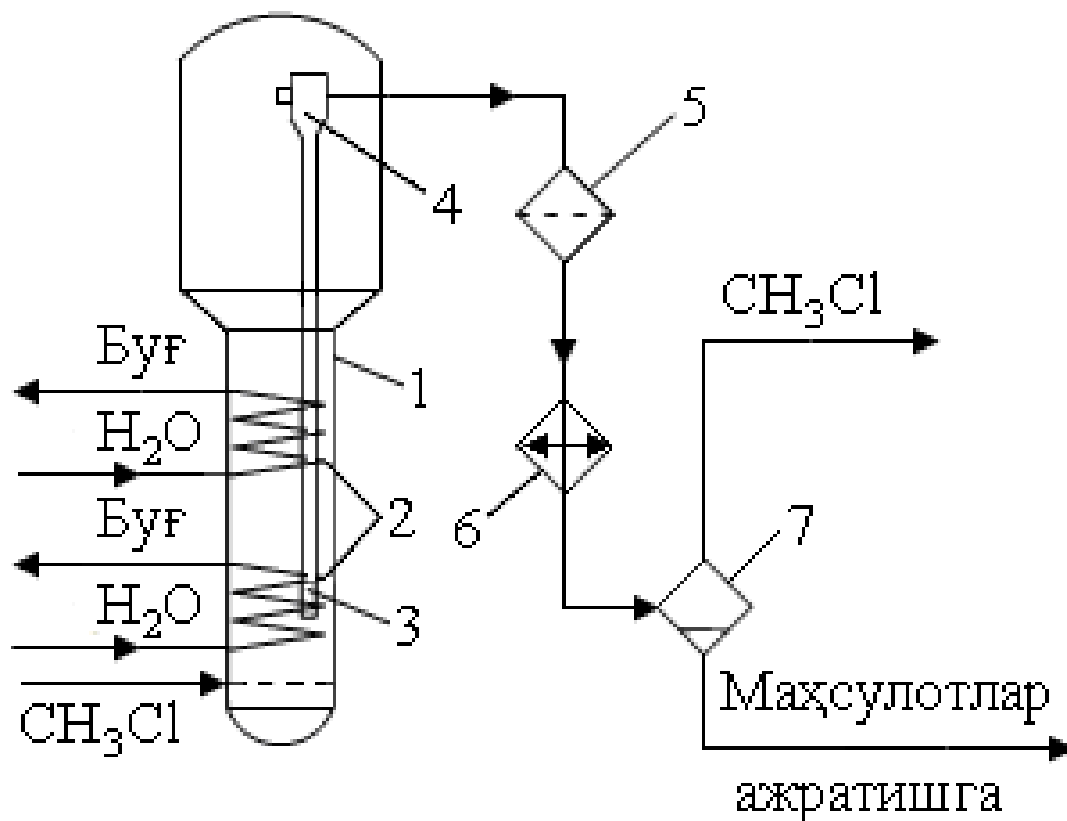
Масалан, реакция массаини азот (25-50%) билан суюлтириш билан температурани яхши бошқариш имконига эга бўлинади ва диметихлосилан чиқими кўпаяди. Контакт масани аралаштириш натижасида хлорли ҳосилалар конверсия даражаси кўпаяди ва маҳсулотлар таркиби яхшиланади.

Санаб ўтилган омилларнинг кўпчилиги температурани бошқаришни осонлаштиради.

Саноатда 2 та усул амалиётга тадбиқ этилган. Улардан биринчисида горизонтал айланувчи раекторлар қўлланилади, бунда бир томондан хлорли ҳосилалар киритилади, бошқа томондан эса реакция маҳсулотлари чиқарилади. Реакцион газларга тўғрима тўғри контакт масса жойлаштирилади. Ундай фойдалангандан сўнг у регенирацияга юборилади. Реакция иссиқлигини пасайтириш учун хлорли ҳосилаларни азот билан суюлтирилади ёки совутиш воситаси қўлланилади, хлорли ҳосиланинг конверсия даражаси ушбу раекторда 90% тенг.

Иккинчи усулда жараён қўзғалувчан қатламли кремний-мис контактли раекторда оилб борилади (1-расм). Аппарат колонна кўринишида бўлиб унинг пастки томонига хлорметан юборилади. Газ оқими қўзғалувчан ҳолатдаги контакт массасининг майда заррачаларини ушлаб қолади, у эса яхши аралашмани тامينлайди. Реакция майдонида температурани бошқариш учун 2-трубалар бўйлаб сув юборилади. Аппаратнинг юқори кенгайган қисмида реакциянинг газсимон маҳсулотлари қаттиқ заррачалардан ажратилади. Улар қўшимча 4-циклон 5-филтрда энг майда заррачалардан тозаланади, совутилади ва конденсацияланади. Ҳосил бўлган конденсат кейинги қайта ишлашга юборилади. Бундай раекторда хлоралканнинг конверия даражаси трубкасимон печлардагига

нисбатан кам бўлади, фақат 60% ташкил этади, шунинг учун реакцияга киришмаган хлорметан (газ, конденсатни ажратгандан қолган) реакцияга қайтарилади.



1-расм. Алкилхлорсиланлар тўғри синтези учун реакция тармоғи: 1-реактор; 2-совутиш трубалари; 3-кремний-мис контакти заррачалари оқувчи труба; 4-циклон; 5-филтр; 6-конденсатор-совутгич; 7-сепаратор.

Тўғри синтез усули билан метилхлорсилан олиш энг мухим аҳамиятга эга асосий бутун маҳсулот диметилдихлорселан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ҳисобланади, лекин унинг чиқими фақат 50-60%ни ташкил қилади, оралик маҳсулот сифатида метилтрихлорселан CH_3SiCl_3 (10-20%) ҳосил бўлади. Диметилдихлорселан рангсиз, хавода тутун ҳосил қилувчи суюқлик ($T_{\text{суюқ}}$ $\approx 70^\circ\text{C}$) у полиселоксанлар синтез қилишда асосий хом-ашё ҳисобланади. Метилтрихлорселан 65°C да қайнайди. Қолган оралик маҳсулотлар, шунингдек қайнаш температурага эга. Шу сабабли уларни кўп босқичли ректификация билан ажратиш мумкин.

Хлор этанни кремний-мис контакт билан реакцияси натижасида ҳосил бўлган аралашма 35-40% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, 20-30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, 10-15% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ ва оз миқдорда бошқа моддалардан иборат. Асосий дихлордиэтилсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 129°C да қайнайди.

Оддий кремний-мис контактини хлор бензол билан ўзаро реакциясида конверсия даражаси унча юқори эмас, шунинг учун контактдаги мис миқдорини 30% гача ошириш тавсия этилади. Реакция маҳсулотлари асосан фенилтрихлорселандан $C_6H_5SiCl_3$ ва оз миқдордаги дефинилдихлорсилан $(C_6H_5)_2SiCl_2$ дан иборат.

Кремний атоми бўйича бошқа алкиллаш реакциялари.

Алкилхлорселанларни тўғри синтези унча кўп бўлмаган моддалар (метил-, этил-, аллилхлориланлар) учун яхши натижалар кўрсатади. Шу сабабли бошқа кремний органик бирикмалар олиш учун бошқа синтез усуллари қўллаш лозимки, ўларни саноатда қўллаш имконини яратиши лозим.

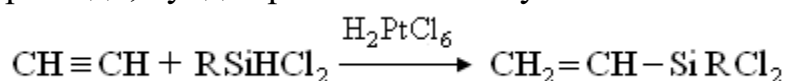
Улар орасида кремний атоми бўйича алкиллаш реакциялари муҳим ўринни эгаллайди.

Ушбу жараёнлар учун хом-ашё кремнийли бирикмалар сифатида гидритхлорселанлар $SiHCl_3$ қўлланилади. У водород хлорид кремний мис контакти асосида олинади, айниқса алкилгидритхлорселанлар $RSiHCl_2$ тўғри синтезда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Малум бўлишича, кремний билан боғланган водород атомлари тегишли алкилловчи воситалар тасирида турли алкил гуруҳларига алмашилиш хусусиятига эга. Бундай турдаги реакцияларни бири олефинларни гидритхлорселанлар ва алкилгидритхлорселанлар билан ўзаро реакцияси бўлиб, у алюминий, бор ёки рух галогенитлари ва платина катализаторлари иштирокида пероксидлар билан ултрабинафша нурлар тасирида боради (платина ташувчида ёки H_2PtCl_6):



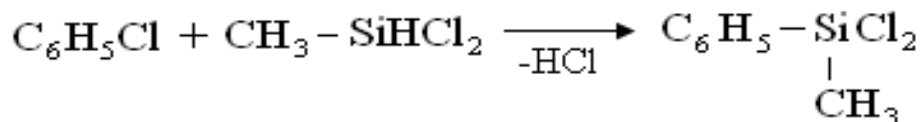
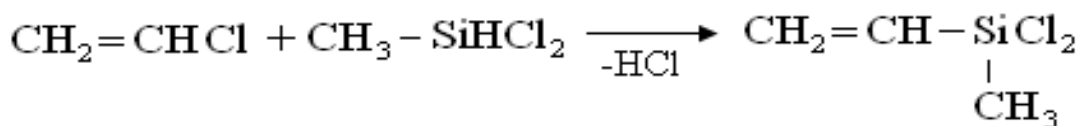
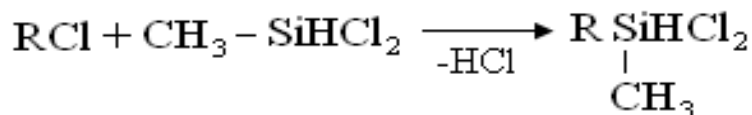
Гидридхлорсиланларни бирикиши шундай содир бўладики, бунда кремний сақлаган гуруҳ энг гидрирланган углерод атомига йўналтирилади.

Олефинларга ўхшаб ацетилен ҳам гидрид ва алкилгидридхлорсиланлар билан реакцияга киришади, бунда кремний атоми бўйича виниллаш содир бўлади:



Ушбу йўл билан винилли кремний ноорганик бирикмалар олинади, тўғри синтез эса яхши натижалар бермайди.

Кремний билан боғланган водород атоми ҳам хлорли ҳосилалар билан тасирлашганда ўрин алмашилиши мумкин. Реакция юқори температурада (600-700 °C) муваффақиятли боради, лекин бир қатор синтезлар учун юқорида айтилган катализаторлар тавсия этилади. Ушбу реакцияга нафақат хлоралканлар, шунингдек тўйинмаган ва ароматик хлорли ҳосилалар ҳам киришади:



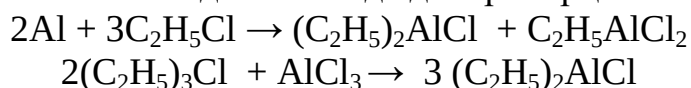
Шундай қилиб, юқорида кўрилган тўғри синтезни комбинациялаш билан, кўплаб кремний органик бирикмалар олиш мумкин.

2. Алюминий органик бирикмалар ва улар асосидаги синтезлар.

Охирги 30 йил ичида алюминий органик бирикмалар олефинларни стереорегуляр полимерланиш катализаторлари ва органик синтезда оралик маҳсулотлар сифатида муҳим аҳамиятга эга. Улар асосида α – олефинлар углерод атомлари тўғри занжирли бўлган бирламчи спиртлар, айниқса биопарчаланувчи сирт-фаол моддалар синтези учун қўлланиладиганларига тегишли бўлган.

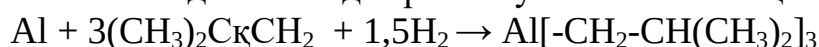
Алюминий органик бирикмалар синтези

Дастлаб, алюминий органик бирикмалари магний органик синтези йўли билан хлорли ҳосилалардан олинган. Хозирги вақтда хлоралканлар этил алюминий сесквихлоридлар ишлаб чиқариш учун қўлланилади. Уларни хлорэтан ва алюминий фаоллашган кукуни асосида инерт эритувчи муҳитида ҳосил қилинади (1). Уларни олишнинг бошқа усулида сувсиз алюминий хлоридни Триэтилалюминий билан 50-60 °C да бензинда диспропорцияланади (2)



Диэтилалюминийхлорид – рангсиз суюқлик бўлиб, у – 1,6 кПа босим остида 65-660C қайнайди. Бошқа алюминий органик бирикмаларга ўхшаб, у ҳавода ўз-ўзидан алангланади ва сув тасирида парчланади. Олефинларни полимерланишида қўлланиладиган Циглер ҳамма катализаторларнинг асосий компоненти ҳисобланади. Унинг таркибида шунингдек металхлоридлари ҳам бўлади.

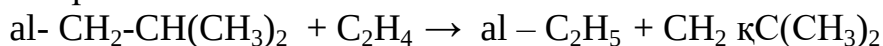
Алюминий ва олефин асосида алюминийалкилларни тўғри синтези Циглер томонидан 1955 йили кашф этилган. Реакция изобутен билан энг осон кетади, у 140-150 °C ва 4-5МПа босимида бензинда триизобутилалюминий ҳосил қилади:



Изобутендан фарқли равишда ўша шароитда этилен билан борадиган реакция натижасида оралик реакциялар ривожланади:

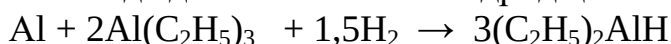


Шу сабабли триэтилалюминий ишлаб чиқаришда икки босқичли жараён тавсия этилади. У триизобутилалюминий синтези ва уни этилен билан ўзаро таъсирлашуvidан иборат:



Ушбу алкил гуруҳини сиқиб чиқариш реакцияси алюминий органик бирикмаларга хос бўлиб, у юқори температура ва катализатор иштирокида боради.

Триэтилалюминий олишнинг яна бир усули кенг тарқалган бўлиб, унда триизобутилалюминий синтез босқичи бўлмайди, бироқ кейин триэтилалюминий рециркуляцияси амалга оширилади. Ушбу усул ҳам икки босқичдан иборат. Биринчи босқичда алюминийни рециркуланган триэтилалюминий ва водород билан ўзаро таъсири натижасида диэтилалюминийгидрид ҳосил бўлади:

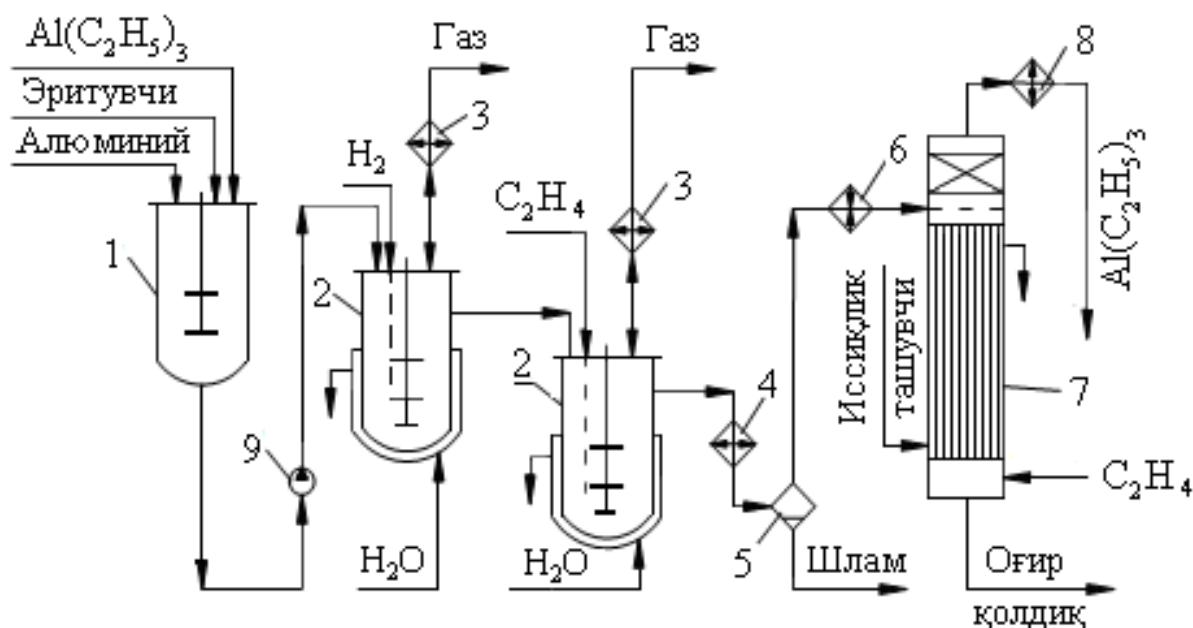


Реакция 100-140 °С ва 2-5 МПа босимда содир бўлади. Иккинчи босқичда диэтилалюминийгидрид этилен билан юмшоқ шароитда (60-70 °С ва ≈2 МПа) реакцияга киришади, унда занжир ривожланиши амалда бўлмайди:



Демак, ҳар бир 1 моль ҳосил бўладиган триэтилалюминийга 2 моль маҳсулот циркуланади, бу эса икки босқичли жараённинг камчилигини кўрсатади. Юқорида кўрсатилган гетероген жараёнларни муваффақиятли амалга ошириш учун муҳим шароит – бу алюминийнинг юқори дисперслик даражаси ва кимёвий реагентлар (этилбромид, триэтилалюминий, AlCl_3) ёки тегирмонда майдалаш йўли билан унинг юзасини фаоллаштириш лозим. Ундан ташқари, жуда тоза алюминий билан реакция кетмаслиги аниқланган, шунинг билан бирга ундаги ўзгарувчан металллар аралашмаси мавжудлиги сабабли (Ti ва х.к.) жараён нисбатан тезлашади. Шунинг учун титан билан легирланган (0,8-4,0 %) алюминий қўлланилади. Ёки катализатор сифатида титангидриди қўшилади.

Триэтилалюминий олиш технологияси. Триэтилалюминий – суюқлик, қайнаш температураси 128-130 °С (6,65 кПа босимда). Сув билан реакцияга киришади, ҳавода алангланади.



2-расм. Триэтилалюминий олиш технологик схемаси: 1-аралаштиргич; 2-реактор; 3-қайтар конденсаторлар; 4-совутгич; 5-центрифуга; 6-буғ иситгич; 7-пленкали буғлатгич; 8-конденсатор; 9-насос.

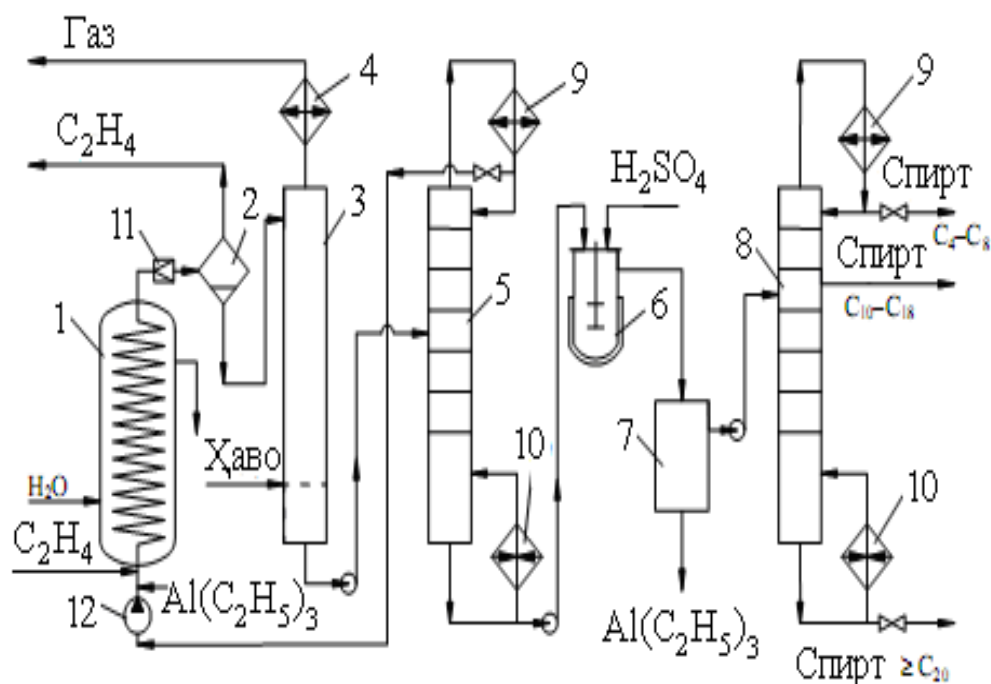
Триэтилалюминий синтези даврий ва узлуксиз усул билан амалга оширилади, у ёки бу ҳолда жараён куйидаги босқичларда боради: алюминийни фаоллаштириш ва дастлабки шихтани тайёрлаш; маҳсулот синтези; айланмаган алюминийни ажратиш; бутун маҳсулотни ҳайдаш орқали ажратиш.

Жараённинг соддалаштирилган схемаси 2-расмда ифодаланган. Хомашё шихта 1-аралаштиргичда тайёрланади. У ерга алюминий кукунлари, эритувчи (бензин, гептпн ёки толуол) ва рециклланган триэтилалюминий юборилади. Юклашдан аввал аралаштиргич (бошқа жиҳозлар каби) азот билан пуркаланади, унинг ёрдамида оқимлар транспортировкаси амалга оширилади. Аралаштиргичда ҳосил бўлган суспензияни 3-қайтар конденсатор ва совутиш кўйлаклари, аралаштиргич билан таъмирланган 2-реакторлар каскадига юборилади.

Биринчи реакторга босим остида водород берилади ва у ерда диэтилалюминийгидрид синтез қилинади, у иккинчи реакторда этилен таъсирида (босим остида) триэтилалюминийга айланади. Ҳар бир реактордаги реакция массаси ён томондан кейинги жиҳозга оқиб келади.

Охирги реактордан келадиган масса 4-совутгич ёрдамида совутилади ва 5-центрифуга ёрдамида алюминий шламидан ажратилади. Шлам эритувчи билан ювилади, сўнгра мой билан аралаштирилади ва ёқиш учун юборилади. Центрифугаланган суюқлик шлам қолиқлар ва кам учувчан оралик моддалардан ҳайдаш йўли билан ажратилади, маҳсулотлар парчаланиши олдини олиш учун ҳайдашни этилен атмосферасида мой билан иситиладиган 7-пленкали аппаратда олиб борилади (пленкали аппаратда ҳайдаш моддаларни юқори температурада аппаратда бўлиш вақтини камайтиради ва қиздиришга йўл қўймайди).

Буғлар 8-совутгичда совутилади, конденсат этилендан ажратилади (ухайдашга юборилади), суюқлик иккита оқимга ажратилади: бир қисми хомашё шихта тайёрлашда рециклланади, қолган қисми тайёр маҳсулот кўринишида ажратилади.



3-расм. Бирламчи спиртлар олиш технологик схемаси: 1-реактор; 2-сепаратор; 3-оксидлаш колоннаси; 4-қайтар конденсатор; 5-эритувчини ҳайдаш колоннаси; 6-гидролизёр; 7-квасцларни ажратиш колоннаси; 8-ректификация колоннаси; 9-дефлегматор; 10-қайнатгич; 11-дрессел вентил; 12-насос.

Таянч сўз ва ифолалар

Кремний, металорганик, алюминий, синтез, спирт, метилхлорсилан, триэтилалюминий, технология.

Назорат саволлари

1. Кремний органик бирикмалар синтези.
2. Алюминий органик бирикмалар
3. Алюминий органик бирикмалар асосидаги синтезлар.
4. Алкилхлорсиланлар тўғри синтези учун реакция тармоғи.
5. Триэтилалюминий олиш технологияси.
6. Кремний атоми бўйича бошқа алкиллаш реакциялари.
7. Бирламчи спиртлар олиш технологик схемаси

СУЮҚ ЁҚИЛҒИЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Синтетик суюқ ёқилғи

"Синтетик ёқилғи" атамасининг ўзи ғалати. Одатда, бирор маҳсулотни нефт, ёки, нефт маҳсулотларидан тайёрланган бўлса, уни синтетик маҳсулот дейилади. Агар маҳсулот айтийлик ёғочдан, ёки хуллас нефтга алоқаси бўлмаган бирор нарсадан тайёрланган бўлса, уни табиий маҳсулот дейилади. Бироқ, нимагадир ёқилғи ҳақида гапирилганда бу қоида тескарисига ўзгариб кетади. Яъни, агар ёқилғи нефтдан тайёрланган бўлса, у - табиий, аксинча, нефтдан бошқа нарсадан тайёрланган ёқилғиларни сунъий, яъни, синтетик деб аталади.

Нимага ушбу жиҳатга урғу қаратилмоқда? Бундан деярли 100 йил муқаддам, XX асрнинг 10-йилларида нефтни қайта ишлаш натижасида олинадиган ёқилғи маҳсулотлари бутун дунёни эгаллай бошлади ва аввалига транспорт воситалари учун, кейинроқ, бошқа соҳалар учун ҳам асосий энергия воситасига айланиб олди. Бундай бўлишига сабаб шунчаки нефтни қазиб олиш ва қайта ишлашнинг саноат миқёсида йўлга қўйилгани эмас.

Нефтнинг жаҳон транспорт ва энергия бозорини эгаллашининг асосий омили - нефт маҳсулотларининг, яъни, суюқ углеводородларнинг фойдаланиш, сақлаш ва ташиш учун фавқулудда қулай эканлигидир. Суюқ углеводородларни исталганча муддат сақлаш мумкин ва у ўз сифатини йўқотмайди. Боз устига, суюқ углеводородларни ташиш ҳам жуда қулай. Суюқ углеводородларни таркибий қисмларга парчалаш ва ҳар бир таркибий қисмни алоҳида тарзда, бошқа-бошқа мақсадларда ишлатиш мумкин (бензин, керосин, парафин ва ҳо казо). Муҳандислар томонидан лойиҳаланган турли туман ички ёнув двигателларининг исталган тури, суюқ углеводород билан ишлаганда, жуда катта фойдали иш коеффитсиенти намоён қилади ва ўз ресурсларини максимал ишлатади. Суюқ углеводородларда жам бўлган энергия концентратсияси, яъни, уларнинг иссиқлик ҳосил қилиш лаёқати, қаттиқ ёнилғилар, масалан, кўмирга ёки, ўтинга таққослаганда, жуда улкан миқдордадир. Ёнилғи маҳсулотлари орасида ҳозирча ҳеч қайси бири суюқ углеводородлар билан тенг кела олмайди.

Синтетик ёқилғилар ишлаб чиқарилиши тарихи бош-бошида икки хил йўналишда ривожланган. Шулардан биринчиси - муқобил ёқилғи манбалари деб аталган ва ушбу йўналиш аввалбошданок, суюқ углеводородларни ўрнини босувчи, ўз номи билан муқобил ёқилғи сифатида қаралган. Унинг мақсади масалан, транспорт воситаларини ички ёнув двигателларидан халос қилиб, унинг ўрнига бирор бошқа муқобил двигател ва унга мос арзон ёнилғи таклиф қилиш эди. Бундай ёнилғини олишга бўлган уринишлар деярли ўша замонлардан бери (1910-йиллардан бери) давом этиб келмоқда. Аслини олганда, ички ёнув двигателларини илк намуналари шундоқ ҳам нефтдан олинган суюқ углеводородларда ишламаган, аксинча, кўмир чангида, ёки, спиртда ишлаган. Ушбу ёқилғиларнинг ҳар иккаласи ҳам самарадорлик нуқтаи назаридан суюқ углеводородлардан анча орқада қолади. Бу йўналишда иш олиб бораётган изланувчилар бугунги кунда ҳам топилади.

Синтетик ёқилғи ишлаб чиқариш борасидаги иккинчи йўналиш - водород энергетикасидир. Бу ҳақида кўпчилик эшитган албатта. Агар, худди шаҳарлардаги табиий газ тармоқлари сингари, водород тармоқлари тортиб чиқилса ва водороддан ёқилғи сифатида фойдаланилса борми! Бу энергетик самарадорлик жиҳатдан ҳам, экологик жиҳатдан ҳам улкан муваффақият бўлган бўларди. Чунки, водороднинг ёнишидан олинадиган энергия миқдори жуда катта бўлиши билан бирга, унинг ёниши натижасида атроф-муҳитга ҳеч қандай зарарли чиқитлар чиқмайди. Зеро, водород ёнганда оддий сув ҳосил бўлади ва уни суғориш мақсадларида ишлатиш, ёки, ичимлик суви сифатида истеъмол қилиш мумкин бўлади. Балки, келажакда водород энергетикаси жаҳон энергия бозорида ўз мустаҳкам ўрнига эга бўлар. Лекин, ҳозирча бу борада айтилиши иштибоҳли натижалар кўзга ташланмаяпти. Аксинча, водород энергетикаси ҳам ҳозирча суюқ углеводородлар энергетикаси билан беллаш олмайди. Қолаверса, синтетик муқобил ёнилғи ишлаб чиқаришган бўлган уринишларнинг ушбу ҳар иккала йўналиши ҳам, ўзининг қатор бошқа камчиликларига эга.

Масалан, водород энергетикасининг асосий элементи - водород газидан фавқулодда даражада портловчи моддadir. Водороднинг портлаш хавфи оддий бензинникидан 10000 (ўн минг!) марта юқори. Биоёнилғи деб юритиладиган муқобил ёнилғи турларининг, масалан, спиртлар, ўсимлик мойлари, ёки, уларнинг ўзаро аралашмаларининг энергетик қуввати эса жуда паст. Боз устига, турли манбалардан олинган биоёнилғиларнинг энергетик самарадорлиги ҳеч қачон бир хил бўлмайди. Нефт суюқ углеводородлари эса бунинг тамомила акси. Хусусан, ер юзининг исталган қисмидан қазиб олинган нефтни қайта ишлаш натижасида ўша-ўша бензинни олиш мумкин. Бироқ, мойлар ва спиртларнинг турли хилларидан айнан бир хилдаги биоёқилғи олишнинг иложи йўқ. Бу эса, мабодо шундоқ ҳам паст энергетик қувватга эга бундай ёқилғиларни автомобилларда қўллашга қарор қилинса ҳам, улардан олинадиган ёнилғини стандартлаштириш имконини йўққа чиқаради. Яъни, бир турдаги спирт ёки мойдан олинган ёнилғида юрадиган автомобилга доимо фақат шу турдаги ёнилғи қуйиш шарт бўлиб қолади. Спиртларнинг ва мойларнинг турлари жуда хилма-хиллиги, қолаверса уларнинг манбалари ер юзининг турли географик ҳудудлари бўйлаб чекланганлиги бунга йўл бермайди. Хуллас, суюқ углеводородларнинг ўрнини боса оладиган муқобил ёнилғи манбаларини яратиш борасидаги ушбу икки хил йўналишнинг бирортаси ҳам ҳозиргача нефт суюқ углеводородларидан кўра самаралироқ бўла олмайди.

Шунга қарамасдан, муқобил ёқилғи манбаларини яратиш борасидаги уринишлар ҳозирги кунгача тинимсиз давом этиб келмоқда ва мутахассислар энергия етказиб беришнинг янгича муқобил вариантларини ўйлаб топишдан чарчашмаяпти. Хусусан, электр энергиясини тўғридан-тўғри фойдаланишга уриниш, ёки, ишлаб чиқарилган электр энергиясини литий-ионли улкан батареяларда сақлаб, кейин бундай батареялардан энергия манбаи сифатида фойдаланиш каби йўналишлар, муқобил ёқилғи манбаларини яратиш борасидаги замонавий тенденцияларнинг яққол намунасидир. Кўпчилик охириги йилларда электромобиллар, ёки, Тесла номли батареядаги ток ҳисобига юрадиган

автомобил ҳақида эшитган бўлса керак. Айтиб ўтишим жоизки, Тесла-мобил, ёки, электромобиллар, электр батареяси асосида юрадиган автомобилни лойиҳалаш ва уни серияли ишлаб чиқаришга бўлган уринишларнинг биринчиси эмас. Бу сўнгги 120 йил ичидаги шундай уринишларнинг учинчиси.

Синтетик ёқилғига қайтсак. "Синтетик ёқилғи" деганда, демак биз, нефтдан олинадиган ёқилғиларнинг (асосан бензиннинг) ўрнини тўлиқ боса оладиган, бироқ ўзи нефтдан тайёрланмайдиган ёқилғига айтилади. Бунда, айнан нефтнинг таркибий суяқ углеводородларини нефтдан бошқа исталган нарсадан олинса ҳам, у синтетик ёнилғи бўлаверади. Яъни, масалан, бензинни нефтдан эмас, балки, ўтиндан, ёки, кўмирдан олинса, ўша бензин синтетик ёқилғи бўлади.

ОАВ вакиллари томонидан бирор бир илмий муассасадаги синтетик ёқилғи олишга бўлган уринишлар ҳақида гапирилганда, одатда "инноватсия", "замонавий технология" деган иборалар ишлатишади. Таассуфки, ОАВ вакиллари синтетик ёқилғи технологияларига нисбатан бундай ибораларни қўллаши бироз ўринсиздир. Зеро, юқорида ҳам айтилганидек, синтетик ёқилғи олишга бўлган уринишлар ва бу борадаги технологиялар пайдо бўлганига аллақачон юз йилдан ошган. Бундай технологияларнинг аксарияти асосан ўзининг фавқулодда мураккаблиги, демакки, иқтисодий жиҳатдан ўзини мутлақо оқламаслиги туфайли, касодга учраб, барбод бўлган. Ундан кўра, нефтни ҳатто океан тубидан қазиб олиб, кейин уни қирғоққа элтиб, заводда қайта ишлаб, бензин олиш бир неча баробар осон ва арзон бўлаверган. Лекин, ҳозирда, айнан ХХИ аср бошига келиб, ёқилғини нефтдан эмас, балки бошқа манбалардан олиш борасида ҳам технологик, ҳам иқтисодий самарадорроқ бўлган янги йўналишлар очилгандай кўринмоқда. Бу борада асосий синтетик ёнилғи хом-ашёлари сифатида кўмир, ўтин (ёғоч) ва газ қаралмоқда.

Дарҳол айтамикки, бу борадаги илмий изланишлар энди-энди муайян натижаларни бермоқда ва синтетик ёқилғининг яқин 10-20 йиллар ичида жаҳон энергетика ва транспорт бозорини остин-устун қилиб юборишига ҳозирча ишониш қийин. Бироқ, бу борада ҳозирдаги натижалар шунга умид қилишга имкон бермоқда. Боз устига, ҳозирда кимёгарлар синтетик ёқилғи олишнинг нисбатан хавфсиз усуллари кашф қилишган. Қолаверса, синтетик ёнилғи сифат жиҳатда нефт ёнилғиларидан кўра устун турадиган қилиб олинмоқда (ҳозирча фақат лаборатория-синов шароитларида).

Ҳақли савол туғилади: агар, нефтдан олинган суяқ углеводородларнинг ҳам, синтетик олинган суяқ углеводородларнинг ҳам таркиби бир хил бўлса, унда синтетик углеводородларнинг афзаллиги, сифатининг юқорилиги нима билан белгиланмоқда? Тафсилотлар билан ўртоқлашамиз: энг аввало, нефт маҳсулотларида доимо кўшимча аралашмалар, чунончи, олтингугурт, айрим металллар ва бошқа захарли моддалар мавжуд бўлади. Бундай аралашмалардан нефтни қайта ишлаш жараёнида тўлиқ тозалаб юборишнинг имкони йўқ. Ҳозирда нефтни қайта ишлаш заводларида катта куч сарфлаб, нефтни ушбу аралашмалардан тозаланади. Шунга кўра, нефтнинг қанчалик тозаланганлиги, ундан олинган бензин сифатини белгилайди. Тозалик даражасига қараб, олинган бензиннинг стандарт, демакки нархи ҳар хил бўлади. Шунинг учун ҳам

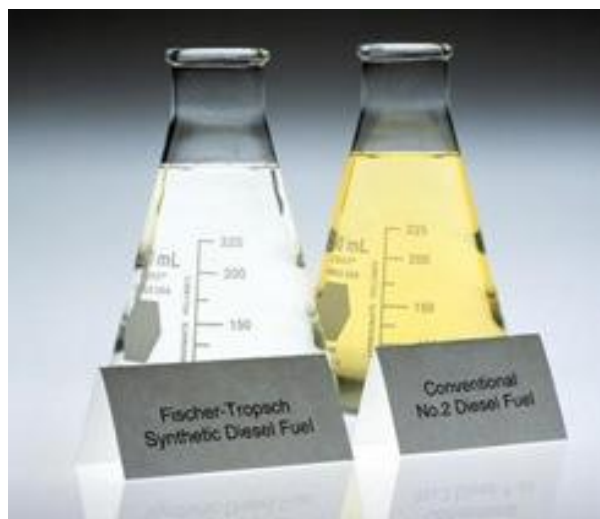
бензиннинг 72, 91, 98 каби навлари, ёки, нефтнинг эуро-5, эуро-6 ва ҳо казо стандартлари мавжуд. Лекин, шунда ҳам, нефт таркибида муайян миқдорда олтингугурт қолиб кетади. Бу эса, ҳавога чиқариладиган заҳарли газ, бадбўй хид деганидир.

Синтетик углеводородлар асосидаги синтетик ёқилғининг энг катта афзаллик жиҳати эса, уларнинг инсон организмига кўрсатадиган таъсиридадир. Яъни, синтетик ёнилғи одамга ҳеч қандай салбий таъсир кўрсатмайди (албатта, буни ҳали исботлаш ҳам керак). Гап шундаки, углеводородларнинг ўзи ҳам жуда хилма-хил бўлиб, уларнинг кимёгарлар тили билан айтганда, чизиқли, тармоқли, сиклик, ароматик каби турлари мавжуд. Шунга кўра, турли гуруҳларга мансуб турдаги углеводородлар, бир-бирига жуда ўхшаш ёқилғи хоссаларига эга бўлса-да, бироқ, уларнинг бошқа физик хоссалари, масалан, ҳиди, қовушқоқлиги, инсон организмига таъсири каби хусусиятлари мутлақо фарқланади. Бу жуда муҳим жиҳатдир. Агар, нефтдан олинган бензин одам ошқозонига тушса, у аниқ заҳарланади.

Синтетик бензин эса нейтрал модда бўлиб, таркибида турли заҳарли моддалар, смолалар, ароматика бўлмайди ва демак у одамни заҳарламайди. Бу жуда муҳим жиҳатдир.

Шу сабабли ҳам, синтетик ёқилғи ечиши керак бўлган муаммолар ҳақида гап кетганда, биринчи навбатда - шаҳарлардаги, айниқса, йирик мегаполислардаги экологик ҳолатнинг яхшиланишини кўз олдимишга келтиришимиз зарур. Бунинг натижасида атроф-муҳитга чиқарилаётган заҳарли моддалар миқдори кескин камайиши керак. Бунда, нефтга нисбатан энергетик қарамликнинг йўқотилиши натижасида жаҳон иқтисодиёти кўрадиган ўсишнинг мислини ҳам тасаввур қилиш мумкин. Синтетик ёқилғи ишлаб чиқариш учун хом-ашё сифатида эса, энг тоза углерод манбаи бўлмиш газдан, ёки, кўмирдан фойдаланиш, ўтин ва ҳатто шаҳарда кундалик тўпланадиган чиқиндиларни қайта ишлаш ҳам мумкин.

Экологик безарар синтетик ёқилғи олишнинг энг самарали технологик усуллари йўлга қўйиш борасида ҳозирги кунда жаҳоннинг энг нуфузли кимё-технология илмий даргоҳларини изчил иш олиб борилмоқда. Қайси реакциялар натижасида энг сифатли ва тоза синтетик ёнилғи олиниши, бундай технологиянинг саноат миқёсига олиб чиқилиши масалалари ҳозирги кун синтетик ёқилғи масалалари бўйича изланаётган кимёгар-технолог-муҳандислар олдидаги энг долзарб вазифадир. Юқорида айтганимдек, ҳозирнинг ўзида бу йўналишда муайян ютуқлар мавжуд ва умид қиламизки, яқин йиллар ичида синтетик ёқилғи саноати нефт саноатини қувиб ўтиб, инсониятни экологик безарар ва арзон ёқилғи манбалари билан таъминлай бошлайди.



Синтетик олинган дизел ёнилғиси (чапда) ва нефтдан олинган дизел (ўнгда). Синтетик дизелнинг тозалиги шуноқ кўриниб турибди

Ўзбекистонда синтетик ёқилғи ишлаб чиқарувчи завод қурилмоқда

Ўзбекистан ГТЛ МЧЖ Ўзбекистоннинг Қашқадарё вилоятида синтетик суюқ ёқилғи ишлаб чиқарувчи завод қурилишини бошлади.

ОЛТИН ЙЎЛ ГТЛ юқори сифатли ёқилғи ишлаб чиқариши натижасида транспорт соҳаси учун тоза экологик келажакни таъминлаб, дунёдаги энг илғор корхоналардан бири бўлади ва Ўзбекистон иқтисодиёти ўсиши ва ривожланишига



ўз ҳиссасини қўшади.

Завод 3,5 миллиард кубометр газни қайта ишлаб, 863,4 минг тонна дизел ёқилғиси, 304 минг тонна авиакеросин, 395,5 минг тонна нафта ва 11,2 минг тонна суюлтирилган газни ишлаб чиқаради.

Қиймати тахминан 4 миллиард АҚШ доллари бўлган завод қурилишини молиялаштириш қўшма корхона муассисларининг ўз маблағлари, шунингдек, қўшма корхонага молиялаштириш лойиҳаси талаблари (лойиҳа умумий суммасининг 70 фоизига қадар) асосида кредит тақдим этувчи банклар консорсиуми ва молия институтлари ҳисобидан амалга оширилмоқда.

Мавзу бўйича саволлар

1. Иш аралашмаси деб нимага айтилади?
2. Карбюраторли двигателларнинг иш жараёнини тушунтириб беринг?
3. Двигателнинг қуввати қандай аниқланади?
4. Сиқиш даражаси деб нимага айтилади?
5. Ҳажм ўзгармас бўлганда иссиқлик келтириладиган Отто тсиқлининг термик ф.и.к. қандай аниқланади?
6. Босим ошиши даражаси деб нимага айтилади?

ПОЛИОЛИФЕНЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Полиэтилен

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ алифатик тўйинмаган углеводород - этиленнинг карбозанжирли полимеридир. Полиэтиленнинг макромолекулалари бироз тармоқланган чизиқли тузилишга эга бўлади. Полимерланиш усулига қараб полиэтиленнинг молекула массаси ўнг минглардан бир неча миллионларгача бўлиши мумкин.

Полиэтилен - кристалл полимер бўлиб, унинг кристаллик даражаси 50-90% ни (олиниш усулига қараб) ташкил этади. Полиэтиленни макромолекулалари, кристалл қисмида қайтарилиш даври $2.53 \cdot 10^{-4}$ мкм бўлган текис зигзагсимон конформацияга эга бўлади.

Полиэтилен бошқа термопластлардан ўзининг турли-туман комплекс хусусиятлари билан ажралиб туради. Полиэтилендан олинган маҳсулотлар юқори мустаҳкамликка, яхши диэлектрик хусусиятга, турли хил агрессив муҳитлар ҳамда радиация таъсирига чидамли бўлиши билан бир қаторда одам организмига зарарли таъсир ўтказмайдилар. Полиэтилен термопласт полимерларни қайта ишлашнинг ҳамма усуллари ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

Полиэтилен паст ҳароратда (110-130°C) юмшайдиган термопластик полимер бўлиб, хона шароитида биронта ҳам эритувчида эримади. Ароматик ва хлорланган углеводородларда 70°C дан юқорида бўкади ва эрийди. Полиэтилен концентрланган кислота ва ишқорлар, тузларнинг сувдаги эритмалари таъсирига ҳам чидамли. Атмосфера таъсирига ҳамда иссиқликда оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида полимер таркибига турли хил барқарорловчи-антиоксидантлар қўшилади. Полиэтилен радиотехникада ва телевизор қисмларини олишда, электр изоляция материали сифатида, коррозияга чидамли қопламалар, турли мақсадларда ишлатилувчи пардалар, идишлар олишда, қоғоз, ёғоч, матоларни шимдиришда ва ҳ.к. ишлатилади. Механик ва физик-кимёвий хусусиятларини яхшилиги, қайта ишлашнинг осонлиги ҳамда арзонлиги дунё бўйича ишлаб чиқарилаётган синтетик полимерлар орасида полиэтиленни

биринчи ўринга чиқиб олишига сабаб бўлди. Ҳозир дунёда йилига 63 млн. т.дан ортиқ шу жумладан Ўзбекистонда 2002 йилдан 125 минг т. полиэтилен ишлаб чиқарилаёпти.

ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕН (ПАСТ ЗИЧЛИКЛИ)

Саноатда юқори босимли (ЮБПЭ) полиэтилен этиленни 200-280°C 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 беқарор пероксид боғи -О-О- гомолитик парчаланиб $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ ва $\text{CH}_2\text{-CHO}$ би- ва монорадикаллари 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 парчаланadi.

Инициаторларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган эркин радикаллар ($R^\bullet$) 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.

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 қўпинча реакция кетаётган муҳитга озгина инициатор қўшилса, реакцион ҳажмдан олинаётган полиэтилен миқдорини оширишга эришиш мумкин.

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 бир-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 қобига 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 қўшимча этилен ва инициатор киритиб турилади. Қўп 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 ишлатиляпти. 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 мартаба 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 бўёқ, барқарорловчи ва тўлдиргичлар қўшилиб, кейин суюқланма ҳолидан гранулаларга айлантирилади.

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).

ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕННИ АРАЛАШТИРГИЧЛИ АВТОКЛАВДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Саноат автоклавлари узлуксиз ишловчи қалин деворли вертикал аппарат бўлиб, аппарат баландлиги бўйича ташқи совитгичи бўлган винтсимон аралаштиргич билан жиҳозланган. Одатда бундай реакторлар 0.5 м^3 ҳажмга эга бўлиб, баландлиги 6 м гача ва диаметри тахминан 300 мм атрофида бўлади. Уларни махсус юқори сифатли пўлатдан тайёрлайдилар. Реакторларни ишлаб чиқариш унумдорлиги йилига 15000 т полиэтиленни ташкил этади.

ЮБ полиэтиленни аралаштиргичли автоклавда олишда полимерлаш инициаторлари сифатида ди-трет-бутил пероксиди, лаурил ва трет-бутилпербензоат пероксидлари ишлатилади. Улар реакция муҳитига тозаланган парафин ёғларидаги 4-25% ли эритмалар сифатида киритилади. Этиленни полимерлаш қуйидаги шароитларда ўтказилади:

Ҳарорат, °C	250-270
Босим, Мпа	196-245
Инициатор концентрацияси, %	0.2-0.4
Этиленни полиэтиленга айланиш даражаси, %	15-19

Керак бўлса автоклавлар тўсиқлар ёрдамида учта бўлимга бўлиниши мумкин. Ҳар бир бўлимда ўзининг ҳарорати ушлаб турилади ва ўз инициатори ишлатилади. Аралаштиргичнинг шаклини, айланиш тезлигини, газларни реактор бўлимларида тақсимланишини, инициатор турлари, концентрацияси ва бўлимларида тақсимланишини ўзгартириш билан, исталган хусусиятларга эга бўлган полимер олиш имконияти пайдо бўлади.

Автоклавда полимерлаш ўтказилаётганда этиленни реакторда бўлиш вақти 2 минутни ташкил этади. Аппарат деворларидан иссиқлик чиқарилиши йўқ. Умуман реактор адиабатик режимда ишлайди. Ажралиб чиқаётган иссиқлик $35-40^{\circ}\text{C}$ гача совитилган реакторга узатилаётган янги этиленни қиздириш учун сарф бўлади. Мономерни полимерга айланиш даражаси адиабатик жараёнда реакторга киришдаги ва чиқишдаги ҳарорат фарқи билан белгиланади. Пастроқ молекула массали ЮБ полиэтилен олишда ҳарорат 250°C гача кўтарилиши мумкин (ишчи

босим 196 МПа бўлганда). Мос равишда этиленни полимерга айлантириш даражаси 19% ни ташкил этади.

Юқори молекула массасига эга полимер олиш учун полимерланиш ҳароратини пасайтириш ва реакторга берилаётган инициатор миқдорини камайитириш зарур. Бунда мономерни полимерга айланиш даражаси ҳам камаяди. Ишлаб турган дастгоҳлар аралаштиргичини айланиш тезлигини минутига 1000 дан 1500 гача ошириш реакторга берилаётган этилен миқдорини 20-30% га оширишга ва демак реакторларни ишлаб чиқариш унумдорлигини кўтаришга олиб келади. Бунда инициаторни ҳам мономер массасида бир текисда тақсимланишига эришилади.

Реакторни ҳамма ерида нисбатан бир хил ҳароратни ушланиши, олинаётган маҳсулотни молекула массавий тақсимланиши чегарасини ҳам тор бўлишига олиб қлади.

Автоклавли реакторларга нисбатан қувурли реакторлар бир қанча устунликка эга.

Биринчидан қувурли реакторда автоклавли реакторга нисбатан девор орқали иссиқликни чиқариб юбориш яхши бўлади ва бу хил полимерланиш жараёнини бир текис ўтказишга имкон беради. Этиленнинг полиэтиленга айланиш даражаси автоклавда анча паст (тоза адиабатик шароит), чунки ҳароратни қувур реакторнинг ҳар хил бўлимларидаги фарқи фақатгина 70°C бўлса, автоклавда бу катталиқ 200-220°C ни ташкил этади.

Иккинчидан қувурли реакторда полимерланиш учун инициатор сифатида арзон кислородни ишлатиш мумкин ва бу инициаторни қувурли реакторни ҳар хил бўлимларига турлича миқдорда киритилиши олинаётган полиэтилен таркиби ва хусусиятларини ўзгартиришга имкон беради.

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-дициклопентадиенил-хромат ва алюминийалкил билан қайтарилиб фаоллаштирилган, силикагел юзасига ўтказилган силилхромат-бис (3-фенилсилилокси) хромат



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 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5]$ 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 фаоллаштирилган 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 кукун 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 сульфати иштирокида, 60°C да таъсир эттириб олинади. Магний сульфати ажралиб чиқаётган водородни ютиш мақсадида ишлатилади. Реакцион муҳитни реакцияга киришмаган моддалардан филтрлаб 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 кукун кўринишида идишга туширилади ва у ердан пневмотранспорт ёрдамида полимерланиш реакторига узатилади.

Расм .2 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 ёрдамида 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 солиш ва 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, $940-950 \text{ кг/м}^3$ зичликка, тор ва кенг молекуляр-массавий бўлинишга (ММБ) эга бўлган полиэтилен олишга имкон беради. Бу ПЭ мавжуд қайта ишлаш усуллариининг ҳаммаси ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

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°C 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 сувсизлантирилган 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) қуйидаги бўлимлардан иборат: катализатор комплексини тайёрлаш, этиленни полимерлаш, полимерни ювиш, ажратиш ва қуриштиш. Ушбу схема бўйича ҳамма бўлимларда жараёнлар узлуксиз амалга оширилади.

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 оралиқ идишга узатилади ва у ердан меъёрий насос билан узлуксиз 6чи полимерланиш аппаратиغا бериб турилади. Полимерланиш аппаратиغا ростлагич ёки ҳисоблагич орқали тоза этиленни водород билан аралашмаси ҳам узатиб турилади.

Этиленни полимерлаш қуйидаги шароитларда олиб борилади:

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 ўтказди. 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 ва у ерда совуқ бензин билан совитилади ҳамда полимерланиш аппаратида (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

Рис 3. 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 идиш; 6-полимерлаш аппарати; 7-газ пуфлагич; 8-марказдан қочма насос; 9-скруббер; 10-кувир қобикли музлатгич; 11-газ ажратувчи аппарат; 12-суспензия йиғувчи идиш; 13-катализаторни парчалаш аппарати; 14,17-центрифугалар; 15-полимерланишдан чиққан эритувчини нейтраллаш; 16-ювиш идиши; 18-қайнаш қатламли қуритгич.

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.

Полиэтилен пастаси 14чи 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 грануланади 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 $936-940 \text{ кг/м}^3$ суюқланиш ҳарорати $133-137^\circ\text{C}$, зарбий қовушқоқлиги $100-150 \text{ кДж/м}^2$, эгилишдаги қайишоқлик модули $540-580 \text{ МПа}$ ва дарз кетишга чидамлилиги 500 соатдан юқори бўлади. Бу полиэтилен кукун кўринишида ишлаб чиқарилиб, ундан пресслаш усулида ишқаланишга ва зарбий таъсирга чидамли маҳсулотлар олинади.

**"ФИЛИПС" ФИРМАСИ ТЕХНОЛОГИЯСИ БЎЙИЧА,
ЎРТАЧА БОСИМДА ОЛИНАДИГАН ПОЛИЭТИЛЕН
(ЮҚОРИ ЗИЧЛИКЛИ)**

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 ишлатиладиган алюмосиликатни 75-90% и кремнийни икки оксиддан иборат.

Хром оксиди асосидаги катализатор, алюмосиликат ташувчини хром уч оксидини (CrO_3) сувдаги эритмаси билан шимдириб тайёрланади. Хром оксиди билан шимдирилган ташувчи 100-200°C да қурилади. Хром оксидларини оптимал миқдори 5-6 % ни ташкил этади.

Катализаторни фаоллигини ошириш мақсадида ишатишдан аввал уни 500-550°C да 5 соат давомида қуруқ 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.

Катализаторни 1чи аппаратда тайёрланган бензиндаги супензияси 2чи 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 берилади. 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 қобик билан таъминлангандирлар. Қуйида реакторларга компонентларни солиш миқдорлари келтирилган (кг/соат):

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

Полимерловчи реактордан пар-газ аралашмаси, паст ҳароратли совитиш агенти билан совитилаётган конденсаторга (9) узатилади. 60°С 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 филтрлаб ажратилади ва 11чи концентрлаш дастгоҳига ўтказилади. Бу ерда босимни 4 МПа дан 1 МПа гача камайтириш ҳисобида 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 айлантририлиб совитилади ва қопларга солинади.

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

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

SKLEARTECH ТЕХНОЛОГИЯСИ БЎЙИЧА ТУРЛИ МАРКАЛИ ПОЛИЭТИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Бу технология бўйича полимерланиш жараёни реакторларда циклогексан эритувчиси муҳитида 17 МПа босимда, 300°C хароратда ва Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Ушбу технологиянинг ўзига хослиги шундаки, технология бўйича синтез қилинган полиэтилен ҳар хил зичликка ва структурага эга бўлади. Ушбу технология бўйича чизиксимон Паст зичликли (LLDPE), чизиксимон Ўрта зичликли (MDPE) ва чизиксимон 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.

SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқариш.

Ушбу технология бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумий технологик жараёни асосан 3 та бўлимдан ташкил топган:

Биринчи бўлим полимерни синтез қилиш бўлими бўлиб, бу бўлимда хом-ашё тайёрланади, мономер циклогександа эритилади ва полимерланиш ўтказилади. Сўнгра полимерни катализаторлардан тозалаб, ажратиб олинади (Расм3.даги 1-14).

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

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

Циглер-Натта катализаторлари полимерланиш жараёнининг асосий калити ҳисобланиб, SKLEARTECH технологиясида икки хил система катализаторлари ишлатилади.

1. Стандарт катализаторлар системаси (STD) ёки (СТД);
2. Ҳарорат таъсирида ишлов берилган катализаторлар системаси (НТС) ёки (ХИБ).

Катализаторлар сифатида СА- титан тўрт хлориди ($TiCl_4$) ва СВ-оксиучхлорид ванадий ($VOCl_3$) ишлатилади.

СА ва СВ лар юқори фаолликка эга бўлиб, уларни ҳар хил нисбатларда аралаштирилиши натижасида юфорида келтирилган икки система катализаторлари ҳосил қилинади. Каталитик системалар қуйидаги тартибга эга бўладилар: САВ – 80% (массавий) СВ ва 20%(массавий) СА дан иборат. САВ-2 – 50% СВ ва 50% СА дан иборат.

СAB аралашмаси стандарт катализатор режимида, СAB-2 аралашмаси эса ҳарорат таъсирида ишлов берилган катализатор режимида ишлатилади. Барча Циглер-Натта катализаторлари каби ушбу катализаторлар системасини фаоллаштирувчилари сифатида сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида алюминийнинг алкиллари ишлатилади. Улар асосан икки жараёнда, яъни металлни қайтариш ва алкиллаш жараёнида қатнашадилар.

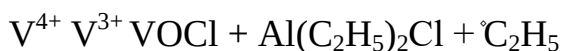
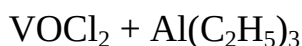
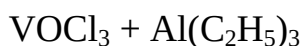
SKLEARTECH технологиясида ишлатиладиган сокатализаторларни ҳиллари ва уларнинг шартли белгилари қуйида келтирилган:

CT – учэтил алюминий (TEAL) – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

CD – алюминийни иккиэтилхлориди (DEAC) - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

CJ – алюминийни иккиэтилэтоксиди (DEAL-E) - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$

Катализатор таркибидаги металлари учэтил алюминий иштирокида қайтарилиши фаоллашиши реакцияларини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Ti ва V ни алкиллаш реакциялари:



Металларни қайтарилиш реакциялари алкилланиш реакциялари билан бир вақтнинг ўзида кетади. Бу моддаларни ўзи ҳам жуда яхши сокатализаторлар ҳисобланади. Улар Ti ва V ни кейинги босқичларда қайтаради ва алкиллайди. Сокатализатор қзшилганидан сўнг қайтарилиш ва алкиллаш реакциялари учун тахминан 10 секунд вақт керак бўлса, VOCl_3 ни VOCl_2 га ўтиш учун 2 секунд етарли бўлади. Демак, шунинг учун ҳам сокатализатор миқдорини керагидан

озгина ортиб кетиши Ti ва V ни каталитик инъерт холигача қайтарилишига олиб келиши мумкин. Шу сабабли катализаторларни фаоллигини кераклик даражада сақлаб туриш, катализаторлар аралашмасини тайёрлашдаги сокатализаторнинг оптимал миқдорини аниқлаб олишга боғлиқ. SKLEARTECH технологияси бўйича катализатор ва сокатализаторларни аралаштиришдан олдин уларни циклогександа эритиб олиш керак.

SKLEARTECH технологиясида стандарт катализаторлар номи билан аталувчи САВ катализаторини СТ сокатализатори билан аралаштириб олинади. Яъни стандарт катализатор системасининг таркиби қуйидагича бўлади: STD – САВ/СТ . Ушбу катализаторлар системасида қайтарилиш ва алкиллаш реакциялари 30°C ҳароратда бир босқичда амалга оширилиб, 2-3 секунд ичида тугайди. Каталитик аралашма компонентлари СА ва СВ ларни ҳар бирини ўзи алоҳида-алоҳида сокатализатор СТ билан фаол марказ ҳосил қилиб, ушбу фаол марказлар алоҳида-алоҳида макромолекулалар ҳосил бўлишида иштирок этадилар. Шу сабабли алоҳида-алоҳида фаол марказлардан ҳосил бўлган полимерлар структура ва хоссалари билан фарқланадилар. Бу фарқ айниқса полиэтиленни ўртача молекула массаси ва молекула-массавий тақсимоотида яққол кўринади. Маслан : агар полимерланиш фақат СА катализатори иштирокида, маълум назорат қилиш мумкин бўлган шароитларда ўтказилган бўлса, қуйидаги расмда келтирилган молекула-массавий тақсимланишига эга бўлган полиэтилен ҳосил бўлади.

Одатда СА даги Ti нинг фаол боғлари нисбатан паст молекула массасига эга полиэтилен ҳосил бўлишига олиб келади. СВ катализаторида эса полимерланиш шароити ўзгармаса ҳам V ни катализатордаги фаол боғлари анча юқори молекула массали полиэтилен ҳосил бўлишига олиб келади. Иккала катализатор аралашмасидан ташкил топган САВ катализатори иштирокида эса молекула-массавий тақсимланиши кам ва ўртача молекуляр массаси ҳам алоҳида-алоҳида катализаторлар иштирокида олинган натижалар оралиғида бўлади.

Ҳарорат таъсирида ишлов берилган (ХИБ) катализаторлар системасини ишлатишдан асосий мақсад, комплекс ҳосил қилувчи катализаторлар

системасидаги биринчи реакция – қайтарилиш реакцияларини харорат таъсирида ишлов бериш жараёнида ўтказиб олиш ва полимерланишни умумий тезлигини оширишдан иборатдир. Харорат таъсирида ишлов бериб катализаторлар системасини фаоллигини ошириш ўз навбатида реакцион муҳитдаги этилен концентрациясини (СТД катализатори ишлатилганида этиленнинг эритмадаги концентрацияси 13%, ХИБ ишлатилганида 16% ни ташкил этади) ва демак, реакторларни полимер ишлаб чиқариш унумдорлигини оширишга олиб келади. ХИБ ишлатилганда полимерланишнинг умумий тезлигини ортишини реактордаги хароратни ортишига қараб ҳам билса бўлади (СТД катализатори ишлатилганида реактордаги харорат 206°С ни ташкил этса, ХИБ ишлатилганида 240°С ни ташкил этади).

SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумлаштирилган технологик жараён схемаси расм 5 да келтирилган.

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 ҳил полимерлаш реакторларидан фойдаланилади:

1. Реактор №1 – аралаштиргичли автоклав
2. Реактор №3 – қувурсимон адиабатик реактор
3. Учинчи реактор қувурсимон реакторга ўхшаш бўлиб, қувурсимон реактордан 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:

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 ҳароратни назорат қилиниб, реакторнинг тепа ва пастки қисмидаги фарқини 5-40°C бўлишига эришилади. Реактор №1 да полимерланиш 200-300°C ҳароратда, 13.4 – 16.9 МПа босимда амалга оширилади. Олинаётган полиэтиленни молекуляр массаси ҳарорат 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 қўшимча 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) қамраб 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 хом-ашё

миқдорини икала реакторга бериш нисбатини назорат қилиш орқали ростлаб турилади. Молекула-массавий тақсимоти эса катализатор таркиби ва ун кукурсимон реакторга киритиш харорати, 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, иккала реактор бир-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 (учдан биргача) режими бўйича асосий жараён учинчи (5) кувурли реакторда олиб борилади. Бу режимда иккала реактор (5 ва 6) кукурсимон автоклав кўринишида ишлайди ва №1 автоклавни арлаштиргичи ишлатилмайди. Хом-ашё ва катализатор №3 раекторга (5) берилади. Одатда кувурли реакторга(5) берилаётган хом-ашёнинг харорати 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 харорати 200°C , чиқаётган аралашманинг харорати эса 300°C ни ташкил этади. Одатда кувурли 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 хароратда полимерланишни давом этиши кўпгина кўшимча ва ёрдамчи реакцияларни кетишига ва полимерни структура ҳамда ҳоссаларини ўзгариб кетишига олиб келади. Фаолсизлантириувчилар сифатида икки ҳил 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 иситгич(9) деворида чўкма ҳсил қилишини олдини олади. Ушбу иситгичда полимер эритмаси 285-300°C гача иситилади. PG нинг суюқланиш харорати анчагина паст бўлганлиги туфайли фаолсизлантирувчи модда нормал иш шароитида юқори қовушқоқликка эга бўлади. Шунинг учун PG берилганидан сўнг, иситгичда иситилиб, нормал оқим таъминланади. Сўнгга 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 хил каттиқ холдаги қўшимчалар (антиадгезив ва бошқ.) асосий экструдерга қўшимча экструдер ёрдамида узатилади. Антиоксидантлар, барқарорловчи моддалар, сирғанишни оширувчи моддалар полимерга суюқ холатида қўшилади. Грануляторда бир хил катталиikka 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 микдорини 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 куритгич (26)да куритилиб, 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.

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 билн фарқланади.

Хоссалари

Қуйи зичликли
полиэтилен (ЮБ)

Юқори зичликли
полиэтилен (ПБ ва ЎБ)

Зичлик, кг/м³

910-930

950-970

Молекула массаси	80000-500000	0000-800000
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.

Қуйида полиэтиленларни асосий физикавий-механик хусусиятлари келтирилади:

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 қуйида келтирилган.

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли полиэтилен
Суюқланиш 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	$(2.2-5.5) \cdot 10^{-4}$	$(1-6) \cdot 10^{-4}$
Иссиқлик таъсирида ҳажмий кенгайиш коэффициенти 50-100°С ўртасида, 1/град	$(6.0-16.0) \cdot 10^{-4}$	$(5-16.5) \cdot 10^{-4}$
Мўртлик ҳарорати (совуқбардош- лик), °С	-80 дан -120 гача	-70 дан -150 гача

Полиэтилен зичлигини ортиши билан унинг суюқланиш ҳарорати ортади.

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 ишлатилиши 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 хисобланади. Қуйида унинг электр хусусиятлари келтирилган.	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли полиэтилен

Хоссалари

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

Полиэтиленни қайта ишлаш ва ишлатиш

Полиэтилен термопластик полимерларни қайта ишлаш усуллари барчасида қайта ишланиши мумкин: пресслаш, экструзиялаш, босим остида қуйиш ва ҳ.к. ЮБ да ишлаб чиқарилаётган ҳамда структура ва хоссалари бўйича унга яқин полиэтиленларни ярми пленка олишда ишлатилади. Полиэтилендан асосан уй-рўзгор буюмлари, ўйинчоқлар, сантехникада ва бошқа жойларда ишлатиладиган қувурлар, конструкцион деталлар ишлаб чиқарилади. Радиотехника ва телевидениеда, кабел саноатида, қурилишда электр изоляция материали сифатида коррозияга қарши қоплама, мато, қоғоз ва ёғочни шимдиришда ишлатилади.

Таянч сўз ва ифодалар.

Полифенлар, полиэтилен, этилен, катализаор, харорат, босим, паст зичли полиэтилен, юқори босимли политлен, автоклад, инициатор, циглер – Натта катализатори, суюқ фаза, филипс технологияси, склертик технологияси

Назорат саволлари.

1. Полиолефинлар хоссалари ва олинши усуллари.
2. Юқорида босим П Э олиш.
3. Қувур кўринишидаги жихозда юқори босимли П Э олиш.
4. Аралаштиргичли автокладда юқори босимли П Э ишлабчиқариш.
5. Газ фазасида паст босимда П Э олиш.
6. Суюқ фазада паст босимда П Э олиш.
7. Филпс фирмаси технологияси бўйича П Э олиш.
8. Склертик технологияси бўйича П Э олиш.

II ҚИСМ

IV. АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

1-FANGA KIRISH

1. Кириш. Мухим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси фани 2 ва 3-семестрларда ўқитилади. Фан бўйича жами 226 соатажратилган, улардан:

маъруза – 60;
амалиёт – 60;
лаборатория ишлари – 20;
курс иши –
мустақил таълим – 86

Фан бўйича рейтинг тизимида баҳолаш мезони:

Фан бўйича ўзлаштириш кўрсаткичи 100 баллик тизимда баҳоланади.

Баҳолаш турлари бўйича 100 балл қуйидагича тақсимланади:

- ЖН - 40 балл
- ОН - 30 балл
- ЯН - 30 балл.

2. Мухим органик маҳсулотлар кимёси ва технологияси фанининг **мақсади** – муҳим органик моддалар олиш жараёнлари кимёси ва технологиясини ўргатишдан иборат.

Фаннинг вазифалари:

- органик синтезда қўлланиладиган технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асосларини билиш;
- чиқиндисиз, кам босқичли ва энергияни тежайдиган ишлаб чиқаришни яратишда умумий ёндашиш;
- органик моддалар олиш технологиясини режалаштиришда мустақил фикрга эга бўлиш.

Органик моддаларнинг аҳамияти

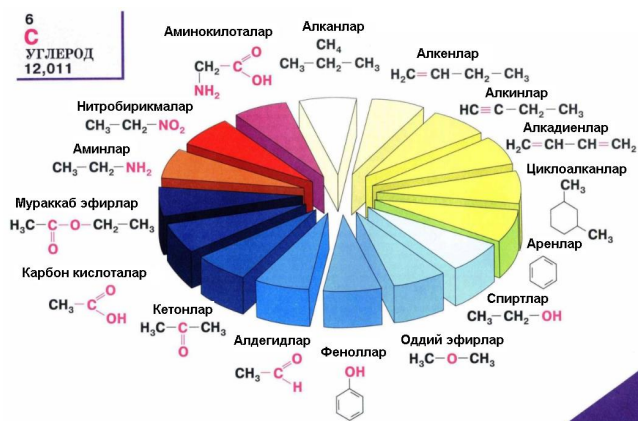
Органик синтез саноатининг ривожланиши ер биосферасини сақлашда ва инсонларни атроф муҳитни ўраб турган тирик табиат билан ўзаро муносабатини ўрнатишда катта аҳамиятга эга. Органик синтез табиий муҳитда кам учрайдиган моддаларни, шунингдек фойдали хоссалари жихатидан бир мунча юқори бўлган янги моддаларни саноат миқёсида ишлаб чиқариш имкониятига эга. Органик синтез саноатининг ривожланиши учун энг муҳим бўлган омиллардан бири – бу хомашёнинг мавжудлигидадир.

Энг муҳим асосий органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқарувчи саноат корхоналари хомашёлари:

- синтез-газ (метанол и формальдегид),
- алканлар (юқори кислотава спиртлар),
- алкенлар (этанол, изопропанол),
- ацетилен (ацетальдегид, сирка кислота ва унинг ангидридлари),

- ароматик углеводородлар (этилбензол, стирол, фенол),
- нафтенлар (капролактама).

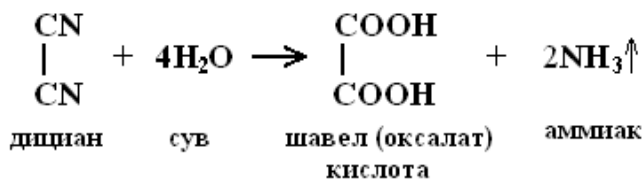
Ҳозирги вақтда органик моддалар сони 30 миллионга яқинлашди.



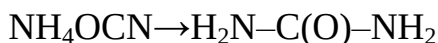
Органик моддаларнинг инсон ҳаёти фаолиятидаги аҳамиятининг катта;

- органик моддаларнинг ўзига хос хусусиятларга эга эканлиги, уни халқ хўжалигининг барча соҳаларида кенг қўлланилишига олиб келади;
- мавжуд органик моддалар асосида янги структура ва хусусиятга эга бўлган моддалар олиш имкони мавжуд.

Органик моддаларнинг дастлабки синтези. 1824 йил немис врач Вёллер дициандан оксалат (шавел) кислотасини лаборатория шароитида синтез қилди:



1828 йили Вёллер лаборатория шароитида аммоний цианатдан мочевиани синтез қилди:



Органик моддалар олишдаги табиий манбалар



Органик синтез саноати бошқа тармоқларга нисбатан қуйидаги афзалликларга эга:

1. Табиатда учрамайдиган аниқ хоссага эга янги материаллар яратиш имконига эга;

2. Кенг қўламли хомашё базасига эга;

3. Хомашёни комплекс қайта ишлаш билан турли хил маҳсулотлар олиш имкони мавжуд.

МОМТ нинг ривожланиши



Мухим органик моддалар ишлаб чиқаришни ривожланишида иқтисодий самарадорлик ва маҳсулот сифатини оширишга қаратилган асосий тенденциялар:

- қулай ва арзон хомашё асосида янги технологик жараёнларни яратиш;
- параметрларни оптималлаштириш,
- юқори селективли катализаторлар ва жихозлар танлаш билан жараён унумдорлигини ошириш;
- ишлаб чиқариш босқичларини камайтириш.
- жихозларнинг умумий қувватини ошириш;
- энергияни тежаш ва агрегатларнинг фойдали иш коэффициентини ошириш.

2. Мухим органик синтез маҳсулотларини қуйидаги синфларга ажратиш мумкин (схема):

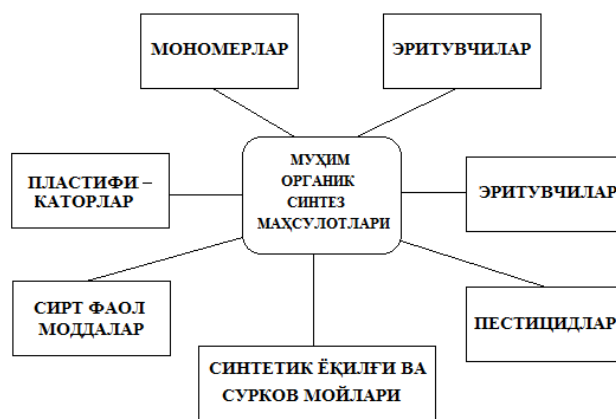
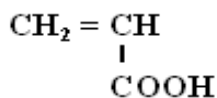


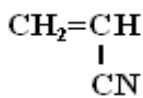
Схема. Мухим органик синтез маҳсулотларининг синфланиши.

1. Мономерлар ва полимер материаллари учун хом-ашёлар. Таркибида қўшбоғ, учбоғ ва турли хил функционал гуруҳлари мавжуд бўлган паст молекулали органик моддаларга мономерлар дейилади. Мономерларни қуйидаги гуруҳларга ажратиш мумкин:

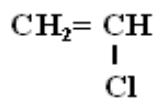
1) Винил мономерлари



акрил кислота

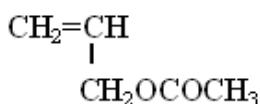


акрилонитрил

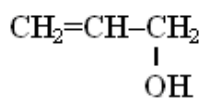


винил хлорид

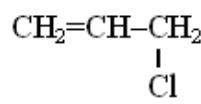
2) Аллил мономерлари:



аллил ацетат



аллил спирт



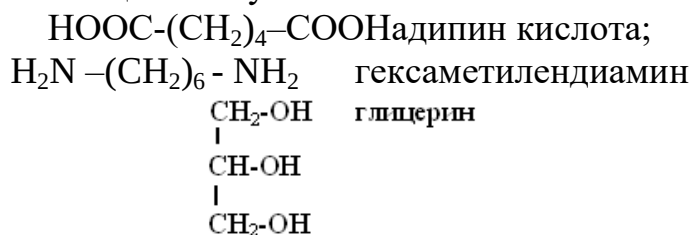
аллил хлорид

3) Олефинлар: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$; $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$
этилен пропилен изобутилен

4) Диенлар:



5) Поликонденсация реакцияси учун қўлланиладиган мономерлар, уларга қуйидаги моддаларни мисол қилиш мумкин:



2. Пластификаторлар. Пластификатор (ёки юмшатгичлар) – паст молекулали моддалар бўлиб, улар полимерларни пластик, эластик хоссаларини яхшилаш учун 30-40%-гача қўшилади. Бу пластификаторлар, асосан пресшлаш, валцлаш ва бошқа усуллар ёрдамида полимерларни қайта ишлаш жараёнларида қўлланилади, чунки ишлов беришда полимерлар етарли даражада оқувчан бўлиши, тайёр маҳсулотнинг эластик хусусиятлари юқори бўлиши керак. Пластификаторларни қўллаш натижасида композициянинг қайта ишлаш температураси бир мунча пасаяди. Баъзи бир пластификаторлар полимер материалларига оловбардошлик, ёруғлик, ҳарорат, совуқ ва намликка чидамлик хусусиятларини оширади.

Пластификаторлар учмаслиги, кимёвий инерт ва полимер билан яхши аралашishi, яъни полимер билан барқарор композиция ҳосил қила олиши керак.

Пластификаторларнинг энг муҳим вакиллари мисол қилиб юқори ҳароратда қайновчи мураккаб эфирлар, масалан диметилфталат, дибутилфталат, диоктилфталатларни, дибутилсебацинат, фтал кислота эфирлари, ўрта форфат кислота эфирларини, трикризилфосфат, трибутилфосфатни олиш мумкин.

Пластификаторлар пластмассаларни қайта ишлашда, резина ва лок-бўёк материаллари ишлаб чиқаришда муҳим вазифани бажаради.

3. Эритувчи ва экстрагентлар. Илгари эритувчилар сифатида бензин, бензол ва этанол кўп қўлланилган. Саноат халқ хўжалиги ривожланиши билан эритувчи ва экстрагентларга бўлган талаб ошиб бормокда. Синтетик эритувчилар арзон, зарарсиз бўлиши керак. Уларни қайнаш температураси жуда ҳам паст ёки юқори бўлмаслиги лозим. Ҳозирги даврга келиб эритувчи ва экстрагентлар, нефт маҳсулотларидан ароматик углеводородлар ажратишда; азеотроп ҳайдашда; табиий моддалардан ёғ ва мойларни ажратишда кенг қўлланилмоқда. Кимё саноатида эса, эритувчи ва экстрагентлар қайта кристаллаш ва тозалаш жараёнлари учун полимерлар олишда қўлланилади.

Синтетик эритувчи ва экстрагентлар органик бирикмаларнинг турли синфларига оид бўлиши мумкин. Бу - углеводородларнинг хлорли ҳосилалари (тетрахлорметан, дихлорметан, три- ва тетрахлорэтилен), спиртлар (этанол, пропанол, бутаноллар, пентаноллар), оддий эфирлар (диэтил эфири, диизопропил ва юқорилари), кетонлар (ацетон, метилэтилкетон, изобутилметилкетон), мураккаб эфирлар (этил-, бутил- ва пентилацетат), шунингдек диметилформамид, диметилсулфоксид.

4. Синтетик сирт-фаол ва ювиш воситалари. Таркибида гидрофил ва гидрофоб гуруҳлари бўлган органик моддалар сирт-фаоллик хусусиятларини намоён қилади. Оддий совун— стеарин ёки палмитин кислотанинг натрийли тузида RCOONa бундай сирт фаоллик хусусиятини узун углеводород занжири ва карбоксилат гуруҳи бажаради. Тузилишининг шундай хусусиятга эга эканлиги сабабли сирт-фаол моддалар (СФМ) фазалар ажралиш юзасида концентрланади, бунда сувли эритмаларда сирт-фаол моддалардаги гидрофоб гуруҳи системадаги ёғ-мой компонентига, гидрофил гуруҳи эса сувга томон қаратилган бўлади. Натижада сирт таранглиги анча камаяди, бу эса материални яхши хўлланилишига сабаб бўлади. СФМ ва ювиш воситалари маиший хизматда матоларни ювишда ва турли предметларни тозалашда кенг қўлланилади. Тўқимачилик саноатида уларни матоларни бўяшдан аввал ишлов беришда, шерстларни ва толаларни ювишда, металлларга ишлов беришда, деталларни мойдан тозалашда, парфюмерия саноатида — совунлар ва косметик воситалар компоненти сифатида қўлланилади. Кимё технологиясида уларни гетерофазали реакцияларда эмулгаторлар (айниқса эмулсияли полимерланишда). СФМ рудаларни флотациялашда, қурилиш-материаллари ишлаб чиқаришда, нефт саноатида кенг қўлланилади.

Сирт-фаол ва ювиш воситалари икки турга бўлинади: ноионоген ва ионоген. Ионогенлар сувли эритмаларда диссоциацияланади.

Ионоген моддалар ҳам ўз навбатида анион ва катион фаол моддаларга ажралади. Анион фаол моддаларга мисол қилиб совунни, алкиларенсулфонатлар — $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, алкилсулфонатлар - RSO_2ONa ва $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ алкил гуруҳли алкилсулфатларни ROSO_2ONa олиш мумкин.

Катион фаол ювиш воситаларига мисол қилиб, аминлар ёки тўртламчи тузларни олиш мумкин. Асосий органик синтезининг кўпчилик маҳсулотлари автомобил таранспорти, авиация, ракета техникаси ва бошқа соҳаларда кенг

қўлланилади. Бу маҳсулотларга синтетик мотор ва ракета ёқилғилари, антифризлар, мотор ва тормоз суюқликлари киради.

Ҳозирги вақтда ракета техникасида синтетик ёқилғидан кенг фойдаланилади (метанол, этанол, этиламинлар, металлоорганик бирикмалар). Сурков мойлари, асосан нефтдан олинади. Турли присадкалар ёқилғи ва мойларни эксплуатация хоссаларини яхшилаш учун қўлланилади.

5. Синтетик ёқилғилар, сурков мойлари ва уларга қўшиладиган қўшимчалар (присадкалар).

Асосий органик синтезнинг кўпгина маҳсулотлари автомобил транспортида, авиацияда, ракета техникаси ва бошқа соҳаларда муҳим аҳамиятга эга. Улар қаторига синтетик мотор ва ракета ёқилғилари, сурков мойлари, уларни хоссаларини яхшиловчи присадкалар, антифризлар, тормоз ва гидравлик суюқликларни олиш мумкин.

Ўз навбатида органик синтез синтез газдан углеводородлар олиш муаммосини ҳал қилиши билан кўмирдан суюқ ёқилғи олиш муаммосини ҳал қилди. Кейинчалик юқори октанли бензинлар учун изопарафинлар синтези амалга оширилди, айниқса изооктан синтези. Мотор ёқилғиларининг юқори октанли компоненти сифатида изопропилбензол қўлланилади, кейинги вақтда метанол, трет-бутилметил эфири ва бошқалардан фойдаланилмоқда.

Ҳозирги вақтда синтетик ёқилғилар ракета саноатида ҳам қўлланилмоқда. Ракета системаларининг суюқликлари сифатида синтетик ёқилғилар (метанол, этанол, этиламин, диметилгидразин, баъзи бир металлоорганик бирикмалар) қўлланилмоқда.

Сурков мойларининг кўп қисми ҳозиргача нефтдан олинади, бироқ янги техникани ривожланиши билан уларга нисбатан юқори талаблар қўйилмоқдаким, минерал мойлар бу талабларга жавоб бера олмаяпти. Шу сабабли синтетик сурков мойлари яратишга эҳтиёж бўлмоқда. Улар кам учувчан, металлларни коррозияга учатмаслиги, паст хароратда қотмаслиги, оксидлашга ва термик парчаланишга чидамли бўлиши лозим. Синтетик сурков мойлари бир неча органик бирикмалар гуруҳига мансуб бўлиб, улар орасида энг муҳимлари қуйидагилардир: синтетик углеводородлар (олефинларни паст полимерлари ва алкилланган ароматик углеводородлар); икки асосли карбон кислоталар ва бир атомли юқори спиртларнинг мураккаб эфирлари; юқори хароратда қайновчи фторуглеродлар ва фторхлоруглеродлар (улардаги барча водород атомлари галогенга алмашган); силоксан боғли (Si-O-Si) кремнийорганик полимерлар.

Ёқилғи ва мойларни эксплуатацион хоссаларини ва барқарорлигини оширувчи присадкалар. Ёқилғи ва мойлар, полимерларни оксидланишига қарши присадкалар. Ёқилғи ва мойларни қотиш температурасини пасайтирувчи присадкалар (депрессорлар), ёқилғи ва мойларни қовушқоқлигини яхшиловчи присадкалар, металллар коррозиясига қарши коррозия ингибиторлари.

6. Пестицидлар ва ўсимликларни ҳимоя қилувчи воситалари. Пестицидлар (ёки захарли химикатлар) деб, ўсимликлар ва зарарли хашоратлар бактерия ва замбуруғларига қарши қўлланиладиган моддаларга айтилади. Пестицидларнинг кўп қисми қишлоқ хўжалигида ўсимликларни ҳимоя қилувчи

воситалар сифатида; ундан ташқари уларни турли хил касалликлар ва эпидемияларни тарқалишига қарши воситалар сифатида қўлланилади.

Турли хил тирик организмларга специфик таъсир қилувчи пестицидларнинг бир неча гуруҳи мавжуд:

Фунгицидлар ва бактерицидлар – замбуруғ ва бактерияга қарши воситалар. Қишлоқ хўжалигида уларни турли хил ўсимликларни касалликларига қарши қўлланилади. Бактерицидлар инсон учун зарарсиз бўлиб – улар консервация саноатида (пентахлорфенол) – дровесинани консервацияда, тиббиёт ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Инсектицидлар – энг муҳим пестицидлардан ҳисобланади: уларни зарарли ҳашоратлар ва уларни личинкаларини йўқотишда фойдаланилади.

Гербицидлар ва дефолиантлар. Гербицидларни бегона ўтларга қарши, дефолиантларни эса ўсимликларни баргини тўкишда қўлланилади.

Зооцидлар – зарарли келтирувчи ҳайвонлар (сичқон, каламуш ва бошқа)га қарши воситалар.

Ўсимликларни химояловчи барча кимёвий воситалар инсон, ҳайвонот ва қушлар учун зарарсиз воситалар бўлиши зарур. Уларнинг энг муҳим хусусиятларидан бири табиий шароитда зарарсиз бирикмалар ҳосил қилиб парчалана олиши ҳисобланади.

Пестицидлар орасида турли синфларга оид органик бирикмалар мавжуд: хлорли ҳосилалар, азот- ва олтингугуртли бирикмалар, фосфат кислота ҳосилалари ва бошқалар. Пестицидлар ассортиментини ва ҳажми йилдан-йилга ортиб бормоқда. Бу янги, самарали ва танловчан ва кам зарарли препаратлар яратилиши, шунингдек янги моддаларни мунтазам яратилиши билан боғлиқдир. Чунки узок вақт қўлланиладиган воситалар аста-секин иммунитет ҳосил қилади.

Шундай қилиб, асосий органик синтез кокскимё, нефтскимё ва газскимё саноатидан оладиган хомашёни муҳим синтетик маҳсулотларга айлантиради ва бошқа барча органик технологияларини хомашё билан таъминлайди, ундан ташқари халқ хўжалигига бир қатор мақсадли маҳсулотлар етиштириб беради.

Таянч сўз ва иборалар

Муҳим, синтетик, органик синтез, табиий газ, нефт, мономер, синтетик ювиш воситалари, пестицидлар, синтетик ёқилғилар, сурков мойлари, присадка

Назорат саволлари

9. Муҳим органик маҳсулотларни синфланиши.
10. Мономерлар, турлари.
11. Пластификаторлар, турлари.
12. Присадкалар, турлари.
13. Пестицидлар ва ўсимликларни химоя қилувчи воситалари.
14. Синтетик сирт-фаол ва ювиш воситалари.

2- Олефин мономерлари ишлаб чиқариш

1. Олефин мономерлари полиолефинлар олишда қўлланиладиган, улар эса пластик массалар ишлаб чиқаришда етакчи ҳолатни эгаллайди. Ҳажмига кўра, полиолефинлар орасида паст зичликдаги полиэтилен биринчи ўринни эгаллайди.

ПЗПЭ пленкалар, қувурлар, идишлар, конструкцион деталлар тайёрлашда қўлланилади. Ўртача ва юқори зичликдаги ПЭ эса иккинчи ўринни эгаллайди, у асосида турли ўлчамдаги қувурлар, пленкалар, толалар, ридиотехникадаги электр изоляцион материаллар ва х.к. тайёрланади. Ҳажми жихатидан учунчи ўринда олипропилен туради. Ундан автомобилларнинг қуйма конструкцион деталлар, маиший жихозлар, толалар олинади.

2. Паст олефинлар қаторига этилен, пропилен, бутенлар, изобутилен киради. Нормал шароитда улар газсимон моддалар. Олефинларнинг физик-кимёвий хоссалари 1-жадвалда кўрсатилган.

1-жадвал

Паст олефинларнинг физик хоссалари

Олефин	Молек. масса	$T_{\text{суюқ.}}$ К	$T_{\text{қайн.}}$ К	$d, \text{ г/см}^3$	$T_{\text{кр.}}$ К	$P_{\text{кр.}}$ МПа	$q, \text{ кДж/кг}$
Этилен (C_2H_4)	28,05	103,8	169,3	1,251	282,9	5,15	47260
Пропилен (C_3H_6)	42,08	87,7	225,3	1,877	364,9	4,68	45880
Бутен-1 (C_4H_8)	56,10	87,6	266,7	2,503	419,2	4,10	45380
цис-Бутен-2	56,10	134,1	276,7	2,503	430,0	4,22	45380
транс-Бутен-2	56,10	167,4	273,9	2,503	428,0	4,22	45380
Избутилен	56,10	132,6	266,0	2,503	417,7	4,04	45380

Паст олефинлар ишлаб чиқариш хомашёси

Ишлаб чиқаришда этиленнинг 64%-и йирик тоннали пиролиз қурилмаларида; 17%-и кам тоннали қурилмаларда; 11% бензинни пиролизлаб, 8 % эса этанни пиролизлаб олинади.

Олефинлар олишдаги муҳим манба- бу нефтنيқайта ишлашда ҳосил бўлган углеводородлардир. 2-жадвалда нефтни қайта ишлаш жараёнларида ҳосил бўладиган газлар таркиби ва чиқими келтирилган.

2-жадвал

Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўлган газлар таркиби ва чиқими

Жараёнлар	Чиким, %	Микдори, % масс.					Н ₂
		CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	
Автотермик	1,7-4,0	-	3,3-11,7	25-51,7	24-48	8,1-20,8	-
газификация							
Термик крекинг	4,0-8,0	0,8-19,5	31,3-41,1	21,3-26,1	8,2-11,1	0,8-2,5	-
Каталитик крекинг	10,0-16,0	0,4-6,4	5,8-9,2	18,4-25,6	42,7-49,8	11,9-21,4	-
Каталитик риформинг	8,0-12,0	12,3-17,4	30-36	29,5-31	5,3-14	0,3-3,5	4-21,0
Иккиламчи ҳайдаш	1,9-2,8	-	1,1-3,2	27,4-34,6	43,2-47,4	4,8-19,1	-
Кокслаш	8,0-10,0	35	22	14,5	15	-	-
Гидротозалаш	2,0-7,0	30,4	28,5	17,5	10,4	4,6	13,5

Жадвалдан кўриниб турибдики, этилен олишнинг асосий манбаи термик крекинг газлари ҳисобланар экан - 41,1 гача

Пропилен олиш манбаи эса C₃ фракция бўлиб, у бирламчи ҳайдаш газлари таркибида 52% гача ; иккиламчи ҳайдашда ~35% ва термик крекингда~ 26% гача бўлиши мумкин.

Бутан-бутилен фракциялари

Каталитик крекинг газларида 50% гача; иккиламчи ҳайдашда 47,4% ва автотермик газификациялашда ~48% гача ҳосил бўлади.

Бутилен олиш манба каталитик риформингдаги бутан-бутилен фракцияси ҳисобланади.

Пропилен ишлаб чиқариш

Пропилен органик синтезнинг энг муҳим мономерларидан бири ҳисобланади. Унинг қўллаш йўналишлари полипропилен, акрилонитрил, пропилен оксид, кумол, оксо-спиртлар, изопропанол ва бошқа муҳим саноат маҳсулотлари ишлаб чиқаришдир.

Ҳозирги вақтда пропилен ишлаб чиқаришнинг учта усулидан фойдаланилади:

- нефт заводлари газлари ва крекинг газларидан;
- Фишер-Тропш синтез маҳсулотлари ва кокслаш газларидан;
- C₂-C₄ углеводородлар ва юқори углеводородлардан.

Нефтни қайта ишлаш заводларидаги крекинг ва риформинг жараёнларида пропилен газлари ҳосил бўлади.

Аслида газнинг чиқими 4,5-5,5%(масс.) –қайта ишланадиган хом нефтнинг умумий микдорига нисбатан олганда.

Газлар таркибидаги пропиленни ажратиш қуйидагича амалга оширилади: компримерланган нефт газлари таркибидаги нордон газлар (H₂S, CO₂) этаноламин билан абсорбциялаш орқали ажратилади, сўнгра газ ишқор билан

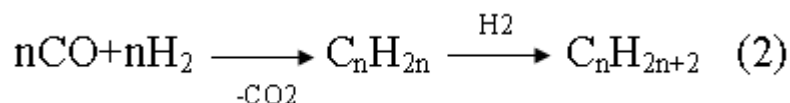
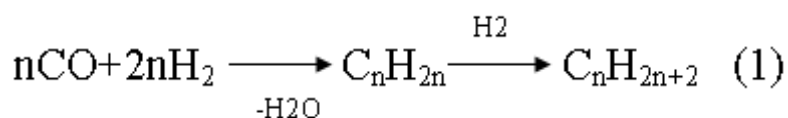
ювилади, сўнгра совутиш билан цеолитларда адсорбциялаш орқали сувдан тозаланади. Паст температурали фракциялаш билан аралашмани этан, этилен, пропан, пропилен ва ёқиш газига ажратилади. Этан ва пропан сув буғи иштирокида кейинги крекинг жараёнига этилен ва пропилен олишга юборилади. Компрессорланган ва совутилган газлар яна газларни ажратиш қурилмасига йўналтирилади. Пропан ва пропиленни ажратиш паст температурали дистилляция билан амалга оширилади.

Ҳосил бўладиган газ аралашмаси қуйидаги таркибга эга, %(моль):

N ₂ , O ₂ , CO ₂	4,1
Водород.....	6,1
Метан.....	39,1
Этан.....	17,5
Этилен	7,3
Пропан.....	9,4
Пропилен.....	8,9
Бутанлар.....	2,6
Пентанлар	1,4
H ₂ S.....	3,0
CO ₂	0,6

Фишер Тропш синтези маҳсулотларидан пропиленни ажратиш (Сасол фирмаси жараёни)

Фишер Тропш синтези - бу углерод оксидини каталитик гидрирлаш билан углеводородлар аралашмасини ҳосил қилиш усулидир. Катализатор ва шароитга боғлиқ ҳолда синтез жараёни қуйидаги схема орқали амалга ошади:

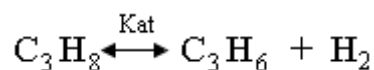


(1) Реакция коболтли, масалан CoThO₂, Co-ThO₂-MgO ёки коболт цирконий катализаторлар иштирокида 450-480 К температура ва 0,1-1,5 МПа босимда олиб борилади. Темирли катализаторлар иштирокида 500-550 К ва 0,5-1,0 МПа босимда (2) реакция содир бўлади. Бунда 1м³ газ аралашмасидан 180 мл углеводород ҳосил бўлади.

Ҳозиргача дунё бўйича пропиленни саноат миқёсида ишлаб чиқариш усуллари схематик тарзда 1-расмда ифодаланган:



1-расм. Пропиленни саноат миқёсида ишлаб чиқариш усуллари
Энди пропанни каталитик дегидрирлаш жараёни билан танишамиз.
Ушбу жараён негизда қуйидаги реакция содир бўлади:



Дегидрирлаш жараёни мувозанатли эндотермик тарзда боради. Уни амалга ошириш учун юқори температура керак бўлади, у эса катта энергия сарфини талаб этади. Реакция ҳажм кўпайиши билан содир бўлганлиги учун, босим нисбатан пастроқ бўлиши лозим (хаттоки атмосфера босимида).

Шунингдек, юқори температура бўлганлиги учун дегидрирланишда бир қатор нохуш оралик реакциялар ҳам содир бўлади, жумладан крекинг ва кокс ҳосил бўлади. Температура кўтарилиши билан оралик реакциялар тезлиги асосий реакция тезлигига нисбатан ортиб боради. Шунинг учун парафинларнинг дегидрирлаш саноат технологиялари, улар қаторида пропиленни ҳам, катализатор иштирокида амалга оширилади. Бу эса дегидрирлаш жараёнини нисбатан паст температурада катта тезликда олиб бориш имконини беради.

Ҳозирги ватда дунё бозорида пропанни каталитик дегидрирлаш билан пропилен олиш бўйича бир қатор жараёнлар технологияси дунё бозорида мавжуд. Жумладан таниқли нефткимёси компанияларидан UOP (АҚШ), Lummus Global (АҚШ), British Petroleum (Буюк Британия), Phillips Petroleum Company (АҚШ), Uhde GmbH (Германия), ОАО Ярсинтез (Россия).

Саноатда пропанни каталитик дегидрирлаш тўртта базавий жараёнлар: “Catofin”, “Oreflex”, “STAR”, “Snamprogetti”/“Yarsintez” га асосланган. Уларни ҳар бири билан танишамиз.

“Catofin” ЖАРАЁНИ

Ушбу жараён технологияси Американинг АBB Lummus Global компанияси томонидан яратилган.

“Catofin” дегидрирлаш жараёни пропилен ишлаб чиқариш, шунингдек изобутилен ва изоамилен олишга бағишланган. Жараёнда алюмохромли катализаторлар қўлланилади.

Жараён тавсифи. Catofin дегидрирлаш технологияси занжирли жараён бўлиб, у узлуксиз параллел ишлайдиган қўзғалмас қатламли реакторларда амалга оширилади. Биринчи реакторда дегидрирлаш иккинчисидан эса катализаторни регенерациялаш жараёнлари олиб борилади. Реакторлар функцияси автомат тарзда бошқариб турилади. Бунда дегидрирлаш-регенерация цикллари давомийлиги 20-30 минутни ташкил қилади.

3-расмда Catofin жараёни технологик схемаси ифодаланган. Технологик жараён тизимининг ҳал қилувчиси реактор қисми ҳисобланади. У бир неча параллел ҳаракатланувчи реакторлардан ташкил топган бўлиб, улар катализатор содир бўлганда/ буғ билан тозалаш ва катализатор регенерациясида циклга қшилади. Битта тўлиқ циклда дастлабки углеводород буғлари дегидрирлашга учратилади, сўнгра реактор буғ билан тозаланади ва катализаторни қайта иситиш учун ҳаво билан (пуркалади) тозаланади ва реакция вақтида катализатор юзасига йиғилган кокс куйдирилади (0,1 масса %).

Битта циклдаги пропан конверсияси деярли 50%, пропилен чиқими эса 80-85 %-ни ташкил қилади. Catofin жараёни биринчи марта саноатга 1986 йили АҚШда изобутилен ишлаб чиқариш учун жорий этилган. 1990 йилга келиб дунё бўйича саккизта Catofin қурилмаси ишлар эди.

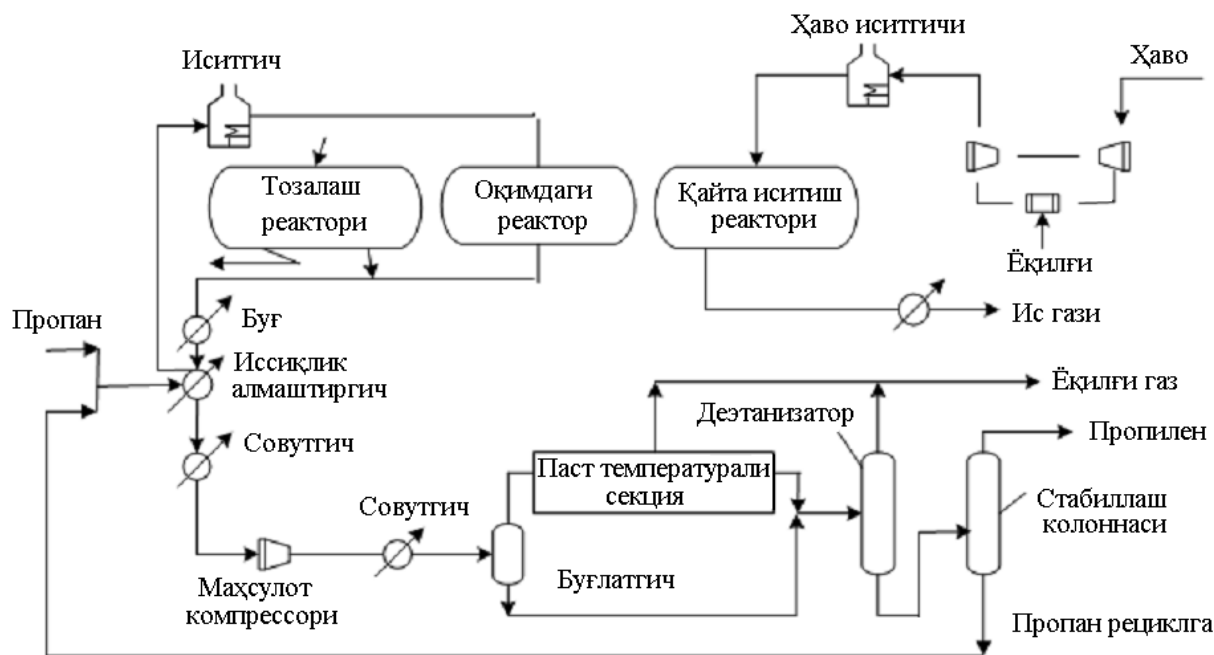
Catofin жараёнининг афзаллик ва камчилик томонлари.

Афзаллиги:

- жараённинг селективлиги ва бир марталик юқори конверсияси;
- нисбатан арзон ва узок муддатда ишловчи катализаторни қўллаш;
- водород ёки буғни рециркулланиши йўқлиги энергия сарфини, маиший хизматга кетган ва умумий капитал маблағларни камайтиради.

Камчилиги:

- жараённи цикл шароитида бориши ва узлуксизлигини таъминлаш учун қўшимча ишларни бажариш талаб этилади;
- қўлланиладиган катализатор таркибида захарли хромнинг мавжудлиги.



Oreflex ЖАРАЁНИ

Ушбу жараён Американинг йирик компанияси UOP (Univercal Oil Products)га тегишли технологиядир. Oreflex технологияси бўйича пропилен олишда хомашё сифатида пропан билан бойитилган суюлтирилган нефткимёвий газдан фойдаланилади. Катализатор сифатида платина қўлланилади. ДеН -14 катализатор 2001 йилидан бошлаб қўлланила бошланган бўлиб, у бешинчи авлод катализатори ҳисобланади. Катализатор юқори фаоллик ва селективликни таъминлайди, шунингдек иқтисодий томондан ҳам самарали, чукки унинг таркибидаги платина миқдори аввалги катализаторлардагига нисбатан кам.

Жараён тавсифи. Жараён технологияси учта асосий тармоқлар: реакторларблоки, маҳсулотни ажратиш; катализаторни регенерациялаш бўлимларидан ташкил топган.

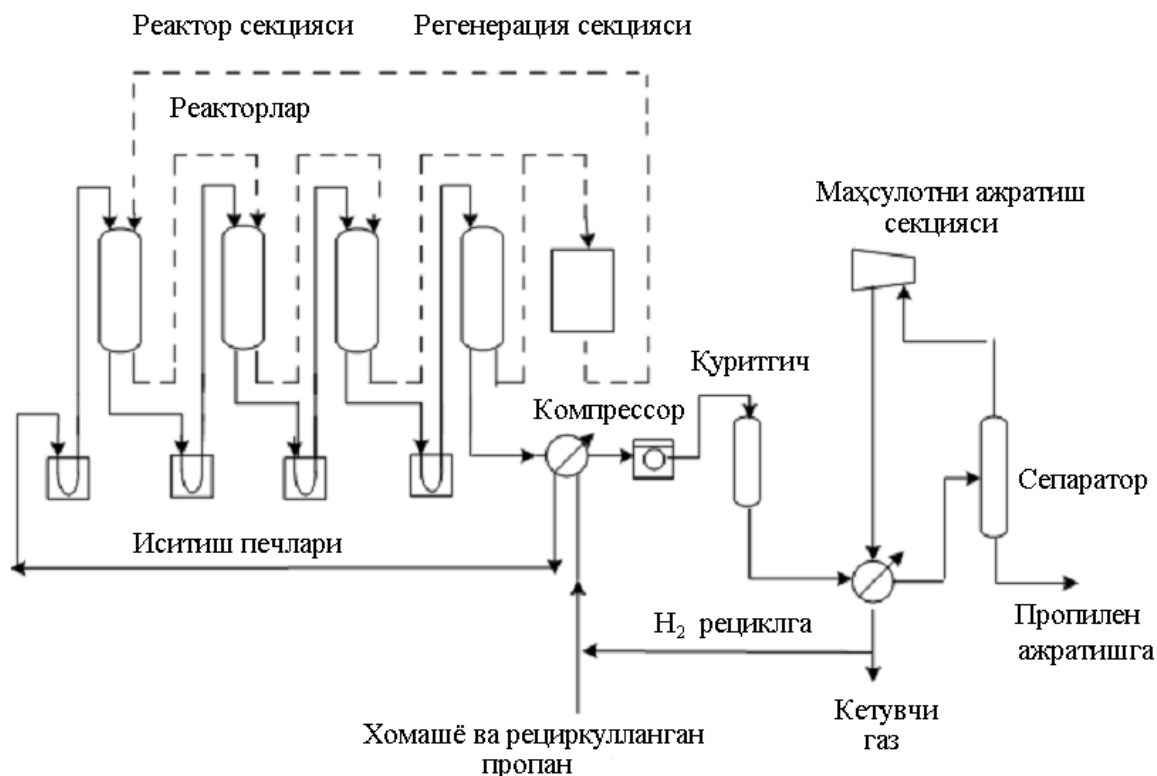
Реакторлар тармоғи тўртта кетма-кет уланган радиал-оқар реакторлар, иситгич (хомашёни юклаш ва оралиқ босқичларда) ва реакторни иситувчи иссиқлик алмаштиргичдан иборат. Маҳсулотни ажратиш тармоғида реактордан чиқаётган оқим совутилади, компрессорда сиқилади ва водородни углеводородлардан ажратиш учун криоген системага йўналтирилади. Ажратиш газлари таркибида 85-93% мол. Водород бўлади.

Жараённинг афзалликлари:

- юқори селективлиги;
- пропилен бирган водородли газ олиниши мумкинлиги;
- платинали катализаторни узок муддатли ишлаши.

Камчилиги:

- технологик схеманинг мураккаб жихозлардан ташкил топганлиги;
- катализатор ташувчига қўйилган ортиқча талаблар (юқори механик пишиқликка эга бўлиши ва сферик заррачаларни бир хил ўлчамда эга бўлиши талаб этилади);
- катализатор регенерациясининг мураккаблиги.



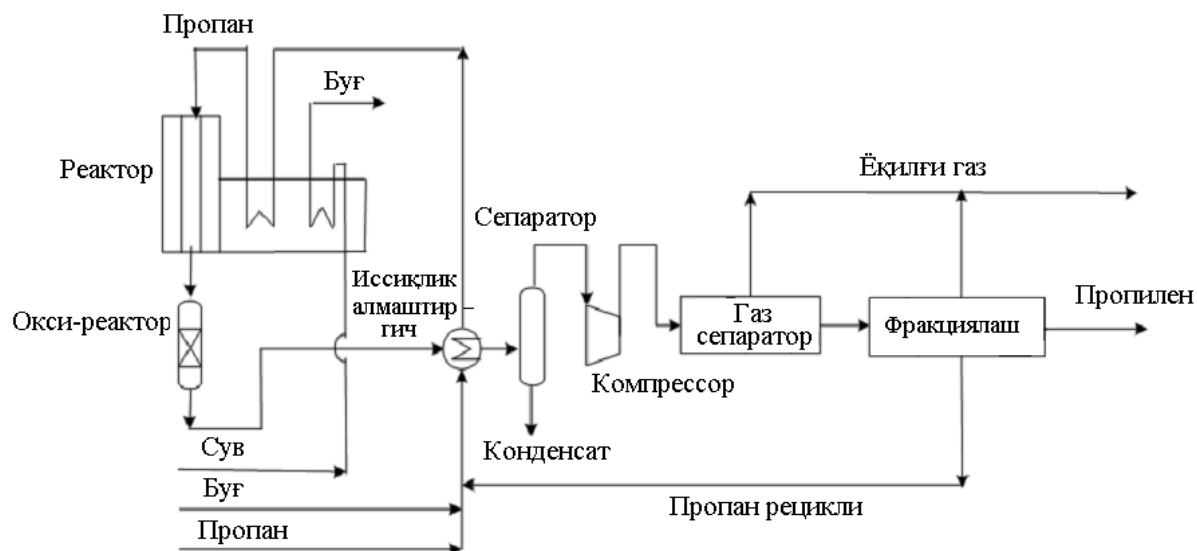
3-расм. Oreflex жараёни принцинал технологик схемаси.

Сўнгра кўшимча ҳосил бўлган диенлар ва ацетиленни ажратиш учун сепаратордаги суяқлик селектив гидрирлаш қурилмасига йўналтирилади, кейин деэтанизатор ва пропан-пропилен хилларини ажратишга, реакцияга киришмаган пропан эса реактор тармоғига қайтарилади. Регенерация тармоғида катализатор юзасидаги кокс куйдирилади ва ўзининг дастлабки ҳолатига қайтарилади.

Oreflex жараёни биринчи марта 1990 йили Таиландда ишга туширилди. Ҳозирги пайтда дунёда Oreflex технологияси асосида бешта (шулар қаторида полимерланиш учун пропилен) ва битта пропан-бутан қурилмаси ишламоқда. Уларда йилига 1 млн 250 минг тонна пропилен ишлаб чиқарилади.

Енгил углеводородларни дегидрирлаш бўйича STAR(Steam Active Reforming) технологияси дастлаб Phillips Petroleum Company америка компанияси (Bartlesville, Оклахома штати) томонидан яратилган.

1999 йили технология Phillips Petroleum Company америка компаниясидан немис компанияси Uhde GmbH (Дортмунд, Германия)га тўлиқ ўтказилди. Ушбу компания дастлабки STAR технологиясини модернизациялади, яъни тўғри эмас, балки оксидли дегидрирлашни тавсия қилди. Натижада енгил углеводородларни оксидли дегидрирлаш билан тегишли олефинлар олишнинг янги технологияси UhdeSTARProcess яратилди.



4-расм. STAR жараёни принципл схемаси.

Жараён тавсифи. STAR жараёниоксидли дегидрирлаш жараёни қуйидагича амалга ошади. Катализатор сифатида алюмоплатинали катализатор STARCatalyst қўлланилади (платина Zn-Al шпинелига жойлаштирилади), у трубаларга солинади ва яхши дегидрирлаш, юқори селективлик ва конверсия хусусиятига ва буғ иштирокида юқори температурага бардошликка эга бўлади.

- технологик жараён буғ иштирокида боради, у эса реакцион муҳитнинг парциал босимини камайтириш дегидрирлаш реакцияси конверсиясини ошириш имконини яратади.
- Ундан ташқари, системада буғнинг мавжудлиги катализаторда кокс ҳосил бўлишини камайтиради, чунки ушбу шароитда кокс углерод тўрт оксидига айланади, бу эса катализаторни хизмат қилиш вақтини узайтиради, шунингдек катализаторнинг регенерация босқичи тезлашади ва соддалашади.
- Ишчи циклининг давомийлиги 8 соатга яқин, жараён узлуксизлиги иккита паралелл реакторларни навбама-навбат ишлаши билан амалга оширилади. Реакция цикли 7 соатга яқин давом этади, сўнгра бир соат давомида катализатор регенерацияси амалга оширилади, яъни регенерация вақтига реакторнинг фақат 14,7% қўшимча қуввати талаб этилади. Бу бизга маълум бўлган енгил углеводородларни дегидрирлаш технологиясидаги энг кичик кўрсаткич ҳисобланади.

Жараёнда STARCatalyst жойлаштирилган икки турдаги реакторлар қўлланилади. Биринчи реактор – риформинг учун мўлжалланган риформинг-печи бўлиб, унинг ичига катализатор жойлаштирилади (қўзғалмас қатламли катализаторли трубасимон реактор). Унинг катализатор қатламида бир хил температура таъминланади. Иккинчиси окси-реактор бўлиб, у ерда реакция мувозанатини силжиши ҳисобига пропилен чиқими қўшимча равишда оширилади.

Жараённинг афзаллиги ва камчиликлари қуйидагича.

Афзаллиги:

- катализатор қатламида бир хил температура бўлганлиги сабабли, жараённинг изотермиклиги таъминланади;
- катализаторнинг кокс ҳосил бўлишига барқарорлиги юқорилиги ва хизмат қилиш вақтини узоқлиги;
- буғнинг бўлиши системадаги парциал босимни камайтиради, бу эса конверсияни кўпайишига олиб келади;
- окси-реакторни қўллаш билан реакциянинг термодинамик мувозанати пропилен миқдорини кўпайиши томонга силжийди.

Камчиликлари:

- трубкасимон реакторни қўллаш реакция блокини мураккаблаштиради;
- трубкасимон реакторни қўллаш, унга хизмат қилишни қийинлаштиради;
- углеводородларни қўшимча оксидланиш реакциялари ҳисобига пропан сарфини кўпайиши ортади;

Snamprogetti/Yarsintez ЖАРАЁНИ

Snamprogetti/Yarsintez жараёни технологияси C_3 - C_5 парафинларни тегишли олефинларгача дегидрирлашга йўналтирилган (пропанни дегидрирлаб пропилен; изобутандан изобутилен; н-бутандан н-бутиленлар; изопентандан изоамиленлар олиш).

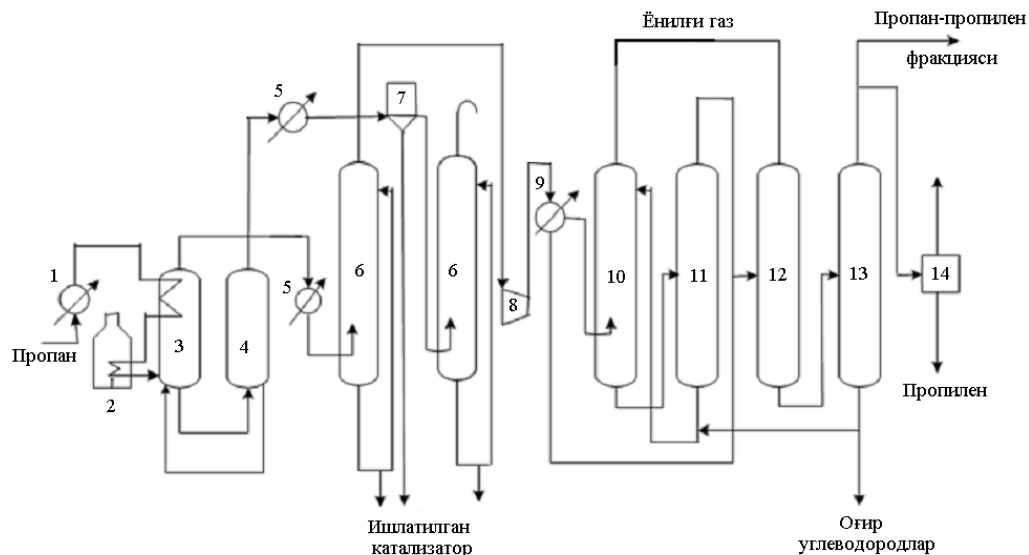
Катализаторлар. Snamprogetti/Yarsintez жараёнида қўзғалувчан қатламли алюмохромли микросферик катализаторлар қўлланилади.

Жараён тавсифи. 1980 йилнинг охири – 1990 йилнинг бошларида ОАО Ярсинтез компанияси италиянинг Snamprogetti компанияси билан биргаликда такомиллаштирилган ФБТ-4 жараёни тавсия этилди. Ушбу технологияда модернизацияланган алюмохромли катализатор ва катализатор чангини тутувчи самарали система қўлланила бошлади. Ушбу катализатор юқори механик пишиқлик ва термик барқарорликка эга бўлган.

ФБД жараёни асосида иккита технология яратилди:

- қўзғалувчан қатламли катализаторли реакторларда изобутанни дегидрирлаш билан изобутилен олиш жараёни;
- қўзғалувчан қатламли катализаторли реакторларда пропанни дегидрирлаш билан пропилен олиш жараёни.

Snamprogetti/Yarsintez жараёнларининг барчаси адиабат турига мансуб, улар атмосферага яқин босимда қўзғалувчан қатламли реакторларда узлуксиз равишда амалга оширилади. Жараён иссиқлик ютилиши билан содир бўлганлиги сабабли, қўлланиладиган катализатор иссиқлик ташувчи вазифасини ҳам бажаради. Иккала технология бўйича йилига 450 минг тонна изобутилен ва 400 минг тонна пропилен олиш имконияти мавжуд. Snamprogetti/Yarsintez жараёни принципиал технологик схемаси 5-расмда кўрсатилган.



5-расм.Snamprogetti/Yarsintez жараёни принципиал технологик схемаси:
 1-иссиқлик алмаштиргич; 2-печ; 3- реактор; 4- регенератор; 5- утилизатор-қозон; 6-скруббер; 7-электрофилтр; 8-компримирланиш системаси; 9-конденсация системаси; 10-адсорбер; 11-десорбер; 12,13-ректификация колонналари; 14-экстрактив ректификация блоки.

Ушбу жараёнларнинг афзаллиги ва камчиликларига тўхталиб ўтамиз.

Афзаллиги: қўзғалувчан қатламли катализатор иштирокида реакторда изотермик шароит ушлаб турилади;

- қайновчи қатлам ҳисобига масса ва иссиқлик алмашилиши тезлашади, шунингдек диффузион тўхтатилишни олди олинади;
- охириги маҳсулотнинг таннархини камайтиши.

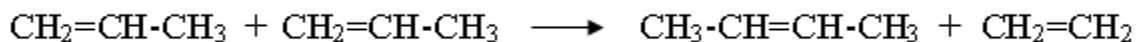
Камчиликлари:

- ишқаланишга қарши хусусиятли катализаторлар яратиш кераклиги;
- катализатор сарфининг кўпайиши, катализатор чанги йўқотиш ҳисобига (1 суткадаги сарфи 0,8-1%-ни ташкил қилади);
- катализатор таркибидаги зарарли хромли бирикманинг мавжудлиги;
- ишлатиб бўлинган катализаторни бартараф этишдаги экологик муаммолар.

Олефинлар метатезис реакцияси – бу олефинлар молекуласидаги алкилиден фрагментларини қайта тақсимланиши натижасида янги тўйинмаган бирикмалар ҳосил бўлиш реакцияси.

Олефинлар метатезиси грек сўзларидан олинган бўлиб, “meta”-ўзгариш, “tithemi” – жой деган маънони англатади.

1964 йили биринчи марта каталитик реакция кашф этилган. Ушбу реакцияда эквимоль миқдордаги пропилендан кичик ва каттароқ молекуляр массали икки хил олефинлар бутен-2 ва этилен олиш мумкинлиги исботланди:



Метатезис катализаторлари. Саноатда қўлланиладиган метатезис жараёни гетероген катализаторлари иккита синфга ажратиш мумкин: волфрам оксиди асосидаги, 330-400 °С температурада ишлайдиган; рений оксиди асосидаги 30-60 °С температурада ишлайдиган; улардан ташқари °С температурада ишлайдиган катализаторлар ҳам яратилган, лекин улар тез захарланиш хусусиятига эга бўлганлиги сабабли, волфрамли катализаторлардан кенг фойдаланилмоқда. Юқорида таъкидланган метатезис катализаторларининг бир-биридан фарқ қиладиган томонлари 3-жадвалда кўрсатилган.

Параметрлар	Катализатор		
	Re ₂ O ₇ асосидаги	MoO ₃ асосидаги	WO ₃ асосидаг и
Реакция температураси, °С	30-60	100-200	330-400
Босим, атм.	25-25	10-30	1-10
Хомашёнинг конверсия даражаси(эквимольяр аралашма учун)	63%	59%	55%
Реакция температураси билан катализатор регенерация температурасининг фарқи	катта	катта	ўртача
Катализаторнинг фаоллик вақти	ўртача	қисқа	қисқа
Захарланишга сезгирлиги	ўртача	юқори	паст
Катализатор нархи	юқори	паст	паст

Кўрсатилган маълумотларга кўра ҳар бир катализаторнинг ўзига яраша афзаллик ва камчилик томонлари мавжуд экан. Шунга кўра технологияда қўлланиладиган аниқ катализаторларга умумий кўрсатмалар яратиш қийин.

3-ДИЕН УГЛЕВОДОРОДЛАРИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Режа:

- 1,3-бутадиен олиш жараёнлари кимёси ва технологияси.
- Изопрен олиш жараёнлари кимёси ва технологияси.

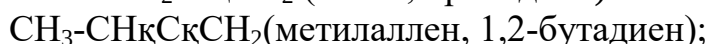
1. Экспертлар хабар беришича, дунё бўйича бутадиен -1,3 ишлаб чиқариш йилига 5% ортиб бормоқда. Бу эса Европа давлатларида ушбу хомашёни ишлаб чиқаришни кўпайтириш устида ишлашга ундамоқда. Ана шулардан биринчилар қаторида Evonik Industries компанияси 2015 йилда 1,3-бутадиен-ни

75 минг тонна ишлаб чиқаришга тайёргарлик қилмоқда. Натижада компания ушбу бозорда дунё бўйича етакчи ўринни эгаллайди.

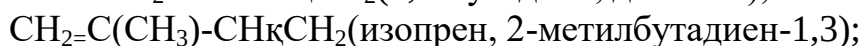
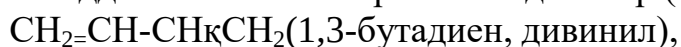
1,3-бутадиен умумий ва махсус каучуклар синтези учун асосий мономер ҳисобланади. Унинг асосида полибутадиенли, бутадиен стирол каучуклар олинади.

Диенлар - тўйинмаган алифатик углеводородлар бўлиб, уларнинг молекуласида иккита қўш боғ мавжуд. Умумий формуласи C_nH_{2n-2} . Диенларнинг хоссалари, улар молекуласидаги қўш боғни жойлашиш ҳолатига боғлиқ. қўш боғни ўзаро жойлашишига қараб диен углеводородлари уч гуоуҳга ажратилади:

4) Қўш боғи кетма-кет келадиган диенлар (қўшбоғлари кумулланган - йиғилган):



5) Қўшбоғлари битта σ -оддий боғ билан ажратилган диенлар (туташ қўшбоғли):



6) Қўш боғлари бир-биридан икки ва ундан ортиқ σ -боғ орқали ажратилган диенлар:



Туташ қўшбоғли диенларнинг хоссалари

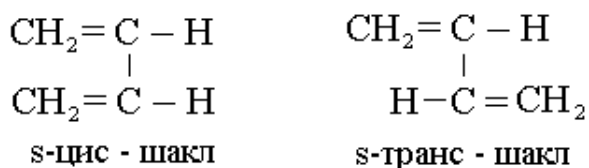
Диенлар вакиллари	$T_{\text{суюқ.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{қайн.}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
1,3-Бутадиен $CH_2=CHCH=CH_2$	-108,92	-4,41	0,6211	1,4293 (-25 °C)
1,3-Пентадиен $CH_2=CHCH=CH_2CH_3$ (пиперилен)	-87,47	42,03	0,6760	1,4301
2-Метил-1,3-бутадиен $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ (изопрен)	-145,95	34,067	0,6809	1,42194
2,4-Гексадиен $CH_3CH=CHCH=CHCH_3$ (дипропенил)	-79	80	0,7196	1,4500
2,3-Диметил-1,3-бутадиен $CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2$ (диизопропенил)	-76,01	68,78	0,7267	1,4394
1,3-Циклопентадиен	-85	41,5	0,8024	1,4429

Диен углеводородлари орасида туташ қўшбоғли диенларнинг ахамияти катта, айниқса 1,3-бутадиенни. 1,3-бутадиен умумий ва махсус каучуклар синтези учун асосий мономер ҳисобланади. Унинг асосида полибутадиен, бутадиен стирол каучуклар олинади.

Экспертлар хабар беришича, дунё бўйича 1,3-бутадиен ишлаб чиқариш йилига 5% ортиб бормоқда. Бу эса Европа давлатларида ушбу хомашёни ишлаб чиқаришни кўпайтириш устида ишлашга ундамоқда. Ана шулардан биринчилар қаторида Evonik Industries компанияси 2015 йилда 1,3-бутадиен-ни

75 минг тонна ишлаб чиқарди. Натижада компания ушбу бозорда дунё бўйича етакчи ўринни эгаллашга муваффақ бўлди.

1,3-БУТАДИЕН (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, мол. м. 54,09; қўланса хидли рангсиз газ; т. суюқ. - 108,9°C, т. қайнаш. -4,41°C; зичлиги 0,6211 г/см³ (20°C); 1,3-Бутадиеннинг *s-цис*- ва *s-транс*-конформер шакллари мавжуд:



s-транс-шакли нисбатан барқарор; хона температурасида унинг миқдори 93-97%.

1,3-бутадиен (дивинил) – бензол, эфир, хлороформ ва CCl_4 да яхши эрийди; метанол, этанолда ёмон эрийди. Бутадиен – диен углеводородларининг типик вакили; юқори реакцияга киришиш қобилиятига эга. У осон полимерланади ва стирол, винил- ва метилвинилпиридинлар, изобутилен, изопрен ва бошқа мономерлар билан сополимерланиш реакциясига осон киришади.

Саноатда 1,3-бутадиенни қуйидаги усуллар билан олинади:

- этанол асосида 1,3-бутадиен олиш;

-нефтни қайта ишлаш ва йўлдош газлар таркибидаги н-бутан ёки н-бутенни каталитик дегидрирлаш. Бунда бутанни дастлаб 560-600 °C да алюмохромли катализатор иштирокида “қайновчи” қатламда дегидрирланади. Бутенларни сувли ацетон ёки диметилформамид билан экстрактив дистилляция усули ёрдамида ажратилади. Иккинчи босқичда уларни иситилган буғ билан аралаштирилади ва 600-660°C температурада адиабат реакторида хромкальцийникельфосфат катализатори иштирокида дегидрирланади. Бутадиенни сувсиз ацетонитрил ёки ДМФА билан экстрактив ректификациялаш орқали ажратилади;

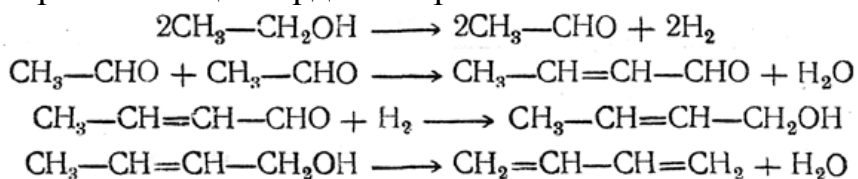
- этилен ишлаб чиқаришда олинadиган суюқ ва газсимон маҳсулотлари пиролизида ҳосил бўладиган C_4 фракциялардан олинади.

Этанол асосида 1,3-бутадиен олиш усул 1928 йили С.В.Лебедев томонидан яратилган. У дунёда биринчи бўлиб 1932 йили синтетик каучук ишлаб чиқаришни кашф этди. С.В.Лебедев томонидан кўп функцияли катализатор иштирокида (дегидрирловчи ва дегитратловчи) бир босқичда этанолдан 1,3-бутадиен олиш усули яратилди. Реакциянинг умумий тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



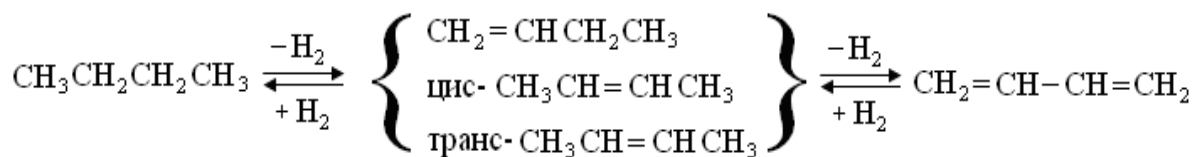
Реакция 370 °C температурада $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори иштирокида олиб борилади.

Аслида у бир неча босқичлардан иборат:



3. н-бутан ва н-бутенларни дегидрирлаш билан 1,3-бутадиен ишлаб чиқариш.

н-Бутанни дегидрирлаш кетма-кет содир бўладиган қайтар реакциялардан иборат:



Дегидрирлашнинг биринчи босқичида учта н-бутен изомерлари ҳосил бўлади. Кейинги дегидрирланиш натижасида улар 1,3-бутадиенга айланади. Биринчи ва иккинчи босқич иссиқлик эффекти ($-\Delta H$) – 126 ва – 113,7 кДж/моль.

Дегидрирлаш реакциясининг мувозанатланиш шароити муқобил эмас, чунки мувозанат қарор топиши учун юқори температура (700 °С гача) талаб этилади, ушбу ҳароратда парафин C–C боғлари (C–C боғнинг парчаланиш энергияси 300 кДж/моль яқин) бўйича парчаланиш содир бўлади. Шунинг учун термик дегидрирланиш кичик тезликда ва паст селективликда боради ва у бутен ва бутадинлар олиш учун қўлланилиши мумкин. Саноатда н-бутан ва н-бутенларни дегидрирлаш жараёнлари дегидрирловчи катализаторларда олиб борилади, бу жараён температурасини пасайтириш имконини яратади. Мадомики, дегидрирлаш реакциялари иссиқлик ютилишни ва хажмни кўпайиши билан борар экан, реакцияни муваффақиятли бориши учун юқори температура ва паст босим бўлиши лозим. Бутанни дегидрирлашни бир ёки икки босқичда олиб бориш мумкин, бунда реакцияга киришмаган хомашё яна реакция мухитига қайтарилади.

Бутан ва бутенларни дегидрирлаш жараёнларини конструктив шакллантиришни аниқловчи асосий омиллар:

- реакция мухитига кўп миқдордаги иссиқликни юбориш;
- юқори температурани ва жуда ҳам кам контакт вақтини таминлаш;
- катализатор юзасида ҳосил бўлган коксларни йўқотиш;
- реакция маҳсулотларини тез совутишни таъминлаш.

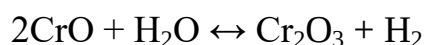
н-Бутанни икки босқичли дегидрирлаш. Икки босқичли дегидрирлашда н-бутан ва жараёнинг биринчи босқичида ҳосил бўлган н-бутенлар иккита алоҳида қурилмаларда дегидрирланади. Икки босқичли дегидрирлашнинг афзаллиги шундан иборатки, ундаги ҳар бир босқичда реакциянинг оптимал шароитини яратиш имкони мавжуд бўлиб, унда бутенлар ва бутадиенни максимал (юқори) чиқимиға ва жараённи максимал селективлигига эришиш мумкин. Дегидрирлашнинг ҳар бир босқичида хомашёни қисман реакцияга киришиши ва реакцияда оралиқ газсимон маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши сабабли, ҳар бир босқичдан сўнг контакт газни ажратишга юборилади. Шу сабабли ишлаб чиқариш корхоналар таркибида дегидрирлаш қурилмалари билан бирга ажратиш мосламалари ҳам бўлади.

Жараён қуйидаги босқичлардан ташкил топган.

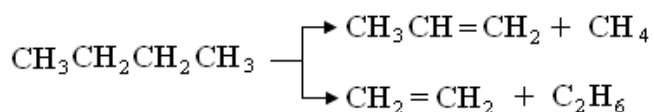
- бутанни бутенгача дегидрирлаш (дегидрирлашнинг биринчи босқичи);
- дегидрирлашнинг биринчи босқичидаги контакт газдан абсорбция ва ректификация усули ёрдамида бутан ва бутен фракциясини ажратиш;

- экстрактив дистиляция усули билан бутан-бутен фракциясини ажратиш ва бутанни дегидрирлашни 1-босқичига қайтариш;
- бутенларни бутадиенгача дегидрирлаш (дегидрирлашнинг иккинчи босқичи);
- дегидрирлашнинг икинчи босқичидаги контакт газларни абсорбция ва реактификация орқали бутен ва бутадиенли фракцияларни ажратиш;
- бутан бутадиенли фракцияларни бутен ва бутадиенга ажратиш. Биринчи дегидрирлаш босқичидаги бутен фракцияси таркибидаги бутадиенни ажратиш. Бутенлар аралашмасининг дегидрирлашнинг иккинчи босқичига қайтариш, товар бутадиенни кейинги қайта ишлашга юбориш.

Н-бутанни н-бутенларга дегидрирлашнинг биринчи босқичи. Ушбу босқичда қўлланиладиган алюмохромли катализаторни алюминий оксидига хром оксидини қўшиш орқали тайёрланади. Промоторлар сифатида калий, церий, магний, бериллий, цирконий, цезий, рубидий ва бошқа оксидлар қўлланилади. Хром оксидининг миқдори катализатор массасига нисбатан 10-20дан то 40%ни ташкил этади. Алюмохромли катализатори арзон, қулай хомашё - табиий алюминий оксидидан (лой) тайёрланади. Ташувчи сифатида алюминий оксидини қўллашдан мақсад аморф хром оксиди энг фаолдир. Бироқ тоза аморф Cr_2O_3 кристал шаклига осон ўтади. Алюминий оксид Cr_2O_3 нинг кристалланишини кескин секинлаштиради, бунинг натижасида катализатор фаоллиги стабиллашади. K_2O ва бошқа промоторлар кислота марказларининг бир қисмини блокировкалаш билан катализатор фаоллиги ва селективлигни оширади. Бунинг натижасида крекингнинг оралиқ изомерланиш ва зичланиш реакциялари содир бўмайди, чунки алюмохромли катализаторлар учун сув кучли захар ҳисобланади. Қабул қилинишича, сув катализаторнинг фаол марказларини блокировкалади. Сув билан захарланиш қайтар жараён бўлиб, уни йўқотилгандан сўнг, катализатор фаоллиги тикланади. Сувнинг тасирини шундай тушунтириш мумкин хромнинг икки валентли шакли энг фаол CrO , хромни сув билан захарланишининг маъноси шундан иборатки, бунда икки валентли хром сув билан оксидланиб уч валентлига айланади.

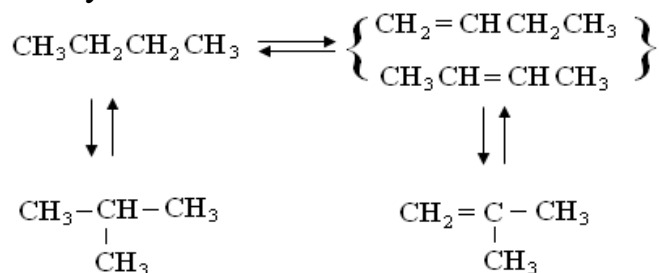


Ушбу тахминни тасдиқланишига сабаб асосан CrO дан иборат катализаторни сув билан ишлов берилганда водород ажралиши аниқланган. Бошқа томондан эса сув билан ишлов берилаганда тикланган ва куритилган катализатор устидан парафинлар ўтказилганда яратилади. Алюмохромли катализаторлар иштирокида бир қатор оралиқ реакциялар содир бўлади. Катализатор нисбатан юқори селективликка эга бўлса ҳам. Асосий оралиқ реакциялари крекинг ва изомерланишдир.

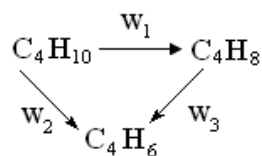


Бутаннинг крекинги билан бирга бутенларни крекинг реакциялари ҳам содир бўлади. Ундан ташқари олефинларни зичланиш реакциялари ҳам боради-

ки, улар кокс ҳосил бўлишга олиб келади. Алюмохромли катализатор кучсиз изомерланиш таъсирига эга бўлгани учун оз миқдорда метипропен (изобутилен) қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



Изомерланиш реакциясини ўрни нисбатан катта эмас. Оз миқдорда ҳосил бўладиган 2-метилпропен (изобутилен) аста-секин тўпланиб қўпайиб бориши мумкин. Шу сабабли корхоналарда уни ажратиш қурилмаларини қуйиш мўлжалланади. Жараён механизм охиригача очилаган. Унинг кинетик схемаси қуйидаги ифодаланиши мумкин:



Н-бутанни алюмохромли катализатор иштирокида дегидрирлаш механизми Г.Д. Любарский тасавурига асосан бутанни катализатор фаол марказлари билан катализатор юзасидаги металл ва ионлар билан тасирлашувига асосланган. Дегидрирланиш юза реакциясини ҳосил бўлиши ва парчаланиш босқичлари орқали боради.

н-Бутенни н-бутенларга дегидрирлаш реакциялари бир қатор хусусиятларга эга бўлиб, улар жараёни технологик шакллантиришни асосий йўналишларини ифодалайди. Жараён эндотермик бўлгани учун уни олиб бориш учун юқори температура талаб этилади. Шу сабабли, асосий қийинчиликлардан бири қўп миқдорда иссиқлик билан таминлаш ҳисобланади. Шу билан бир қаторда алюмохромли катализаторнинг бази бир хусусиятларни ҳам этиборга олиш зарур. Ушбу катализатор арзон ва қулай хомашёдан тайёрланади. Бу унинг энг асосий афзаллиги ҳисобланади.

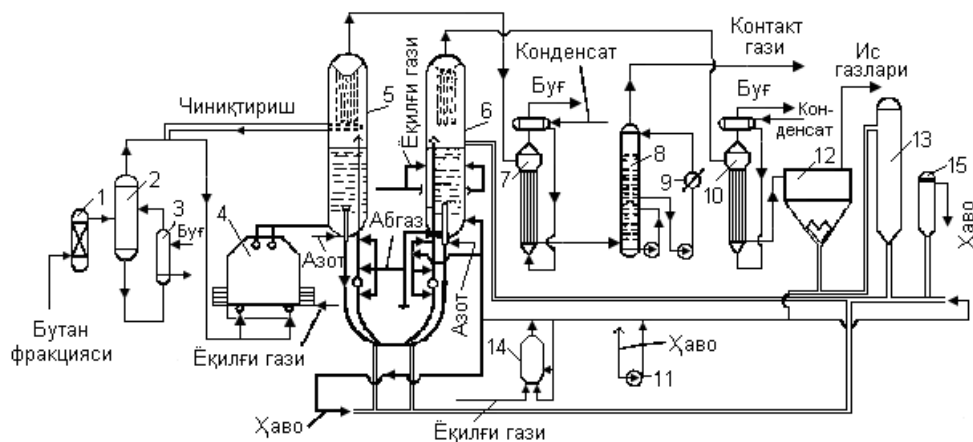
Харакатчан қатламли катализатор иштирокида бутанни дегидрирлаш. Харакатчан қатламли катализаторли реакторнинг афзалликлари:

1. Узлуксиз аралаштириш ва температуранинг бир меъёردалигини таъминлаш сабабли, жараён изотермик шароитда боради.
2. Катализаторни юқори даражада майдаланганлиги сабабли ички диффузия тезлиги ортади ва ички диффузион камчиликлар йўқолади.
3. Масса ва иссиқлик узатиш жараёнлари интенсификацияланади.
4. Кимёвий жараён жихозлари соддалашади.
5. Реакторлар қуввати кескин ортади. Бунга сабаб реакторлар диаметрининг 5-10м ва ундан ортиққа қўпайтириш натижасида газли ва қаттиқ фазаларни реакторлар бўйлаб тақсимланиши яхшиланади.

н-Бутанни каталитик дегидрирлашда кўзгалувчан қатламли реакторларни қўллаш энг ижобий натижа беради. Бунда н-бутанни каталитик дегидрирлаш жараёнлари каталитик дегидрирлаш реакциялари билан бир қаторда С-С боғлар бўйича термик парчаланиш жараёнлари ҳам содир бўлади. Унда парчаланиш реакцияларининг фаоллик энергияси дегидрирланиш реакциялариникига нисбатан юқори бўлади, изотермикка яқин бўлган шароитни таминлаш ва жойларда исиб кетишга йўл қўймаслик лозим. Н-бутанни кўзгалувчан қатламда дегидрирлаш технологик схемасида реактор ва регенератор параллел ҳолда жойлаштирилган (1-расм). 1-қуритгичга тоза ва рециркулланган бутан фракцияси юборилади. Молекуляр ситалар билан тўлдирилган қуритгичда бутан фракцияси 0,01-0,0001 % намликкача қурилади, сўнгра 2-буғлатгич, 3-иситгич ва 5-реакторнинг илонсимон трубалари орқали ўтиб 4-трубасимон печга келади. Трубали печда 550 °С температурагача иситилган газ, 5-реакторнинг газ таксимловчи панжарасига келиб, кўзгалувчан қатлам ҳосил қилади ва регенерацияланган катализатор билан таъсирлашади. Контакт газы реактордан 7-утилизатор қозонга ўтади, у ерда 250 °С гача совитилади. Утилизатор қозонда сув буғи 0,6 МПа босимгача генерирланади ва 8-скрубберга юборилади, у ерда сув билан ювилади ва 70 °С гача совитилади. Контакт газини охириги совутиш жараёни совутгичда амалга оширилади.

5-реакторда заҳарланган катализаторни кокс қатламидан тозалаш учун 6-регенераторга ўтказилади, у ерда ҳаво ва ёқилғи газы юборилади. Регенерацияланган катализатор 5-реакторга қайтарилади, регенерация газлари эса 10-утилизатор қозон ва 12-электрофилтрдан ўтиб атмосферага чиқариб юборилади. Системани ишга тушириш ва иситиш 11-ҳаво пуркагич ва 14-иситгич орқали босим остида амалга оширилади. 13-бункердан катализатор ҳаво билан бирга 6-регенераторга махсус трубалар орқали йўналтирилади ва пневмокўтаргич ёрдамида реактор ва регенератор орасида циркуляция таъминланади. Шундан кейин катализатор дастлаб иссиқ ҳаво билан, сўнгра регенераторга бериладиган ёқилғи газ билан иситилади.

Ишдан чиққан катализатор ўрнини тўлдириш учун 15-бункердан сиқилган ҳаво ёрдамида регенераторга катализатор солинади.



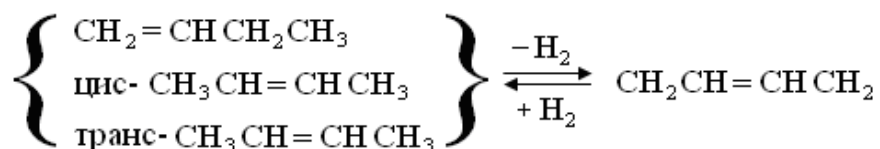
1-расм. Қўзғалувчан қатламли катализатор иштирокида реактор ва регенератор параллел жойлашган н-бутанни н-бутенга дегидрирлаш технологик схемаси:

1-қуритгич; 2-буғлатгич; 3-иситгич; 4-трубкасимон печ; 5-реактор; 6-регенератор; 7,10-утилизатор қозонлар; 8-скруббер; 9-совутгич; 11-ҳаво пувлагич; 12-электрофилтр; 13,15-катализаторлар учун бункер; 14-босим остида иситиш.

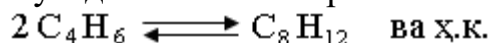
н-Бутенларни 1,3-бутадиенгача дегидрирлаш

Бутенларни дегидрирлаш углеводород хомашёсини паст парциал босимида ва юқори температурада олиб борилади, чунки атмосфера босимида 1,3-бутадиен чиқиши жуда кам. Углеводород буғларини парциал босимини камайтириш учун бутенларни сув буғи ёрдамида суюлтирилади. Азот, метан углерод оксиди билан суюлтириш мақсадга мувофиқ бўлмайди, чунки ажратишга юбориладиган контакт газларнинг хажми кўпайиб кетади. Ушбу жараёнда алюмохром катализаторлари қўлланилмайди, чунки улар сув буғига жуда сезгирдирлар. Шунинг учун таркибида темир оксиди, мис, магний, хром, рух, калий, шунингдек хром, калций, никел фасфатли катализаторлар қўлланилади.

Дегидрирлаш натижасида барча учта н-бутен изомерлари 1,3-бутадиен ҳосил қилади:

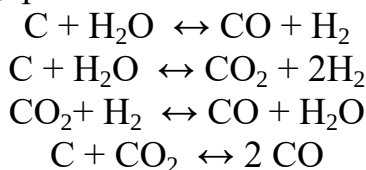


Асосий оралиқ реакция бутадиенни полимерланиши:



ва бутадиен ва бутенларни крекинги.

Реакцияларнинг чуқур зичланиши натижасида катализаторда кокс тўпланади. Катализатордаги кокс билан сув буғининг ўзаро таъсири натижасида қуйидаги асосий реакциялар содир:



Шундай қилиб, сув буғининг яна бир вазифаси кокс қатламини газификациялаш йўли билан катализаторни қисман регенерациялашдан иборат.

Аралаш оксидли катализаторларда фаоллик энергияси 75-80 кДж /мол тенг.

Ҳосил бўладиган 1,3-бутадиен полимерланиш реакцияларига мойил бўлгани учун температура жуда ҳам баланд бўлмаслиги лозим, реакция давомийлиги эса, 0,1-0,2 секунддан ошмаслиги керак. Контакт вақтини узайиши ва температурани кўтарилиши натижасида иккиламчи реакциялар содир бўлади ва 1,-бутадиеннинг чиқими камаяди.

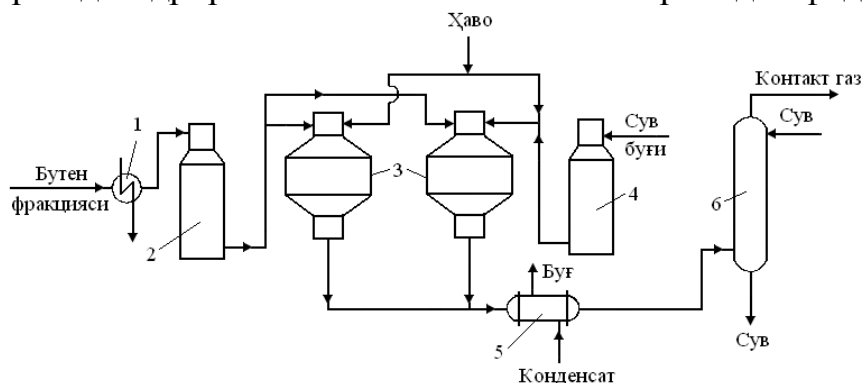
н-Бутенларни дегидрирлашда котакт вақти кам бўлгани учун, қўзғалмас қатламли катализаторли реакторларда жараён олиб борилади. Қўзғалувчан

қатламли реакторларда катализатор қатлами жуда паст ва реакторда жуда катта майдон бўлгани учун иккиламчи реакциялар содир бўлишига имкон яратилади.

Ҳозирги вақтда дегидрирлашда икки турдаги катализаторлардан фойдаланилмоқда, темирли ва хром-калций-никелфосфатли. Shell фирмаси томонидан чиқарилган темирли катализаторлар таркибида 70-90% Fe_2O_3 , 15% K_2CO_3 , 2% Cr_2O_3 бўлиб, регенирациясиз 500 соат ишлайди.

Калцийникелфосфатли катализаторлар формуласи - $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ бўлиб, Cr_2O_3 билан барқарорлаштирилади. Улар темирлига нисбатан анча фаол ҳисобланади.

н-Бутенларни дегидрирлаш технологик схемаси 2-расмда ифодаланган.



2-расм. н-Бутенларни дегидрирлаш технологик схемаси: 1-буғлатгич; 2-иситгич; 3-реакторлар; 4-буғ иситгич; 5-утилизатор-қозон; 6-скруббер.

Бутен фракцияси рециркуланган бутенлар билан аралаштирилган ҳолда 1-буғлатгичда буғлантирилади ва 80°C гача иситилади ва 2-иситгичга ўтказилади, бу ерда 550°C гача иситилади ва 3-реакторнинг юқори қисмига юборилади. У ерга 4-трубали буғ иситгичда $700-760^\circ\text{C}$ гача иситилган сув буғи ҳам берилади. Шундай қилиб реакторга кириш температураси $\sim 650^\circ\text{C}$ да ушлаб турилади. Бутенлар буғи сув буғи билан реакторнинг юқори қисмидаги махсус инжекцион ёки диафрагма-диск туридаги аралаштиргичларда аралаштирилади.

Реактор бўш идишдан иборат бўлиб, пастки қисмига катализатор қатламини ушлаб турувчи панжара ўрнатилган (3-расм). Бутен ва сув буғлари аралашмаси юқоридан пастга қараб катализатор қатламидан ўтади. Чиқиш олдида контакт газ $540-550^\circ\text{C}$ гача совутилади ва 5-утилизатор қозонга йўналтирилади ва у ерда $250-260^\circ\text{C}$ гача совутилади. Сўнгра контакт газ 6 -скрубберга сув билан ювишга ва сўнгра ажратишга юборилади.

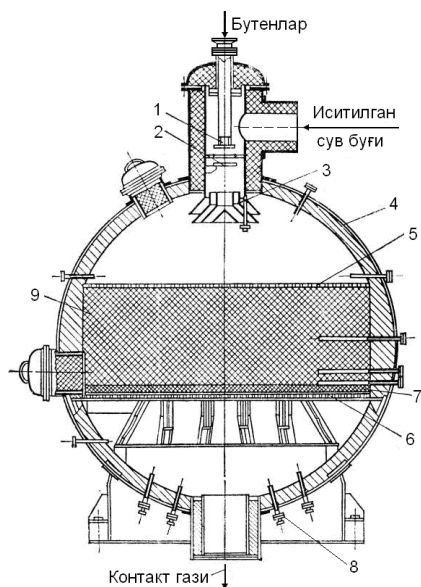
Катализатор даврий равишда регенирациялашни талаб қилганлиги сабабли, технологияга қўшимча реактор ўрнатилади. Катализатор регенирацияси катализаторни $0,3\text{ МПа}$ босим остида сув буғи билан пуркаш орқали амалга оширилади. Буғ кокс билан тасирлашиб CO_2 , CO ва H_2 ҳосил қилади. Тўлиқ регенирация учун ҳаводан фойдаланилади. 3-расмда адиабат туридаги реактор тасвирланган. Унинг диаметри $6,5$ метрга тенг.

Энг муҳими шундан иборатки, н-бутен буғлари билан иситилган сув буғини аралаштиришни тез амалга оширишни ва улар буғини катализатор устида туриш вақтини минимумга олиб келишидир. Акс ҳолда н-бутенларни термик парчаланиши содир бўлади. Шунинг учун аралаштиргични аралашма келадиган

трубада эмас, балки катализатор қатламининг устига жойлаштириш лозим. Катализатор исиб кетишини олдини олиш учун регенирация вақтида инерт иссиқлик алмаштирувчи модда билан аралаштирилади.

Реакциянинг асосий оралиқ моддалари парчаланиш маҳсулотлари ҳисобланади. Коксни газификациялаш вақтида CO ва CO_2 ҳосил бўлади.

Бутенларни дегидрирлаш босқичи катта энергия талаб қилади. Ёқилғи биринчи босқичга, бутанни дегидрирлашга нисбатан 5 мартта кўп сарфланади (кўп миқдордаги сув буғини иситиш керак бўлгани учун) бу босқичнинг яна бир камчилиги шундан иборатки, унда кўп миқдорда сув буғи сарфланади, у эса бутун жараёни қимматлашишига олиб келади.



3-расм. n-Бутанни дегидрирлашда қўлланиладиган адиабат туридаги реактор: 1-шамол берувчи; 2-аралаштиргич; 3-газ оқимини тақсимлагич; 4-қобик; 5-юқори ҳимояловчи қобик; 6-пастки таянч панжара; 7-насадкали халқалар; 8-форсункалар, чиниқтиришда сувни пурковчи.

Изопрен олиш усуллари

1. Изопрен, 2-метилбутадиен-1,3, алифатик қатори тўйинмаган углеводороди $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. Изопрен ўзига хос ҳидли, рангсиз, тез учувчан, ёнувчан суюқлик; $t_{\text{суюқ}} -145,95^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} 34,1^\circ\text{C}$, $t_{\text{аланг}} -48^\circ\text{C}$, зичлиги $0,681 \text{ г/см}^3$ (20°C), нур синдириш кўрсаткичи $n_D^{20} 1,42194$, полимерланиш иссиқлиги $-74,9 \text{ кДж/моль}$ ($-17,9 \text{ ккал/моль}$), ҳаво билан портлаш ҳосил қилувчи ҳажм концентрацияси $1,66-11,5\%$.

Изопрен сувда эримайди; кўпчилик углеводород эритувчиларида яхши эрийди, метил ёки этил спирти, ацетон, диэтил эфири ва бошқалар билан икки хил, ацетон ва сув билан эса уч хил азеотроп аралашма ҳосил қилади. Қўш боғлари ҳисобига водород, галогенларни, галогенводородларни, бирламчи ва иккиламчи аминларни осон бириктира олади. У осон полимерланиш ва масалан бутадиен, стирол, акрилонитрил, пропилен билан сополимерланиш хусусиятига эга.

Спектроскопик тадқиқотларга асосан, 50°C температурада изопрен молекулаларининг кўп қисми *s-транс*-конформацияда, фақат 15% *s-цис*-конформацияга эга бўлади. Ушбу ҳолатлар орасидаги энергия фарқи $6,3 \text{ кДж/моль}$ ни ташкил этади.

Кимёвий хоссаларига кўра изопрен бирикиш, ўрин алмашилиш, циклланиш, комплекс ҳосил қилиш реакцияларига киришади.

2.Қўлланилиши. Ишлаб чиқарилган изопреннинг кўп қисми цис-1,4-полиизопрен, яъни изопрен каучук олишга сарфланади, у тузилиши ва хоссалари жихатидан табиий каучукка ўхшагани сабабли автомобил шиналари ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади. Изопрен полимерланишининг бошқа маҳсули транс-1,4-полиизопрен – хоссалари жихатидан гуттперчага ўхшайди ва голф шарлари, симларни изоляцияловчи сифатида қўлланилади.

Изопрен блок сополимерлар синтез қилишда кенг қўлланилади, жумладан стирол-изопрен-стирол. Ушбу маҳсулотлар термопластик полимерлар сифатида қўлланилади. Шунингдек изопрен ва изобутилен асосида бутил каучуклар ҳам синтез қилинади.

3. Саноат миқёсида изопрен ишлаб чиқариш бўйича йўлга қўйилган куйидаги усуллар мавжуд:

7. Изобутилен ва формалдегид асосида.
8. Изопентанни икки босқичда дегидрирлаш.
9. Изоамиленларни дегидрирлаш.
10. Пропиленни димерланиши.
11. Нефт маҳсулотларини пиролизидан ҳосил бўлган C_5 фракциядан изопренни ажратиш.
12. Саноатга тадбиқ қилиниш арафасида турган олтинчи усул - бу ацетилен ва ацетон асосида изопрен олиш.

Юқорида кўрсатилган деярли барча усуллар турли давлатларда ишлаб чиқаришга тадбиқ этилган.

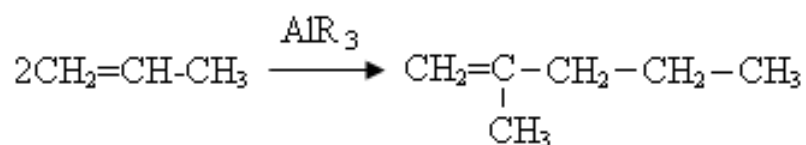
3. Пропилен асосида изопрен олиш. Goodyear ва Scientific Design фирмалар томонидан 1962 йили пропилен асосида уч босқичда изопрен олиш жараёни яратилди ва саноатга жорий этилди. Жараён куйидаги уч босқичдан иборат:

4. Пропиленни димерлаш билан 2-метил-1-пентен олиш.
5. Олинган 2-метил-1-пентенни изомерлаш орқали 2-метил-2-пентен олиш.
6. 2-метил-2-пентенни пиролизлаш (деметиллаш) орқали изопрен олиш.

Пропилен асосида изопрен олиш жараёни учун хомашё сифатида пропан-пропилен фракцияси қўлланилади, унинг таркибида 60-80% пропилен бўлади. Реакциядан аввал хомашёни сув, ацетилен ва олтингугуртли бирикмалардан тозаланади.

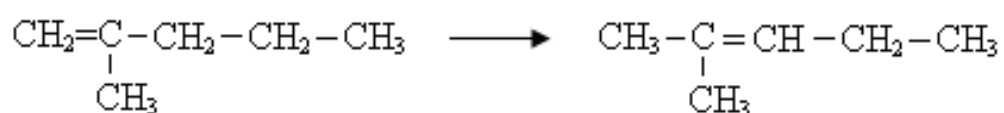
Жараённинг биринчи босқичида триизобутилалюминий ёки три-н-пропилалюминий катализатори иштирокида 150-250 °C ва 20-30 мПа босимда

пропиленнинг димерланиши содир бўлади. Ушбу шароитда 2-метил-1-пентен ҳосил бўлади:



Бунда пропилен конверсияси 70-85%-ни ташкил этади. Димерланиш реакцияси иссиқлик ажралиши билан боради. Шунинг учун жараёнда иссиқликни ташқарига чиқариш йўлини эътиборга олиниши лозим. Реакция икки босқичли горизонтал трубасимон реакторларда олиб борилади. Реакция натижасида ажраладиган иссиқлик, трубалар орасига юбориладиган углеводород иссиқлик ташувчиси ёрдамида пасайтирилади.

Жараённинг иккинчи босқичида 2-метил-1-пентеннинг изомерланиши содир бўлади:



Изомерланиш реакцияси суюқ ёки газ фазасида кислотали катализатор иштирокида боради.

Суюқ фазада сульфат кислота катализатори иштирокида 80 °С температурада 2-метил-2-пентеннинг миқдори 84,2 %-ни ташкил этади. Суюқ фазада жараён гетероген катализаторлар катионит КУ-1 ва бошқалар иштирокида ҳам содир бўлади. Бунда 75-80 °С температура ва 12 соат⁻¹ ҳажмий тезликда 2-метил-1- пентен конверсияси 75-80 %-ни, селективлиги эса 94-95 %-ни ташкил этади. Алюмосиликат катализаторлари иштирокида 80-100 °С температурада селективлик 94 %-ни ташкил қилади.

Буғ фазада жараёни ташувчига фосфат кислота шимдирилган катализаторлар иштирокида олиб бориш мумкин. Алюмосиликатда 200 °С температура ва 15 соат⁻¹ ҳажмий тезликда конверсия 46-60 %-ни ташкил қилади. Катализаторнинг хизмат қилиш муддати 100 соатни ташкил этади, уни ёқиш билан регенерацияланади. Алюминий уч оксиди иштирокида 250 °С температура

ва 10 соат^{-1} ҳажмий тезликда 2-метил-1-пентеннинг конверсияси 70%-ни, селективлиги 97 %-ни ташкил этади. Катализаторнинг хизмат қилиш муддати 200 соатга тенг.

Жараённинг 3-чи босқичида 2-метил-2-пентеннинг пиролизи-деметилланиш реакцияси натижасида изопрен ҳосил бўлади:

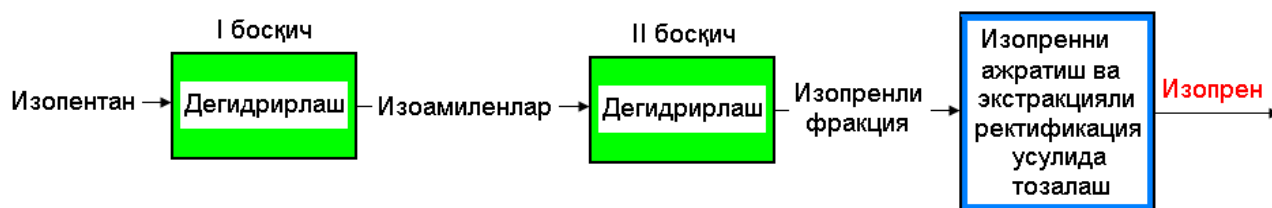
Ушбу жараён анча қийинчилик билан борганлиги учун, деметиллаш реакциялари билан бирга бошқа реакциялар ҳам бирга содир бўлади. Натижада кўплаб оралиқ маҳсулотлар, шулар қаторида ацетилен углеводородлари ҳам ҳосил бўлади.

Тоза термик шароитда жараён $700-900^\circ\text{C}$ температура ва $0,01 \text{ мПа}$ босимда боради. Бунда конверсия 35%-ни, селективлик эса 40-46 %-ни ташкил қилади. Суюлтирувчи сифатида азот ёки сув буғидан фойдаланилади. Катализатор сифатида водород бромид иштирок этганда температуранинг $650-700^\circ\text{C}$ гача пасайтириш ва жараён селективлиги (1 моль олефинга 0,05 дан 0,5 молгача HBr сарфланганда) 66 %-га етади.

Деметиллаш жараёни промоторлари сифатида қийин крекингланадиган моддалар, масалан 2,3-диметил-2-бутендан фойдаланиш мумкин.

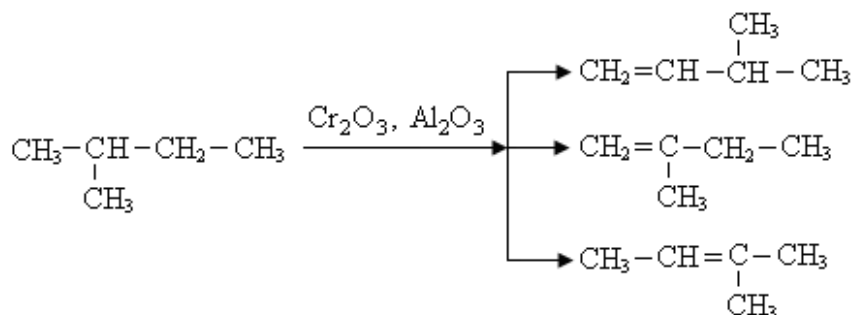
Пропилен асосида изопрен олиш энг самарали усуллардан бири ҳисобланади. Унинг камчилиги деметиллаш босқичининг селективлиги пастлиги ва ушбу босқичда катализатор сифатида HBr ни қўлланилишидир, чунки у агрессив ва қиммат катализатор ҳисобланади.

4. Изопентандан изопрен олиш - изопентанни икки босқичда дегидрирлаш. Биринчи босқичда изопентанни дегидрирлаш билан изоамиленлар олинади, иккинчи босқичда изоамиленлар дегидрирланиши натижасида изопренли фракция ҳосил бўлади. Кейин изопрен фракциядан ажратилади ва тозаланади. Ҳосил бўлган изопреннинг тозаллиги 97% ташкил қилади. Жараённинг соддалаштирилган схемаси қуйидагича:



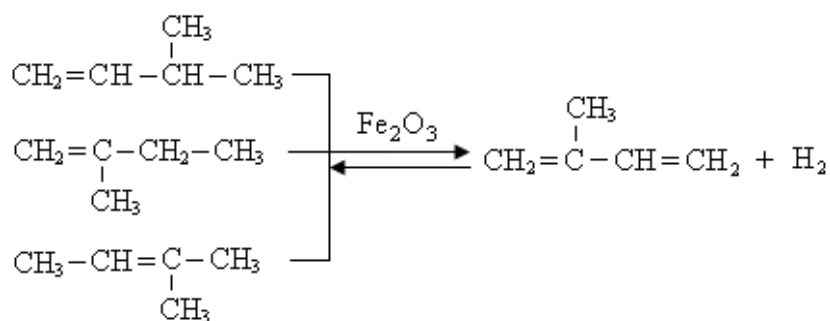
1-расм. Изопентандан изопрен олишнинг принципиал технологик схемаси.

Ушбу жараён икки босқичда амалга ошади. Биринчи босқичда қўзғалувчан қатламли микросферик алюмохром катализаторлари иштирокида 530-610 °С температурада қуйидаги учта изоамиленлар изомерлари ҳосил бўлади:



Изоамиленларни ва ҳосил бўлган контакт газларидан ажратиш.

Иккинчи босқичда изоамиленлар иситилган сув буғи билан аралаштирилади ва қўзғалмас қатламли хромкальцийникелфосфат ёки темир оксиди катализатори иштирокида 550-560 °С температурада дегидрирланади:



Реакция маҳсулотларини экстрактив дистиляция усули ёрдамида ажратиш ва изопренни тозалаш.

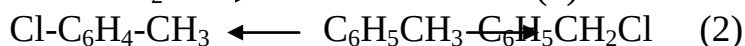
Углеводородларни хлорли бирикмаларини ишлаб чиқариш

Галогенлашдан, асосан хлорлаш саноатда кенг қўлланилади.

Хлорлаш воситалари орасида энг кўп қўлланиладигани газсимон хлор ҳисобланади. Баъзида реакция вақтида хлор ажраладиган бирикмалар, масалан

натрий гипохлорит – **NaOCl**, хлорид кислота, натрий хлорат, сулфорилхлорит - SO_2Cl_2 ва бошқалардан фойдаланилади.

Элементар хлор совуқ шароитда, қоронғиликда, катализаторсиз бензол унинг гомологлари ва бошқа ароматик бирикмалар билан реакцияга киришмайди. Ёруғлик таъсирида катализаторсиз бензол хлор билан ўзаро таъсирлашади. Бунда водород атомини ўрин алмашилиши эмас, хлорни бирикиши содир бўлади (водород хлорид ажралиб чиқмайди). Катализатор иштирокида ароматик ҳалқадаги водород атомини ўрин алмашилиши ва водород хлоридни ажралиши содир бўлади; хлор бензол гомологларига таъсир этганда, масалан толуолга, бунда ароматик ҳалқадаги ва ён занжирдаги водород атоми ўрин алмашилиши мумкин:



Ф.Ф. Бейльштейн томонидан аниқланишича, юқоридаги иккала реакцияда бензол гомологлари молекуласига хлорни киритиш турли хил шароитни тақоза қилади.

Водород атомини хлорга алмашилиши катализатор иштирокида рўй беради, катализатор иштирок этмаганда тегишли шароитда (анча юқори температура, ёруғлик нури таъсири, инициатор иштироки) алмашилиши ён занжирда рўй беради.

Хлорлаш катализатори сифатида FeCl_3 , J_2 , AlCl_3 , Al_2O_3 , TiCl_4 , TiCl_3 , H_2SO_4 ва бошқалардан фойданилади. Энг кўп қўлланиладигани бу - FeCl_3 ва AlCl_3 .

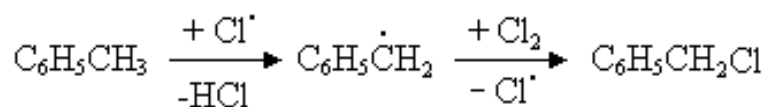
Юқорида айтиб ўтилганидек, бензол гомологлари ён занжирида хлорлаш жараёни катализаторсиз, ядрога хлорлашга нисбатан анча юқори температурада олиб борилади. Ушбу реакциянинг тезлиги реакция массасини ёритиш ва оз миқдорда ($\sim 0,1\%$) инициатор қўшиш ҳисобига тезлашади. Инициаторлардан органик пероксидлар (бензоил пероксид $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OO})_2$), азобирикмалар (азобисдиизобутиронитрил) қўлланилади.

Бензол гомологлари ён занжирда хлорлаш жараёни радикал занжирли механизм асосида рўй беради, реакцияга киришувчи заррача вазифасини галоген-радикал бажаради.

Галоген радикал хлор молекуласини термик диссоциацияланиши ҳисобига; хлор молекуласини квант энергияни ютиши ва бошқа омиллар таъсирида ҳосил бўлади:



У ёки бу усул билан ҳосил бўлган хлор радикали бензол гомологи билан реакцияга киришади ва радикал занжирли реакцияни чақиради. Реакция массасида кислород иштирок этаётган бўлса, у занжирни узилиши ҳисобига реакцияни секинлаштиради:



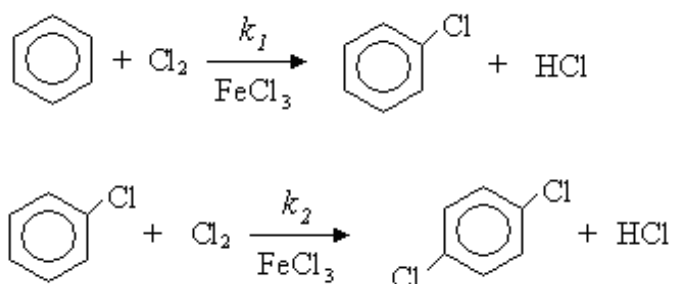
Шуни эътиборга олиш лозимки, хлор-радикали ароматик ядрога бирикиши мумкин. Масалан, бензол катализаторсиз ёруғлик таъсирида ёки инциатор иштирокида хлор билан бирикиб гексахлорциклогексан ҳосил қилади. Бунда барқарор ароматик системани бузилиши билан боғлиқ бўлган биринчи босқич энг қийин содир бўлади. Занжирнинг давом этиши ароматик ҳалқадаги π -боғларга радикал бирикиши ҳисобига содир бўлади. Ҳосил бўлган 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (*гексахлоран*) энг кенг тарқалаган инсектицид ҳисобланади.

Шунга ўхшаб, паст ҳароратда толуол ҳам хлорни ядрога бириктириш ва турли хил метилхлорциклогексанларни ҳосил қилиши мумкин. Толуюлни ён занжирда хлорлаш учун жараёни 90-150 °C температурада олиб бориш лозим. Бундай жараёнда ён занжирда ўрин алмашилиш тезлиги, ядрога хлор бирикишига нисбатан анча юқори бўлади.

Бунда, катализатор иштирокида ядрога хлорлаш тезлиги ён занжирни хлорлашга нисбатан анча юқори эканлигини эътиборга олиш лозим (хлорни қутбланган молукуласи атомар хлорникига нисбатан энг кўп электрофил марказга эга бўлади). Шунинг учун ён занжирда хлорлаш олиб борилганда катализатор иштирок этмаслиги керак.

Бензолни хлорлаш усулари. Бензолни хлорлаш-бу саноатга тадбиқ қилинган жараён бўлиб, катта аҳамиятга эга. Бензолни хлорлашдаги энг муҳим ва қимматли маҳсулотлар бу-хлорбензолдир; ди-, три-, тетра-, ва гексахлорбензоллар эса унча кўп қўлланилмайдиган моддалардир.

Бензолни хлорлашда хлорбензол ҳосил бўлади, у ҳам дихлорбензол ҳосил қилиб хлорланиши мумкин:



Дихлорбензол ҳосил бўлиши хлорбензолга нисбатан 8-10 марта секин бўлади, чунки хлорбензол молекуласидаги водород атоми хлор атомига алмашилиш реакция тезлиги секин бўлади. Шундай қилиб, кетма-кет параллел равишда реакциялар содир бўлади:

Хлорлаш тезлик константалари нисбати k_2/k_1 k температурага боғлиқ бўлади: 18 °C да k_2/k_1 0,107; 25 °C да 0,118; 35 °C да 0,123 тенг бўлади.

Жараён технологияси. Хлорбензол ва дихлорбензол ҳосил бўлиш нисбатларига таъсир этувчи асосий омил - бу конверсия даражаси ҳисобланади (хлорлаш даражаси). Бензолни хлорлашни асосан кичик конверсия даражада, яъни шундай шароитда олиб бориш лозимки, бунда бензолнинг 20-80% реакцияга киришмаган бўлиши керак.

Хлорбензол олишда даврий ва узлуксиз усулдан фойдаланилади.

Даврий усул билан хлорбензол олишда хлораторга темир қириндилари солинади ва унга газ холидаги Cl_2 юборилади, ҳосил бўлган FeCl_3 катализатор вазифасини бажаради. Хлорлаш жараёни реакция массасини зичлигини ўлчаш орқали бошқариб турилади (1-жадвал).

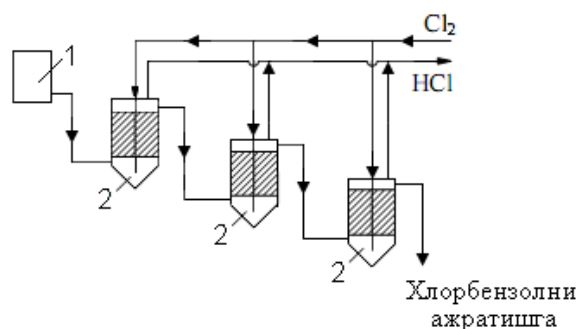
1-жадвал

Бензолни хлорлашдаги реакция массаси зичлигини унинг таркибига боғликлиги. Тқ 20-30 °С

Зичлик, кг/м ³	Реакция массасининг таркиби, %		
	бензол	хлорбензол	дихлорбензол
1037	31	63	6
1075	23	59	18
1116	8	56	36
1240	1	30	69

Даврий равишда бензолни хлорлаш бир қатор камчиликларга эга: қўлланиладиган жиҳоз паст ишлаб чиқариш қувватига эга. Ундан ташқари, бутун реакция массаси температурасини бир хилда ушлаб туриш жуда қийин, чунки хлорлаш жараёни экзотермик бўлиб кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади (117-135 кДж/моль).

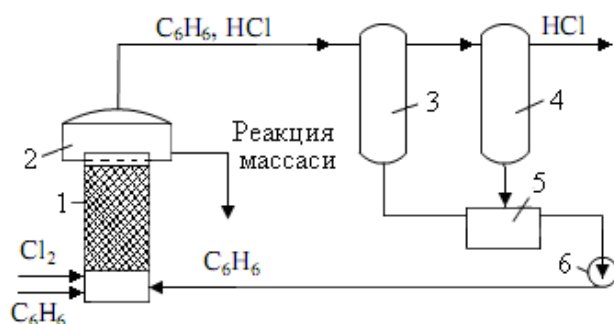
1930 йилда Н.Н.Ворожцов томонидан бензолни хлорлашни узлуксиз усули яратилди (1-расм). Лекин бу усулда ҳам иссиқлик ташқарига чиқаришда қийинчиликлар мавжуд бўлганлиги учун Б.Е.Беркман томонидан хлорлашни бошқа усули яратилди. Бу усулда хлорлаш температураси реакция массасини қайнашида олиб борилиши ва ажралаётган иссиқликни ортиқча олинган бензолни буғлатиш ҳисобига ташқарига чиқариш таклиф этилди. Бунинг натижасида реактор қуввати 8-10 марта ортиши аниқланди.



1-расм. Бензолни кўп марта хлорлаш схемаси: 1-бензол учун сиғим;
2-хлораторлар.

Хозирги вақтда саноатда хлорбензол олиш учун катализатор иштирокида реакция массасини қайнаш температурасида узлуксиз усулдан фойдаланилади. Хлорлаш жараёни хомашёни тайёрлашдан бошланади. Қўлланадиган бензолни тозалашнинг аҳамияти катта. Чунки унинг таркибида тиофен ва углерод дисулфид бўлиши мумкин. Тиофен темир уч хлорид ва бензол билан таъсирланиш натижасида бензолда эримайдиган “қора чўкма” ҳосил қилади. Шунингдек, теофен ушбу шароитда хлорланиши мумкин, ҳосил бўладиган хлортеофенларнинг зичлиги полихлорбензоллар зичлигига яқин бўлгани учун хлорлашни бошқариш анча қийинлашади. Хом хлорбензолни дистилляция вақтида хлортеофенлардан водород хлорид ажралади, у эса жиҳозларни коррозиясига олиб келади.

Бензолни узлуксиз усул билан хлорлаш 2-расмда ифодаланган. Хлорлаш 1-хлораторда олиб борилади. 1-хлоратор труба-симон кўринишда бўлиб, у пўлат ва керамика халқалардан иборат аралашма билан тўлдирилган. Хлораторнинг юқори қисмида сепарацияловчи қисм бўлиб, у насадка билан тўлдирилмайди. Бензол ва хлор реакторнинг пастки томонидан юборилади: у ерда қуйидаги жараёнлар содир бўлади: темир (3) хлоридни ҳосил бўлиши, ажралаётган иссиқлик ҳисобига реакция массасини қайнагунча ва бензолни буғлагунча иситиш. Хлораторни ишлаши учун шундай гидродинамик шароит бўлиши лозимки, унда реакция маҳсулотлари реакция зонасига қайтиб келмаслиги керак. Реакция массасининг таркибида полихлорбензоллар миқдорини камайтириш учун хлорлаш 76-83 °С температурада олиб борилади.



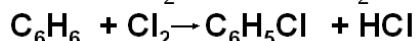
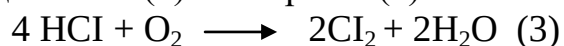
2-расм. Бензолни узлуксиз хлорлаш схемаси: 1 – хлоратор; 2 – сепарацион
ҳажм; 3, 4 – совутгич; 5 – бензолни йиғгич; 6 – насос.

Хлораторда буғланган ва чиқаётган бензолни йиғиб яна жараёнга қайтарилади. 3-чи совутгичда 30 °Сда совутилганда 90% яқин бензол конденсацияланади, 4-совутгичда эса 2 °С гача совутилганда 9% бензол конденсацияланади. Конденсацияланган бензол 5-йиғгичга йиғилади ва хлорлашга юборилади. Оптимал шароитда 75-80 °С олинган реакция массасининг таркибида 65-68% хлорбензол, 1-1,5% полихлорбензоллар (шундан 0,45-0,68% п-дихлорбензол), 0,010-0,015% FeCl₃ 0,01- водород хлорид бўлади.

Сўнгра реакция массасини бензол, хлорбензол ва полихлорбензолларга узлуксиз икки босқичли дистилляция йўли билан ажратилади. Дастлаб хлорбензол ва полихлорбензоллар аралашмасидан бензолни ва сўнгра полихлорбензоллар аралашмасидан хлорбензол ажратилади. FeCl₃ эса полихлорбензоллар аралашмасида қолади.

Бир қатор ҳолларда водород хлорид ва FeCl₃ ни ажратиш учун реакция массасини ишқор эритмаси билан нейтралланади, баъзан эса сув билан ювилади. Лекин ушбу амалларни бажариш натижасида бензолни йўқотиш ва электр энергия сарфи кўпаяди.

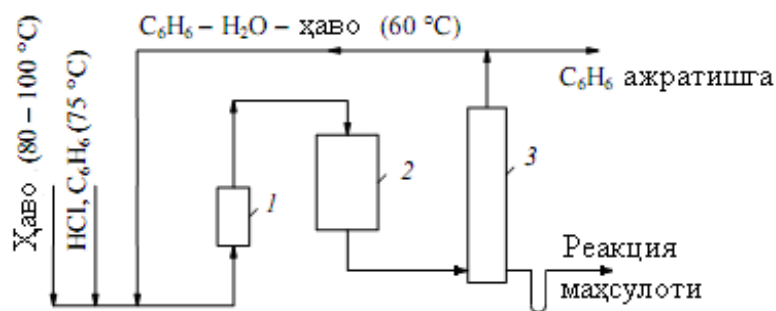
Саноатда хлорбензолни олишнинг яна бир усули-бензолни оксидли хлорлаш жараёни қўлланилади. Ушбу усул буғ фазасида катализатор иштирокида олиб борилади. Хлорловчи восита сифатида водород хлорид ва ҳаво кислородидан фойданилади. Бунда иккита кетма-кет реакция боради-водород хлоридни оксидланиши (3) ва хлорлаш (4).



Бензолни оксидли хлорлаш усули 4-босқичдан иборат:

- 9) дастлабки аралашмалар бензол буғлари, водород хлорид ва ҳавони тайёрлаш;
- 10) олинган аралашма буғларини катализатор устидан ўтказиш;
- 11) реакция маҳсулотларини совутиш, конденсациялаш ва ажратиш;
- 12) чиқаётган газлардан бензолни ажратиш.

Оксидли хлорлаш усули 3-расмда ифода этилган. Тозаланган ва 75-100 °С иситилган ҳаво, бензол-сув-ҳаво аралашмаси ва бензол буғлари аралашмаси ва HCl 1-иситгичга юборилади, у ерда 220 °С гача иситилади, ва 2-кантакт аппаратида юборилади; унинг трубкаси катализатор билан тўлдирилади, унинг таркиби мис, алюминий, темир тузларидан иборат; контакт аппарат температураси 220-270 °С. Контакт газлар 3-кондесаторга юборилади. Конденсацияланмаган бензол буғлари ва сув ҳаво билан қисман яна жараёнга қайтарилади, бензолни ажратиш учун қурилмага киритилади. Конденсаторнинг пастки қисмидан хлорбензол, бензол, полихлорбензол, ва хлорид кислотадан иборат конденсат кетади. Сувли органик қисмдан ажратилгандан сўнг аралашма таркибида 20-40% бензол қолади, у эса нейтраллаш ва қуриштишдан сўнг дистилляцияга бензол олиш учун юборилади.



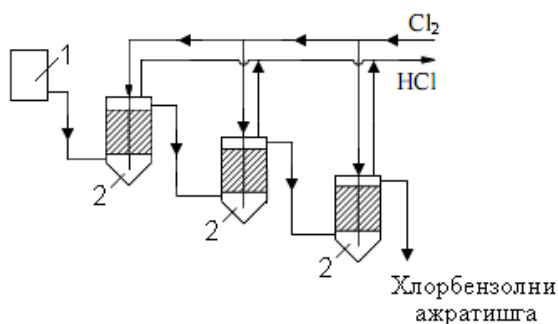
3-расм. Бензолни оксидли хлорлаш схемаси:
1-иситгич; 2-контакт аппарати; 3-конденсатор

4. Хлораторлар.

4.1. Хлорбензол олиш учун хлораторлар. Саноатда узлуксиз ишлайдиган хлораторлар 4-расмда ифодаланган. У пўлат колоннадан иборат бўлиб, юқори томони кенг 1-қисмдан иборат. Жихознинг ички қисми диабазали плитка билан қопланган, пастки қисмида 5-чўян панжара жойлашган, унга насадкалар (25x25 ёки 50x50 мм ли керамика ва пўлат халқалар) солинади. Пўлат халқалар темир хлорид ҳосил бўлиши манъбаи бўлиб, FeCl_3 эса хлорлаш катализатори вазифасини бажаради. Панжара тагида штуцерлар мавжуд бўлиб, у хлор ва бензолни келиши учун ва 6-штуцер эса таъмирлаш вақтида жихозни тозалаш учун керак.

Даврий равишда бензолни хлорлаш бир қатор камчиликларга эга: қўлланиладиган жихоз паст ишлаб чиқариш қувватига эга. Ундан ташқари, бутун реакция массаси температурасини бир хилда ушлаб туриш жуда қийин, чунки хлорлаш жараёни экзотермик бўлиб кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади (117-135 кдж/моль).

1930 йилда Н.Н.Ворожцов томонидан бензолни хлорлашни узлуксиз усули яратилди (1-расм). Лекин бу усулда ҳам иссиқлик ташқарига чиқаришда қийинчиликлар мавжуд бўлганлиги учун Б.Е.Беркман томонидан хлорлашни бошқа



усули яратилди. Бу усулда хлорлаш температураси реакция массасини қайнашида олиб борилиши ва ажралаётган иссиқликни ортиқча олинган бензолни буғлатиш ҳисобига ташқарига чиқариш таклиф этилди. Бунинг натижасида реактор қуввати 8-10 марта ортиши аниқланди.

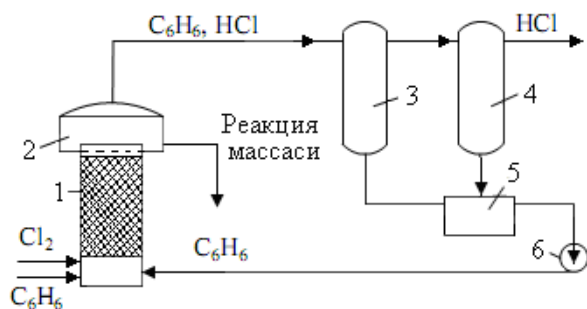
7-расм. Бензолни кўп марта хлорлаш

схемаси: 1-бензол учун сиғим; 2-хлораторлар.

Хозирги вақтда саноатда хлорбензол олиш учун катализатор иштирокида реакция массасини қайнаш температурасида узлуксиз усулдан фойдаланилади. Хлорлаш жараёни хомашёни тайёрлашдан бошланади. Қўлланиладиган бензолни тозалашнинг аҳамияти катта. Чунки унинг таркибида тиофен ва углерод дисулфид бўлиши мумкин. Тиофен темир уч хлорид ва бензол билан таъсирланиш

натижасида бензолда эримайдиган “қора чўкма” ҳосил қилади. Шунингдек, теофен ушбу шароитда хлорланиши мумкин, ҳосил бўладиган хлортеофенларнинг зичлиги полихлорбензоллар зичлигига яқин бўлгани учун хлорлашни бошқариш анча қийинлашади. Хом хлорбензолни дистилляция вақтида хлортеофенлардан водород хлорид ажралади, у эса жиҳозларни коррозиясига олиб келади.

Бензолни узлуксиз усул билан хлорлаш 2-расмда ифодаланган. Хлорлаш 1-хлораторда олиб борилади. 1-хлоратор трубасимон кўринишда бўлиб, у пўлат ва керамика халқалардан иборат аралашма билан тўлдирилган. Хлораторнинг юқори қисмида сепарацияловчи қисм бўлиб, у насадка билан тўлдирилмайди. Бензол ва хлор реакторнинг пастки томонидан юборилади: у ерда куйидаги жараёнлар содир бўлади: темир (3) хлоридни ҳосил бўлиши, ажралаётган иссиқлик ҳисобига реакция массасини қайнагунча ва бензолни буғлагунча иситиш. Хлораторни ишлаши учун шундай гидродинамик шароит бўлиши лозимки, унда реакция маҳсулотлари реакция зонасига қайтиб келмаслиги керак. Реакция массасининг таркибида полихлорбензоллар миқдорини камайтириш учун хлорлаш 76-83 °С температурада олиб борилади.



2-расм. Бензолни узлуксиз хлорлаш
схемаси: 1—хлоратор; 2 – сепарацион ҳажм;
3,4 – совутгич; 5 – бензолни йиғгич; 6 –
насос.

Хлораторда буғланган ва чиқаётган бензолни йиғиб яна жараёнга қайтарилади. 3-чи совутгичда 30 °Сда совутилганда 90% яқин бензол конденсацияланади, 4-совутгичда эса 2 °С гача совутилганда 9% бензол конденсацияланади. Конденсацияланган бензол 5-йиғгичга йиғилади ва хлорлашга юборилади. Оптимал шароитда 75-80 °С олинган реакция массасининг таркибида 65-68% хлорбензол, 1-1,5% полихлорбензоллар (шундан 0,45-0,68% п-дихлорбензол), 0,010-0,015% FeCl_3 , 0,01- водород хлорид бўлади.

Сўнгра реакция массасини бензол, хлорбензол ва полихлорбензолларга узлуксиз икки босқичли дистилляция йўли билан ажратилади. Дастлаб хлорбензол ва полихлорбензоллар аралашмасидан бензолни ва сўнгра полихлорбензоллар аралашмасидан хлорбензол ажратилади. FeCl_3 эса полихлорбензоллар аралашмасида қолади.

Бир қатор ҳолларда водород хлорид ва FeCl_3 ни ажратиш учун реакция массасини ишқор эритмаси билан нейтралланади, баъзан эса сув билан ювилади. Лекин ушбу амалларни бажариш натижасида бензолни йўқотиш ва электр энергия сарфи кўпаяди.

Саноатда хлорбензолни олишнинг яна бир усули-бензолни оксидли хлорлаш жараёни қўлланилади. Ушбу усул буғ фазасида катализатор иштирокида олиб борилади. Хлорловчи восита сифатида водород хлорид ва ҳаво кислородидан

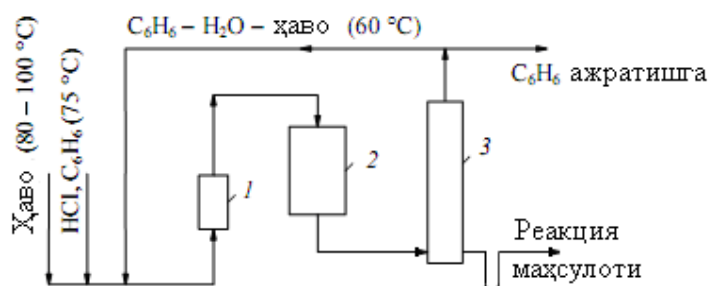
фойданилади. Бунда иккита кетма-кет реакция боради-водород хлоридни оксидланиши (3) ва хлорлаш (4).



Бензолни оксидли хлорлаш усули 4-босқичдан иборат:

- 13) дастлабки аралашмалар бензол буғлари, водород хлорид ва ҳавони тайёрлаш;
- 14) олинган аралашма буғларини катализатор устидан ўтказиш;
- 15) реакция маҳсулотларини совутиш, конденсациялаш ва ажратиш;
- 16) чиқаётган газлардан бензолни ажратиш.

Оксидли хлорлаш усули 3-расмда ифода этилган. Тозаланган ва 75-100°C иситилган ҳаво, бензол-сув-ҳаво аралашмаси ва бензол буғлари аралашмаси ва HCl 1-иситгичга юборилади, у ерда 220°C гача иситилади, ва 2-кантакт аппаратида юборилади; унинг трубкаси катализатор билан тўлдирилади, унинг таркиби мис, алюминий, темир тузларидан иборат; контакт аппарат температураси 220-270 °C. Контакт газлар 3-кондесаторга юборилади. Конденсацияланмаган бензол буғлари ва сув ҳаво билан қисман яна жараёнга қайтарилади, бензолни ажратиш учун қурилмага киритилади. Конденсаторнинг пастки қисмидан хлорбензол, бензол, полихлорбензол, ва хлорид кислотадан иборат конденсат кетади. Сувли органик қисмдан ажратилгандан сўнг аралашма таркибида 20-40% бензол қолади, у эса нейтраллаш ва қуриштишдан сўнг дистилляцияга бензол олиш учун юборилади.



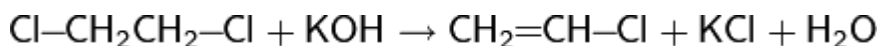
3-расм. Бензолни оксидли хлорлаш схемаси:
1-иситгич; 2-контакт аппарати; 3-конденсатор

ВИНИЛХЛОРИД ОЛИШ КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИ

1. Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ хлороформ ҳидли, рангсиз газ. Қайнаш температураси-13,37 °C; суюқланиш температураси -153,8 °C; d^{25}_4 0,9100; n^{25}_D 1,3700; сувда ёмон эрийди, этанолда эрийди, эфир, хлороформ, дихлорэтанда яхши эрийди.

Винилхлорид энг муҳим мономерлардан бири ҳисобланади. Ишлаб чиқариш бўйича винилхлорид дунёда полиэтилен ва этилен оксиддан кейинги учинчи ўринни эгаллайди. Винилхлорид биринчи марта Юстус Либих томонидан

19-асрнинг 30 йилларида 1,2-дихлорэтанга калий гидроксиднинг спиртдаги эритмасини таъсир эттириш билан олинган:



1835 йили Либихнинг шогирди ёруғлик таъсирида винилхлорид оқ кукунга айланишини кузатди, лекин винилхлоридни фотополимерланиши натижасида поливинилхлорид ҳосил бўлиш жараёнини немис кимёгари Эуген Бауман кашф қилганлиги тан олинган.

1912 йили немис кимёгар олими Фриц Клатте ацетиленга водород хлорид таъсир эттириб винилхлорид олган:

1933 йили америка олими Уолд Симон тадқиқотлари натижасида В.Ф. Goodrich компанияси винилхлоридни биринчи марта саноатда миқёсида ишлаб чиқара бошлади.

19-асрнинг ўрталаригача олимлар винилхлориднинг структураси $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}$ формуласи билан этиленни эса C_4H_4 формула билан ифодалаганлар. 1862 йили Эмил Эрленмейер олиб борган ишлардан сўнг, олимлар винилхлориднинг тузилиши ҳақидаги замонавий тасаввурга эга бўлдилар.

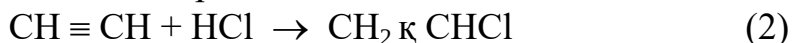
Винилхлорид олиш усуллари.

Винилхлорид олишнинг қуйидаги усуллари мавжуд:

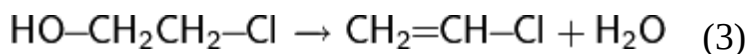
7. Натрий ёки калий гидроксидини спиртли эритмасида (суёқ фазада) 1,2-дихлорэтанни дегидрохлорлаш ($60-70^\circ\text{C}$):



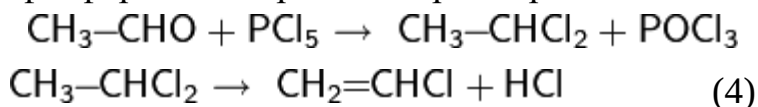
8. Ацетиленни гидрохлорлаш билангаз ёки суёқ фазада катализатор (HgCl_2) иштирокида олиб борилади:



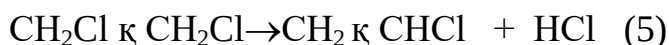
9. Этиленхлоргидринни каталитик дегидратациялаш билан олинган:



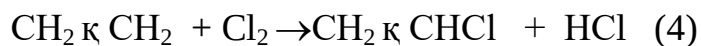
10. Ацеталдегидга фосфор беш хлорид таъсир эттириш билан ҳам олиш мумкин:



11. Буғ фазада 1,2-дихлорэтанни катализатор иштирокида ёки катализаторсиз термик дегидрохлорлаш:



12. Газ фазада катализатор иштирокида (алюминий оксид) этиленни хлорлаш билан:

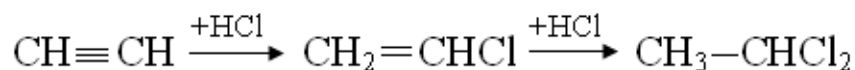


Ацетилен асосида винилхлорид олиш. Газ фазада гетероген каталитик жараён йўли билан ацетилен ва водород хлорид асосида саноатда винилхлорид синтез қилинади. Водород хлоридни ацетиленга бирикиши уч боғли бирикмаларга хос бўлган экзотермик реакция ҳисобланади.



Ушбу реакция экзотермик тарзда содир бўлади ва олефинларни гидрохлорлаш жараёнига нисбатан икки марта кўп иссиқлик ажралади.

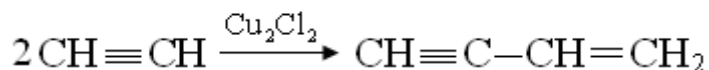
HCl ни ацетиленга бирикиши босқичма-босқич содир бўлади, аввал винилхлорид, сўнгра 1,1-дихлорэтан ҳосил бўлади:



Шунинг учун ацетиленнинг гидрохлорлаш реакциялари фақат биринчи реакцияни тезлаштириш учун селектив катализаторлар иштирокида олиб борилади.

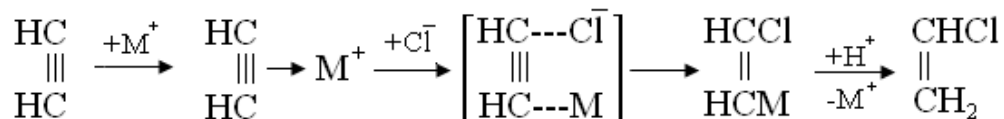
Бундай мақсад учун симобнинг икки валентли ва миснинг бир валентли тузларини қўллаш ижобий аҳамиятга эга. Симобнинг икки валентли тузлари орасида HgCl_2 сулема газ фазасида 150-200 °C да қуруқ реагентлар иштирокида қўлланилади. Бунда оралик ацетальдегид ва 1,1-дихлорэтан ҳосил бўлади (~1%). Суюқ фазада гидрохлорлашда бир валентли мис тузини қўллаш мақсадга мувофиқ, чунки у ацетиленли бирикмаларни сув билан реакциясини тезлаштирамайди. Катализатор Cu_2Cl_2 ни хлорид кислотадаги эритмасидан иборат бўлиб, унинг таркибида аммоний хлорид ҳам бўлади.

Cu_2Cl_2 иштирокида оралик жараён ацетиленнинг димерланиши ривожланади, натижада винилацетилен ҳосил бўлади:



Ушбу реакцияни тўхтатиш учун юқори концентрацияли HCl олиниши ва катализатор концентранган хлорид кислотада эриган бўлиши керак. Гидрохлорлаш реакцияларига симоб ва мис тузларини каталитик таъсирини

координацион комплекс ҳосил бўлиши орқали тушунтириш мумкин, бунда ацетилен фаоллашади ва хлор аниони билан ўзаро таъсирлашади ва ҳақиқий металл-органик бирикма ҳосил бўлади, улар кислота таъсирида тез парчаланади:



Ацетиленни гидрохлорлаш билан винилхлорид олиш технологияси билан танишамиз (1-расм).

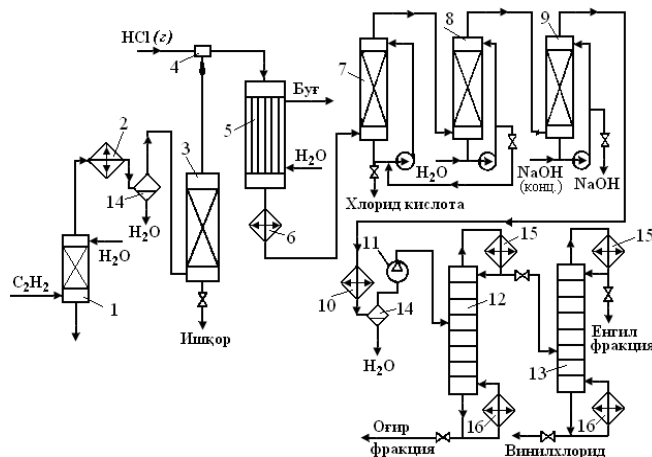
Саноатда винилхлоридни ацетилен ва водород хлорид асосида ишлаб чиқариш газ фазада бир босқичда борувчи гетероген-каталитик жараёндир.

Хомашё сифатида қулай бирикмалар – ацетилен ва водород хлорид ишлатилади.

Ушбу жараёнда фаоллаштирилган кўмирга сулема шимдириш йўли билан катализатор тайёрланади. Ҳосил бўлган катализатор таркибида 1,0% (масс) HgCl_2 бўлади. Сулемани кучли заҳарлилиги ва ацетиленни портлаши мумкинлиги сабабли техника хавфсизлиги ва меҳнат муҳофазаси қоидаларига қатъий риоя қилиниши талаб этилади. Жараён стационар (қўғалмас) катализатор иштирокида 160-180 °C температурада трубкали реакторда олиб борилади. Ацетилен ва водород хлорид аралашмаси катализатор тўлдирилган трубкаларга юборилади. Реакцияда водород хлорид ацетиленга нисбатан ортиқча (5-10%) олинади. Ацеталдегид ҳосил бўлиш миқдорини камайтириш ва аппаратларни коррозиядан сақлаш учун хомашё намликдан қуриштилади,

Тозаланган ацетилен 1-чи олов тўсгичдан ўтади ва 2-совутгич-конденсаторва 3-қуриштиш колоннасига йўналтирилади. Конденсаторда намакоп билан конденсациялаш ҳисобига қуриштиш амалга оширилади, колоннада эса қаттиқ NaOH ҳисобига. 4-чи аралаштиргичда қуриштирилган ацетилен қуруқ водород

хлорид билан аралаштирилади ва 5-чи трубкасимон реакторга юборилади. Ацетилен конверсия даражаси 97-98% ташкил қилади. Реакция газлари таркибида 93% винилхлорид, 5% HCl , 1,0-2,5 % C_2H_2 ва 0,3 % ацетальдегид ва 1,1-дихлорэтан бўлади. Шунингдек, унинг таркибида оз миқдорда сулема ҳам бўлади.



1-расм. Ацетиленни гидрохлорлаш билан винилхлорид олиш технологик

схемаси: 1-оловни тўсувчи; 2,6,10-совутгичлар; 3-қуритиш колоннаси; 4-аралаштиргич; 5-реактор; 7-9-скрубберлар; 11-компрессор; 12,13-ректификация колонналари; 14-сепаратор; 15-дефлегматор; 16-қайнатгич.

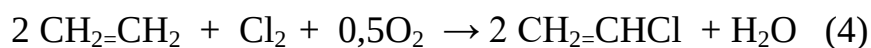
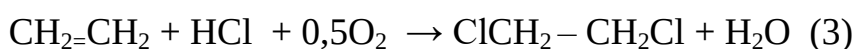
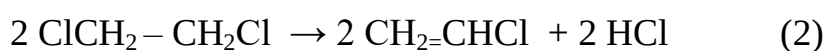
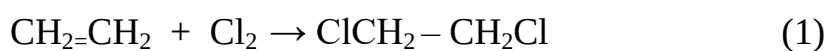
Газ 6-чи совутгичда совитилади, сўнгра 7,8,9-скрубберларда сулема ва HCl дан тозаланади (20%-ли хлорид кислота, сув, ишқор ёрдамида). 7,8-скрубберларда сув, 9-скрубберда ишқор ёрдамида. Шундан сўнг, газ 10-чи намоқопли совутгич-конденсаторда совутилади ва 11-чи компрессор ёрдамида 0,7-0,8 МПа босим остида сиқилади. Аралашма навбатма-навбат 12 ва 13-чи ректификация колонналарида ажратилади. 12-колоннада винилхлорид енгил компонентлар билан оғир фракциядан ажратилади (асосан 1,1-дихлорэтан). Сўнгра 13-колоннада енгил учувчан компонентлар (ацетилен, ацетальдегид қолдиқлари)винилхлориддан ажратилади.

Жараённинг камчилиги: ацетиленни қиммалиги, катализаторни заҳарлилиги. Технологияда сувни кўп сарфланиши, винилхлоридни икки марта буғланиши ҳисобига энергетик сарф-харажатлар кўпаяди.

Этилен асосида винилхлорид ишлаб чиқариш

Жараён назарий асослари.

Этилендан винилхлорид олиш усулида уч хил реакция содир бўлади:



Демак, у учта комбинацияланган реакциялар:

1. Этиленни тўғри аддитив хлорлаш билан 1,2-дихлорэтан олиш;
2. 1,2-дихлорэтанни термик дегидрохлорлаш билан винилхлорид олиш;
3. Дегидрохлорлашда ҳосил бўлган HCl ёрдамида этиленни оксихлорлаш.

Оксихлорлаш иссиқлик ажралиши билан, пиролиз эса иссиқлик ютилиши билан содир бўлади, пиролизда олинадиган HCl оксихлорлаш жараёнида қўлланилади. Демак, ушбу реакциялар бориши учун шароит танлаш зарур экан, бу эса жараённи адиабатга яқинлаштиради ва пиролиз жараёнини содир бўлишини таъминлайди, яъни 1,2-дихлорэтан ва винилхлоридни биргаликда олиш имконини яратади.

Реакция 500 °C температура ва оз микдордаги хлор (инициатор сифатида) ва гетероген катализатор иштирокида боради. Жараён эндотермик бўлгани учун уни трубали реакторларда олиб борилади. Бундай усул билан винилхлорид ишлаб чиқариш анча самарали ҳисобланади (30%), 1,2-дихлорэтанни ишқорий дегидрохлорлашга ва ацетиленни гидрохлорлаш билан винилхлорид олишда эса самарадорлик 14% ташкил қилар эди.

Жараён технологияси.Балансланган хлор усули билан винилхлорид олиш технологияси 2-расмда ифодаланган. Ушбу комбинацияланган жараённинг биринчи босқичи этиленни тўғри хлорлаш билан 1,2-дихлорэтан олиш 1-колоннали реакторда амалга оширилади. Хлор ва этилен хлораторнинг пастки қисмига барботерлар орқали юборилади. Хлоратор аниқ сатхгача катализатор эритмаси (FeCl_2 1,2-дихлорэтанда) билан тўлдирилади. Реакция иссиқлиги 1,2-дихлорэтанни буғлатиш ҳисобига ташқарига чиқарилади. 1,2-дихлорэтан буғлари 2-совутгич-конденсаторда конденсацияланади ва конденсат 3-йиғгичда йиғилади. Сўнгра конденсатнинг бир қисми, иссиқликни чиқариш ва керакли сатхни ушлаб туриш учун, рецикл кўринишида 1-хлораторга қайтарилади. Конденсатнинг қолган қисми 16-ректификация колоннасига юборилади. 3-йиғгичда эриган газлар ажратилади, уларни 2-совутгичда намакопли сув билан қўшимча совутилади (бу 1,2-дихлорэтанни йўқолишини камайтиради), сўнгра тозаланади ва системадан чиқарилади.

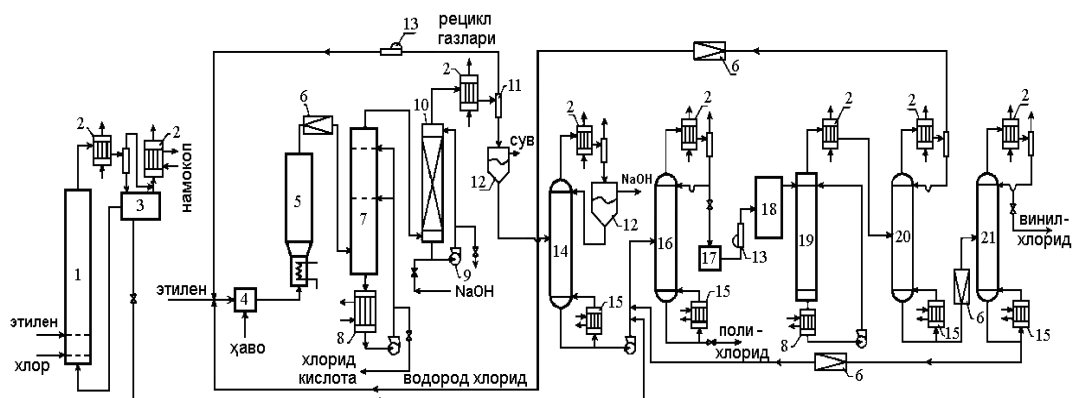
Оксихлорлаш жараёни 5-реакторда 0,5 МПа босим ва 200-280 °C температурада содир бўлади. Қўзғалувчан қатламли катализатор қўлланилади.

Тозаланган этилен, рециркулланган газ, ҳаво ва водород хлорид 4-аралаштиргичда аралаштирилади.

Аралаштириш усули ва компонентларни шундай нисбатда олиниши керакки, унда портловчи аралашмалар ҳосил бўлмаслиги лозим.

5-реактордаги иссиқлик унга ўрнатилган илонсимон трубадаги сувли конденсатни буғланиши ҳисобига ташқарига чиқарилади. Бунинг натижасида техник буғ ҳосил бўлади, ундан ушбу ишлаб чиқаришда фойдаланилади, масалан ректификацияда.

Таркибида реакцияга киришмаган этилен, кислород, водород хлорид, 1,2-дихлорэтан ва инерт газлар бўлган реакцион буғ аралашмаси 7-совутгичнинг пастки қсмига келади. У 8-иссиқлик алмаштиргич 9-насос орқали циркулланадиган 1,2-дихлорэтаннинг сувли аралашмаси билан суғорилади. HCl кислота эритмасининг бир қисми узлуксиз равишда системадан чиқарилади.



2-расм. Комбинацияланган усул билан винилхлорид олиш технологик схемаси (хлор бўйича балансланган): 1-хлоратор; 2-совутгич-конденсатор; 3,17-йиғгичлар; 4-аралаштиргич; 5-оксихлорлаш реактори; 6-дроссел; 7,19-

силжиш совутгичлари; 8-иссиқлик алмаштиргич; 9-насос; 10-скруббер; 11-сепаратор буғ-суёқлик; 12-сепаратор суёқлик-суёқлик; 13-компрессор; 14-гетероазеотроп куритиш колоннаси; 15-қайнатгич; 16,20,21-ректификация колонналари; 18-дихлорэтанни пиролизлаш печи.

У таркибидаги 1,2-дихлорэтандан тозаланади ва кейинги қўллаш учун жўнатилади. Совутилган буғ-газ аралашмаси қолдиқ HCl ни нейтраллаш учун 10-скрубберга юборилади. Скруббер 9-насосдан келаётган натрий гидроксид эритмаси билан суғорилади. Ишқор эритмасининг бир қисми системадан узлуксиз чиқарилади (ушбу эритма ишқор, туз ва эриган 1,2-дихлорэтандан иборат). 10-скрубберда буғ-газ аралашмаси HCl ва CO_2 дан тозаланади ва 2-совутгич-конденсаторда совутилади. 11-сепараторда конденсат газлардан ажратилади ва 12-флорентий идишга юборилади, у ерда оғир 1,2-дихлорэтан сувдан ажратилади. Ажратилган сув ишқорни суюлтиришда қўлланилади.

Циркулланган газ (этилен, кислород ва инерт моддалар аралашмаси) 13-компрессор ёрдамида 4-аралаштиргичга қайтарилади. Системада инерт газлар йиғилишини олдини олиш олиш учун, газнинг бир қисми таркибидаги 1,2-дихлорэтандан тозалаш учун юборилади. 12-флорентин идишидан чиқаётган 1,2-дихлорэтан таркибида сув бўлгани учун, уни 14-колоннага гетероген-азеотроп куритишга йўналтирилади. Бунда 1,2-дихлорэтан сувдан гетероазеотроп кўринишида ажратилади.

Шундай қилиб, этиленни хлорлаш ва оксихлорлаш билан олинган 1,2-дихлорэтан 16-ректификация колоннага юборилади. Ушбу колоннада 1,2-

дихлорэтан юқори хлоридлардан ажратилади, уларни эритувчи сифатида қўллаш мумкин. Тозаланган 1,2-дихлорэтан эса, ярим маҳсулот сифатида винилхлорид ишлаб чиқаришда ишлатилиши мумкин. Бундай холда, у 17—идишда йиғилади ва у ердан 13-компрессор ёрдамида 18-печга юборилади, печда 15-2,0 МПа босим ва 500 °С температурада пиролизланади, натижада винилхлорид ва водород хлорид ҳосил бўлади.

Пиролиздан сўнг реакцион буғ-газ аралашма 19-совутгичга келади. Ушбу совутгич 8-совутгичда совутилган 1,2-дихлорэтан билан суғорилади. Сўнгра буғ-газ аралашма 2-совутгич-конденсаторда совутилади ва 20-ректификация колоннага йўналтирилади. Босим остида ишлайдиган ушбу колонна водород хлоридни ажратиш учун мўлжалланган. Босим остида HCl конденсацияланади уни флегма холида қайтариш мумкин, конденсацияланмаган газлар сепаратордан сўнг 4-аралаштиргичга қайтарилади, оксихлорлашни амалга ошириш учун. 20-колоннанинг куб маҳсулоти (винилхлорид ва 1,2-дихлорэтан) 6-дроссел вентил орқали 21-ректификация колоннага йўналтирилади. Колоннада мономер винилхлорид дистиллят сифатида 99,95 тозаликда ажратилади. Куб маҳсулоти 1,2-дихлорэтан 16-колоннага қайтарилади.

ЭТИЛЕН АСОСИДА ВИНИЛХЛОРИД ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

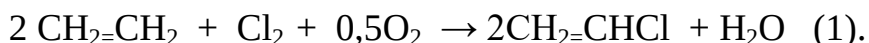
Ҳозирги кунда Германиянинг “Vinnilit” фирмаси дихлорэтан (ДХЭ), винилхлорид (ВХ) ва поливинилхлорид (ПВХ) ишлаб чиқариш бўйича Европада етакчи ўринни эгаллаб келмоқда. У йилига 63000 т ВХ ва 65000 т ПВХ ишлаб чиқаради. Ушбу фирма яратган технология бўйича этилен асосида ВХ олиш уч босқичда амалга оширилади:

1. Этиленни тўғри хлорлаб, ДХЭ олинади.
2. Этилен оксихлорланади.
3. ДХЭ пиролиз печида крекингланади.

Биринчи ва иккинчи босқич экзотермик тарзда содир бўлади.

Оксихлорлашда олинган ДХЭ пиролиз печига юборишдан аввал тозалашга (дистилляцияга) юборилади. Учинчи босқичда ДХЭ пиролиз печида крекингланади. Жараёнда ҳосил бўлган ВХ, HCl ва реакцияга киришмаган ДХЭ дистилляция босқичида ажратилади. Ажратилган ВХ алоҳида жихозга ўтказилади, HCl эса оксихлорлашга, реакцияга киришмаган ДХЭ эса пиролиз печига қайтарилади. Реакцияда ажралган технологик сув тозалашга, газлар эса ёқишга юборилади. Рекуперацияланган HCl яна жараёнда ишлатилиши ҳисобига, хлорни тўлиқ сарфланишига эришилади.

Юқоридаги келтирилган маълумотлар асосида этилен асосида ВХ олишнинг умумий схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



5-Амалий машғулот: УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ФТОРЛИ БИРИКМАЛАРИИШЛАБ ЧИҚАРИШ

1. Фтор биринчи марта француз олими Муассон томонидан 1886 йилда олинган. Узоқ вақт давомида фтор қийинчилик билан оз миқдорда олинган, шу сабабли фторни тадқиқ қилиш ва уни органик моддалар билан реакциясини ўрганиш жуда секин ривожланди. Газсимон фтор олишнинг биринчи электролиз қурилмаси АҚШда 1940 йилнинг бошларида қурилди. Бундай қурилманинг қурилиши фақат коррозига чидамли материаллар яратилгандан сўнг амалга оширилди.

Углеводородларни фторлашни, хаттоки оддийларини ҳам, жараёни портловчан табиати ва углеводород молекулаларини тўлиқ парчаланиб кетиши, узоқ муддат давомида амалга оширишни иложи бўлмади. Бунга тўғри фторлаш реакцияларида катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқиши сабаб бўлган. Масалан, гептани фторлашда ҳисобланган реакция иссиқлиги 1660 ккал/моль тенг:

Ушбу кўрсаткични сувни ҳосил бўлиш иссиқлиги билан таққосланса, у 68 ккал/моль .

Кейинчалик кўплаб олиб борилган тадқиқотлар натижасида углеводородларни ва бошқа органик бирикмаларни фторлашни саноат усуллари яратилди ва олинган фторли ҳосилалар ва улар асосидаги полимерларни хоссалари ўрганилди ва уларни коррозига чидамли эканлиги аниқланди.

Тўйинган углеводородларнинг суюқ фторли ҳосилалари инерт эритувчилар, сурков материаллари, юқори температурали иссиқлик ташувчилар, юқори ва ўта юқори частотали тоқлар учун диэлектриклар сифатида қўлланилади. Баъзи бир пенопластлар, масалан пенополиуретан олишда фторуглеродлар газ ҳосил қилувчилар сифатида қўлланилади.

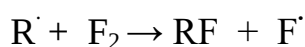
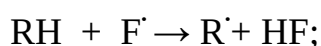
Органик моддалар молекуласига фтор атомини киритиш реакцияларига **фторлаш** дейилади. Фтор атомини киритиш реакцияларидан энг амалий аҳамиятга эга бўлганлари қуйидагилар ҳисобланади:

а) молекуляр фтор ва юқори валентлик ҳолатидаги баъзи бир металл фторидлари билан фторлаш (AgF_2 , CoF_3); бунда асосан водород атоми фторга алмашилиши содир бўлади;

б) водород фторид HF ва унинг тузлари билан фторлаш (AgF , HgF_2 ва ҳ.к.); бунда асосан, хлор атомлари билан фтор ўрин алмашинади, фторорганик бирикмалар олишнинг оралиқ босқичи хлорорганик синтез ҳисобланади.

2. Органик моддаларни тўғри фторлаш чакнаш ва портлаш билан борадиган шиддатли реакциялар ҳисобланади. Натижада водород фторид ва органик молекулаларни парчаланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Реакциянинг бундай йўналишда бориши унинг юқори экзотермиклигидан далолат беради.

Реакция фторни инерт газлар билан суюлтириш билан анча секинлашади. Бундай суюлтирувчи газлар қаторига асосан азот киради. Суюқ фазада фторлашда фтор таъсирига чидамли анча барқарор эритувчилар (тетрахлорметан) қўлланилади. Фторлаш реакциялари механизми хлорлашдан анча фарқ қилади. Бунга фтор молекуласининг кучсиз электрофиллиги сабаб бўлиб, бунинг натижасида фақат радикал-занжирли реакциялар содир бўлади. Улар учун алоҳида инициаторлар талаб этилмайди, фаол радикал фторни углеводородлар билан ўзаро таъсири натижасида ўз-ўзидан ҳосил бўлади; занжирнинг ривожланиши қуйидагича содир бўлади:



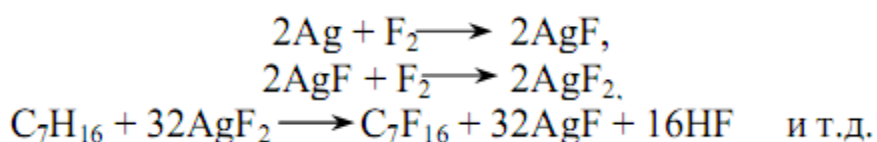
Хлорлашдан фарқли равишда фторлашда ўрин алмашилиш ва бирикиш реакциялари биргаликда боради, бунда турли водород атомлари бир хил тарзда алмашинади, шунингдек ҳосил бўлган фторли бирикмалар ҳам.

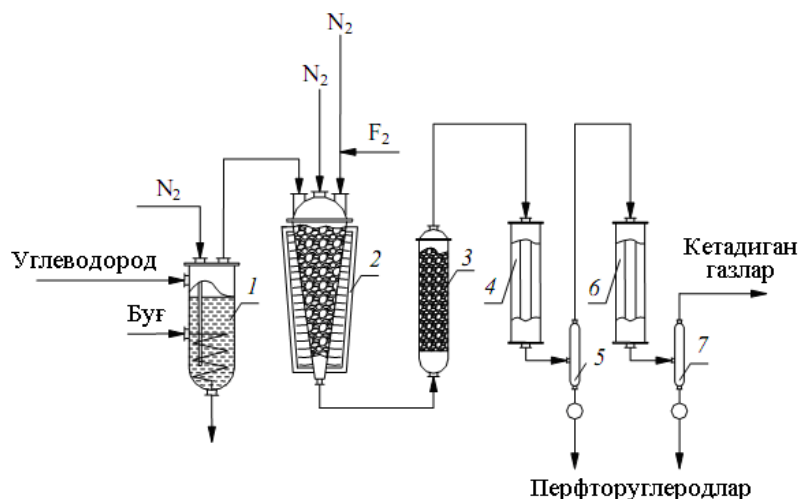
Ундан ташқари, C-C боғлардан парчаланиш реакциялари ҳам ривожланади; ушбу жараёнларни реакциялар шароитини юмшатиш билан чегаралаш мумкин.

Юқорида келтирилган сабабларга кўра, саноатда фторлаш асосан углеводородларнинг перфторли ҳосилаларини (перфторуглеродлар) олишда қўлланилади. Улар юқори термик ва кимёвий барқарорликка эга бўлади.

Жараён технологияси. Саноатда фторлашнинг қуйидаги усуллари мавжуд: каталитик фторлаш, металлфторидли фторлаш, электрокимёвий фторлаш, водород фторид ва унинг тузлари иштирокида фторлаш.

Каталитик фторлаш. 1-расмда углеводородларни буғ фазада кумуш билан қопланган насадкали реакторда каталитик фторлаш жараёни технологик схемаси ифодаланган. Ушбу жараён кумуш билан қопланган мис қириндилари солинган аппаратда амалга оширилади. 1-буғлатгичга азот билан суюлтирилган углеводород юборилади, ҳосил бўлган буғ-газ аралашмаси 2-реакторга келади. Буғ-газ аралашмасининг доимий таркиби ва ҳажмий тезлиги реакцияни нормал бориши учун катта аҳамиятга эга. Реактор электр токи билан иситиладиган вертикал конуссимон жиҳоздан иборат. У латун, никел, ҳаттоки пўлатдан ҳам ясалиши мумкин, унинг ичига мис қириндилари ёки мис сетка ёки мис лента солинади. Насадка реакцион юза ва иссиқликни чиқарувчи вазифасини бажаради. Фторлаш жараёни бошланишидан илгари насадкадан фтор ўтказилади. Натижада кумуш фтор таъсирида AgF_2 га айланади, у эса углеводородни анча юмшоқ фторлайди. Миснинг вазифаси унинг юқори иссиқлик ўтказувчанлигига асосланган бўлиб, у ажралаётган иссиқликни аккумуляциялайди. AgF_2 ни фтор билан тўғридан-тўғри таъсирланиши содир бўлади, бунинг натижасида олинадиган маҳсулотнинг чиқими нисбатан кам 40 дан то 80-90 % бўлади.





1-расм. Углеводородларни каталитик фторлаш технологик схемаси: 1-буғлатгич; 2-реактор; 3-адсорбер; 4,6-конденсаторлар; 5,7-сепараторлар.

Реакторга бериладиган фтор азот билан ($N_2:F_2:1$ ҳажмий нисбатда) суюлтирилади. Фторлаш реакциясини $200-325$ °С температурада олиб борилади. Жараёни бошланиш даврида насадка электр токи билан иситилади; муқаррар шароитда жараён керакли температурада *экзотермик* реакция вақтида ажраладиган иссиқлик ҳисобига ушлаб турилади. Тўлиқ фторланмаган бирикмалар ҳосил бўлишини камайтириш учун фторлаш реакциясини унча кўп бўлмаган ортиқча фтор иштирокида олиб борилади. Фтор ва углеводород буғларини азот оқимида аралаштириш ва аралашмани юқори иссиқлик ўтказувчанликка эга ғоваксимон металл насадкадан ўтказиш орқали реакция муҳитидан иссиқликни чиқариш тез содир бўлади, бунинг натижасида реакция бир текисда ва осойишта боради.

Реакция маҳсулотлари 2-реактордан чиқиш вақтида натрий фторид шарчалари билан тўлдирилган 3-адсорбердан ўтади, бунинг натижасида водород фторид тўлиқ адсорберланади. Реакция маҳсулотларининг фракцияли конденсацияси сув ва ҳаво билан совутиладиган 4 ва 6-конденсаторларда ўтказилади. 5 ва 7-сепараторларда ажратиладиган перфторуглеродлар ректификация колонналарда алоҳида маҳсулотларга ажратилади.

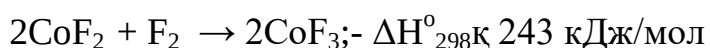
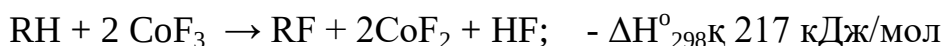
Металлфторидли жараён. Ушбу жараён энг кўп тарқалган. У юқори металл фторидлари қўллашга асосланган (CoF_3 , MnF_3), уларнинг реакцияси углеводородлар билан анча юмшоқ тарзда унча кўп бўлмаган иссиқлик ажралиши билан боради. Металл фторидларини реакцияга киришиш қобилятини металл ионининг оксидланиш потенциали билан боғлаш мумкин, яъни потенциал қанча юқори бўлса реакцион қобиляти шунча юқори бўлади. Металл фторидларини реакцияга киришиши бўйича қуйидаги қаторни ҳосил қилиш мумкин:

Фторлаш жараёни икки босқичда содир бўлади. Биринчи босқичда углеводородни металл фторид билан реакцияси боради:

Иккинчи босқичда кобалт дифторид элементар фтор таъсирида кобалт уч фторидга айланади:

Қайта ишланган туз фтор таъсирида яна регенерацияланади.

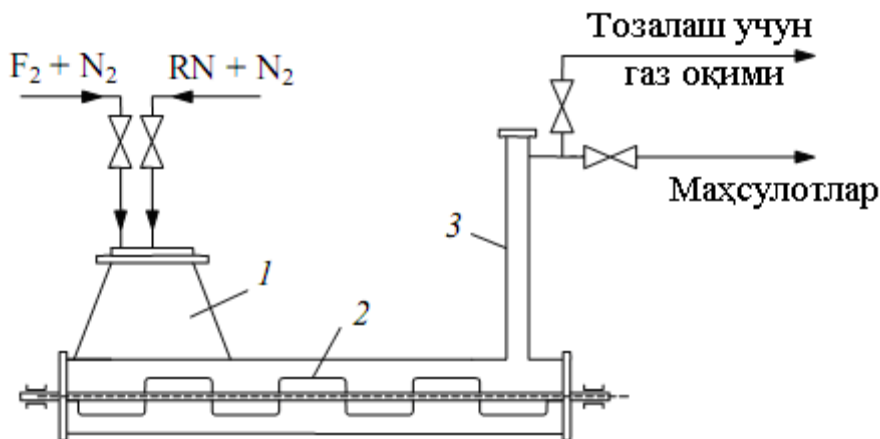
Умумий ҳолда реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:



Бунда фторни углеводород билан умумий реакция иссиқлиги 460 кДж/моль бўлиб, у икки босқичга бўлинади, улардан углеводород фақат биттасида, яъни мўътадил иссиқлик эффектига эга бўлганида иштирок этади. Бунинг натижасида маҳсулот чиқими кўпаяди.

2-расмдаги реакция жиҳози ≈ 20 ай/мин тезликда айланувчи аралаштиргичли горизонтал пўлат трубадан иборат. Труба тахминан ярмигача кобалт фторид билан тўлдирилади. Унинг чап томонидаги люкка 5-10 марта ортиқча олинган азот билан суюлтирилган органик реагентнинг буғлари юборилади. Реакторнинг ўнг томонидан реакция натижасида ҳосил бўлган

маҳсулотлар чиқарилади, улар дастлаб чиқарувчи трубаларга келади, у ерда биргаликда келган кобальт фторид заррачаларидан тозаланади, сўнгра совутиш ва ажратишга юборилади.



2-расм. Металл фторидлаш учун реакция тармоғи: 1-тушурувчи люк; лопаткали аралаштиргич; 3-чиқарувчи труба.

Реакцияни кобальт уч фториднинг 50 фоизи дифторидга айлангунча олиб борилади. Трубанинг узунлиги бўйича температура ҳар хил қийматда ушлаб турилади: киришда 150-200 °С, чиқишда 300-380 °С. Бунинг сабаби, углеводородни анча тезлик билан фторланиши, деструкцияни олдини олиш ва шу билан бир қаторда, охирги водород атоми алмашилишини анча қийинчилик билан содир бўлишидандир. Жараёндаги контакт вақти 2-3 минутни ташкил этади. 50% кобальт уч фторид сарфлангандан сўнг углеводород берилиши тўхтатилади ва реакторга азот юборилади. Сўнгра азот билан суюлтирилган эркин фтор 250 °С да кобальт уч фторид устидан ўтказилиб, регенерацияланади, ундан сўнг фтор қолдиқларидан тозалаш учун аппаратни азот билан пуфланади ва яна реакция бошланади. Шундай қилиб, реактор даврий равишда икки босқичда ишлайди: реакцияни бориши ва регенерация, сўнгра иккита пуфлаш амалга оширилади.

Электрохимёвий фторлаш. Ушбу жараён каталитик фторлашга нисбатан бир қатор афзалликларга эга. Унин моҳияти қуйидагича: сувсиз водород фторид электролизидан анодда ажралаётган фтор суюқликда эриган ёки эмулгирланган органик модда билан ўша заҳоти реакцияга киришади. Суюқ

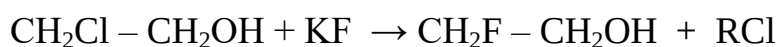
фазада аралаштириш билан борадиган реакцияда иссиқликни чиқариш яхши боради, бу эса жараёни бошқариш имкониятини яратади. Бунда молекуляр фторни олиш ва уни тозалаш талаб этилмайди, чунки уни электролиз усули билан амалга оширилади. Электрохимёвий фторлаш билан перфтор алмашинган карбон кислоталар, оддий ва мураккаб эфирлар, аминлар, сульфидлар ва бошқа бирикмалар олинади.

Водород фторид ва унинг тузлари иштирокида фторлаш

Хлорли бирикмалар ҳаракатчан хлор атомини фторга алмашиши хусусиятига эга. Бу борада уларни реакцияга киришиш қобиляти бўйича қуйидаги қаторни ҳосил қилиш мумкин:

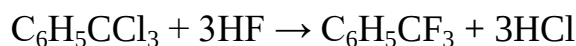


Сулфохлоридлар, карбон кислота хлорангидридлари ва хлоргидринлардаги хлор атомини фторга алмаштириш реакцияларида KF калий фториддан фойдаланилади:



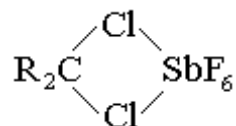
Хлорсилан, хлорангидридлардаги хлор атоми ва ароматик ядрога α- ҳолатда жойлашган галоген атомли ёки винил гуруҳли бирикмалар сувсиз

водород фторид таъсирида текис алмашинади:



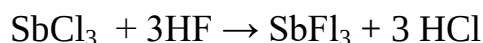
Секин ҳаракатланадиган галоген атомини алмаштириш учун лаборатория шароитида кумуш, симоб ва сурма фторидлардан (AgF, HgF₂, SbF₃) фойдаланилади. Сурма уч фторид энг кўп қўлланилади. У битта углерод атомида иккитадан кам бўлмаган галогенли монохлоралканлардаги хлор атомини алмаштириш хусусиятига эга.

Сурма уч хлориднинг фаоллиги SbF₅ ёки хлор иштирокида анча кучайиши аниқланган. Бу комплекслар ҳосил бўлиши ҳисобига, яъни реакция фақат хлорли бирикмалар билан бориши, бунда битта углеродда галогенлар иккитадан кам бўлмаган бўлса, унда қуйидаги тузилишли комплекслар ҳосил бўлиши мумкин:



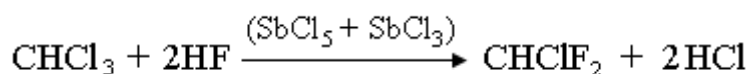
Углерод ва хлор орасидаги боғни сусайиши ҳисобига, шунингдек сурма ва фтор атомлари орасидаги алмашинишга олиб келадиган кейинги реакция содир бўлади.

Ҳосил бўлган сурма хлоридларини фторидларга HF ёрдамида айлантириш ва уларни фторлашда қўллаш мумкин:



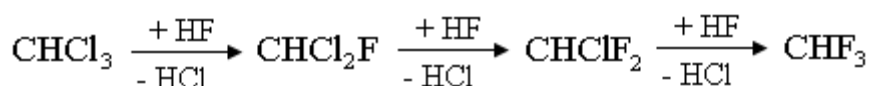
Иккала жараён – хлорли бирикмалардаги хлор атомини алмаштириш ва сурма галогенидларини регенерациялашни биргаликда олиб бориш мақсадга мувофиқ келади.

Бундай ҳолатда сурма хлоридлари ва фторидлари катализатор ёки тўғрироғи фторни ўтказувчанлик вазифасини бажаради. Умумий ҳолда реакцияни қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин:



Реакцияни шундай олиб бориш усули саноатда энг кенг тарқалган, чунки у жараёни анча соддалаштиради, уни бир босқичда ва битта жиҳозда олиб бориш имкониятини беради.

Хлор атомини алмашиниши кетма-кет-параллел реакциялар турида содир бўлади ва маҳсулот таркиби дастлабки реагентлар нисбатига боғлиқ бўлади:



Шунга қарамай охирги маҳсулот чиқимини бир қатор ҳолатларда бошқариш мумкин. Чунки кетма-кет хлор атомини фторга алмашинишида ҳосил бўладиган моддаларни қайнаш температураси аста секин пасаяди.

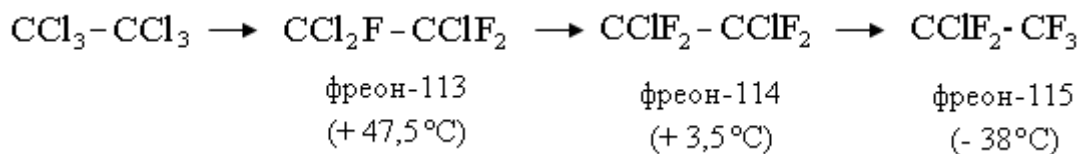
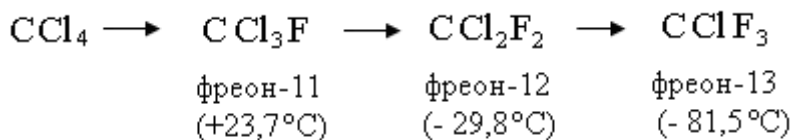
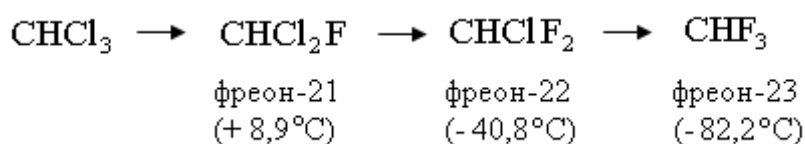
Реакцияни аниқ температура ва шундай босимда олиб боришни таъминлаш лозимки, бунда охирги маҳсулот (масалан CHClF_2) ҳосил бўлиши

билан реакция массисидан ҳайдалиши, юқори фторли бирикмалар ҳосил бўлмаслиги керак. Тайёр маҳсулотнинг учувчанлигига қараб нисбатан учувчан фторорганик бирикмалар синтези учун босим танланади.

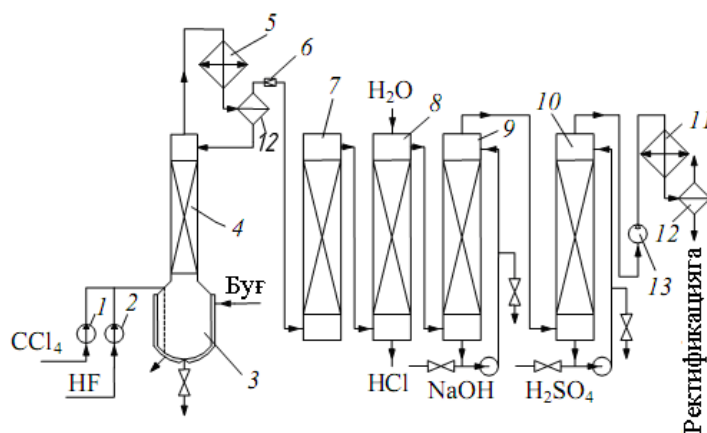
Фреонлар (совутиш воситалари). Метан ва этаннинг фтор, хлорли ҳосилаларига фреонлар дейилади. Улар газсимон ёки паст температурада қайнайдиган суюқлик бўлиб, ўқир ҳидли, ёнмайдиган, заҳарлилиги кам бўлган моддалардир. Бундай хоссаларга эга бўлгани, уларни совутиш жиҳозларида совутиш воситалари сифатида қўллаш имконини беради. Шунингдек, фреонлар фторолефинлар ишлаб чиқаришда оралиқ маҳсулотлар ҳисобланади.

Фреонларни қисқартирилган номлар билан аташ қабул қилинган: фреон-12, фреон-113. Охирги сон фтор атомини сонини, ўнг томондан битта кўп водород атомлар сонини, чап томондан биринчиси эса молекулада битта углерод атоми кам сонни кўрсатади. Масалан, фреон-12 да иккита фтор атоми бор, водород мавжуд эмас, фақат битта углерод атоми бор, бу қуйидаги формулани кўрсатади: CCl_2F_2 .

Энг муҳим фреонлар саноатда хлороформ, тетрахлорметан, тетра-, пента- ва гексахлорэтан ва метилхлороформдаги хлор атомларини фторга алмашиниши орқали олинади. Қуйида баъзи бир фреонларни номи, атмосфера босимида қайнаш температураси (ёки конденсацияси) келтирилган:



Фреонлар ишлаб чиқариш. Дифтордихлорметан – фреон-12 ишлаб чиқариш технологияси билан танишамиз. Реакция тетрахлорметан ва сувсиз водород фторид асосида сурма галогенидлари иштирокида содир бўлади. Жараён $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ва тахминан 3 МПа босимда олиб борилади; ушбу босимда CCl_4 , CCl_3F ва HF суюқ ҳолатда бўлади, бунда ҳосил бўлган CCl_2F_2 ни ҳайдаб олиш мумкин, бу эса CCl_3F ни кўп миқдорда ҳосил бўлишини олдини олади. Фреон-12 ни ишлаб чиқариш технологик схемаси 3-расмда ифодаланган.



3-расм. Фреон-12 ишлаб чиқариш технологиси. 1,2-насослар; 3-реактор; 4-дефлегмацияловчи колонна; 5-қайтар конденсатор; 6-дрессел вентил; 7-тозалаш минораси; 8,9-скрубберлар; 10-қуритиш колоннаси; 11-совутгич; 12-газ ажратгич; 13-компрессор.

Тетрахлорметан ва суюқ водород фторид 1,2-насослар орқали босим остида 3-реакторга юборилади (реакторга уч- ва беш валентли сурма хлорид ва фторидлари суюқ ҳолда солинган бўлади), у ерга оз-оздан хлор юборилади. Реактор коррозияга қарши қоплама билан қопланган пўлат аппаратдан иборат бўлиб, у буғ билан иситиладиган қатламли, дефлегматорли 4-насадкали колонна ва 5-қайтар совутгичдан иборат.

Ҳосил бўлаётган HCl ўзи билан органик моддалар ва водород фторид буғини олиб кетади. 4-колоннада буғлар дефлегмацияси содир бўлади, бунда тетрахлорметан ва монофтортрихлорметан реакторга қайтиб келади. Флегма ҳосил қилиш учун 5-конденсаторда дифтордихлорметаннинг бир қисми

конденсацияланади. 5-конденсатордан чиқаётган буғ-газ аралашмаси асосан водород хлорид ва дифтордихлорметан ва монофтортрихлорметан, монохлортрифторметан ва водород фторид қўшимчаларидан ташкил тошган. Босимни атмосфера босимигача туширилгандан сўнг 6-дрессел вентилда HF калий фторид бўлаклари билан тўлдирилган 7-минорада ажратилади. Охиргиси HF билан реакцияга киришиб KHF_2 ни ҳосил қилади, уни электролиз усули билан фтор олишда қўллаш мумкин.

HCl дан тозалашни аввал кўриб ўтилган усулдагидек олиб бориб, концентрланган HCl олиш мумкин. 3-расмда адсорбция усули билан ортиқча олинган сув ёрдамида 8-чи скрубберда ва ишқорли сув билан 9-скрубберда оддий тозалаш келтирилган. Қолган газларни концентрланган H_2SO_4 билан 10-колоннада олиб борилади.

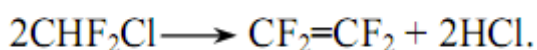
Фторхлорли ҳосилаларни ажратиш учун паст температурали ректификация қўлланилади. 1,0-1,2 МПа босимда 13-компрессор ёрдамида буғлар сиқилади ва 1-совутгичда номокоб ёрдамида минус $-10 -15^\circ \text{C}$ температурагача совутилади. Ҳосил бўлган конденсат ажратиш мосламасига юборилади, у бир неча ректификация колоннасидан ташкил топган бўлади. Енгил фтракция монохлортрифторметандан (озгина дифтордихлорметан аралашмаси) ташкил топган бўлиб, у ишлаб чиқаришнинг оралиқ маҳсулоти ҳисобланади.

Оғир қолдиқ ректификациядан сўнг монофтортрихлорметандан иборат бўлиб, у реакторга қайтарилади. Ҳосил бўлган фреон-12 босим остида суёқ ҳолда олинади. Совутиш воситаси сифатида қўллаш учун уни қўшимча қурилади – намликни музлатиш ёки қаттиқ адсорбентлар, масалан цеолитлар билан ишлов бериш орқали.

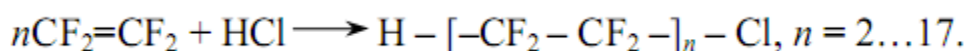
Охирги вақтларда фреонлар олиш учун газ фазасидаги CCl_4 ва HF асосида 400°C да қўзғалувчан қатламда гетероген катализатор сурма иштирокидаги синтез жараёни яратилди ва саноатга тадбиқ этилди. Бунда углеводородларни (CH_4 , C_2H_6) хлорлаш ва HF ёрдамида хлорни фторга алмаштиришни биргаликда олиб бориш таклиф этилган.

Фторорганик мономерлар. Фторорганик мономерлар орасида тетрафторэтилен ва монохлортрифторэтилен энг муҳими ҳисобланади.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (газ; атмосфера босимида $t_{\text{конд.}}$ 76,3 °C). Тетрафторэтиленни бир нечта усуллар ёрдамида олиш мумкин. Юқори чиқим билан тетрафторэтилен олиш учун (90-95 %) монохлордифторметанни (фреон-22) атмосферага яқин босим остида катализаторсиз 650-700 °C температурада пиролиз усулидан фойдаланилади. Жараён натижасида тетрафторэтилен ҳосил бўлади ва HCl ажратиб чиқади:



C-F боғ катта энергияга эга бўлгани учун фторнинг парчаланиши кам даражада (0,5-3%) бўлади. Пиролизнинг оралиқ маҳсулотлари юқори фторолефинлар (C_3F_6 , C_4F_8) ҳисобланади, шунингдек тетрафторэтиленни водород хлорид билан ҳосил бўлган маҳсулотлари ҳам:



Тетрафторэтиленни энг кўп чиқими (тахминан 90 %) пиролиз жараёнини графитли, кумуш ёки платинали трубкаларда, шунингдек монохлордифторметанни тўлиқ бўлмаган конверсиясида (25-30 %) ҳосил бўлади.

Тетрафторэтилен олишнинг яна бир усулида дихлортетрафторэтан рух кукуни билан эритувчи иштирокида 110-130 °C ва 40 атм босимида таъсир этади:



Тетрафторэтилен молекуласидаги қўшбоғ, унинг кимёвий хоссаларини аниқлайди. Тетрафторэтилен 47-%ли сульфат кислота билан ўзаро таъсирлашади, хлор, бромни осон бириктиради ва олефинларга хос бўлган бошқа реакцияларга киришади, хусусан полимерланиш реакциясига.

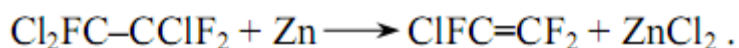
Тетрафторэтилен полимерлари 1941 йилда биринчи марта олинган. У этиленга нисбатан осон полимерланади. Тетрафторэтиленни полимерланиши натижасида политетрафторэтилен ҳосил бўлади, у 1947 йилда тефлон номи билан ишлаб чиқарилди, Россияда у фторопласт-4 номини олган:



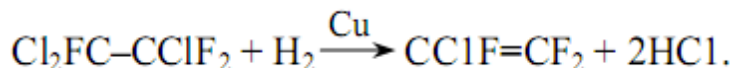
Полимерланиш жараёни кўп миқдорда иссиқлик ажралиши билан боради, шунинг учун реакцияни бир меёрада олиб бориш учун иссиқликни ташқарига чиқариш талаб этилади. Акс ҳолда реакция шиддатли тарзда, портлаш билан бориши мумкин.

Муҳим физик-кимёвий хоссаларга (кимёвий барқарорлик ва юқори температурага чидамлилик) эга бўлганлиги сабабли политетрафторэтилен техниканинг кўпгина соҳаларида кенг қўлланилмоқда. Политетрафторэтилен қимматли электроизоляция материал сифатида ишлатилади.

Монохлортрифторэтилен CClF_2CF_2 - газсимон модда бўлиб, атмосфера босимида конденсацияланиш температураси $-26,8^\circ\text{C}$. Саноатда уни олиш учун 1,1,2-трифтортрихлорэтанни (фреон-113) спиртли эритмасига хлорид кислота билан фаоллаштирилган рух таъсир эттирилади:



Маҳсулот чиқими назарийга яқинроқ, бироқ рухни кўп миқдорда сарфланиши, бошқа синтез усуллари излашни талаб этди. Гидрирланувчи катализаторларга (Cu, Co) водород таъсир эттириш билан хлорни ажратишни ва CClF_2CF_2 ни кўп чиқим (77-96%) билан ҳосил қилиш мумкин:

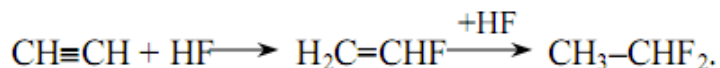


Монохлортрифторэтилен радикал инициаторлар иштирокида полимерланади ва полихлортрифторэтилен (фторопласт-3) ҳосил бўлади:

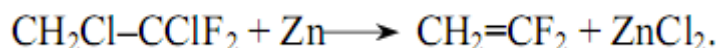


Кимёвий инерлиги жиҳатидан ушбу полимер политетрафторэтиленга яқин, лекин температурага чидамлилиги жиҳатидан унча устун эмас. У яхши диэлектриклик хоссаларини намоён этади ва оддий қуйиш ва пресслаш усуллари билан ишлов бериш орқали буюмлар олиш мумкин; қоплама сифатида ҳам қўлланилади.

Винилфторид - $\text{CH}_2=\text{CHF}$. Винилфторид олиш учун ацетиленга катализатор иштирокида водород фторид таъсир эттирилади. Катализатор сифатида сулема ва барий хлорид шимдирилган фаоллаштирилган кўмрдан фойдаланилади. Реакцияда оралиқ маҳсулот этилиденфторид ҳосил бўлади:

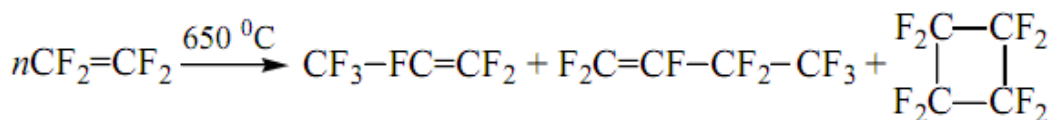


Винилиденфторид - $\text{CH}_2=\text{CF}_2$. Уни рух иштирокида 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтанни дехлорлаш орқали олинади:



Винилиденфторид асосида юқори термик ва кимёвий барқарор фторкаучуклар олинади. Бунинг учун винилиденфторид тетрафторэтилен, перфторпропилен ёки монохлортрифторэтилен билан сополимерланади:

Гексафторпропилен (перфторпропилен) перфтор-н-бутен ва перфторциклобутан билан биргаликда тетрафторэтилен ёки унинг сополимерларини пиролизи натижасида ҳосил бўлади:



Перфторпропиленни полимерланиш ва сополимерланиш маҳсулотлари муҳим техник хоссаларни намоён қилади.

Углеводородларнинг фторли бирикмалари ишлаб чиқариш.

NAZORAT SAVOLLARI:

1. Фторорганик мономерлар.
2. Фреонлари ишлаб чиқариш.
3. Водород фторид ва унинг тузлари иштирокида фторлаш.
4. Трифтор этелен синтези.

6- амалий машғулот:ВИНИЛ МОНОМЕРЛАРИ

1. **ВИНИЛ МОНОМЕРЛАРИ**— умумий формуласи $\text{CH}_2=\text{CHR}$.

Улар полимер ва сополимерлар синтез қилишда мономер сифатида ишлатилади.Мисоллар:

пропилен $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$,
 винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$,
 винилфторид (фторэтилен) $\text{CH}_2=\text{CHF}$,
 винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHOOCC}_2\text{H}_5$,
 акрил кислота $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$,
 акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$,
 стирол $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$

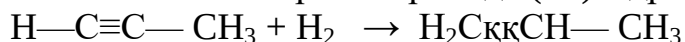
Жадвал

Винил мономерларининг физик-кимёвий хоссалари

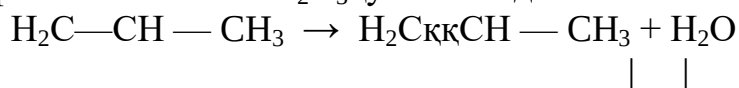
№	Мономер номи	Кимёвий формуласи	Тқа й., °С	Тсу юк., °С	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}
1.	Пропилен (пропен)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-47,7	- 187,65	0,5139	-
2.	Винилхлорид (хлорэтен, моноклорэтилен)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-13,8	- 158,4	0,911	1,3700
3.	Винилфторид (фторэтилен)	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	-72,2	- 160,5	0,675	-
4.	Акрилонитрил (акрил кислота нитрили , 2-пропен-нитрил, винилцианид)	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	77,3	-	0,8064	1,3914
5.	Винилацетат (сирка кислота винил эфири)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	72,7	- 100,2	0,9342	1,3953
6.	Акрил кислота (пропен к-та, этиленкарбон к-та)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	140,9- 141,6	12-13,5	1,0511	1,4224
7.	Стирол (фенилэтилен, винилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	145,2	- 30,63	0,906	1,5462

Пропилен олиш усуллари

1. Пропинни катализатор иштирокида (Pd)гидрирлаш:

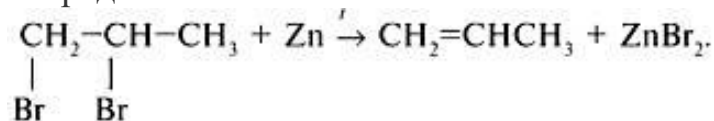


2.Изопропил спиртнидегидратациялаш. Катализатора сифатида сульфат, фосфат кислота ёки Al_2O_3 қўлланилади:

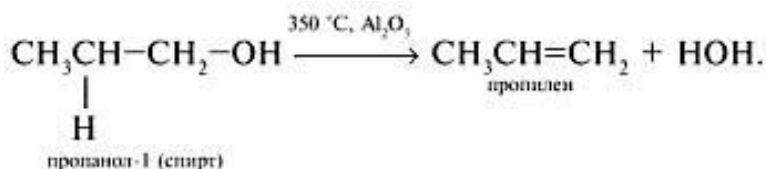


H -OH

5. Дигалогеналканларни парчаланиши натижасида. Реакция металллар (Zn ва х.к.) иштирокида боради:

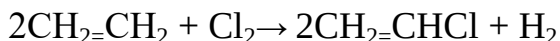


6. Саноатда пропилен крекингдан ташқари, 1-пропанолни дегидратациялаш билан олинади:

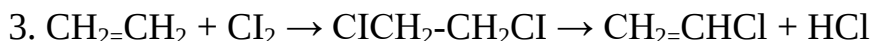


Винилхлорид олиш усуллари

1. Электролитик усул

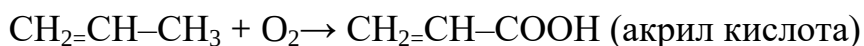


2. Окидли усул

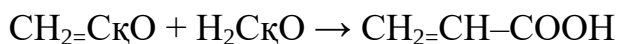


Акрил кислота (пропен кислота) олиш

1. Пропиленни буғ фазада молибден, кобалт ёки висмут катлизаторлари иштирокида кислород билан оксидлаб олинади:



3. Кетен билан формальдегид реакцияси:

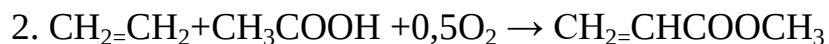


кетен

Винилацетат олиш усуллари



(катализатор рух ацетат; Т_к 443-453К)



(катализатор платина, сокатализатор ишқорий металл ацетатлари; Тқ 373-523 К; Рқ 0,5-1,0 МПа)

2. Стирол нефткимёсида энг кўп ишлаб чиқариладиган маҳсулотлардан бири бўлиб, бутадиен, изопрендан кейинги учинчи ўринда туради. У турли давлатларда, жумладан Россияда, АҚШда, Канада, Германия, Франция, Япония, Италия ва бошқаларда ишлаб чиқарилади. Дунё бўйича стирол ишлаб чиқариш 30 млн тоннадан ҳам кўпни ташкил қилади.

Стирол— рангсиз, тез алангаланувчи, ўзига хос хидга эга бўлган суюқлик, сувда эримайди. Алангаланиш ҳарорати 43 °С; қайнаш температураси 145,2°С; организмга таъсир этиши бўйича учинчи гуруҳ хавфига киради-меъёрида хавфли модда.

Кимёвий номи ва формуласи: фенилэтилен - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$. Стирол сақлаш вақтида совуқда ҳам осон полимерланиш хусусиятига эга. Қоронғуликда ва катализаторсиз у аста секин қаттиқ ва шаффоф рангсиз массага айланиб қолади. Стирол ароматик углеводородларда яхши эрийди, этиленгликол, пропиленгликол, глицерин ва пентаэритритда чегарали эрийди.

Стиролни қўллаш соҳалари. Стирол турли полимерлар ишлаб чиқаришда қўлланилади: эластик кўпикдан тортиб, то техник пластмассаларгача. Асосан стирол полистирол ишлаб чиқариш учун сарфланади, шунингдек бутадиен-стирол каучуклар ва тўйинмаган полиэфирлар олишда қўлланилади. Полистирол кимёвий моддалар ва сув таъсирига чидамли диэлектрик модда ҳисобланади. Стиролнинг асосий қисми автомобил, радиотехника саноатида, бир марта қўлланиладиган уй-рўзғор буюмлари ишлаб чиқариш учун сарфланади. Пенополистирол қурилишда кенг қўлланилади, сополимерлари, автоқурилиш, техника ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади. Тўйинмаган полиэфирлар асосида қуйма изоляция, цементлар, стеклопластиклар олинади.

Жараённинг физик-кимёвий асослари. Стирол этилбензолни каталитик дегидрирлаш ва дегидрирлаш маҳсулотларини кейинги ректификациялаш орқали 99,8% тозаликда олинади.

Этилбензолни дегидрирлаш жараёни сув буғи ёрдамида К-28У маркали катализатор (таркибида темир оксиди ва оз миқдорда калий, рубидий, цирконий бўлади) иштирокида олиб борилади. Сув буғи жараённинг парциал босимини камайтириш учун қўшилади, натижада реакция мувозанати стирол ҳосил бўлиш томонига силжийди ва катализатор юзасида оралиқ реакциялар содир бўлмайди.

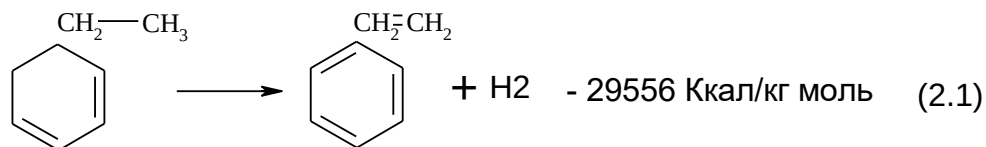
Этилбензолни дегидрирлаш реакцияси икки босқичли адиабат туридаги реакторда олиб борилади. Биринчи босқичдан кейин стирол миқдори 23 % дан кам бўлмайди; иккинчи босқичдан кейин эса 47% етади.

Жараён температураси 550-640°С; Этилбензол:буғ нисбати 1:3÷3,5; катализатор қатлами устидаги босим 0,1 мПа тенг бўлади. Жараён эндотермик

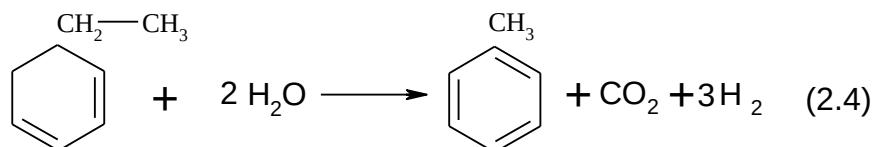
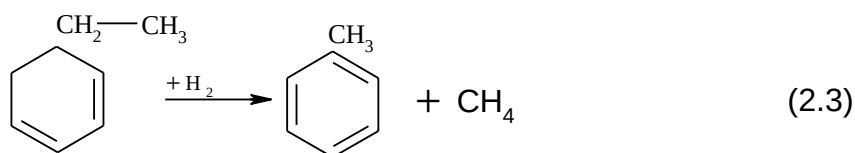
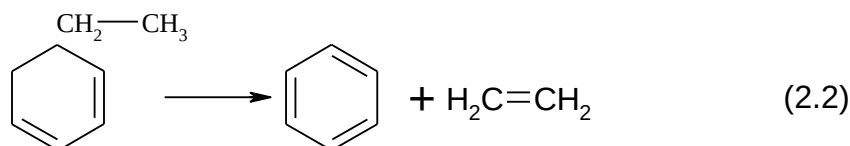
тарзда, ҳажм кўрайиши билан содир бўлади. Температура кўтарилиши ва парциал босим камайиши билан этилбензолни стиролга айланиши ортади.

Этилбензолни дегидрирланиш жараёни фаолланиш энергияси 152 кДж/молга тенг. Бу эса реакция тезлигини температурага боғлиқлигини кўрсатади.

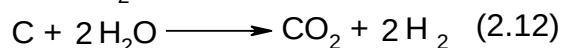
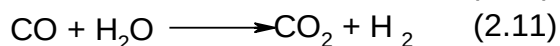
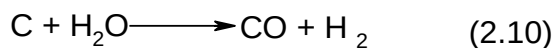
Дегидрирлашдаги асосий реакцияси қуйидагича:



Оралиқ реакциялар:



Углеводородлар парчаланишидан катализатор юзасида ҳосил бўладиган углерод, сув буғи ёрдамида йўқотилади:



Катализаторни узлуксиз регенерацияси содир бўлади ва унинг хизмат қилиш муддати 1,5-2 йилга тенг бўлади.

Охирги йилларда асосан, темир оксидли катализаторлар қўлланилмоқда, уларнинг таркиби қуйидагича: 55–80 % Fe_2O_3 , 2–28 % Cr_2O_3 , 15 – 35 % K_2CO_3 ва бошқа оксидли қўшимчалар. Россияда эса К – 24 катализатори қуйидаги таркибда

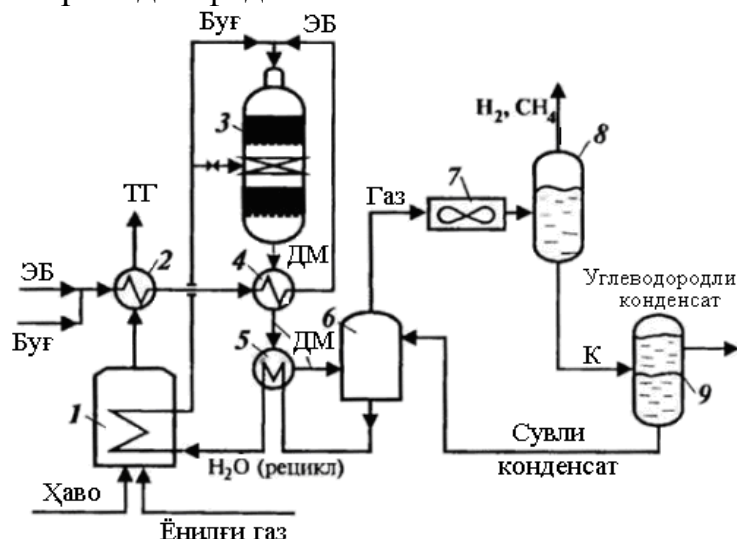
(% мас.) қўлланилади: Fe_2O_3 – 66-70; K_2CO_3 – 19-20; Cr_2O_3 – 7-8; ZnO_2 – 2,4-3,0; K_2SiO_3 – 2,0-2,6.

Этилбензолни дегидрирлаш реакциялари учун қўлланиладиган реакторда бир нечта катализатор қатлами мавжуд бўлади. Биринчи қатламга этилбензолхаммаси, ва сув буғининг оз қисми юборилади. Иситилган буғнинг қўшимча миқдори қатламлар орасидаги масофага юборилади. Бунинг натижасида аралашманинг температураси кўтарилади ва аралашманинг суюлиши босқичма-босқич амалга ошади.

Бундай реакторнинг афзаллиги қуйидагича:

- буғни нисбий сарфини камайтиради;
- юқори селективлик (89-90%) таъминланади;
- конверсия даражаси юқори бўлади (60-75%);
- жараён интенсивлиги юқори бўлади.

Икки босқичли адиабат реактор ёрдамида этилбензолни стиролгача дегидрирлаш схемаси 1-расмда ифодаланган.



1–расм. Этилбензолни стиролгача дегидрирлаш схемаси: 1–буғ билан иситиладиган печь; 2–этилбензолни буғлатгичи; 3–дегидрирлаш реактори; 4–этилбензолни иситгичи; 5–утилизатор қозон; 6–кўпикли аппарат; 7–ҳаво совутгичи; 8–сепаратор; 9–сепаратор.

Оқимлар: ЭБ–этилбензол (тоза ва рецикл); H_2 , CH_4 –ёқилғи газлар ёқилғи тармоғига боради; ТГ–тутун газлари; К–конденсат; ДМ–дегидрирлаш маҳсулотлари.

Хомашё этилбензол рецикл ва сув буғи билан биргаликда 2-иссиқлик алмаштиргичга юборилади. 4-иссиқлик алмаштиргичда буғлар 500-520 °С хароратгача иситилади. Реакторга келгунча этилбензол, сув ва иситилган сув буғлари аралашishi содир бўлади (тқ700–730 °С). 1-буғ иситгич печида иситилган буғ генерирланади. Аралашманинг 3-реакторга кириш харорати 600–640°С ташкил этади, чиқиш вақтида эса харорат 50–60°С га пасаяди. Бу дегидрирлаш реакциясининг эндотермиклиги билан боғлиқ. Этилбензол 5-утилизатор қозондан келаётган тўйинган сув буғи билан суюлтирилади. 6-кўпикли жихозга контакт газ ўтказилади, у ерда қўшимча 102°С гача совутилади ва катализатор чангидан

тозаланеди. 7-хаво совутгичи ёрдамида совутилади, контакт газ таркибидаги сув ва углеводородлар конденсацияланади. 8-сепараторда реакциянинг газсимон маҳсулотлари ажратилади. 9-фазалар ажратгичида углеводородлар сувдан ажратилади, сўнгра ректификацияга юборилади. 6-кўпикли жихозга сувли қатлам келади ва у ерда эриган углеводородлардан тозалангандан сўнг 5-утилизатор қозонга ва кейин рециклга юборилади.

Стиролни полимерланишини олдини олиш учун газ фазада 580-630⁰С хароратда ингибиторлар: парахинондиоксим (ДОХ), 4-нитрофенол, 2,6-дитретбутил-4-диметиламинометил-фенол, гидрохинон қўшилади.

Реакцияни маҳсулотлар ҳосил бўлиш томонига буриш учун, этилбензол сув буғи билан 1:3 масса улушида аралаштирилади.

Этилбензолни дегидрирлаш жараёнининг камчилиги – бу ҳосил бўлган стиролни реакцияга киришмаган этилбензолдан ажратишни қийинлигидадир. Хароратни ошириш эса оралиқ маҳсулотларни чиқимини кўпайишига олиб келади. Селективликни 90%-га етказиш учун энг самарали катализатор ва керакли реактор конструкциясини танлаш билан жараёни оптимал шароитда олиб бориш лозим. Кўп миқдорда иситилган буғдан фойдаланиш ушбу жараёни қимматлашишга сабаб бўлади.

7-Amaliy mashg'ulot.АКРИЛ МОНОМЕРЛАРИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

1. Акрил мономерлари, масалан:

- акрил кислота $\text{CH}_2=\text{CH COOH}$;
- метакрил кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$;
- акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$;
- метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.

Акрил ва метакрил кислоталар, уларнинг мураккаб эфирлари, нитриллар ва амидлар муҳим мономерлар бўлиб, уларни полимерланиши билан полиакрил кислота, полиакрилатлар, эфирлар: бутил-, трет-бутил-, изобутил-, метил- ва этилакрилатлар, полиакрилонитрил. Акрил кислота эфирларини полимерланиши ва винил мономерлари билан сополимерланиши натижасида акрилат каучуклари олиш мумкин.

Акрилат каучуклари иссиқликка, озон ва кислород, УВ-нурлар таъсирига чидамли бирикмалар ҳисобланади.

Полиакрил кислота – саноатда қўлланиладиган турли хил сувли эритмалар учун гидрофил қуюклаштирувчидир.

Полиакрилат ва полиметакрилатлар органик шиша, синтетик тола, акрил смолалари ва турли эмулсиялар сифатида целлюлоза-қоғоз, лок-бўёқ, тўқимачилик ва терини қайта ишлаш саноатида кенг қўлланилади. Айниқса полиметилметакрилат шаффоф органик шиша сифатида кенг қўлланилади.

Акрилатларни бошқа мономерлар билан сополимерланиши орқали полимер материалларининг хоссалари яхшиланади ва қўллаш сохалари кенгаяди.

Масалан, акрилатлар ва акрилонитрил ёки винилхлорид асосидаги сополимерлар полимер материалларининг эритувчиларга бўлган чидамлилигини оширса, акрил кислота асосидаги сополимерлар эса акрилатларни қутблилигини оширади, бу эса уларни адгезион ва қуюқлаштирувчилик хусусиятларини яхшилайд.

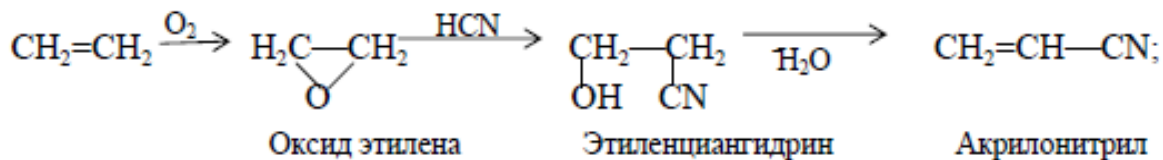
Акрил кислота ишлаб чиқаришга нисбатан унинг ҳосилаларини ишлаб чиқариш кўлами анча кенг, масалан акрилонитрил.

Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ биринчи марта 1893 йилда француз Море томонидан синтез қилинган бўлиб, фақатгина 1930 йилда унга нисбатан эътибор қаратилди. Бунда акрилонитрил асосида бутадиеен-нитрил каучук олинди. Кейинчалик саноат миқёсида у билан бошқа винил мономерлари асосида кимёвий толалар олина бошланди. Кимёвий толалар костюм тикиш учун қулланиладиган мотолар олишда, сунъий мўйна олишда, гиламлар тўқишда ва пахта ёки шерст билан бирга қўшилиб матолар тўқишда фойдаланилади. Акрилонитрил кўп миқдорда полиакриламид, полиэлектролитлар ва бошқа маҳсулотлар олиш учун қўлланилади.

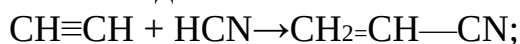
Акрилонитрил – рангсиз шаффоф, ўткир ҳидли суюқлик. Т.қайн. 350,3 К (77,3 °С), Т.суюқ. 191 К (-82 °С), d_4^{20} 0,8064 г/см³, n_D^{20} 1,3914. Сувда кам миқдорда эрийди (293К ҳароратда 7,3 %(масса). Кўпчилик органик эритувчиларда яхши аралашади.

Ҳозирда акрилонитрилни саноат миқёсида ишлаб чиқаришни қуйидаги усуллари мавжуд:

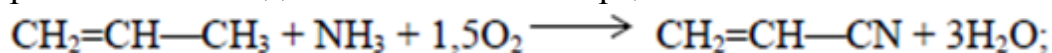
3 этиленни кислород билан оксидлаш орқали этилен оксид, унга синил кислота таъсир эттириш билан этиленциангидрин, уни дегидратациялаш билан акрилонитрил олиш:



4 ацетилен ва синил кислотадан:



5 пропиленни оксидли аммонолизлаш орқали:



7) пропилен ва азот оксидидан:

8) этилен, синил кислота ва кислородни тўғри таъсир этиши орқали:

9) пропанни оксидли аммонолизлаш орқали:

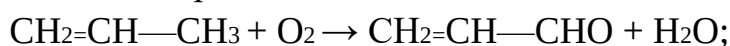
Пропиленни оксидли аммонолизлаш орқали акрилонитрил олиш усули 1960 йили “Сохио” (АҚШ) фирмаси томонидан саноат миқёсида йўлга қўйилди. Ҳозирда ушбу усул акрилонитрил олишнинг асосий усули ҳисобланади. Бунда дастлабки моддалар сифатида пропилен, ҳаво ва сув буғи, аммиак, висмутфосформолибден катализатори қўлланилади; ҳарорат 673-773К, босим 0,4 МПа ташкил қилади. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ таркибига 0,2% фосфор қўшилганда катализатор фаоллиги юқори бўлади. $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6$ оптимал моль нисбати (0,9:1)-(1,05:1) тенг бўлганда пропилен конверсияси 80%-ни ташкил қилади.

Катализатор шакллантирилган фаол массадан ёки турли инерт сорбентларга ўрнатилган фаол массалардан иборат бўлади, уларни трегер катализаторлари дейилади. Трегер катализаторлари механик барқарор ва термик мустаҳкам бўлади, қимматбаҳо металллар – висмут ва молибден миқори кам бўлади.

Трегер катализаторларини тайёрлашни икки хил усули мавжуд: ташувчи ва каталитик фаол компонентларни биргаликда чўктириш, ҳамда инерт ташувчига каталитик фаол компонентли эритмани шимдириш орқали.

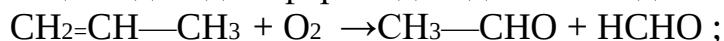
Оксидли аммонолиз усули билан пропилендан акрилонитрил олишда асосий реакциялар билан бир каторда қўшимча реакциялар ҳам содир бўлади:

7) пропиленни акролеингача оксидланиши:



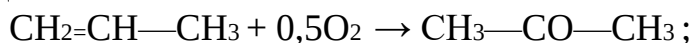
Акролеин

8) пропиленни ацетальдегид ва формальдегидгача оксидланиши:



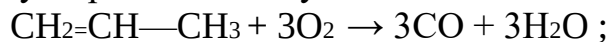
Ацетальдегид Формальдегид

9) пропиленни ацетонгача оксидланиши

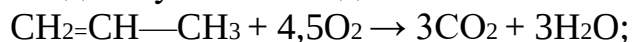


Ацетон

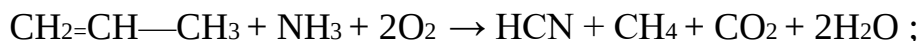
10) пропиленни углерод икки ва сувгача:



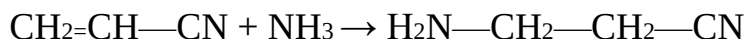
ва углерод тўрт оксид ва сувгача оксидланиши:



11) пропилен ва аммиакни биргаликда оксидлангича синил кислота ҳосил бўлиши:



12) акрилонитрилни аммиак билан ўзаро бирикиши натижасида цианэтиламин ва **ацетонитрил ҳосил бўлиши:**



Цианэтиламин



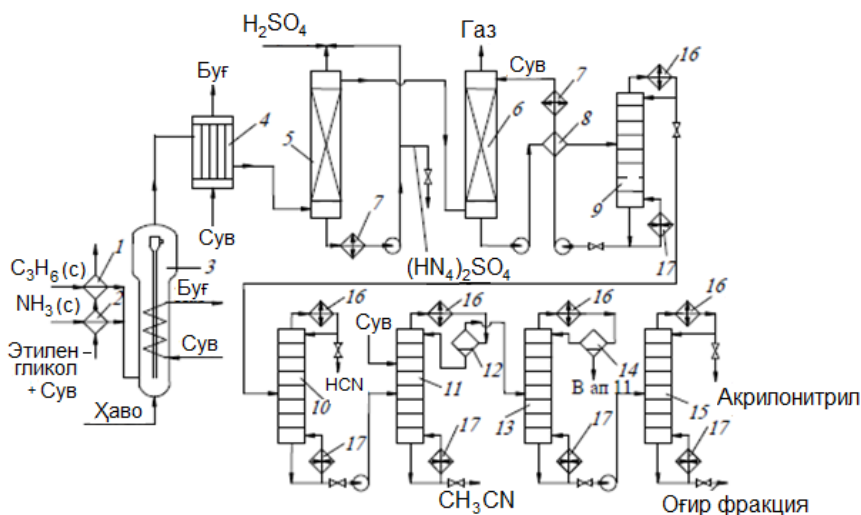
Формальдимин Ацетонитрил

Оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлишини камайтириш учун реакцияга аммиакни ортиқча миқдорда берилади.

Жараённинг принципиал схемаси 1-расмда ифодаланган. Жараён қуйидаги босқичлардан иборат:

- акрилонитрил синтези;
- аммиакни нейтраллаш ва реакция маҳсулотлари аралашмасини ажратиш;
- синил кислотани ажратиш ва акрилонитрилни енгил ва оғир қўшимчалардан тозалаш;
- товар акрилонитрилни ажратиш;
- товар ацетонитрилни ажратиш ва оқова сувларни бирламчи тозалаш.

Суюқ аммиак ва пропилен фракцияси 1 ва 2 жихозларда этиленгликол ва сувли аралашма ёрдамида буғлатилади. Газсимон аммиак, пропилен фракцияси ва ҳаво илгари кўрсатилган нисбатларда қўзғалувчан қатламли катализаторли 3-реакторга юборилади. Реактор сувликонденсат ёрдамида совутилади. Реакция иссиқлиги ҳисобига юқори босимли буғ ҳосил бўлади, у ҳаво турбокомпрессори приводини ишлашини таъминлайди, компрессордан чиқаётган буғ маҳсулотларни ажратишда фойдаланилади. Реактордан чиқаётган иссиқ газлар 4-утилизатор-қозондан ўтиши натижасида ўрта босимли буғ ҳосил бўлади.



1-расм. Акрилонитрил олиш технологик схемаси:

1,2–буғлатигичлар; 3–реактор; 4–утилизатор қозон; 5,6–абсорберлар; 7–совутгич; 8–иссиқлик алмаштиргич; 9–буғлатиш колоннаси; 10,15–ректификацион колонналар; 11–экстрактив дистилляция колоннаси; 12,14–сепараторлар; 13–азеотроп қуриштириш колоннаси; 16–конденсатор-дефлегматор; 17–қайнатгич.

Қисман совуган газларни дастлаб 5-абсорберда циркулланаётган аммоний сульфатнинг сульфат кислотадаги эритмаси ёрдамида аммиакдан тозаланади. Абсорберда ишлатилган аммоний сульфат эритмаси буғлатилиб, кристаллантирилади, бунда 1 т акрилонитрилга нисбатан ҳисобланганда 400 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ҳосил бўлади. Кейинги босқичда 6-абсорберда газ таркибидаги акрилонитрил, синил кислота ва ацетонитрил сувга ютилтирилади, кетаётган газ эса атмосферага чиқарилади ёки печда ёқилади.

6-абсорбер пастки қисмидан келаётган маҳсулотларнинг сувли эритмаси 8-иссиқлик алмаштиргичга келаётган айланма сув ёрдамида иситилади ва 9-буғлатгич колоннасига ўтказилади. У ерда синил кислота, акрилонитрил, ацетонитрил ҳайдаш билан сувдан ажратилади. Сувни 8-иссиқлик алмаштиргич ва 7-совутгич орқали 6-абсорберга қайтарилади, маҳсулотлар аралашмаси эса ажратишга юборилади.

10-ректификация колоннада, биринчи навбатда, арашмадаги энг учувчан синил кислота ҳайдалади. 10-колонна куб қолдиғидан эса 11-колоннада акрилонитрилнинг азеотроп аралашмаси ҳайдалади, 11-колонна кубда таркиби кам учувчан формалдегид ва ацеталдегид бирикмалари (цианогидринлар, гидроксинитриллар) билан ацетонитрилнинг сувли эритмасидан иборат бўлади. Ушбу эритмадан ацетонитрил ажратиб олинади (расмда кўрсатилмаган). 12-сепараторда дистиллят сувли ва органик қисмга ажратилади. Сувли қисм 11-колоннага қайтарилади.

Сувли акрилонитрил 13-колоннада азеотроп қуриштишга ўтказилади. 14-сепараторда сувли ва акрилонитрилли қатлам ажратилади. Биринчисини 11-колоннага қайтарилади, чунки унинг таркибида эриган акрилонитрил бўлади, иккинчисини 13-колоннани суғориш учун фойдаланилади. Қуруқ акрилонитрил 13-колонна кубда йиғилади ва 15-колоннада ректификациялангандан сўнг керакли тозаликдаги дистиллят кўринишида олинади. Маҳсулотларни ажратиш вақтида акрилонитрилни полимерланишини олдини олиш учун ингибитор қўшилади.

9- Амалий машғулот-ТҶЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИ ОКСИДЛАШ БИЛАН КИСЛОРОДЛИ БИРИКМАЛАР ОЛИШ

1. Реакция жараёнида қандай кимёвий боғ узулишига қараб олефинларни оксидлашни қўйидаги турлари мавжуд:

4. Юмшоқ оксидлаш – бунда фақат π -боғнинг узилиши содир бўлади.

а) Саноатдаги реакция – Вакер жараёнида карбонилли бирикмалар ҳосил бўлади;

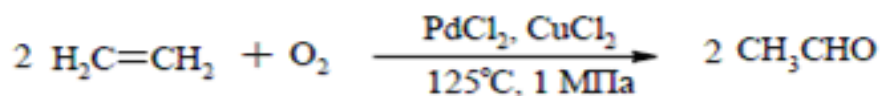
б) Прилежаева реакцияси – эпоксидлар (оксиранлар) ҳосил бўлиши;

в) Вагнер реакцияси (цис-гидроксиллаш) – калий перманганатнинг нейтрал эритмаси билан совутиш билан оксидлаш.

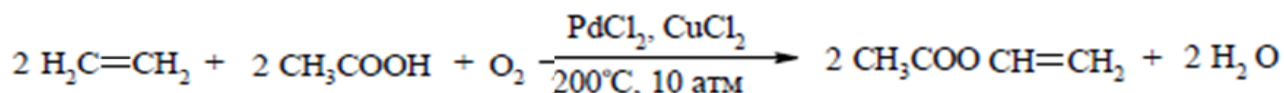
2. Кучли оксидлаш - σ - ва π -боғларнинг узилиши билан содир бўлади, яъни углерод занжирининг узилиши натижасида карбон кислота ёки кетонлар ҳосил бўлади. Оксидлаш кучли оксидловчи аралашмалар ёрдамида қиздириш билан олиб борилади.

3. Озонлашда – озон билан таъсирланиш ва ҳосил бўлган озонидни гидролизга учратиш натижасида алдегид ёки кетонлар ҳосил бўлади.

1. Вакер-жараёни. Бунда этилен таркибида палладий ва мис икки хлорид бўлган хлорид кислотанинг сувли эритмаси билан оксидланади. Ушбу реакцияларни умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

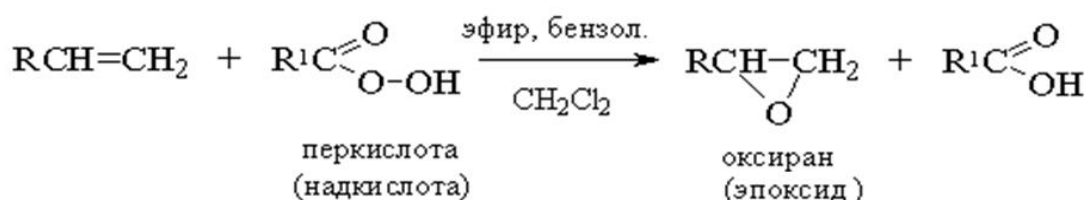


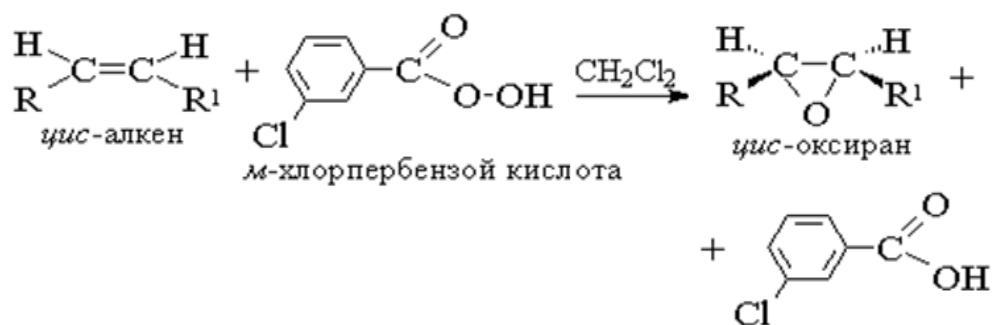
Агарда Вакер-жараёнда сувнинг ўрнига сирка кислота қўлланилса, унда
винилацетат ҳосил бўлади:



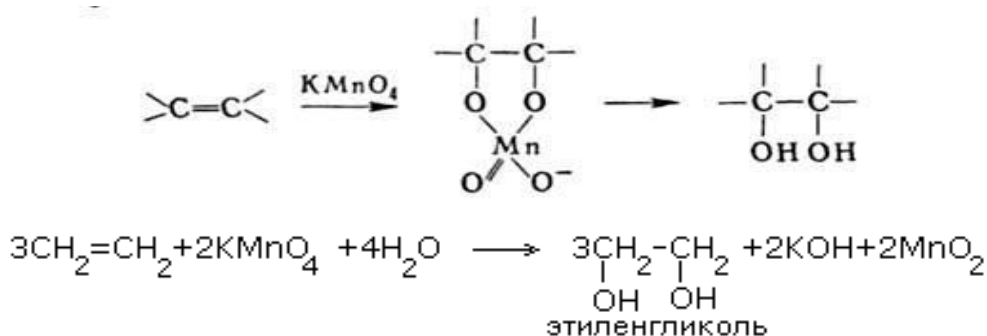
2. Н.А.Прилежаева реакцияси, (1909 й.) – Эпоксидлаш

Ациклик ёки циклик алкенларни перкислоталар (надкислоталар) RCOOOH билан ўзаро реакцияси натижасида эпоксидлар (оксиранлар) ҳосил бўлади:



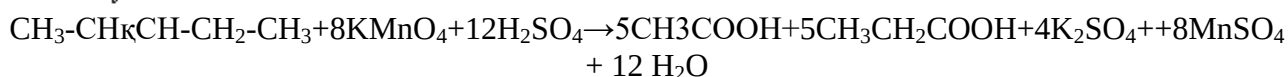
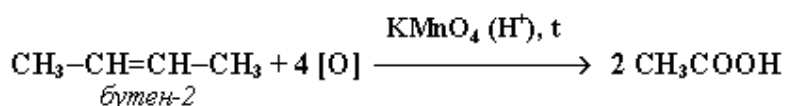


3. Вагнер реакциясида С_кС боғли бирикмаларни (олефинлар) КМпО₄ иштирокида гидроксиллаш натижасида цис-α-гликоллаш ҳосил бўлади:

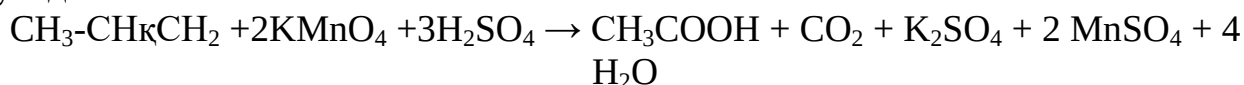


3 Кучли оксидлаш

Олефинларни КМнО₄ ни концентраланган эритмаси билан кучли оксидланиши кислотали муҳитда қиздириш орқали олиб борилса, қўшбоғни тўлиқ узилиши содир бўлади:

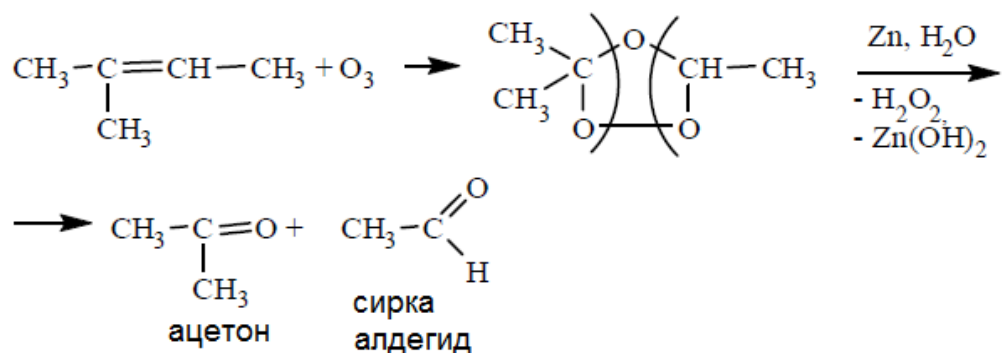


Агар қўшбоғ биринчи углерод атомидан кейин бўлса, унда СО₂ ҳам ҳосил бўлади:



4 Олефинларни озонлаш – Гаррис реакцияси

Олефинларга пастхарафатда озон биланишлов берилганда озонидлар ҳосил бўлади, унинг рух кунуни иштирокида сув таъсирида парчаланиши натижасида алдегид ва кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, 2-метилбутен-2 ни озонлаш натижасида ацетон и сирка альдегид ҳосил бўлади:



5. Этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ оксид ишлаб чиқариш

ЭТИЛЕНОКСИД ([оксиран](#), 1,2-эпоксидан) - мол. м. 44,05; эфир ҳидини эслатувчи рангсиз [газ](#) ёки суюқлик; Т.суюқ. -112,5 °С, Т.қайн.10,7 °С; 0,8697; 1,3597; сув, этанол, углеводородлар ва бошқа органик эритувчиларда яхши эрийди.

Этилен оксид органик синтезнинг муҳим маҳсулоти ҳисобланади. Муҳим кимёвий хомашё сифатида этиленоксид ишлаб чиқариш полиэтилендан кейинги иккинчи ўринда туради ва дунё бўйича унинг истеъмоли 14,6% тенг (1-жадвал). У этиленгликол, галогенгидринлар, этаноламинлар, диоксан, фенилэтанол, полиэтиленгликол, ноионоген СФМ ишлаб чиқаришда ва медицинада медицина инструментлари ва бир марта фойдаланилувчи шприцларни стерилизациялашда қўлланилади.

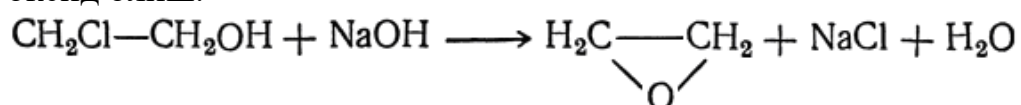
Жадвал - Дунё бўйича этилен оксид ишлаб чиқариш

Давлатлар	Ишлаб чиқариш корхоналари сони	Ишлаб чиқариш қуввати, минг тонна
Шимолий Америка АҚШ, Канада, Мексика)	16	5443
Жанубий Америка Бразилия, Венесуэла)	3	394
Россия	3	620
Европа		
Белгия	2	770
Франция	1	215
Германия	4	995
Нидерландлар	2	460
Испания	1	100
Туркия	1	115
Англия	1	300
Яқин Шарқ		
Эрон	2	201
Кувайт	1	350
Саудия Арабистони	2	1781
Осиё		

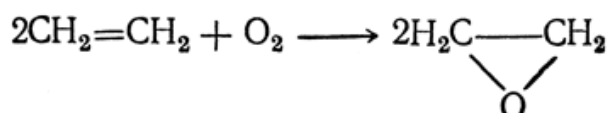
Хитой		1354
Тайван	4	820
Ҳиндистон	2	488
Индонезия	1	175
Япония	4	949
Малайзия	1	385
Жанубий Корея	3	740
Сингапур	1	80

6. Этиленоксид олиш усуллари

6.1 Этиленхлоргидринга концентрланган ишқорлар таъсир эттириш билан этилен оксид олиш:

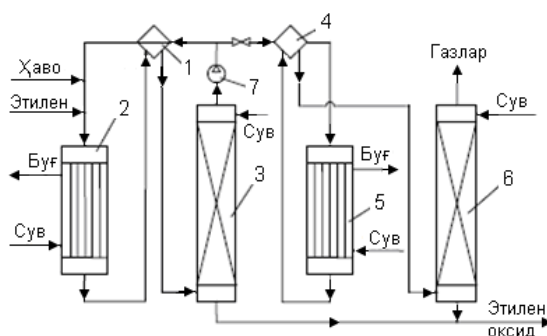


6.2 Этиленни майдаланган кумуш катализатори иштирокида ҳаво кислороди ёрдамида 300—400° С ҳароратда оксидлаш:



Этиленни оксидлашда кумуш катализаторининг кўплаб модификациялари таклиф этилган. Ташувчи сифатида пемза, силикагел, алюминий оксид, висмут ва бошқалардан фойдаланилади. Активаторлар сифатида сурма, висмут, барий пероксид қўлланилади. Дезактиваторлар сифатида олтингугурт, галогенлар қўлланилади. Улар кумушни селектив таъсирини кучайтиради.

Этиленни ҳаво кислороди иштирокида оксидлаш этилен оксид олишдаги биринчи вариант бўлиб, у ҳозиргача ўз мавқеини йўқотмаган. Унинг соддалаштирилган технологик схемаси 1-рамда ифодаланган.



2- расм. Этиленни ҳаво билан оксидлаш орқали этиленоксид олиш схемаси:

1,4-иссиқлик алмаштиргичлар; 2,5-реакторлар; 3,6-абсорберлар; 7-компрессор.

Оксидлаш иккита трубали 2 ва 5 реакторларда олиб борилади. Бунда этиленоксид биринчи босқичдан кейин реакцион газлардан ажратиш учун оралик абсорбцияланади. Бу этилен конверсия даражасини кўпайтирганда этилен оксидни кейинги оксидланиши секинлаштирилади, натижада жараён селективлиги ортади. Ундан ташқари оксидлашни биринчи босқичида ҳосил бўлган газларни циркуляциясини амалга ошириш имконини яратади, бу эса этилен ва кислородни тўлиқ сарфланишига имкон яратади ва аралашмаларни портлаш хавфини камайтиради.

Тоза ҳаво ва этилен биринчи босқичли оксидлашга юборилишдан аввал шу босқичдан келаётган рециркулланган газлар билан аралаштирилади. 3-абсорбер юқорисидаги газлар (ишчи босимгача сиқилгандан сўнг) 1-иссиқлик алмаштиргичда 2-реактордаги газ билан қўшимча иситилади. 2-реакторга келаётган аралашма таркиби 4...6 % (ҳажм) этилен, 6...8 % (ҳажм.) кислород ва 8...10 % (ҳажм) CO₂; қолгани — азот ва дастлабки этиленли инерт аралашмалардан иборат.

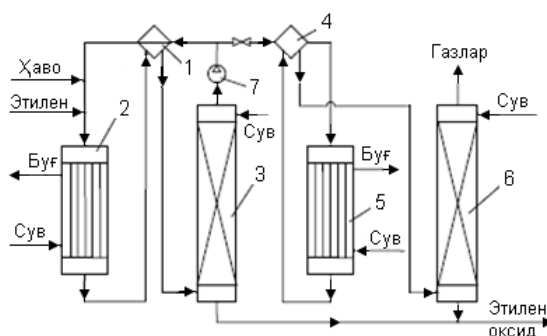
Биринчи реактордаги оксидлаш жараёни 1-4 секунд вақтда давомида ва этилен конверсия даражаси 30...40 %, этилен оксид миқдори 1,5% (ҳажм) бўлгунча боради. Газ иссиқлигидан 1-иссиқлик алмаштиргичда дастлабки хомашё аралашмани иситиш учун фойдаланилади ва газлар қўшимча соутилгандан сўнг биринчи босқичли 3-абсорберга юборилади, у ерда этиленоксид сувга юттирилади. Абсорбердан чиқаётган газлар иккита очимга ажралади: асосий қисм биринчи босқичли оксидлаш реакторига, қолган қисми 4-иссиқлик алмаштиргич орқали 5-реакторга оксидлашни давом эттириш учун кетади. 5-реакторда этиленоксидни максимал миқдорда ҳосил бўлиш учун оптимал шароит яратилади. 5-реактордан чиқаётган газлар 4-иссиқлик алмаштиргичда совутилади ва 6-абсорберга ўтказилади, у ерда этиленоксид абсорбентга ютилади. Абсорбердан чиқаётган газлар атмосферага ташланади, 3 ва 6-абсорбердан келаётган этилен оксид ва CO₂ эритмалари биргаликда қайта ишланади ва тоза этиленоксид

ажратиб олинади. Этиленни конверсия даражаси 90%, ўртача селективлик 65% бўлганда этиленоксидни этиленга нисбатан олгандаги чиқими 60% ташкил қилади.

Этиленни кислород билан оксидлаш этиленоксид олишдаги энг самарали усуллардан бири ҳисобланади. Оксидлашда қимматроқ кислородни қўлланилишига қарамай ушбу усулнинг афзаллиги оксидлаш селективлигини 70-75% оширилганлиги ва этиленни кетувчи газлар билан биргаликда атмосферага чиқишини камайтирилгани, ҳамда жихозлар ўлчамини кичиклаштирилганидир.

Этиленни кислород билан оксидлашда ҳам этиленоксид абсорбциялангандан сўнг газларни рециркуляцияси амалга оширилади. Оксидлаш реакциясида этилен кислородга нисбатан ортикча миқдорда олинади ва реактордан битта ўтиш даврида этиленнинг конверсия даражаси $\gg 10\%$ тенг бўлади. Инерт аралашмаларни этилен ва кислороддаги миқдори унча кўп бўлмайди, шунинг учун аралашма таркибини бир хил ушлаб туриш учун газнинг оз қисмини чиқариб туриш етарлидир. Бу эса битта реакторда ишлаш имконини яратади. Бироқ CO_2 ҳосил бўлаётганлиги сабабли, рециркулятдаги унинг концентрациясини бир хилда ушлаб туриш учун циркулланувчи газни CO_2 дан тозалаб туриш талаб этилади.

Этиленни кислород билан оксидлаш орқали этиленоксид ишлаб чиқариш технологик схемаси 2-расмда ифодаланган.



2-расм. Этиленни кислород билан оксидлаш орқали этиленоксид ишлаб чиқариш технологик схемаси: 1—реактор; 2, 8, 10—иссиқлик алмаштиргичлар; 3—буғгенератор; 4—совутгич; 5, 6, 13— абсорберлар; 7—циркуляцион компрессор; 9—

десорбер; 11–буғлатиш колоннаси; 12,14–ректификация колонналари; 15–насос; 16–дроссел вентил; 17–конденсатор; 18–сепаратор; 19–қайнатгич

Рециркулланган газ 2МПа босимгача сиқилади ва 2-иссиқлик алмаштиргичда иситилади ва тоза этилен ва кислород билан аралаштирилади. 1-реакторга келаётган аралашма таркиби 20...30% (ҳажм) этилен, 7...8 % (ҳажм) кислород ва 4...5 % (ҳажм) CO₂; қолгани– дастлабки газлардаги инерт аралашма (N₂, Ar ва ҳ.к.). Оксидлаш 1-трубали реакторда олиб борилади, трубалар орасига совутиш воситаси юборилади; 2-буғ генераторида буғ 2МПа босимда ҳосил бўлади. Таркибида 1,8-2 % (ҳажм) этиленоксид бўлган реакция газлари 2-иссиқлик алмаштиргичда ва 4- совутгичда совутилади ва 5-абсорберга узатилади, у ерда этиленоксиднинг ҳаммаси ва СО₂ нинг бир қисми сувга ютилади. Абсорбердан кейин газлар икки оқимга бўлинади: биринчи оқим тўғри рециркуллашга, иккинчиси эса 6-абсорберга СО₂ ни калий карбонатнинг сувли эритмаси билан ювиш учун юборилади:



Босим остида совуқ шароитда калий карбонат газ таркибидаги СО₂ ни ютади ва ушбу тозаланган газ 7-компрессор ёрдамида ишчи босимгача сиқилгандан сўнг реакторга қайтарилади. Абсорберда ҳосил бўлган эритма 8-иссиқлик алмаштиргичда иситилади, дросселланади ва 9-абсорберга ўтказилади. У ерда иситиш билан СО₂ ҳайдалади. Регенерланган абсорбент насос ёрдамида 8-иссиқлик алмаштиргич орқали 6-абсорберга қайтарилади. 5-абсорбер кубдаги этиленоксид ва СО₂ дан иборат сувли эритма 0,5 МПа босимгача дросселланади ва 10-иссиқлик алмаштиргич орқали 11-буғлатиш колоннасига юборилади, у ерда этиленоксид СО₂ ва сувнинг бир қисми ҳайдалади. Сувнинг асосий қисми кубда қолади ва 10-иссиқлик алмаштиргичда совутилгандан сўнг 5-абсорберга қайтарилади. 11-буғлатиш колоннадаги буғлар 12-ректификация колоннага келади, у ерда СО₂ ва этиленоксиднинг бир қисми ҳайдалади. Этиленоксид газ таркибидан 13-абсорберда сувга ютилади, сувли эритма 11-колоннага ўтади.

12-колонна куб суюқлиги 14-ректификация колоннасида фракцияларга ажратилади ва тоза этиленоксид ажратиб олинади.

Ушбу усул билан этиленоксид ишлаб чиқариш тежамкорлиги жихатидан ҳаво билан оксидлаш усулига нисбатан устунликка эга.

Афзалликлари:

- иссиқликдан самарали фойдаланиш усули амалга оширилган;
- атроф-муҳитга зарарли ташланмалар чиқарилмайди.

ПРОПИЛЕН ОКСИД ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

1. Пропилен оксид (метил оксиран, 1,2-пропиленоксид, 1,2-эпоксипропан) рангсиз, шаффоф, тез алангалануви, эфир ҳидли суюқлик. Органик эритувчиларда яхши эрийди, сув билан 20 °С температурада 1:1,5 нисбатда аралашади. Унинг физик хоссалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жалвал

Пропилен оксиднинг физик хоссалари

Кўрсаткичлар	Қийматлари
Молекуляр массаси	58
Суюқланиш температураси, °С	112
Қайнаш температураси, °С	34,5-34,9
Зичлиги, d_4^{20} г/см ³ 20 °С	0,859
Нур синдириш кўрсаткичи n_4^{20}	1,3660
Критик температураси, °С	209,15
Критик босим, МПа	4,92
Иссиқлик сиғими, Ср° Дж/кг•К	1,97
Динамик қовушқоқлиги (25°С), мПа•с	0,28

Пропилен оксид кўп тоннада ишлаб чиқариладиган маҳсулот ҳисобланади. Унинг асосида полиуретанлар, гликолар, косметик воситалар, сирт-фаол моддалар, медицина препаратлари олинади. Шунингдек пропилен оксид – пропиленгликол, эпихлоргидрин каучуклар, полиэфир смолалари

Пропилен оксид кўп тоннада ишлаб чиқариладиган маҳсулот ҳисобланади. Унинг асосида полиуретанлар, гликолар, косметик воситалар, сирт-фаол моддалар, медицина препаратлари олинади. Шунингдек пропилен оксид – пропиленгликол, эпихлоргидрин каучуклар, полиэфир смолалари олишда оралик маҳсулот ҳисобланади.

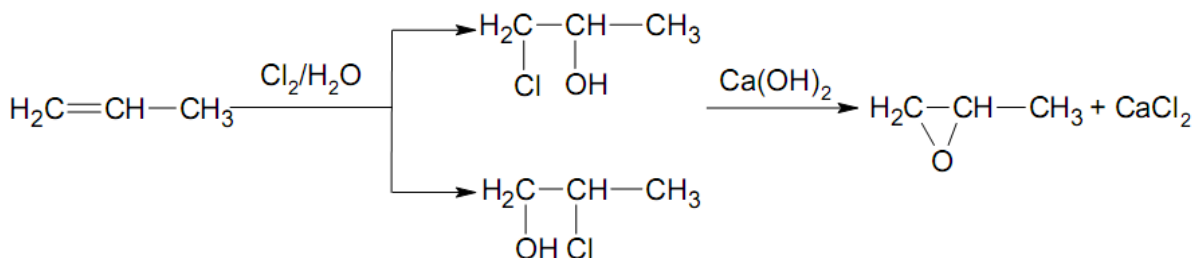
2. Пропилен оксидни дунё бўйлаб ишлаб чиқариш йилига 10 млн тоннани ташкил қилади. Унинг 65%-и блок сополимерлар олишда (полиуретанлар, полиэфирлар, пластификаторлар), 18%-и пропиленгликолга қайта ишланади, қолган қисмидан олиго- ва полипропиленгликол, уларнинг алкил эфирлари, изопропаноламинлар ва бошқа маҳсулотлар олинади. Ҳозиргача пропиленни тўғри оксидлаш билан пропилен оксид ишлаб чиқаришнинг самарали усули яратилмаган.

Ҳозирда пропилен оксид ишлаб чиқаришнинг қуйидаги усуллари мавжуд:

- хлоргидринли;
- электрохимёвий;
- пропиленни надкислоталар билан эпоксидлаш;
- пропиленни молекуляр кислород билан оксидлаш (газ ва суюқ фазада, сирка кислота иштирокида);
- пропиленни углеводород пероксидлари билан оксидлаш.

Дунёда саноат миқёсида пропилен оксид ишлаб чиқаришда асосан хлоргидринли ва пропиленни углеводород пероксидлари билан оксидлаш усулидан фойдаланилади.

Хлоргидринли усул. 1968 йилга қадар пропилен оксид фақат хлоргидринли усул билан олинган:



Реакцияда оралиқ маҳсулот пропиленхлоргидрин ҳосил бўлади, унга охакли сут билан ишлов бериш натижасида пропилен оксид ва калций хлорид олинади.

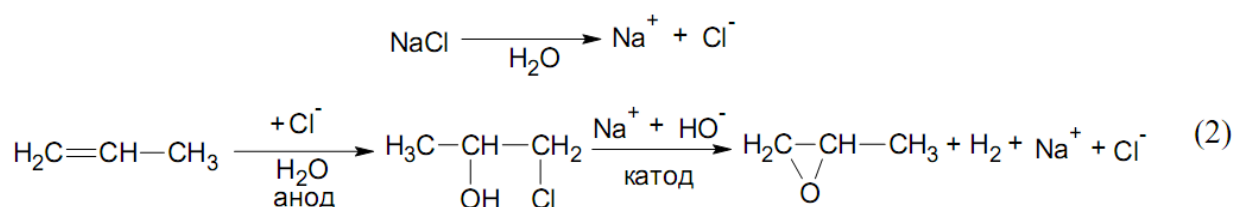
Ушбу жараёнда эквимол миқдорда олинган пропилен ва хлор ортиқча миқдорда олинган сув билан аралаштирилади. Реакция 35-40 °С температурада олиб борилади.

Реакцияда қўшимча: дихлорпропан, дихлордипропил эфир изомерлари, хлорацетон ва бошқа моддалар ҳосил бўлади. Пропиленхлоргидрин чиқими 87-

90% ни пропилен оксид эса 95%-ни ташкил қилади. Олинган пропилен оксид гидратацияланиб, гликолга айланмаслиги учун уни тезда ҳайдаш учун йўналтирилади. Реакцияга киришмаган пропилен ажратилади ва реакцияга қайтарилади.

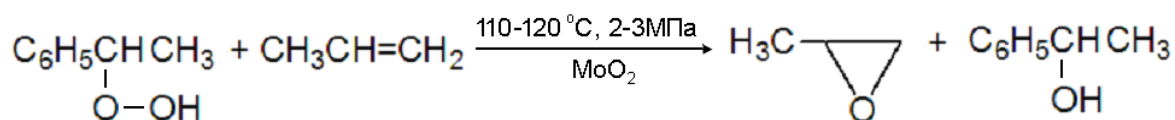
Бироқ ушбу усул да камчиликлар ҳам мавжуд: эркин хлор ва калций гидроксиднинг нархи қиммат, шунингдек кўп миқдорда султирилган (5-6%) калций хлорид эритмаси ҳосил бўлади.

Пропилен оксид олишнинг электрохимёвий усули. Ушбу усулда битта аппаратда ош тузининг электролизи, пропиленни гипохлорлаш ва ҳосил бўлган пропиленхлоргидринни электролизёр катодида олинган натрий гидроксид эритмаси билан ишлов бериш жараёнлари амалга оширилади. Содир бўладиган реакциялар йиғиндисини қуйидагича ифодалаш мумкин:



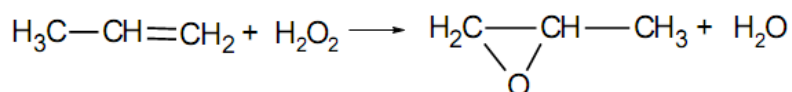
Пропилен оксид ҳосил бўлиш даражаси 20-25%. Жараённинг афзаллиги: оқова сувлар ҳосил бўлмаслиги, оралиқ маҳсулотлар миқдори кам бўлади. Камчилиги: электролитни органик бирикмалардан тозалаш мураккаб технологик жараён ҳисобланади. Шунинг учун ушбу усул саноатда кам қўлланилади.

Харкон-жараён. 1968 йилдан бошлаб пропилен синтезининг алтернатив усули пайдо бўлди. Ушбу усулда пропилен органик гидропероксидлар билан ўзаро реакцияга киришади. Бу усул Харкон-жараён номини олди (ушбу усулни яратган фирманинг номи). Бунда эпоксидлаш воситаси сифатида этилбензол гидропероксид, катализатор сифатида молибден бирикмалари қўлланилади:



Пропилен оксид чиқими 80-90 %-ни ташкил қилади.

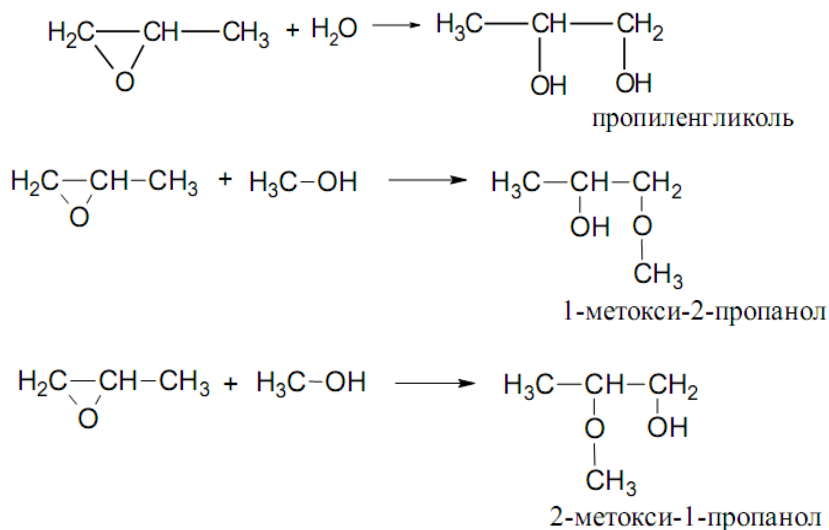
Пропиленни органик эритувчи мухотида титанли силикалитлар иштирокида водород пероксидининг сувли эритмаси билан эпоксидлаш пропилен оксиди олиш реакцияси қуйидаги кўринишга эга:



Реакцияда пропилен молекуласини водород пероксид молекуласи билан ўзаро таъсири натижасида пропилен оксиди ва сув молекуласининг ажралиши кўрсатилган.

Реакция нисбатан паст температурада 30-60 °С ва паст босимда (3-8 МПа) амалга оширилади. Пропилен ва водород пероксид бир-бири билан ёмон аралашishi, яъни ўзаро эримаслигини эътиборга олган ҳолда, реакцияни органик эритувчи иштирокида олиб борилган (паст спиртлар). Унда эритувчи пропилен ва водород пероксидни гомогенизатори вазифасини ўтаган, уларни қаттиқ катализатор юзасида ўзаро таъсирини таъминлаган..

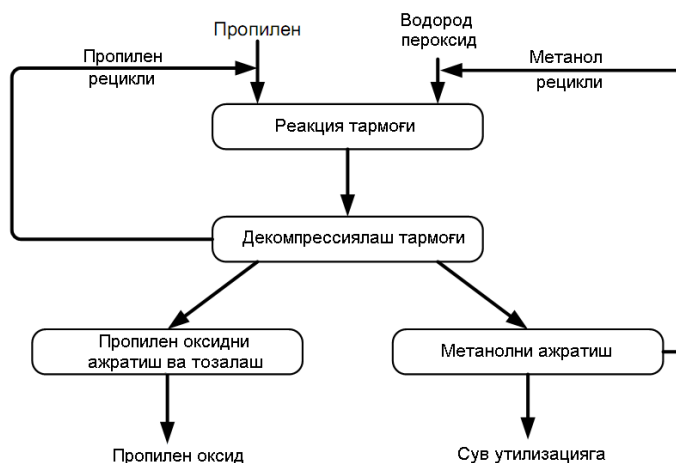
Жараёнда асосий реакциядан ташқари қўшимча реакциялар натижасида оз миқдорда пропиленгликол, 1-метокси-2-пропанол, 2-метокси-1-пропанол ва бошқа моддалар ҳосил бўлиши мумкин:



Шуни таъкидлаш жоизки, ҳар бир оралиқ маҳсулот мақсадли бўлиши мумкин. Масалан пропиленгликол кимё, автомобил, авиация, лак-бўёқ, нефт-газ тармоқларида кенг қўлланилади. Ундан ташқари бошқа гликоллarga нисбатан

пропиленгликол деярли захарли эмас, шунинг учун у озиқ-овқат, фармацевтика, парфюмерия ва бошқа саноат тармоқларида кенг қўлланилмоқда. 1-метокси-2-пропанол, 2-метокси-1-пропанол эритувчи сифатида лок-бўёқ саноатида, қоплама ва тозаловчилар сифатида қўлланилади.

Шундай қилиб пропиленни водород пероксид билан гетероген катализатор иштирокида тўғри эпоксидлаш усули самарали ҳисобланади. Ушбу усул билан пропилен оксид олиш технологиясини қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин:



1-расм. Пропилен оксид олиш жараёнининг блок схемаси

АҚШ нинг Питтсбург университети кимёгарлари Кунлай Чен (Qunlai Chen) ва Эрик Бекман (Eric Beckman) пропилен оксид синтез қилишнинг янги усулини яратдилар. Ушбу усулда титан-цеолитли катализатор иштирокида бевосита водород ва кислороддан водород пероксид олинган ва у пропиленни эпоксидлашда қўлланган. Янги усулнинг афзаллиги: синтез жараёни экологик хавфсиз суюқ углерод тўрт оксидида олиб борилади (таркибида оз миқдорда сув ва метанол бўлади). Пропилен оксид чиқими 82%-ни ташкил қилади.

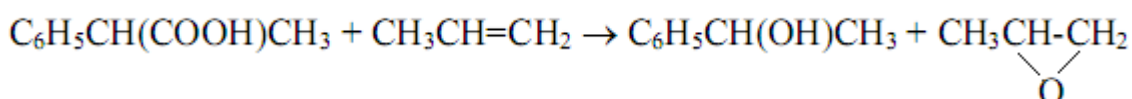
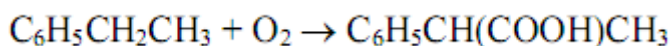
Пропилен оксид олишнинг кумол усули

Ушбу усул билан пропилен оксид олиш юқори конверсия (99,5%) ва селективликка (98-99,3%) эга. Бунда 1т пропилен оксид олиш учун 0,78 т пропилен, 0,21 т кумол, 0,006 т водород керак бўлади.

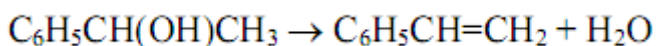
Пропилен оксид ва стиролни биргаликда олиш

Ушбу усул билан пропилен оксид олиш Россиядаги “Нижекамскнефтехим” ОАЖ ишлаб чиқаришга 1982 йили декабр ойида жорий қилинган. Бундай ишлаб чиқариш корхоналари дунё бўйича тўртта.

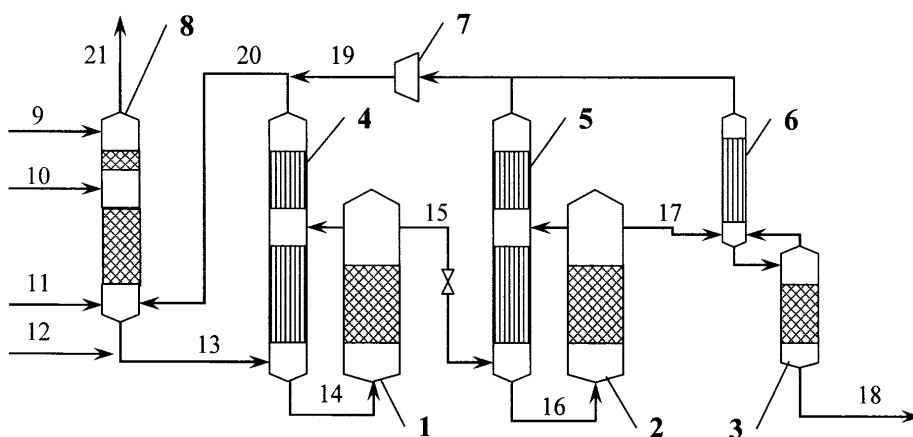
Хомашё сифатида этилбензолдан фойдаланилади. Этилбензол ҳаво кислороди таъсирида 130 °С да оксидланиши натижасида гидропероксидга айланади ва молибденли катализатор иштирокида 90-100 °С температура ва 1,6-6,5 МПа босимда пропилен билан реакцияга киришади:



Метилфенил карбинолни 180-280 °С температурада TiO_2 катализатори иштирокидаги дегидратацияси натижасида стирол ва сув қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



Пропилен ва водород пероксиди асосида пропилен оксид олиш технологияси билан танишамиз (2 расм).



2-расм. Пропилен ва водород пероксиди асосида пропилен оксид олиш технологияси:

1,2,3- катализаторли эпоксидлаш реакторлари; 4,5- иссиқлик алмаштиргич-конденсатор; 6-қайтар конденсатор; 7- циркуляцион компрессор, 8-пропилен абсорбери; 9-сувли абсорбер; 10-органик эритувчи; 11- пропилен; 12-водород пероксид; 13-аралашма; 14-совутилган оқим; 15-оқим; 16-циркуляцион оқим; 17-оралиқ реакция массаси; 18-ҳосил бўлган реакция массаси; 19-сиқилган оқим; 20-бирлаштирилган оқим; 21-техник кислород.

1-реакторга эпоксидлаш учун водород пероксиднинг 40%-ли сувли эритмаси, хомашё пропилен, шунингдек метанолда эриган қайтар пропилен юборилади. Биринчи реакторда 0,8 МПа босим ва 45 °С температурада реакция содир бўлади. Иккинчи реакторга пропилен ва водород пероксид юборилади. Изотермик эпоксидлаш жараёни 0,24 МПа босим ва 52 °С температурада олиб борилади. 3-чи реакторга пропилен ва водород пероксид юборилади. Унда адибат эпоксидлаш 0,24 МПа босим ва 52-58 °С температурада олиб борилади. 2- ва 3-реакторларда ҳосил бўлган газлар компрессорларда 1,0 МПа босимгача сиқилади ва 1-реактордаги газлар билан аралаштирилади ва абсорбция жараёнига йўналтирилади. Абсорберда пропилен деярли тўлиқ ушланади, водород пероксиднинг сувли эритмасидан метанол буғлари ушланади.

1-реакторда реакция массасининг қайнаш температурасида эпоксидлаш реакцияси амалга оширилади. Унда водород пероксидининг конверсия даражаси 75%-ни ташкил қилади. Ҳосил бўлган буғ-суюқлик аралашмаси 4-конденсаторга юборилади. У ерда буғсимон пропилен конденсацияланади, суюқлик эса 2-15 °С да совутилади. Совутилган 14-оқим реакторга қайтарилади.

1-реактордаги бирламчи реакция массаси 15-оқим дросселланади ва 2-реакторга юборилади. У ерда эпоксидлашнинг иккинчи босқичи амалга оширилади. Унда водород пероксидининг конверсия даражаси 95%-ни ташкил қилади. 17-оралиқ реакция массаси энди 3-реакторга йўналтирилади.

Эпоксидлашнинг учинчи босқичида 6-тескари конденсатор билан таъмирланган колонна туридаги 3-адиабат реакторидан фойдаланилади. Реактор баландлиги бўйлаб реакция массаси таркибидаги пропилен концентрацияси камайиб боради, суюқлик температураси кўтарилади, у эса водород пероксид ва пропилен қолдиқларини интенсив равишда сарфланишига олиб келади. Водород пероксиднинг конверсия даражаси 99%-ни ташкил қиладиган 18-реакция массасини ректификация тармоғига юборилади. У ерда пропилен оксид ажратилди ва органик эритувчи регенерацияланади.

14,15,16-оқимларга реакция массаси рН ини ёки температурани стабилловчи қўшимчалар киритилади. Эпоксидлашда водород пероксиднинг бир қисми парчаланиши натижасида сув ва молекуляр кислород ҳосил бўлади. Кислород ва газсимон пропилен газ оқимини ҳосил қилади, улар 4,5-иссиқлик

алмаштиргичнинг юқори томони ва 6-қайтар конденсатор орқали ташқарига чиқарилади. Газ оқими 5-иссиқлик алмаштиргич-конденсатор ва 6-қайтар конденсатор орқали 7-циркуляцион компрессорга ўтказилади. 19-сиқилган оқим газ оқими 4-иссиқлик алмаштиргич-конденсатордан келаётган газ билан аралаштирилади, сўнгра бирлаштирилган 20-оқим 8-абсорбернинг пасстки томонига юборилади.

8-абсорбернинг пасстки секциясида органик эритувчи ёрдамида газ оқимидаги пропилен адсорбirlанади, юқори секциясида эса сувли абсорбент ёрдамида органик эритувчи буғлари ушланади. Сув абсорбенти сифатида сувдан фойдаланилади, кам учувчан моддаларнинг сувли эритмаси, 2-5%-ли водород пероксид эритмаси. Натижада 21-техник кислород оқими ҳосил бўлади. Ректификация тармоғи учта ректификация колоннадан иборат. Биринчи колоннада 0,5-1,0 МПа босим остида реакция массасидан пропилен, пропан ва паст температурада қайновчи моддалар ажратилади. Иккинчи колоннада 0,1-0,2 МПа босим остида пропилен оксид ажратилади. Учинчи колоннада эса атмосфера босимида органик эритувчи регенерацияланади.

МАЎВЗУ ЮЗАСИДАН НАЗОРАТ САВОЛЛАР::

- 1.Азотли муҳим реагентларсинтези ва технологияси
- 2.Пропилен оксид ишлаб чиқариш тенологияси

10- амалий машғулот:АРОМАТИК ВА НАФТЕН УГЛЕВОДОРОДЛАРИНИ ОКСИДЛАШ БИЛАН КИСЛОРОДЛИ БИРИКМАЛАР ОЛИШ

1.Кириш.Ароматик углеводородлар классификатсияси. Бензол ва унинг тузилиши.

Молекуласида атомларнинг изига хос боғланишли сиклик гуруҳи-бензол ядроси бор органик бирикмалар ароматик углеводородлар дейилади. Ароматик

углеводородларнинг халқаро номи аренлар деб аталади. Ароматик углеводородлар икки синфга ажратилади:

1. Оддий бензол ҳалқали ароматик углеводородлар-оматик углеводородлар (бензол ва унинг гомологлари) киради.

2. Конденсирланган (туташ бензол ҳалқали) ароматик углеводородлар уларга молекуласида иккита ва ундан ортиқ бензол ядроси мавжуд билган

Ароматик углеводородлар (нафталин, антратсен, фенантрен) киради.

Аренларнинг молекулалари ҳалқали тузилишга эга. Бундан ташқари, уларнинг баъзилари хушбӯй ҳидга эга. Шунинг учун уларнинг тарихий номи ароматик углеводородлар сақланиб қолingan.

Ароматик бирикмалар структурасининг асосини бензол ҳалқаси ҳосил қилиб, бу ҳалқа навбатма навбат оддий ва қишбоғлар билан бириккан олти та углерод атомидан ташкил топган. Бу формулани 1865 йилда немис химиғи Кекуле таклиф этган. Бензол ароматик бирикмалар орасида энг олдин ирганилганларидан биридир. Унинг углерод атомлари қишбоғли олти аъзоли ҳалқа ҳосил қилиб, боғланганлигини аниқладилар. Лекин бензолнинг хоссалари бошқа тийинмаган бирикмаларникидан фарқ қилар, бирикиш реаксияларидан кира алмашилиш реаксияларига осон киришади. Ароматик бирикмалар молекуласига нитроловчи агентлар масалан, нитрат кислота таъсирида нитрогруппалар NO_2 нитролаш дейилади.

Оддий бензол ҳалқали ароматик углеводородларнинг энг оддий вакили бензол C_6H_6 билиб, уни 1825- йилда инглиз кимёғари ва физиги М. Фарадей кокс газидан ажратиб олган. 1834- йилда эса Митчерлих бензол таркибини ирганган. 1845 - йилда Гофман тошқимир таркибида бензол борлигини аниқлади. Бензол молекуласида олти та углерод атоми ва олти та водород атоми мавжуд билади:

Бензол молекуласининг тузилишини атсетилендан ҳосил билиш реаксияси билан узил-кесил исботланди. Структура формуласида навбатлашиб келадиган учта бирламчи ва учта иккиламчи $\text{C}-\text{C}$ боғланишлар тасвирланади. Лекин бундай тасвирлаш бензолнинг ҳақиқий тузилишини акс эттирмайди. Ҳақиқатда бензолда $\text{C}-\text{C}$ боғланишлар тенг қимматли ва уларнинг хоссалари бирламчи

боғланишларнинг ҳам, қишбоғларнинг ҳам хоссаларига ихшайди. Бу хусусиятлар бензол молекуласининг электрон тузилиши билан тушунтирилади.

Бензолнинг электрон тузилиши. Бензол молекуласида углероднинг ҳар қайси атоми sp^2 гибридланиш ҳолатида бўлади. У иккита қишқи углерод атомлари ва водород атоми билан учта σ -боғланиш орқали боғланган. Натижада ясси олтибурчаклик ҳосил бўлади: углероднинг олти атомининг ҳаммаси ва барча σ -боғланишлар $C-C$ ва $C-H$ битта текисликда ётади. Гибридланишда иштирок этмайдиган тиртинчи электрон (π -электрон)нинг электрон бўлути гантел шаклида бўлади ва бензол ҳалқасининг текислигига перпендикуляр ёъналади. Ҳар қайси углерод атомларининг бундай π -электрон бўлуллари ҳалқа текислигининг усти ва остида бир-бирини қоплайди. Натижада олти π -электрон умумий электронлар бўлути ва барча углерод атомлари учун ягона кимёвий боғланишни ҳосил қилади. Катта электрон зичлигининг иккита соҳаси σ -боғланишлар текислигининг иккала томонида жойлашади.

Бензол гомологлари алкилбензоллар деб юритилади. Улар молекуласидан битта водород атоми ажралиб чиқса бир валентли ароматик радикаллар ёки ариллар (Ar) ҳосил бўлади. Масалан, C_6H_5 -fenil, $CH_3-C_6H_4$ - tolil, $(CH_3)_2C_6H_3$ - ксиллил деб аталади. Бензолнинг икки валентли радикали C_6H_4 fenilen, $C_6H_5-CH_2$ - бензил радикали дейилади.

Агар бензол молекуласидаги водород атомлари бир нечта радикал билан алмашган бўлса, унинг қуйидаги изомерлари ҳосил бўлади:

а) Иккита водород алмашган ҳосилалари қуйидагича номланади:

Иринбосарлар ёнма-ён жойлашган бўлса, бундай изомерлар орто-изомерлар (o-), яъни 1,2-изомер дейилади;

Иринбосарлар битта углерод атоми билан ажратилган углерод атомларида жойлашган бўлса, бундай изомерлар мета-изомерлар (m-), яъни 1,3-изомер дейилади; Олиниш усуллари. Ароматик углеводородлар, яъни бензол ва унинг гомологлари киблаб миқдорларда нефтдан ва тошкимирни қумқ ҳайдаш (кокслаш) пайтида ҳосил бўладиган тошкимир смоласидан олинади. Тошкимир кокс-кимё ва газ заводларида қуруқ ҳайдалади.

Сиклогексаннинг бензолга айланиш реакцияси (дегидрогенланиш) бензолни 3000С да катализатор (Пт кукуни) устидан итказилганда ҳосил бўлади. Тийинган углеводородларни дегидрогенлаш реакцияси билан ароматик углеводородларга айланиши ҳам мумкин. Масалан:



Рус олимлари Н.Д.Зелинский ва Б.А.Казанский усули бийича бензол олиш учун активланган кимир солинган 6000С гача қиздирилган най орқали атсетилен итказилади. Атсетиленнинг учта молекуласи полимерланиши натижасида бензол ҳосило бўлади:



Кимёвий хоссалари жиҳатидан бензол ва унинг гомологлари тийинган ва тийинмаган углеводородлардан фарқ қилади. Улар учун хос реакциялар бензол ядросидаги водород атомларининг ирнини олиш реакцияларидир. Бу реакциялар тийинган углеводородлардагига қараганда осон амалга ошади. Органик бирикмаларнинг кипчилиги шу ёъл билан олинади.

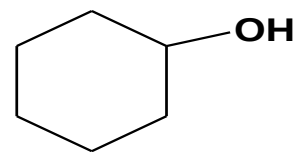
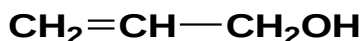
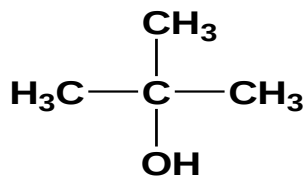
Aromatik uglovodorodlarning fizik xossalari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish temperatura si, °C	Qaynash temperat urasi, °C	Zichligi, d ₄ ²⁰	n _d ²⁰
Benzol	C ₆ H ₆	5,5	80,1	0,8791	1,5017
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	-95	111	0,8670	1,4968
O-ksilol	1,2-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	-25	144	0,8802	1,5056
N-ksilol	1,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	13	138	0,8610	1,4959

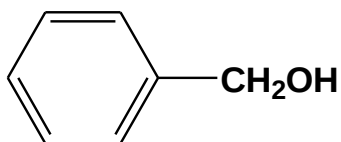
Таркибида углерод, водород билан бирга кислород сақлаган органик моддаларнинг тури ва сони жуда кўп. Кислород атоми турли функционал гуруҳлар таркибида мавжудлиги жихатидан, уларни қандай синфга оидлигини ажратиш мумкин.

Алифатик спиртлар

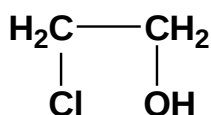
Умумий формуласи ROH бўлган бирикмалар спиртлар деб аталади, бу ерда R ҳар қандай алкил ёки алмашган алкил гуруҳи бўлиши мумкин.



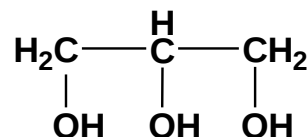
Бу гуруҳлар бирламчи, иккиламчи ёки учламчи; чизиқли ёки ҳалқали бўлиши, таркибида қўшбоғ тутиши, галоген атоми ёки ароматик ҳалқа тутиши мумкин:



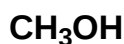
Учламчи бутил спирти
Бензил спирти



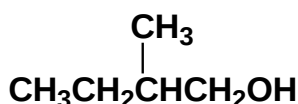
аллил спирти
этиленхлоргидрин
(β-хлорэтилспирти)



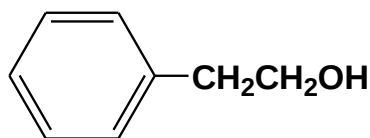
циклогексаноол
глицерин



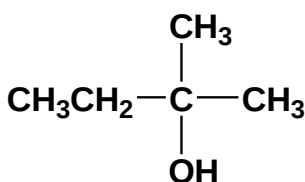
метанол



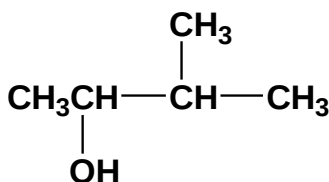
2-метилбутанол-1



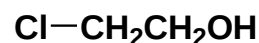
2-фенилэтанол



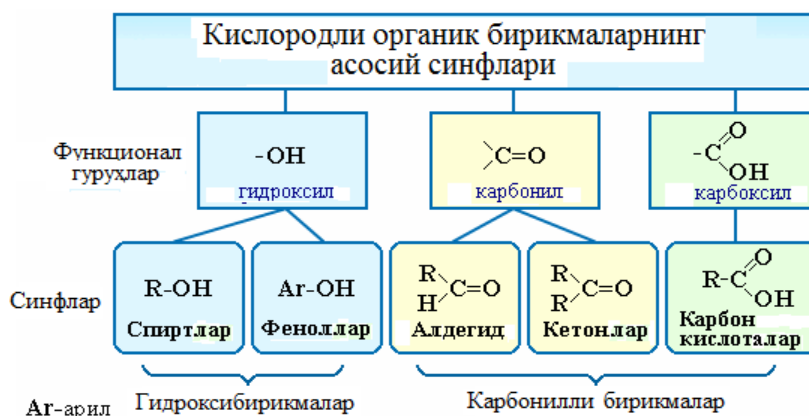
2-метилбутанол-2



3-метилбутанол-2



2-хлорэтанол

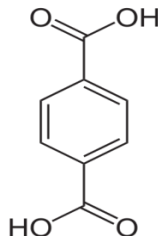


Ҳар бир синф бирикмалари турли хил ҳосилалар ҳосил қилади. Масалан, спиртлар ҳосилаларига - *оддий эфирларни* ROR' , карбон кислоталар ҳосилаларига - *мураккаб эфирларни* $RCOOR'$, *амидларни* $CONH_2$, *ангидридларни* $(RCO)_2O$, *хлорангидридларни* $RCOCl$ ва бошқаларни олиш мумкин. Ундан ташқари, таркибида турли хил функционал гуруҳлари бўлган гетерофункционал бирикмалар катта гуруҳни ташкил қилади:

- гидроксиалдегидлар $HO-R-CHO$,
- гидроксикетонлар $HO-R-CO-R'$,
- гидроксикислоталар $HO-R-COOH$ ва ҳ.к.

Углеводлар $C_x(H_2O)_y$ энг муҳим кислородли гетерофункционал бирикмалар туркумига киради, уларнинг молекуласида гидроксил, карбонил ва уларнинг ҳосилалари гуруҳлари мавжуд бўлари.

ТЕРЕФТАЛ КИСЛОТАСИ ВА УНИНГ ЭФИРЛАРИ



Терефталкислота(1,4-бензолдикарбоновая кислота) — пара ҳолда жойлашган икки асосли ароматик кислота.

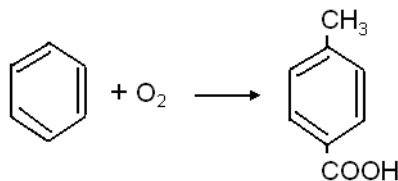
Традицион номланиши	<i>пара</i> -фтал кислота, 1,4-бензолдикарбон кислота
Кимёвий формуласи	$C_8H_6O_4$
Физикхоссалари	
Ҳолати	рангсиз кристал
Моляр массаси	166,14 г/ моль
Зичлиги	1,51 г/см ³
Термикхоссалари	
Т. суюқ.	427 °C
Т. аланг.	680 °C
Иссиқлик сифими	1,21 кДж/(моль·К)
Ҳосил бўлиш энталпияси	−816 кДж/моль

Терефтал кислотаси $HOOC - C_6H_4 - COOH$ катта амалий аҳамиятга эга. У полиэтилентерфталат ёки лавсан, терилен, даркон, ҳамда полибутилентерфталат ишлаб чиқаришда ишлатилади.

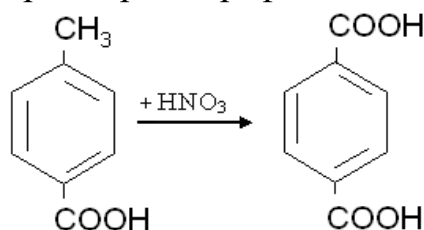
Терефтал кислотаси — оқ аморф порошок. 300⁰C ҳайдалади. У саноатда асосан п–ксилолни оксидлаб олинади. п–ксилолдан ташқари толуол ва бензол ишлатилади.

п–ксилолдан терефтал кислота олиш. п–ксилолни оксидлаш орқали терефтал кислотаси олишнинг бир неча усули мавжуд. Оксидловчи сифатида нитрат кислотаси ёки ҳаво кислороди ишлатилади. Айрим схемаларда жараён 2 босқичда олиб борилади. 1 босқичда ҳаво билан, 2 босқичда HNO_3 билан.

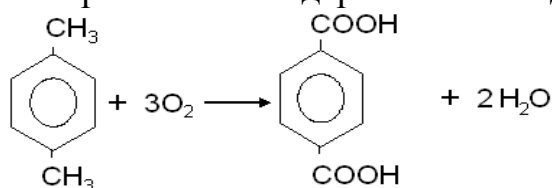
п-ксилолнинг 1 босқичли оксидлашда 200⁰С да, босим остида ва суюқ муҳитда олиб борилади. Бунда 20 – 25% нитрат кислотасидан 2,5 баробар кўп ишлатилади. п – Ксилолнинг 1 босқичида ҳаво билан реакциясида п – толуол кислотаси ҳосил бўлади:



2 босқичда эса HNO₃ таъсир эттириб терефтал кислота ҳосил бўлади.



п-ксилолни суюқ муҳитда ҳаво кислороди билан каталитик синтези, ҳозирги вақтда энг қулай усуллардан бири. Бу усул билан терефтал кислотасини олиш принципи қуйидагича. Жараён валентлиги ўзгарувчан оғир металллар Mg ва Co, боғланган Вг катализатори иштирокида олиб борилади. п– ксилолнинг усулдаги кислотасидаги эритмасидан ҳаво ўтказилади. Бу эритувчининг танланишига сабаб, тенефтал кислотаси уксусда эримайди, йўлдош маҳсулотлар эса эрийди. Оксидланиш реакцияси ҳаво юборилиши билан дарҳол бошланади.



Жараён иссиқлиги сув ёрдамида камайтирилади, реактор спиралида айланиб туради, маълум қисми боғланади. Эритувчи газ аралашмасидан конденсатлаб, ажратиб олиб қайтадан реакция колоннасига қайтарилади.

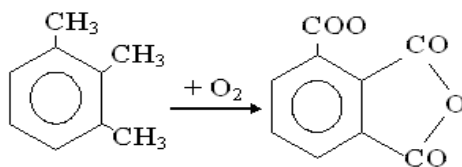
Жараён температурасини 175 – 200⁰С атрофида ушлаб турилади. Суюқ муҳитда жараён давом этиши учун босим 40аб.ва ундан юқори даражада ушлаб турилади. Шу билан ҳаво миқдорини портлаш даражасидан пастда ушлаб турилади.

Терефтал кислотасини центрифугада ажратилади, сув билан ювилади ва қурилади. Эритувчи аввал катализатор ва қўшимча смоладан ҳайдаш колоннасида ажратилади.

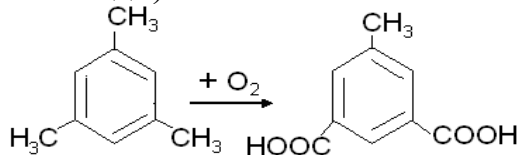
п-ксилолнинг конверсияси 95%, селективлиги 94%, олиниш частотаси 99% дан ошади. Жараён асбоблари коррозияга чидамли бўлиши учун пўлатдан (қотишма Ni, Мо ва Fe) ёки титандан иборат бўлиши керак.

Худди ана шу схема бўйича ароматик кислоталар ва уларнинг ангидридлари олиниши мумкин.

Масалан 1,2,3-учметил бензолни оксидлаб 1,2,3-бензол-уч карбон кислота ангидридини олиш мумкин.



Ёки мезитилен (1,3,5– учметил бензол) ни оксидлаб уч мезин кислотаси (1,3,5 бензол уч карбон кислотаси олинади).



Гемимелит ангидрид ва уч мезин кислотаси полиэфир смоласи олинадида ишлатилади. Оксидлашга фақат алкилбензолни эмас, балки унинг аралашмаларини ишлатиш мумкин. Олинган маҳсулотларни (ароматик кислоталар) ректификация ёки кристаллизация усули билан ажратилади.

Деструкция маҳсулотлари миқдори температура кўтарилиши билан ортиб боради, пропан учун 76 ва 98% 250 ва 373⁰С да.

Толуолдан терефтал кислотаси ва диметил терефталат олиш. Терефтал кислотаси ва диметилтерефталатнинг толуолдан олишнинг икки хил усули мавжуд:

3) толуолни хлорметиллаш, кейинчалик хлорметилтолуолни оксидлаш билан олинади;

4) толуолни бензой кислотасигача оксидлаш, кейинчалик калий бензоат олиш ва диспропорционирлаш усули билан олинади.

Толуолни хлорметиллаш учун водород билан тўйинтирилган 37% формалдегиднинг сувдаги эритмасини толуол билан таъсирдан олинади. Катализатор (ZnCl₂) нинг иштирокида олиб борилса жараён сезиларли ортади, лекин шу билан бирга қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади, асосан конденсация маҳсулотлари (метаннинг толуоли) ва метиннинг дихмерли бирикмалар.

Шунинг учун жараёни 70⁰С температурагача, катализаторсиз, олиб борилади. Хлорметиллаш бирин кетин 3 та реакторда олиб бориш мақсадга мувофиқ, биринчисида толуолни 65% ли конверсия даражасига, иккинчисида 85% ва охирида 97% гача конверсияланади. Олинган хлорметилланган аралашма маҳсулотлари 57% пара ва 43% орто-изомерушлаб туради. Ҳосил бўлган хлорметил толуолни кейинчалик икки хил усул билан: икки босқичли нитрат кислотасини оксидлаш билан, ёки хлорметил группасини гидролизлаши кейин нитрат кислотаси билан метил бензил спиртнинг оксидланиши билан ҳосил бўлади.

Хлорметил группасини юқори реакцияга киришувчанлиги учун нисбатан нитрат кислотаси билан паст *t* да осон реакцияга киришади. Алкил группасини оксидланиши фақат суёқ, муҳитда юқори *t* да ва юқори босимда боради.

Хлорметил ва алкил группасининг оксидланиши қуйидагича олиб борилади: хлорметил толуол – 40% ли HNO₃ билан аралатирилади ва 1 соат давомида қиздирилади. Бунда хлор ушламайдиган толуил кислота ҳосил бўлади. Сўнггра

HNO_3 нинг концентрацияси камайтирилади ва оксидлаш жараёни 160°C температурада ва 20 атм босимда олиб борилади.

Диметилтерефталат муҳим кимёвий маҳсулотлар туридан бўлиб, у полиэфир толалари, полиоксадиазоллар, полибензимидазоллар, алкид смол алари ва пластификаторлар олишда қўлланилади.

Хоссалари турли-туманлиги ва кристалланишини бошқариш мумкинлиги жихатидан ПЭТни турли сохаларда қўллаш имкониятлари кенг. У барча полимер материалларни қўллаш ҳажми бўйича дунёда бешинчи ўринни эгаллайди (6,5%).

ПЭТ ни қўллаш сохалари:

- реклама маҳсулотлари олинади;
- савдо ва медицина жихозлари ишлаб чиқарилади;
- қурилишда;
- экранлар, дисплейлар;
- совутиш жихозлари;
- ҳимоя ойналари;
- автомобил хавфсизлик ёстиқлари;
- армирланган шланглар;
- қадоқлаш тасмалари;
- баннер матолари;
- корд матолари;
- ПЭТ бутилкалари;
- озиқ овқат ва фармацевтика саноатида: филера, подшипниклар, роликлар, араларширгичлар ва ҳ.к.;

ДМТ ишлаб чиқарувчи давлатлар:

Япония, Хитой, Жанубий Корея, Хиндистон;

Германия, Польша, Испания, Белорусия, Россия;

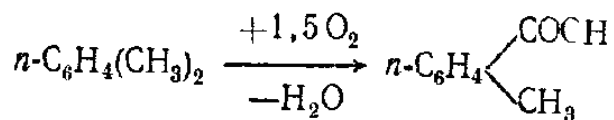
АҚШ, Мексика; Бразилия;

Эрон, Туркия.

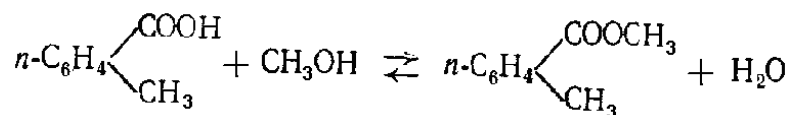
Диметилтерефталат ишлаб чиқариш усуллари

Диметилтерефталат ишлаб чиқариш жараёни тўртта босқичдан иборат:

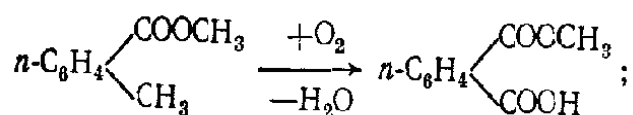
1.п-Ксилолниоксидлаб п-толуил кислота олиш:



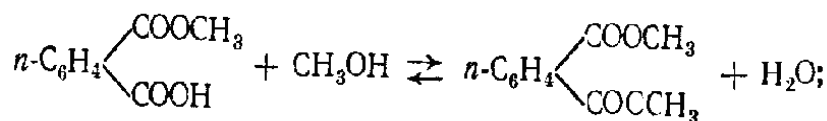
2. п-Толуил кислотани метил спирти билан этерификациялаш натижасида п-толуил кислотанинг монометил эфири олиш (метил-п-толуилат):



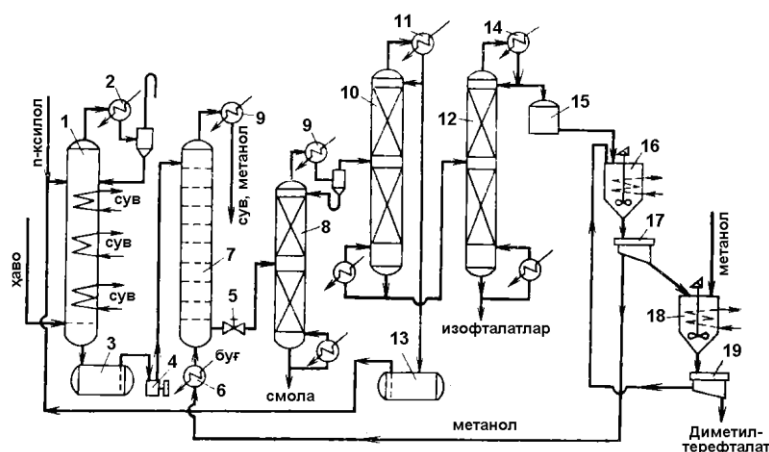
3. п-Толуил кислотанинг монометил эфирини оксидлаш билан терефтал кислотанинг монометилэфири олинади:



4. Терефтал кислотанинг монометилэфири метил спирти билан этерификацияланиши натижасида диметилтерефталат ҳосил бўлади.



Оксидлаш ҳаво ёки кислород иштирокида 140-180 °С ва 0,6-1,0 МПа босимда оксидланиш даражаси ўзгарувчан металл тузлари катализаторлигида (масалан кобалт нафтенат) олиб борилади.



2-расм. Диметилтерефталат ишлаб чиқариш технологияси: 1-оксидлаш колоннаси; 2-совутгич; 3,13,15-ийғичлар; 4-насослар 5-редукцион вентил; 6-буғлатгич-иситгич; 7-эфиризатор; 8-буғлатгич; 9-конденсатор; 10,12-ректификация колонналари; 11,14-конденсатор-дефлегматорлар; 16.18-

автоклавлар; 17,18-центрифуга; 20-сепараторлар; 21-қайнатгичлар.

Диметилтерефталат ишлаб чиқариш. Юқорида келтирилган тўрт босқичда п-ксилолдан диметилтерефталат (ДМТ) олишда п-ксилол ва метил-п-толуилатни оксидлаш босқичларини биргаликда битта реакторда олиб бориш, шунингдек, п-толуил кислота ва монометилтерефталатнинг этерификация реакцияларини битта эфиризаторда олиб бориш фойдалидир. Бунинг натижасида кислоталарнинг реакция массасидаги эрувчанлиги ортади, жараён босқичлари ва жихозлар сони камаяди ва маҳсулотни ажратиш этерификациядан кейин амалга оширилади. ДМТ ишлаб чиқариш технологияси 2-расмда ифодаланган.

п-Ксилол ва метил-п-толуилат аралашмасининг (1:2 нисбатда) оксидланиши илонсимон трубалар билан совутиладиган 1-барботаж колоннада 140-180 °С ва 0,6-1,0МПа босимда олиб борилади. Аралашмалардан тозаланган ва ишчи босимгача сиқилган ҳаво тақсимловчи труба орқали колоннанинг пастки қисмига юборилади. Реакция массаси орқали ўтаётган ҳаво ўзи билан бирга ксилол буғларини ҳам олиб кетади, улар 2-совутгичда конденсацияланади ва конденсат оксидлашга қайтарилади. Кетаётган ҳаво таркибидаги ксилол фаоллаштирилган кўмир ёрдамида тугилади (схемада акс этирилмаган). Даврий жараёнда реакция массасида 1% п-ксилол қолганда метил-п-толуилат конверсия даражаси тахминан 50% етганда оксидлаш тўхтатилади. Оксидат таркиби: 20-25% п-толуил кислота; 30% п-толуил кислотанинг метил эфири; 11-15 % терефтал кислота, 20-25 % унинг моноэфири, шунингдек кам миқдорда ДМТ ва смоласимон аралашмалардан иборат бўлади. Хомашё п-ксилол таркибида унинг изомерлари ва этилбензол бўлгани сабабли оксидатда фтал кислота, изофтал ва бензой кислоталар ва уларнинг эфирлари ҳосил бўлади.

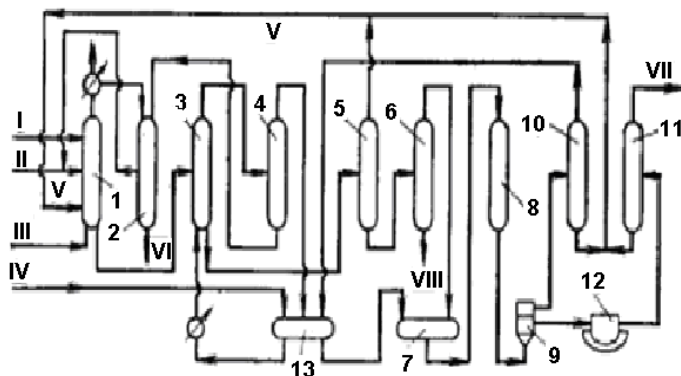
Реакция массаси 3-оралиқ йиғгичга қуйилади, у ердан юқори босимли 4-насос ёрдамида узлуксиз равишда 7-эфиризаторнинг юқори қисмига юборилади. Эфиризатор қалпақсимон тарелкалар билан таъмирланган бўлади ва ундаги суюқлик юқоридан пастга томон оқиб тушади. Унга томон 6-буғлатгичда иситилган метил спирти буғлари ҳаракат қилади. Уларнинг иссиқлиги ҳисобига

этерификация 250 °C ва 2,5 МПа босимда содир бўлади. Ортиқча олинган спирт буғлари ўзи билан ҳосил бўлган сувни олиб кетади, бу эса этерификация жараёнини қайтмаслигини таъминлайди. 7-эферизатордан чиқаётган метанол ва сув буғлари 9-конденсаторда конденсацияланади, ушбу аралашмадан махсус курилмада метанол регенерацияланади. 7-эферизатор пастки томонидан чиқаётган эфирлар дросселланади ва 133 гПа босимда вакуумда ҳайдалади. Дастлаб 8-буғлатгичда кам учувчан смоласимон аралашмалар таркибидаги эфирлар аралашмаси ҳайдалади. 10-ректификация колоннанинг енгил фракцияси метил-п-толуилатдан иборат бўлади. У 11-конденсатор-дефлегматорда конденсацияланади. Унинг бир қисми колоннани суғориш учун, қолган қисми эса 13-йиғгичда йиғилади, у ердан оксидланишга ўтказилади. 10-колонна кубдаги дикарбон кислота эфирлари 12-насадкали колоннага вакуум-ректификацияга келади, у ерда енгил учувчан ДМТ изомер дикарбон кислоталар диметил эфирларидан ҳайдалади. 14-конденсатор-дефлегматорда эфир конденсацияланади; унинг бир қисми колоннани суғоришга, қолган қисми 15-йиғгичда йиғилади. 12-колонна куб қолдиги таркибида ҳали ДМТ маълум қисми бўлгани учун, уни метанол эритмаларидан кристалланишга юборилади. Изофталатлар метанолда яхши эрийди ва ДМТ улардан кристалл холида ажратилади, уни ректификацияга қайтарилади.

Оралиқ маҳсулотлардан яхшилаб тозалаш ва юқори тозаликдаги (99,9%) ДМТ олиш учун 15-йиғгичдаги хом маҳсулот метанол эритмаларидан икки-уч босқичда қайта кристалланади. Бунинг учун у 100 °C температурада 16 ва 18-автоклавларда метанолда эритилади, Совутилгандан сўнг филтрланади, ювилади ва 17, 19-центрифугаларда центрифугаланади. Бунда аввалги кристаллаш босқичидаги филтрат кейингиси учун эритувчи сифатида фойдаланилади, биринчи босқичдаги филтрат эса 6-буғлатгич-иситгичга, кейин эса этерификацияга йўналтирилади. Барча йўқотишларни ҳисобга олган ҳолдаги ДМТ чиқими 85-90 % ташкил қилади.

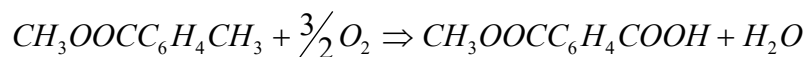
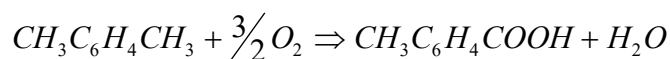
2. «DUNAMIT NOBEL» (Германия) фирмаси усули.

Ушбу фирма томонидан п-ксилол и метанол асосида синтетик полиэфир толалари ишлаб чиқариш учун яроқли ДМТ олинади (расм 1).

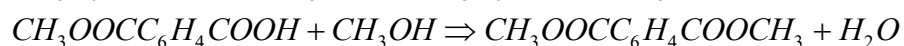
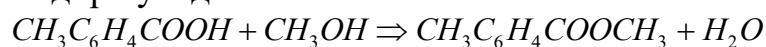


1-расм. п-Ксилол и метанол асосида синтетик полиэфир толалари ишлаб чиқариш технологияси: 1- оксидлаш реактори; 2-тиндиргич; 3-этерификация реактори; 4,5,6-ректификация колонналари; 7-эритиш аппарати; 8-кристаллизатор; 9-центрифуга; 10,11-колонналар; 12-ДМТ учун сузгич; I-катализатор; II-п-ксилол; III-ҳаво; IV-метанол; V-п-метилтолуилат; VI-оқовалар; VII-тоза ДМТ; VIII-куб қолдиғи

1-оксидлаш реакторига п-ксилол, п-метилтолуилат, катализатор юборилади. У ерга ҳаво берилади. Оксидлаш эритувчи иштирокида $140-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ва $4-8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ босимда қуйидаги реакция бўйича олиб борилади:



Реакция натижасида п-толуил кислота ва монометилтерефталат (оксидат) аралашмаси 3-реакторга этерификация жараёнига келади. Жараён қуйидаги схема асосида содир бўлади:



Этерификация ортиқча олинган метанол иштирокида $250-280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $20-25 \cdot 10^5 \text{ Па}$ босимда боради.

Ортиқча олинган метил спирти 3-эфиризаторнинг юқори қисмидан чиқарилади, 4-колоннада ректификацияланади ва циклга қайтарилади. 4-колонна куб қолдиғи ва 1-оксидлаш реакторининг юқори қисмидан чиқаётган энгил учувчан компонентлар конденсати 2-йиғичга йўналтирилади. Бу ерда аралаштириш ва иккита фазани органик ва сувга ажратиш содир бўлади. Органик қатлам оксидлашга қайтарилади, сувли қатлам эта оқова оқимга йўналтирилади.

3-реакторда этерификацияланган оксидат 5 ва 6-ректификация колонналарга ўтказилади, 5-колоннада п-метилтолуилат ҳайдалади ва у 1-

оксидлаш реакторига ўтказилади, 6-ректификация колоннасида ҳам диметилэфир юқори қайновчи бирикмалардан ажратилади. Ҳам ДМТ 6-колонна юқорисидан кейинги тозалаш учун юборилади. 7-аппаратда ҳам ДМТ метанолда эритилади, сўнгра у 8-аппаратда кристалланишга юборилади. Чўкмага тушган ДМТ 9-центрифугада эритмадан ажратилади ва 12-суяллантириш аппаратида ўтказилади. Суякланган ДМТ 11-ректификация колоннага кейинги тозалашга юборилади. Тоза ДМТ 11-колоннанинг юқори томонидан чиқарилади, колонна кубиди юқори қайновчи бирикмалар концентрланади. 9-центрифугадан кейин эритма 10-колоннага ўтади, қолдиқ эса 11-колонна кубиди билан бирлаштирилади ва 1-оксидлаш реакторига қайтарилади; ажратилган метанол жараёнга қайтарилади.

МАЎВЗУ ЮЗАСИДАН НАЗОРАТ САВОЛЛАР:

1. Мономерлар, турлари.
2. Пластификаторлар, турлари.
3. Присадкалар, турлари.
4. Пестицидлар ва ўсимликларнинг химия қилувчи воситалари.
5. Диметилтерефталатишлаб чиқариш.
6. Толуолдантерефталкислотасивадиметилтерефталатолиш.
7. п-ксилолдантерефтал кислота олиш.
8. Терефталкислотасиваунинг эфирлари.

11-Амалий машғулот: АЗОТЛИ МУҲИМ РЕАГЕНТЛАР СИНТЕЗИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ

1. Азотли органик бирикмалар – органик бирикмаларнинг муҳим турларидан бири ҳисобланади. Уларнинг таркибиди азот бўлади. Азот органик модда молекуласига нитрогуруҳ NO_2 , амингуруҳ NH_2 ва амидогуруҳ (пептид гуруҳ) – C(O)NH кўринишида кўринишида бўлади. Улар молекуласиди углерод-водород ва азот углерод боғи мужассам, яъни азот атоми доимо углерод атоми билан боғланган бўлади.

Азотли бирикмаларни қуйидаги 1-жадвал бўйича синфларга ажратиш мумкин.

1-жадвал

Азотли бирикмаларни синфланиши

Умумий формула	Синф бирикмалари номи
$\text{R-NH}_2, \text{R-NH-R}', \text{R-N}(-$	Аминлар

$R')-R''$	
$R(\text{CONH}_2)$	Амидлар
$R-\text{CN}$	Нитриллар
$\text{NH}_2-\text{CHR}-\text{COOH}$	Аминокислоталар
$R(\text{C}_k\text{O})(\text{NH})R_1$	Пептидлар

Аминлар (ёки аминокислоталар). Уларни аммиакнинг органик ҳосилалари сифатида қараш мумкин. Аминлар водород атоми сонига кўра бирламчи $R - \text{NH}_2$, иккиламчи $\text{RR}'\text{NH}$ ва учламчи $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ бўлиши мумкин, водород R, R', R'' радикалларга алмашинган бўлади. Масалан, бирламчи амин — этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, иккиламчи амин — диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, учламчи амин — триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

Аминлар структуравий ҳолатига кўра қуйидаги синфларга ажратилади:

3. Азот атомига боғланган радикаллар сонига кўра бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларга.
4. Углеводород радикали табиатига кўра аминларни алифатик (ёғли), ароматик ва аралаш турларига ажратиш мумкин (1-жадвал).

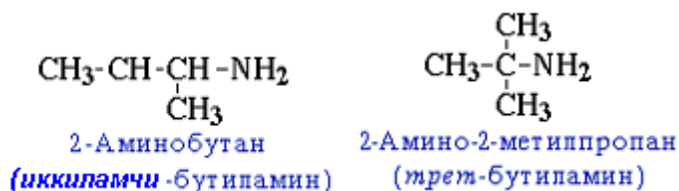
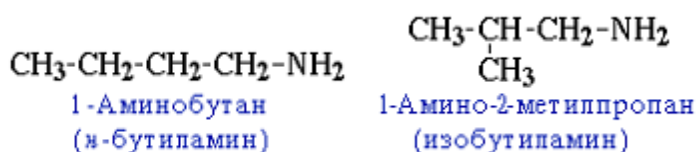
1-жадвал

Аминларни сифланиши

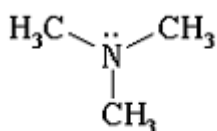
Аминлар	Бирламчи	Иккиламчи	Учламчи
Алифатик (ёғли)	CH_3NH_2 Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Триметиламин
Ароматик	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Фениламин(анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ Трифениламин
Аралаш	-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Диметилфениламин

Структуравий изомерланиш

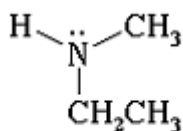
1. Углерод скелети бўйича, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ дан бошланади:



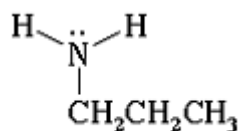
2. Аминогруппа изомерияси, азотдаги водород атомига алмашиниш бўйича:



Триметиламин

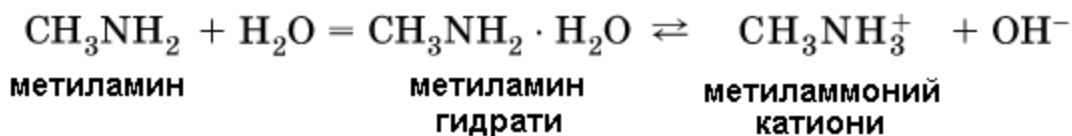


Метилэтиламин

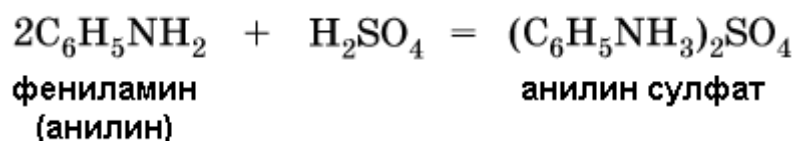


Пропиламин

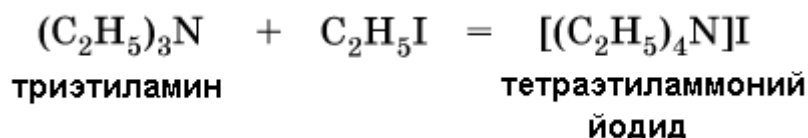
Аммиак ва аминлар асос хоссасини намоён қилади, улар сувли эритмаларда кучсиз асос каби гидратланади ва диссоциацияланади:



Кислоталар билан туз ҳосил қилади:



Учламчи аминлар галогеналканлар билан реакцияга киришиб тўртламчи аммоний тузи ҳосил қилади:



Азот атомидаги жуфтланмаган электронларни бензол халқасидаги электронлар билан ўзаро таъсирлашиши ҳисобига, ароматик аминлар алкиламинларга нисбатан кучсиз асос хоссасини намоён қилади. Аминогурух бензол халқадаги водородни галогенга алмашинишини осонлаштиради, масалан бромга; анилиндан 2,4,6-триброманилин ҳосил бўлади:



Олиниши:

нитробирикмаларни атомар водород билан қайтариш орқали(бунда идишнинг ўзида куйидаги реакция бўйича:

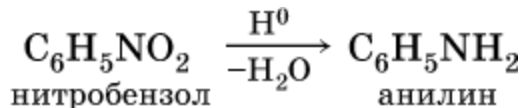
$\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{H}^0$, ёки водородни H_2 никел катализатори устидан ўтказиш билан H_2 қ 2H^0) бирламчи аминлар олиш мумкин:

а)

✖

You are not authorized to access this resource. Please contact your administrator.

б) Зинин реакцияси



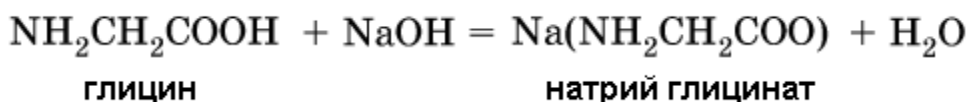
Аминларни саноатда полимер учун эритувчи сифатида, доривор воситалар, ем қўшимчалари, ўғит, бўёқлар сифатида қўллаш мумкин. Улар ўта захарли, айниқса анилин.

Аминокислоталар – органик бирикмалар бўлиб, уларнинг таркибида иккита функционал гуруҳ – кислотали **COOH** ва амин гуруҳлар **NH₂** мавжуд бўлади. Улар оксид моддалар асосини ташкил қилади.

Мисоллар:



Аминокислоталар кислота ва амин хоссасини намоён қилади. Чунки улардаги карбоксил гуруҳи кислота хоссасини намоён қилгани сабабли туз ҳосил қилади:

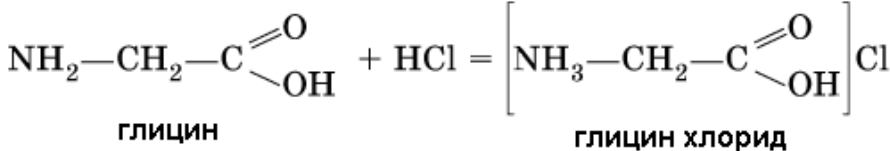


ва мураккаб эфир ҳосил қилади:

✖

You are not authorized to access this resource. Please contact your administrator.

Кучли кислоталар билан реакцияга киришганда асос хоссасини намоён қилади ва туз ҳосил қилади, аминогуруҳнинг асосли хоссасига кўра:



Глицинатлар ва глицин тузлари ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Аминокислоталар сувли эритмаларда уч хил шаклда бўлиши мумкин. Глицин мисолида кўрамиз:

глицинат-ион $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (ишқорий муҳитда)

бикутбли ион (глицин) $[^+H_3NCH_2COO^-]$ (нейтрал мухитда)

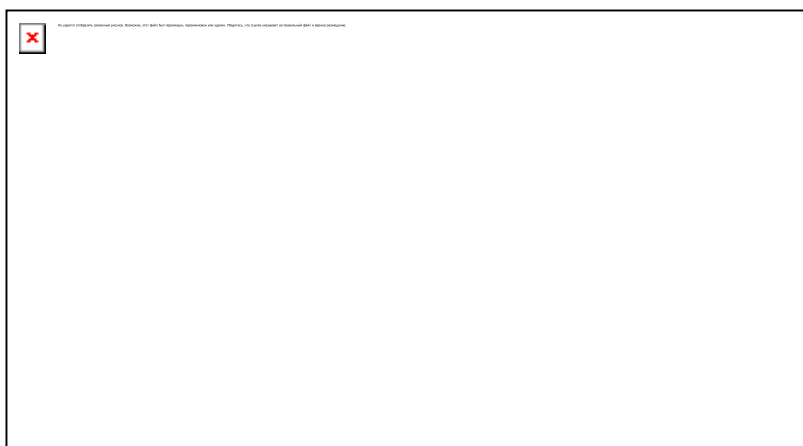
глицин катиони $[^+H_3NCH_2COOH]$ (кислотали муҳитда)

Шу сабабли глицин ишқорлар билан реакцияда глицинат ионга , кислоталар билан глицин катионига ўтади. Мувозанат анионлар ёки катионлар ҳосил бўлиш томонга ўтади.

Оқсиллар – органик табиий бирикмалар; биополимерлар бўлиб, улар аминокислоталар қолдиҳидан ташкил топган. Оқсиллар таркибида азот амидогурух – $C(O)-NH-$ кўринишида бўлади (пептид боғ $C-N$ дейилади).

Оқсиллар, албатта С, Н, N, О, деярли доимоS, кўпинча Р ва бошқа элементлардан ташкил топган бўлади.

Оқсиллар гидролизиди аминокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади,масалан:



Молекуладаги аминокислоталар қолдиғи бўйича оксилларни дипептидлар, трипептидлар ва ҳ.к. ажратиш мумкин. Табiiй оксиллар таркибида (протеинлар)

100дан $1 \cdot 10^5$ тагача аминокислота қолдиги мавжуд бўлади, уларнинг нисбий молекуляр массаси $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$ га тенг.

Протеинлар макромолекуласини ҳосил бўлиши, яъни аминокислоталар молекуласини узун занжирга боғланиши битта молекуладаги COOH гуруҳ билан иккинчи молекуладаги NH_2 гуруҳ иштирокида содир бўлади:



Оқсилларни аҳамиятини баҳолаш жуда қийин, уларни тасодифан “хаёт бошловчилари” дейилмаган. Оқсиллар – тирик организм тузилишидаги асосий материал, яъни ҳар бир тирик хужайрадаги протоплазмдир. Биологик синтезда полипептид занжир 20 та аминокислота қолдигидан ташкил топган

бўлади. АНИЛИН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Режа:

1. Анилин, хоссалари, қўлланилиши.
2. Анилинни дунё бозоридаги ўрни.
3. Анилин олиш усуллари.

1. Анилин, аминобензол, фениламин - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, рангсиз, кучсиз ҳидли суюқлик; суюқланиш температураси $6,15^\circ\text{C}$; нур синдириш кўрсаткичи n_D^{20} қ1,5863. Сувда эрийди (20°C да 100 г сувда 3,4 г), спиртда, эфирда, бензолда яхши эрийди. Анилин зичлиги температурага боғлиқ (1-жадвал).

1-жадвал

Анилин зичлигининг температурага боғлиқлиги

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60
Зичлик, кг/м^3	1039 , 0	103 0, 3	102 1, 8	10 13, 1	100 4, 5	99 5, 8	98 7, 5

Анилиннинг қайнаш температураси атмосфера босимида $184, 4^\circ\text{C}$ ни ташкил қилади, босим ўзгариши билан қайнаш темпеартураси ҳам ўзгаради (2-жадвал).

2-жадвал

Анилиннинг қайнаш темпеартурасини босимга боғлиқлиги

Р. кПа	Т. кай. °С	Р. кПа	Т. кай., °С	Р, кПа	Т. кай., °С
0, 2	40, 3	5	96, 0	60	164, 9
0, 5	53, 6	10	112, 2	70	170, 2
1, 0	64, 5	16	122, 4	80	175, 0
1, 5	71, 4	20	130, 8	90	179, 6
2. 0	76, 9	30	142, 2	100	184, 0
3, 0	84, 9	40	151, 5	101,3	184, 4
4, 0	91, 0	50	159, 0		

Анилинни қўллаш соҳалари

Анилин фармацевтика саноатида сульфамид препаратлари ва шакар ўрнини босувчи синтетик ўринбосарлар сифатида қўлланилади. Фотоматериаллар кимёсида анилин гидрохинон олишда фойдаланилади. Анилинни коррозия ингибитори сифатида; анилин ҳосилалари эпоксид смолаларини катализаторлари ва қотиручилари сифатида; анилиннинг турли тузлари ёқилғи ва сурков мойларига присадкалар сифатида қўлланилади;

Анилиннинг бир қатор маҳсулотлари ва уларнинг аралашмаси ракета ёқилғиси сифатида қўлланилади; анилиннинг оз қисми тўқимачилик, қоғоз ва металлургия саноатида, сирт-фаол моддалар олишда, катализатор, стабилизатор, полимерланиш ингибиторлари сифатида кенг қўлланилмоқда. Масалан, АҚШда гербицид ва поламид толалари ишлаб чиқариш учун анилин сарфи 20% ташкил қилади.

2. Анилин ишлаб чиқарувчи давлатлар ва фирмалар 3-жадвалда келтирилган.

3. Анилин олиш усуллари.

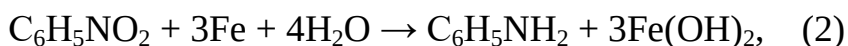
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{[\text{H}]} \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$$

(1)
(2)

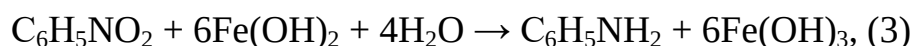
295

1854 йили француз кимёгари Антуан Бешан томонидан нитробензолни кучсиз муҳитда темир билан қайтарилиш реакцияси кашф этилди ва саноатга 1856 йилда тадбиқ этилган. Усулнинг афзаллик томонлари: анилин чиқимининг юқорилиги; оралиқ маҳсулотларнинг йўқлиги; қайтарувчи воситанинг арзонлиги ва жараён технологиясининг соддалиги.

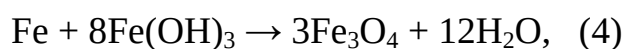
Нитробирикмаларни темир, хусусан чўян қириндилари билан қайтариш механизми В.О.Лукашевич томонидан мукамал ўрганилган. У реакция икки босқичда содир бўлишини кўрсатди: биринчи босқичда нитробирикмаларни темир билан қайтарилиши содир бўлади, бунда темир оксидланади ва темир гидроксид ҳосил қилади:



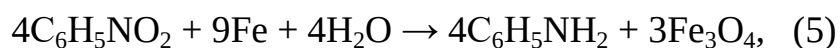
Темир икки гидроксид ҳам нитробирикмани қайтариши натижасида темир (III) гидроксид ва анилин ҳосил бўлади:



Реакция катта тезликда боради.



Ароматик нитробирикмаларни электролитлар иштирокида темир билан қайтарилиш реакцияларининг умумий тенгламаси қуйидагича ифодаланади:



Келтирилган тенгламалардан кўриниб турибдики, қайтарилиш реакцияси фақат темир ва сув ҳисобига содир бўлар экан.

Бироқ, реакция муваффақиятли бориши учун темирнинг нам коррозияланиш шароитини яратиш лозим бўлади. Бундай шароитни яратиш учун электролитлардан фойдаланилади. Электролитлар сифатида темирнинг эрувчан тузлари (хлорид, ацетат, формиат), аммоний тузлари (сулфат, хлорид), баъзида натрий хлорид ва феррум сулфатдан фойдаланилади.

Электролитларни тайёрлаш учун чўян қириндиларига суюлтирилган кислоталар: хлорид кислота, сулфат кислота, сирка кислота, чумоли кислота таъсир эттирилади. Ушбу жараён нитробирикма қўшгунча бажарилади.

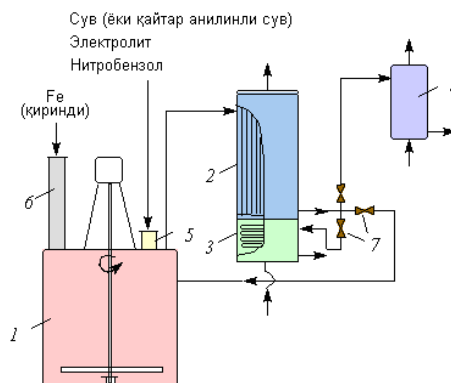
Қайтарилиш реакциялари учун кул ранг чўян қириндилари – металлари қайта ишлаш заводлари чиқиндисини қўллаш яхши натижа беради. Кимёвий таркибига кўра кул рангли чўян темирдан иборат бўлиб, унда углерод эриган бўлади. Шунинг учун чўян микроструктурасида углеродли компонентлар: феррит ва перлит, ҳамда графит ҳосил бўлади. Ундан ташқари чўян таркибида оз миқдорда Mn, P, Si, S ҳам бўлади.

Нитробензолни анилинга қайтарилиш жараёни саноатда икки хил йўл билан амалга оширилади: даврий ва узлуксиз равишда.

Даврий усул. Бу усул деярли 100 йилдан бери саноат миқёсида амалга оширилмоқда (1-расм).

Реагентларни редукторга солиш тартиби турлича бўлиши мумкин. Аслида, дастлаб аппаратга сув солинади (ёки қайтар анилинли сув) ва чўян қириндиларнинг бир қисми солинади, тўйинган буғ билан иситилади ва қириндиларни занглатиш учун тайёрланган электролит қўшилади. Сўнгра оздан нитробензол ва чўян қириндиларининг қолган қисми солинади.

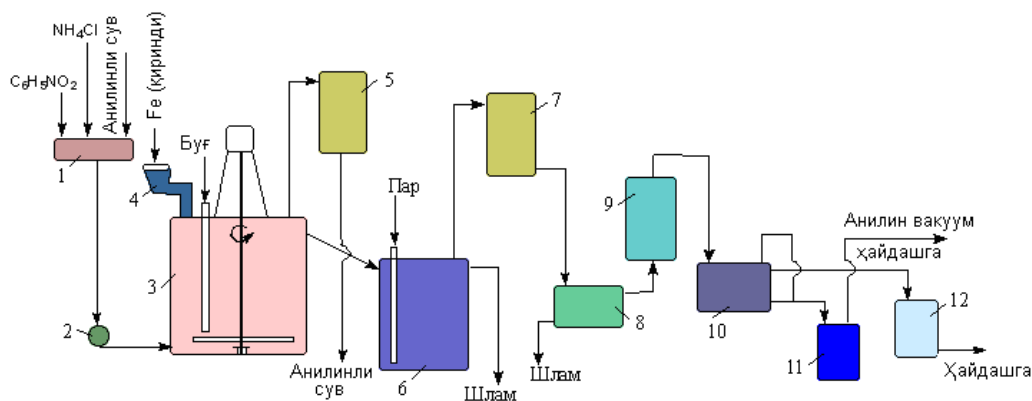
Нитробензолни анилинга қайтрилиши кўп миқдордаги иссиқлик ажралиши билан (548 кДж/моль) боради, шунинг учун редуктордаги реакция массаси доимо қайнаш ҳолатида бўлади, ушбу ҳолат реакция иссиқлиги ҳисобига ушлаб турилади. Бунда кўп миқдордаги сув ва анилин ҳосил бўлади. Сув ва анилин буғлари қайтар совутгичда конденсацияланади ва редукторга қайтарилади. Ҳайдаладиган анилин таркибида реакцияга киришмаган нитробензол бўлади. Реакция тугаганини редукторга келаётган конденсат рангининг йўқолишидан ёки ҳосил бўлган анилин концентрациясидан билиш мумкин. Бу натрий нитриш билан титрлаш орқали аниқланади.



1-расм. Нитробензолни қайтариш билан анилин олиш қурилмасининг схемаси: 1-редуктор; 2-трубали совутгич; 3-илонсимон совутгич; 4-енгил углеводородлар учун совутгич; 5-реагентларни солиш учун штуцер; 6-чўян қириндиларини тушириш труба (қувур); 7-кранлар.

Реакция массаси нейтраллангандан сўнг, аралашмадаги анилин ажратилади. Ажратишнинг бир нечта усуллари мавжуд: Тўйинган буғ ёрдамида редуктордан анилинни ҳайдаш, вакуумда ҳайдаш ва сифонлаш усули. Сифонлаш усули кенг қўлланилади. Хона ҳароратида анилиннинг зичлиги сувникига нисбатан катта бўлади, лекин $71\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада зичлик кичиклашади. Редукторга натрий хлорид қўшилганда, зичликлар фарқи янада катталашади. Натижада анилин юқорига қалқиб чиқади ва уни сифонлаш усули билан ажратиш мумкин. Анилиннинг ярмига яқини сувли қатламда ва темирли ўламда қолади. У тўйинган буғ ёрдамида ҳайдалади. Анилин қисман сувда эригани ($\sim 3\%$) учун, анилин ажратилгандан сўнг сувли қатлам яна жараёнга қайтарилади ёки нитробензол билан экстракцияланади. Назарийга нисбатан олганда анилиннинг умумий чиқими 97% ташкил қилади. Реакция жараёнида ҳосил бўлган шлам темир оксидлари алашмасидан иборат бўлади: FeO , Fe_2O_3 . У ювилади, қуритилади ва қиздирилади, натижада сунъий темир оксидли қизил, жигарранг ва қора рангли пигментлар ҳосил бўлади.

Узлуксиз усул. Ушбу усулда ҳам худди даврийдаги каби редуктор қўлланилади. Қайтарилиш реакциясини тезлаштиришг учун жараёнга энг фаол электролит –аммоний хлорид ва чўян қириндилари солинади (улар бир хил майдаланган ва аралашмалардан тозаланган бўлиши керак).



2-расм. Нитробензолни чўян қириндилари билан қайтарилиш жараёнининг узлуксиз схемаси: 1-аралаштиргич; 2-насос; 3-редуктор; 4-шнекли ютгич; 5,7-конденсаторлар; анилинни ҳайдаш жихози; 8-шлам тиндиргичи; 9-совутгич; 10-сепаратор; 11-хом анилин йиғгичи; 12-анилинли сув йиғгичи.

Нитробензол, аммоний хлорид эритмаси ва анилинли сув напорли сиғимлардан 1-аралаштиргичга юборилади (2-расм), у ерда аралаштирилади ва 2-насос ёрдамида чўян қириндилари солинган 3-редукторга ўтказилади, у 4-шнекли қабул қилгич орқали узлуксиз равишда редукторга юборилади. Тўйинган буғ ёрдамида барбатёр орқали реакция массасини қайнагунча иситилади, сўнгра реакция иссиқлиги ҳисобига ушлаб турилади. Хомашёни редукторга келиши автомат тарзда бошқарилади. Компонентларни доимий юборилишида реакциянинг бориши фақат редукторга келадиган чўян қириндиларининг миқдориغا боғлиқ бўлади, чунки унинг фаоллиги ўзгариб туриши мумкин. Қайтарилиш реакциясининг тўлиқ бориши фотоколориметрик усул ёрдамида бошқариб турилади: нитробензолнинг қолдиқ миқдори 0,05%дан ортмаслиги керак. Анилин таркибида нитробензолни 0,05% дан ортиши билан 5-конденсатордан келаётган суяқ оқим автоматик тарзда хавфсизлик сиғимиغا йўналтирилади, хомашёни редукторга келиши камайтирилади.

Ҳосил бўлган анилиннинг асосий қисми сув буғи ёрдамида редуктордан ҳайдалади, унинг бир қисми реакция иссиқлиги ҳисобига ҳосил бўлади, қолган қисми эса редукторга барбатер орқали юборилади. Анилин ва сув буғлари 5-конденсаторга юборилади. Таркибида 40% анилин бўлган шламли суяқлик редукторнинг юқори ён штуцери орқали 6-жихозга оқиб келади, у ерда тўйинган буғ билан қолган анилин ҳайдалади. Анилин ва сув буғи 7-жихозда конденсацияланади. Конденсат 8-шламни тиндириш мосламаси, 9-совутгич орқали ва 10-сепараторга ўтади, у ерда сувли анилин анилинли сувдан ажратилади.

Хом анилин 11-йиғгичга йиғилади, у ердан товар маҳсулот олиш учун вакуум ҳайдашга юборилади. Анилинли сув 12-йиғгичга йиғилади, сўнгра насадкали колоннада ҳайдалади. Суюлтирилган анилинли сув совутилгандан

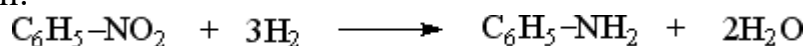
сўнг редукторга қайтарилади, анилин билан сув аралашмаси эса 10-сепараторга ўтказилади. Агарда анилинли сувнинг баланси нима учундир бузилган бўлса, канализацияга боришдан аввал анилинни нитробензол билан экстракцияланади. Ушбу усул биринчи марта Россияда саноатга жорий қилинган.

Нитробензолни каталитик қайтарилиши

Ҳозирги вақтда ушбу нитробензолни қайтариш билан анилин олиш усули саноатда асосий усуллардан бири ҳисобланади. Унинг афзаллиги: катта тезликда боради; олинадиган маҳсулотлар тоза бўлади; технологиси содда; технологияни автоматлаштириш имкониятлари мавжуд.

Реакциянинг йўналиши ва нитробирикманинг қайтарилиш даражаси кўпинча жараён шарт-шароити ва қўлланиладиган катализатор табиатига боғлиқ бўлади. Нитробиркмаларни гидрирлаш реакцияларида кўпинча металл катализаторлар, айниқса даврий системанинг VIII гуруҳ металлари – платина, палладий, родий, никел, кобальт, шунингдек никел ва хром, никел ва мис қотишмалари қўлланилади. Катализатор фаоллиги активаторлар-промоторлар қўшиш билан янада оширилади. Ташувчилар сифатида ғоваксимон материаллар: фаоллаштирилган кўмир, асбест, пемзадан фойдаланилади. Катализатор тайёрлаш усули унинг фаоллигига катта таъсир кўрсатади.

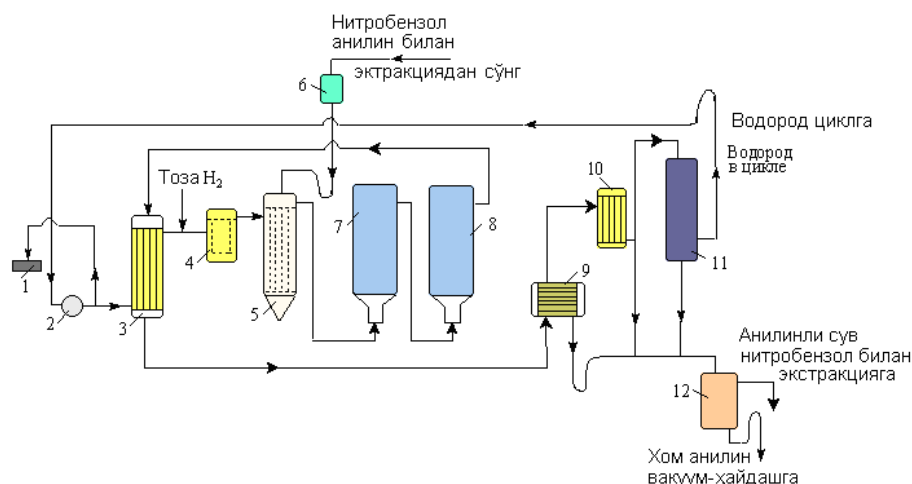
Нитробензолни водород билан қайтариш реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Реакция ҳажми камайиши билан содир бўлади. Шунинг учун жараёни паст ҳароратда ва босим таъсирида олиб борилади. Нитробензолни каталитик қайтарилишини буғ ва суюқ фазада олиб бориш мумкин.

Буғ фазада қайтарилиш. Буғ фазали жараён шароитида нитробирикмалар буғланади, ортиқча водород билан аралашади ва каттик катализатор тўлдирилган контакт аппарати орқали ўтказилади. Қайтарилиш жараёни катализатор юзасида нитробирикманинг анилинга тўлиқ айлангунича содир бўлади.

Ушбу жараён катализаторлари сифатида кремний оксидига ўрнатилган никел, алюминий, волфрам, мис қотишмалари қўлланилади. Нитробензолни қайтарилиши учун энг тўғри келадигани мис ҳисобланади, чунки унинг таъсири фақат нитрогруппага томон қаратилган бўлиб, ароматик ядрога таъсир қилмайди. Мисли катализаториштирокида нитробензолни анилинга айланиши 230 °С, 300 ва 400 °С ораллигида тез боради. Водород ортиқча олинганда анилин чиқими 98% ни ташкил қилади. Водород ўрнига синтез газдан фойдаланиш мумкин (СО ва Н₂О), унда СО қайтарувчи вазифасини бажариб СО₂га айланади.



3-расм. Буғ фазада нитробензолни каталитик қайтарилиши билан анилин ишлаб чиқариш схемаси: 1-гидравлик затвор; 2-газ пуркагич; 3,4,10-иссиқлик алмаштиргич; 5-буғлатгич; 6-напорли бак; 7,8-конвекторлар; 9-конденсатор; 11-сепаратор; 12-тиндиргич.

Нитробензол резервуардан экстракторга ўтади, у ерда реакция натижасида ҳосил бўлган анилин таркибидаги сув ажратилади ва 6-напор бакига, сўнгра 5-трубали буғлатгичга юборилади. Нитробензолни буғлатиш 2-газ пуркагич ва 3,4-иссиқлик алмаштиргичдан келаётганиссиқ водород таъсирида амалга оширилади. Нитробензол буғлари водород билан аралаштирилади ва кетма–кет жойлаштирилган ва катализатор билан тўлдирилган 7 ва 8-конвекторларга (контакт аппаратлари) келади. Катализатор сифатида ташувчидаги мисдан фойдаланилади. Биринчи аппаратда реакция $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ да бошланади, иккинчи аппаратдан чиқиш вақтида аралашма температураси $350\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$ га етади. Аппаратлардаги босим $0,15\text{--}0,20\text{ МПа}$ ташкил этади.

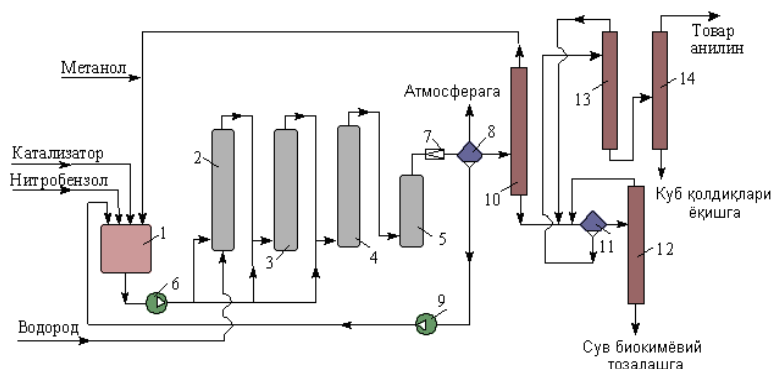
Реактордан кетаётган контакт газлар 3-иссиқлик алмаштиргичдан ўтиш вақтида водородни иситади ва 9-конденсаторга ўтади, у ерда анилин ва сув буғлари конденсацияланади. Анилинни тўлиқ ажратиб олиш учун газлар кучли совутиш юзасига эга бўлган 10-иссиқлик алмаштиргичдан ва 11-сепаратордан ўтказилади. Ортиқча водород циклга қайтарилади, конденсат эса тиндиргичга томон оқизилади, у ердан анилинли сув нитробензол билан экстракциялашга, анилин эса вакуум-ҳайдашга юборилади. Оралиқ маҳсулот сифатида $0,3\text{--}0,4\text{ \% }o$ -

аминофенол ҳосил бўлади, уни анилин ҳайдалгандан кейин куб қолдиғи сифатида ажратиб олиш мумкин.

Катализатор иш вақтида 4-5 мата регенерацияланади (регенерация ҳаво таъсирида, кейинчалик мис оксидини водород билан қайтариш орқали). Шунингдек, катализаторни мис-аммиакли эритма билан шимдириш орқали ҳам. 4000 т нитробензол реактор орқали ўтгандан сўнг катализаторни янгилаш талаб этилади. 1000 кг анилинга 1 кг мис сарф бўлади.

Суюқ фазада қайтарилиш. Нитробензолни суюқ фазада каталитик қайтарилиш жараёнинг аҳамияти буғ фазадагидан кам эмас. Ушбу жараён анча паст хароратда боради. Суюқ фазада нитробензолни қайтарилиш жараёни эритувчи муҳитида олиб борилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган анилин эритувчи вазифасини бажариши мумкин. Эритувчининг табиати гидрирлаш реакциянинг тезлигига таъсир кўрсатади. Гидрирлаш жараёни спиртлар ва сув, ароматик углеводородларда (уларни катализатор фаол марказларига сорбцияланиши сабабли) тез содир бўлади.

Суюқ фазада гидрирлаш катализаторлари сифатида никел, платина, палладий металлари қўлланилади. Никел оксидларини водород билан қайтарилиш орқали никел катализаторлари олиш мумкин.



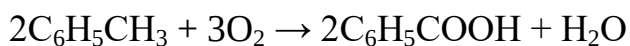
4-расм. Суюқ фазада нитробензолни қайтариш билан анилин олиш схемаси: 1-аралаштиргич; 2-5-реакторлар; 6,9-насослар; 7-дроссел клапанлар; 8,11-сепараторлар; 10,12-14-ректификация колонналари.

Нитробензол, эритувчи (метанол) ва катализатор (никел Рений) 1-аппаратда аралаштирилади ва 2-5 реакторлар тизимига йўналтирилади, у ерга водород юборилади. 2-4 реакторларнинг баландлиги 6 метрга яқин бўлади, ҳар

бир реактор уч қатор сув билан совутиш трубалари билан таъмирланади. Ўлчами анча кичик бўлган 5-реакторда нитробензолнинг қайтарилиш реакцияси охирига етади. Тизимдаги босим 15-20 МПа тенг. Водороднинг ҳаракати туфайли катализатор суспензияланган ҳолатда бўлади. Анилинни метанол эритмасидаги катализатор суспензиясининг бир қисми 8-сепаратордан 9-насос ёрдамида 1-аралаштиргич орқали рециркуллашга йўналтирилади. Реакция аралашмасининг асосий қисми тиндирилгандан сўнг 10-ректификация колоннага ўтказилади, у ерда метанол ҳайдалади (колоннага таъмирланган дефлегматор ва қайнатгич расмда ифодаланмаган). Метанол ҳайдаб олингандан сўнг куб суюқлиги 11-сепараторда қатламларга ажратилади. Сувли қатлами 12-колоннага, колоннанинг юқорисидан анилиннинг сув билан азеотроп аралашмаси чиқарилади, колонна кубидан сув биокимёвий тозалашга юборилади. 13-колоннада органик қатламдан сув ҳайдалади. Сув фракцияси яна 11-сепараторга, органик қатлам эса 14-колоннага ўтади, у ерда дистиллят ҳолида товар анилин ҳайдалади, куб қолдиқлари ёқишга юборилади. Анилин чиқими 99% ташкил этади.

Толуолдан анилин олиш.

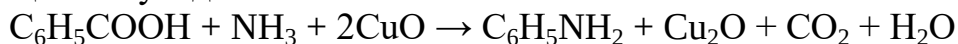
1970 йилларнинг бошида АҚШ нинг «American Cyanamid» фирмаси томонидан бензой кислотани аммонолиз усули билан анилин олиш технологиясини яратди. Саноатда бензой кислотаси толуолни суюқ фазада кобалт тузлари катализаторлигида оксидлаш билан олинади.



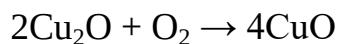
Бензой кислотага мис (II) оксиди катализаторлигида аммиакнинг сувли эритмаси таъсир эттирилганда 215–220 °C ва 3,5–4,2 МПа босимда анилин ҳосил бўлади. Анилин чиқими 37% ташкил қилади.

Бензой кислота аммонолиз жараёни икки босқичдан иборат:

- 1) мис (II) оксиди, бензой кислота ва аммиакни ўзаро таъсири натижасида анилин ҳосил бўлади:



- 2) мис (II) оксидини регенерацияси, яъни мис (II) оксидини ҳаво кислори билан оксидланиши:



Асосий реакциядан ташқари қўшимча маҳсулот бензамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ҳосил бўлади. Толуолдан анилин ишлаб чиқариш принципиал технологик схемаси 5-расмда ифодаланган.

Саноатда толуолдан анилин олиш жараёни аралаштиргич билан таъмирланган 1-аппаратда толуолдаги катализатор суспензиясини тайёрлашдан бошланади. Катализатор сифатида кобалт нафтенат қўлланилади. Тайёрланган суспензия 2-реакторга йўналтирилади, реакторнинг пастки қисмига ҳаво юборилади. Толуолни оксидлаш $130\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ ва $0,21\text{--}0,22\text{ МПа}$ босимда олиб борилади. Жараён экзотермик равишда боргани учун иссиқликни мунтазам бартараф этиб турилади. Толуолни бензой кислотага айланиш даражаси 30-40 %-ни ташкил қилади.

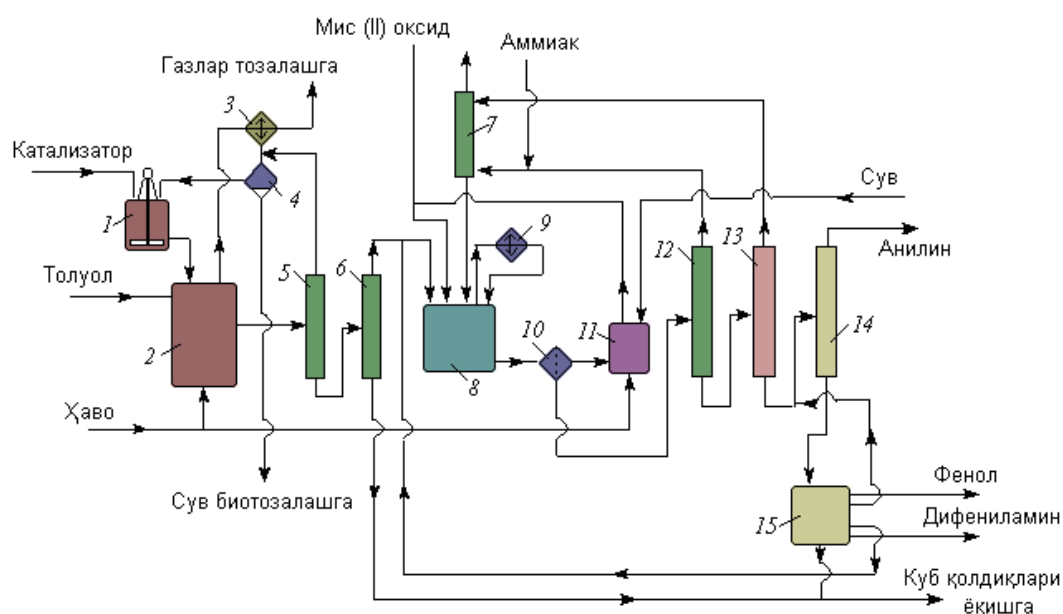
2-реактордан чиқаётган газлар 3-конденсаторга йўналади, у ерда ишлатилган ҳаво ўзи билан олиб келган органик маҳсулотлар конденсацияланади. Ҳосил бўлган конденсат 4-суюқлик сепараторида органик ва сувли қатламга ажратилади. Толуолга бой органик қисм реакторга қайтарилади, сувли қатлам эса биокимёвий тозалашга юборилади. 3-конденсатордан чиқаётган газлар кўмирди адсорбентлар ёрдамида тозаланади. Ютилган газларнинг десорбция учун адсорберларга сув буғи билан ишлов берилади. Ҳосил бўлган аралашма қатламларга ажратилади. Таркибида толуол бўлган органик қатлам реакторга қайтарилади, сув эса тозалашга кетади.

2-реактордаги реакция массаси филтрлаш билан катализатор ажратиб олингандан сўнг 5-ҳайдаш колоннасига ўтказилади, колонна атмосфера босимида ишлайди. Дистиллят толуолдан иборат бўлиб, у реакторга қайтарилади. Куб суюқлиги 6-вакуумҳайдаш колоннасига ўтади, у ерда бензой кислота юқори қайновчи аралашмалардан ажратилади. Бензой кислота суюқланма ҳолида аммонолиз жараёнига анилин олишга юборилади.

7-абсорберда аммиакнинг сувли эритмаси тайёрланади. Бензой кислота, мис икки оксиди суспензияси ва аммиакли сув биргаликда аралаштиргич ва қайтар совутгич билан таъмирланган 8-реакторга юборилади. Бензой кислота, сув,

аммиак ва мис оксидининг моль нисбати 1,5 : 1,8 : 3,4 : 1 тенг бўлади. Сув реакцияда иштирок этмаса ҳам, у оралик маҳсулот бензамидни ҳосил бўлишига тўсқинлик қилади. Аммонолиз реакцияси 220 °С ва 3,5 МПа босимда ўтказилади, бунда келаётган бензой кислотанинг 35% реакцияга киришади, ундан 88%-и анилинга айланади. Ундан ташқари 10% фенол ва 2% дифениламин ҳам ҳосил бўлади. Аммонолиздан сўнг реакция массаси катализатордан филтрланади ва ректификация колонналари каскадига юборилади.

10-филтрдаги қолдиқ 11-реакторга ўтказилади, у ерда ҳосил бўлган Cu_2O оксидланиб CuO га айлантиради. Реакторнинг пастки қисмига ҳаво юборилади, у ерда оддий температура ва атмосфера босимида эндотермик реакция содир бўлади ва Cu_2O тўлиқ CuO га айланади. 11-реактордаги CuO суспензиси 8-реакторга қайтарилади. 12-колоннада филтратдан аммиак десорбцияланади ва 7-абсорберга йиғилади, уни яна реакция жараёнига қайтарилади. 13-колоннада сув ҳайдалади ва у аммиак абсорбциясига қайтарилади. Сувнинг бир қисми филтрдаги CuO ювишга сафланади. 14-колоннада паст босимда анилин ҳайдалади. Колонна кубидан вакуумда фенол, анилин, бензой кислота, дифениламин ажратиб олинади ва 8-реакторга қайтарилади. Куб қолдиқлари ёқилади. Толуолга нисбатан ҳисобланганда ҳосил булган анилин чиқими 79,2% ташкил қилади.



5-расм. Толуолдан анилин ишлаб чиқариш принципиал технологик схемаси: 1- катализатор суспензияси тайёрловчи аппарат; 2-толуолни оксидлар реактори; 3- конденсатор; 4-сепаратор; 5,6,12-хайдаш колонналари; 7-абсорбер; 8- аммонолиз реактори; 9-қайтар совутгич; 10-филтр; 11- Cu_2O ни оксидлаш реактори; 13-анилинни қуриштириш колоннаси; 14-товар анилинни дистилляциялаш колоннаси; 15-реакция аралашмасини ажратиш жихози.



Таянч сўз ва иборалар

Азотли, анилин, толуол, нитробензол, гидролиз, аминокислота, глицин, глицинат, ишқор, аммиак.

Назорат саволлари

1. Анилин, хоссалари, қўлланилиши.
2. Анилинни дунё бозоридаги ўрни.
3. Анилин олиш усуллари.
4. Даврий усул.
5. Толуолдан анилин олиш.
6. Суюқ фазада нитробензолни қайтариш билан анилин олиш.

12-Амалий машғулот- МЕТАЛЛ ОРГАНИК БИРИКМАЛАР СИНТЕЗИ

1. Кремний органик бирикмалар синтези.

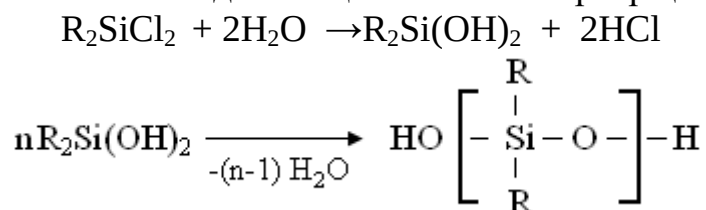
Режа

1. Кремний органик бирикмалар синтези.

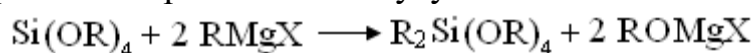
2. Алюминий органик бирикмалар ва улар асосидаги синтезлар.

1. Кремний, алюминий атомларини алкиллаш билан металлоорганик бирикмалар ва улар асосида турли хил бирикмалар олиш мумкин.

Охирги 40-50 йил ичида кремний органик бирикмалар кимёси ва технологияси тез суратлар билан ривожланиб бормоқда. Бунга сабаб уларнинг амалий аҳамиятга эга эканлиги бўлиб, айниқса кремний органик полимерлар, сурков мойлари ва суюқликлар сифатида қўлланилишидир. Улардаги Si-O-Si силикон боғларининг мустахкамлиги сабабли юқори термик барқарорликка эга. Бундай моддалар олишда асосан, диалкил ёки алкиларилдихлорсиланлар R_2SiCl_2 қўлланилади, уларга сув тасир эттирилганда силандионлар ҳосил бўлади, улар ҳам конденсацияланиши натижасида чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлади:



Органохлорсиланларни тўғри синтези. Узоқ вақт давомида кремний органик бирикмалар магний органик синтез усули билан олинган.



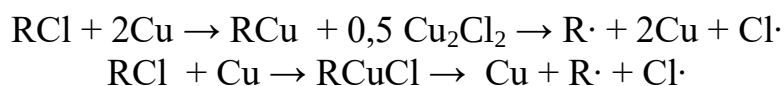
Ушбу усуллар саноатда кенг қўлланила олинмади, фақатгина 1945-йилда Рохов томонидан алкилхлорселанларни тўғри синтези очилгандан сўнг кремний органик бирикмалар олиш тез суратлар билан ривожлана бошлади.

Органохлорселанлар тўғри синтези хлорли ҳосилаларни кремний метали ёки яхшироғи контакт массалар, яъни таркибида нафақат кремний балки мис бўлган бирикмалар билан реакцияларга асосланган. Мис қўшимчалари реакция температурасини пасайтириш ва пиралитик жараёнларни ривожлантиришини олдини олади. Мисдан ташқари бошқа металлларни (алюминий, рух, кумуш) синаб кўрилганда кремний мисли контакт энг арзон ва унумдорлиги исботланди. Уни кремнийни мис билан бирга суюқлантириш, водород атмосферасида кукнларни пишириш ёки мисни кремнийга кимёвий чўктириш йўли билан олинади. Контакт таркиби 80-95% кремний ва 5-20% мисдан иборат бўлади.

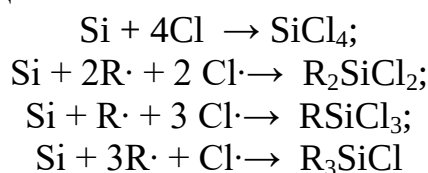
Хлоралканларни кремний метали билан мис иштирокида 300-4500С да ўзаро таъсири натижасида Si – алкиллаш содир бўлади ва мураккаб аралашмали

маҳсулотлар ҳосил бўлади. Энг асосий диалкилдихлорсилан билан бирга $2\text{RCl} + \text{Si} \rightarrow \text{R}_2\text{SiCl}_2$

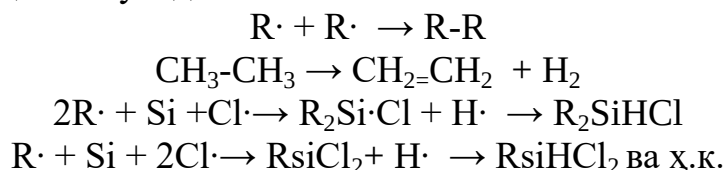
Моноалкилтрихлорсиланлар RSiCl_3 , триалкилмонохлорсиланлар R_3SiCl , тетрахлор кремний SiCl_4 , гидрохлорсиланлар (RSiHCl_2 , R_2SiHCl), шунингдек водород, метан, этилен ва х.к. парчаланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Улар эркин радикал механизм асосида содир бўлади. Биринчи босқичда алкилхлорид мис билан таъсирланади ва алкилмис ёки алкилмисхлорид ҳосил бўлади, сўнгра уларни парчаланиши натижасида эркин углеводород радикаллари ва хлор атоми ҳосил бўлади:



Эркин атом ва радикаллар кремний атоми билан ўзаро таъсир этиб алкилхлорсиланлар ҳосил бўлади:



Эркин радикаллар ва атомларни димерланиш шунингдек углеводородларни дегидрланиш ва оралик бирикмаларни водород билан бирикиши натижасида оралик маҳсулотлари ҳосил бўлади.



Кремний-мис контакти билан оддий хлоралканлар чуқур парчаланади, винилхлорид эса паст реакцион хусуиятли бўлгани учун бутун маҳсулот чиқими кам бўлади. Хлорметан ва хлорметан бўлганда раекция 300-370 ° хлорбензол учун эса 430-470 ва хаттоки 500-600 °C талаб этилади.

Бутун маҳсулот чиқими ва конверсия даражаси нафақат температурага боғлиқ бўлмайди, балки раекция вақтига кремний-мис контактини майдаланиш даражаси, унга промоторни қўшиш жойлардаги исишни йўқлиги аралаштириш интенсивлиги, бегона газлар борлиги ва х.к. боғлиқ.

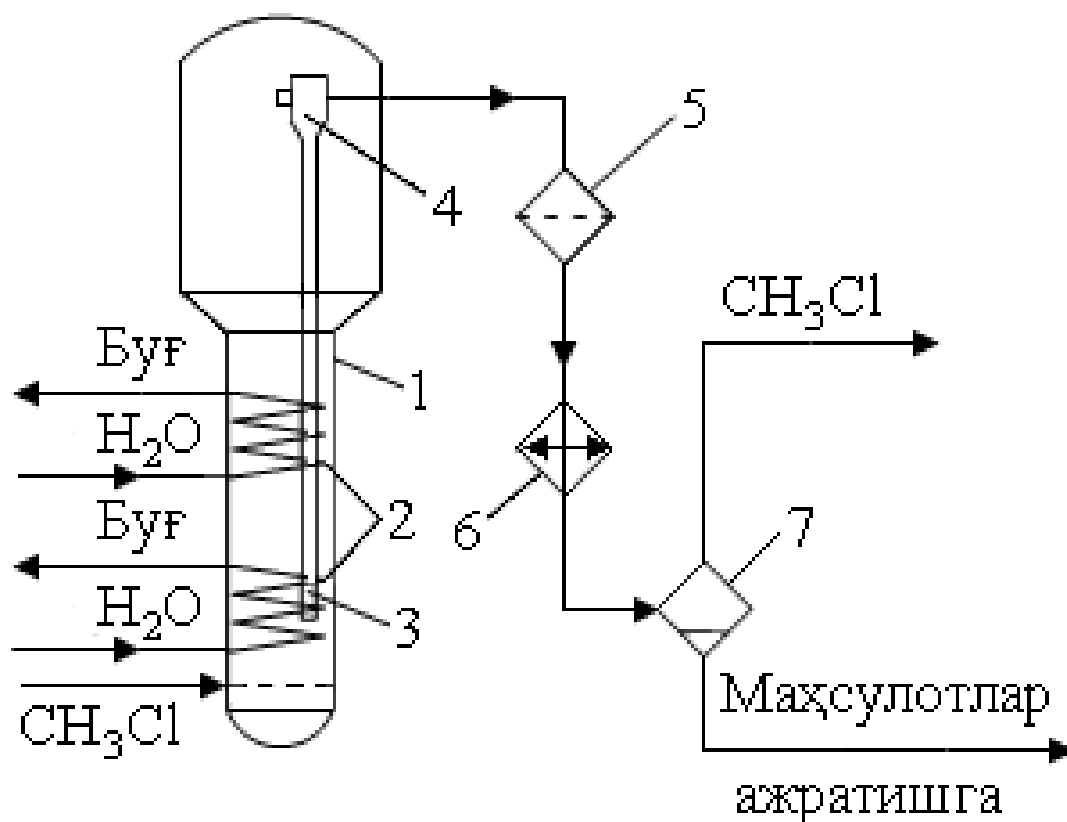
Масалан, раекция массаини азот (25-50%) билан суялтириш билан температурани яхши бошқариш имконига эга бўлинади ва диметилхлорсилан чиқими кўпаяди. Контакт масани аралаштириш натижасида хлорли ҳосилалар конверсия даражаси кўпаяди ва маҳсулотлар таркиби яхшиланади.

Санаб ўтилган омилларнинг кўпчилиги температурани бошқаришни осонлаштиради.

Саноатда 2 та усул амалиётга тадбиқ этилган. Улардан биринчисида горизонтал айланувчи раекторлар қўлланилади, бунда бир томондан хлорли ҳосилалар киритилади, бошқа томондан эса раекция маҳсулотлари чиқарилади.

Реакцион газларга тўғрима тўғри контакт масса жойлаштирилади. Ундай фойдалангандан сўнг у регенирацияга юборилади. Реакция иссиқлигини пасайтириш учун хлорли ҳосилаларни азот билан суюлтирилади ёки совутиш воситаси қўлланилади, хлорли ҳосиланинг конверсия даражаси ушбу реакторда 90% тенг.

Иккинчи усулда жараён қўзғалувчан қатламли кремний-мис контактли реакторда оилб борилади (1-расм). Аппарат колонна кўринишида бўлиб унинг пастки томонига хлорметан юборилади. Газ оқими қўзғалувчан ҳолатдаги контакт массасининг майда заррачаларини ушлаб қолади, у эса яхши аралашмани тامينлайди. Реакция майдонида температуранинг бошқариш учун 2-трубалар бўйлаб сув юборилади. Аппаратнинг юқори кенгайган қисмида реакциянинг газсимон маҳсулотлари қаттиқ заррачалардан ажратилади. Улар қўшимча 4-циклон 5-филтрда энг майда заррачалардан тозаланади, совутилади ва конденсацияланади. Ҳосил бўлган конденсат кейинги қайта ишлашга юборилади. Бундай реакторда хлоралканнинг конверсия даражаси трубкасимон печлардагига нисбатан кам бўлади, фақат 60% ташкил этади, шунинг учун реакцияга киришмаган хлорметан (газ, конденсатни ажратгандан қолган) реакцияга қайтарилади.



1-расм. Алкилхлорсиланлар тўғри синтези учун реакция тармоғи: 1-реактор; 2-совутиш трубалари; 3-кремний-мис контакти заррачалари оқувчи труба; 4-циклон; 5-фильтр; 6-конденсатор-совутгич; 7-сепаратор.

Тўғри синтез усули билан метилхлорсилан олиш энг муҳим аҳамиятга эга асосий бутун маҳсулот диметилдихлорселан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ҳисобланади, лекин унинг чиқими фақат 50-60%ни ташкил қилади, оралиқ маҳсулот сифатида метилтрихлорселан CH_3SiCl_3 (10-20%) ҳосил бўлади. Диметилдихлорселан рангсиз, ҳавода тутун ҳосил қилувчи суюқлик ($T_{\text{суюқ}} \text{ } ^\circ\text{C}$) у полиселоксанлар синтез қилишда асосий хом-ашё ҳисобланади. Метилтрихлорселан 65°C да қайнайди. Қолган оралиқ маҳсулотлар, шунингдек қайнаш температурага эга. Шу сабабли уларни кўп босқичли ректификация билан ажратиш мумкин.

Хлор этанни кремний-мис контакт билан реакцияси натижасида ҳосил бўлган аралашма 35-40% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, 20-30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 10-15% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ ва оз миқдорда бошқа моддалардан иборат. Асосий дихлордиэтилсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 129°C да қайнайди.

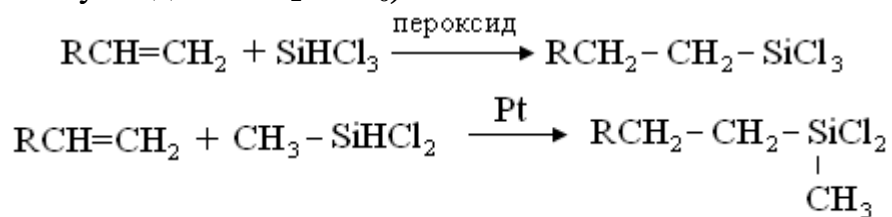
Оддий кремний-мис контактини хлор бензол билан ўзаро реакциясида конверсия даражаси унча юқори эмас, шунинг учун контактдаги мис миқдорини 30% гача ошириш тавсия этилади. Реакция маҳсулотлари асосан фенилтрихлорселандан $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ва оз миқдордаги дефинилдихлорсилан $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ дан иборат.

Кремний атоми бўйича бошқа алкиллаш реакциялари.

Алкилхлорселанларни тўғри синтези унча кўп бўлмаган моддалар (метил-, этил-, аллилхлориланлар) учун яхши натижалар кўрсатади. Шу сабабли бошқа кремний органик бирикмалар олиш учун бошқа синтез усуллари қўллаш лозимки, уларни саноатда қўллаш имконини яратиши лозим.

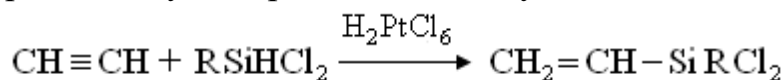
Улар орасида кремний атоми бўйича алкиллаш реакциялари муҳим ўринни эгаллайди.

Ушбу жараёнлар учун хом-ашё кремнийли бирикмалар сифатида гидритхлорселанлар SiH_3Cl қўлланилади. У водород хлорид кремний мис контакти асосида олинади, айниқса алкилгидритхлорселанлар RSiH_2Cl тўғри синтезда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Малум бўлишича, кремний билан боғланган водород атомлари тегишли алкилловчи воситалар тасирида турли алкил гуруҳларига алмашилиш хусусиятига эга. Бундай турдаги реакцияларни бири олефинларни гидритхлорселанлар ва алкилгидритхлорселанлар билан ўзаро реакцияси бўлиб, у алюминий, бор ёки рух галогенитлари ва платина катализаторлари иштирокида пероксидлар билан ултрабинафша нурлар тасирида боради (платина ташувчида ёки H_2PtCl_6):



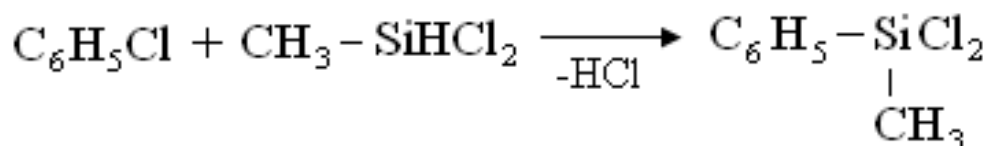
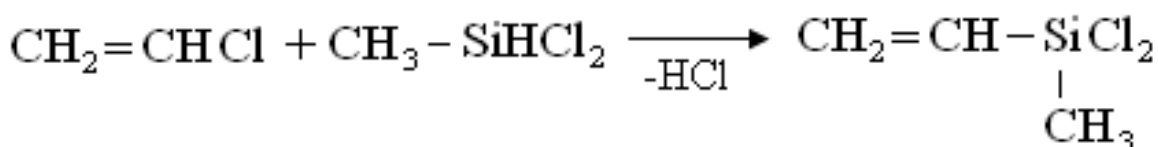
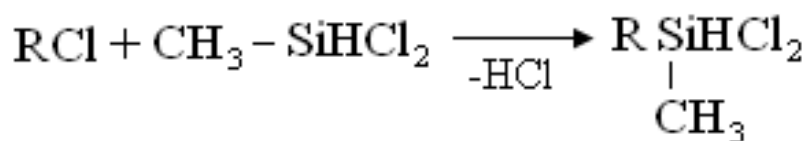
Гидридхлосиланларни бирикиши шундай содир бўладики, бунда кремний сақлаган гуруҳ энг гидрирланган углерод атомига йўналтирилади.

Олефинларга ўхшаб ацетилен ҳам гидрид ва алкилгидридхлорсиланлар билан реакцияга киришади, бунда кремний атоми бўйича виниллаш содир бўлади:



Ушбу йўл билан винилли кремний ноорганик бирикмалар олинади, тўғри синтез эса яхши натижалар бермайди.

Кремний билан боғланган водород атоми ҳам хлорли ҳосилалар билан таасирлашганда ўрин алмашилиши мумкин. Реакция юқори температурада (600-700 °C) муваффақиятли боради, лекин бир қатор синтезлар учун юқорида айtilган катализаторлар тавсия этилади. Ушбу реакцияга нафақат хлоралканлар, шунингдек тўйинмаган ва ароматик хлорли ҳосилалар ҳам киришади:



Шундай қилиб, юқорида кўрилган тўғри синтезни комбинациялаш билан, кўплаб кремний органик бирикмалар олиш мумкин.

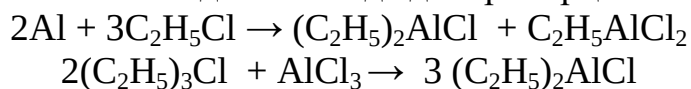
2. Алюминий органик бирикмалар ва улар асосидаги синтезлар.

Охирги 30 йил ичида алюминий органик бирикмалар олефинларни стереорегуляр полимерланиш катализаторлари ва органик синтезда оралик маҳсулотлар сифатида муҳим аҳамиятга эга. Улар асосида α – олефинлар углерод атомлари тўғри занжирли бўлган бирламчи спиртлар, айниқса биопарчаланувчи сирт-фаол моддалар синтези учун қўлланиладиганларига тегишли бўлган.

Алюминий органик бирикмалар синтези

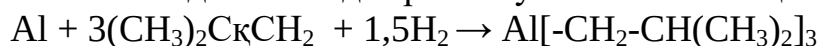
Дастлаб, алюминий органик бирикмалари магний органик синтези йўли билан хлорли ҳосилалардан олинган. Хозирги вақтда хлоралканлар этил алюминий сесквихлоридлар ишлаб чиқариш учун қўлланилади. Уларни хлорэтан ва алюминий фаоллашган кукуни асосида инерт эритувчи муҳитида ҳосил

қилинади (1). Уларни олишнинг бошқа усулида сувсиз алюминий хлоридни Триэтилалюминий билан 50-60 °С да бензинда диспропорцияланади (2)

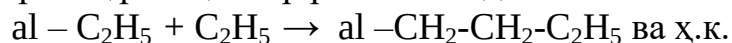


Диэтилалюминийхлорид – рангсиз суюқлик бўлиб, у – 1,6 кПа босим остида 65-660С қайнайди. Бошқа алюминий органик бирикмаларга ўхшаб, у хавода ўз-ўзидан алангланади ва сув тасирида парчаланади. Олефинларни полимерланишида қўлланиладиган Циглер ҳамма катализаторларнинг асосий компоненти ҳисобланади. Унинг таркибида шунингдек металхлоридлари ҳам бўлади.

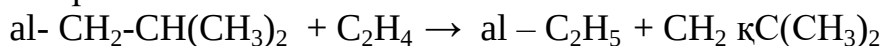
Алюминий ва олефин асосида алюминийалкилларни тўғри синтези Циглер томонидан 1955 йили кашф этилган. Реакция изобутен билан энг осон кетади, у 140-150 °С ва 4-5МПа босимида бензинда триизобутилалюминий ҳосил қилади:



Изобутендан фарқли равишда ўша шароитда этилен билан борадиган реакция натижасида оралиқ реакциялар ривожланади:

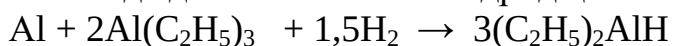


Шу сабабли триэтилалюминий ишлаб чиқаришда икки босқичли жараён тавсия этилади. У триизобутилалюминий синтези ва уни этилен билан ўзаро тасирлашуvidан иборат:



Ушбу алкил гуруҳини сиқиб чиқариш реакцияси алюминий органик бирикмаларга хос бўлиб, у юқори температура ва катализатор иштирокида боради.

Триэтилалюминий олишнинг яна бир усули кенг тарқалган бўлиб, унда триизобутилалюминий синтез босқичи бўлмайди, бироқ кейин триэтилалюминий рециркуляцияси амалга оширилади. Ушбу усул ҳам икки босқичдан иборат. Биринчи босқичда алюминийни рециркулланган триэтилалюминий ва водород билан ўзаро таъсири натижасида диэтилалюминийгидрид ҳосил бўлади:

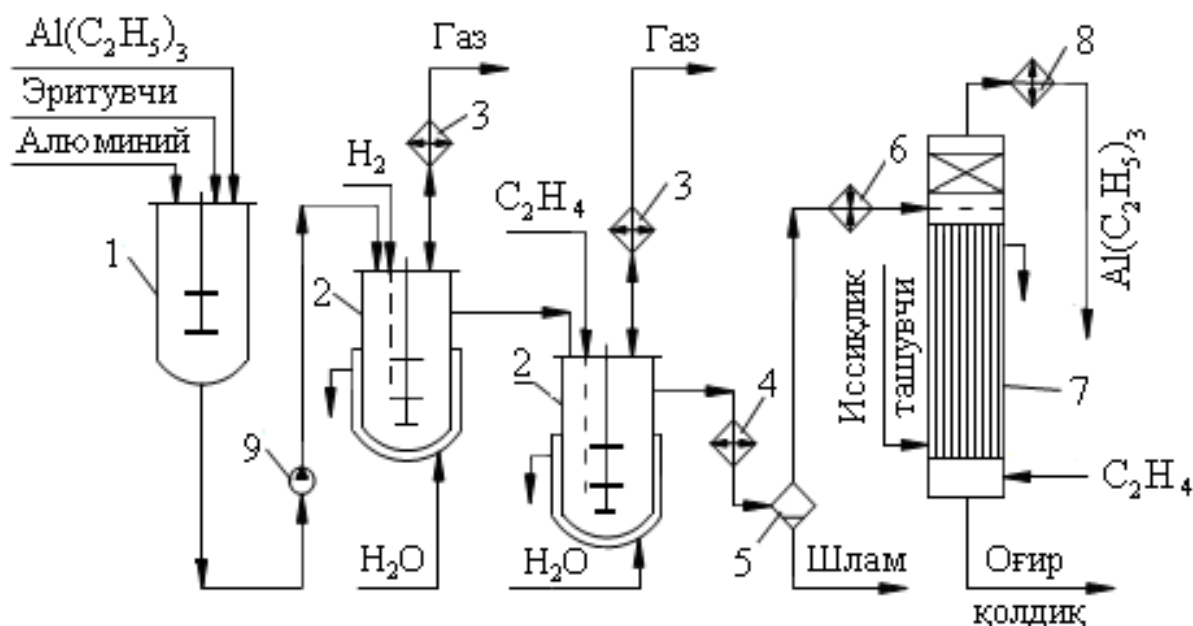


Реакция 100-140 °С ва 2-5 МПа босимда содир бўлади. Иккинчи босқичда диэтилалюминийгидрид этилен билан юмшоқ шароитда (60-70 °С ва ≈2 МПа) реакцияга киришади, унда занжир ривожланиши амалда бўлмайди:



Демак, ҳар бир 1 моль ҳосил бўладиган триэтилалюминийга 2 моль маҳсулот циркулланади, бу эса икки босқичли жараённинг камчилигини кўрсатади. Юқорида кўрсатилган гетероген жараёнларни муваффақиятли амалга ошириш учун муҳим шароит – бу алюминийнинг юқори дисперслик даражаси ва кимёвий реагентлар (этилбромид, триэтилалюминий, AlCl_3) ёки тегирмонда майдалаш йўли билан унинг юзасини фаоллаштириш лозим. Ундан ташқари, жуда тоза алюминий билан реакция кетмаслиги аниқланган, шунинг билан бирга ундаги ўзгарувчан металллар аралашмаси мавжудлиги сабабли (Ti ва х.к.) жараён нисбатан тезлашади. Шунинг учун титан билан легирланган (0,8-4,0 %) алюминий қўлланилади. Ёки катализатор сифатида титангидриди қўшилади.

Триэтилалюминий олиш технологияси. Триэтилалюминий – суюқлик, қайнаш температураси 128-130 °С (6,65 кПа босимда). Сув билан реакцияга киришади, ҳавода алангаланади.



2-расм. Триэтилалюминий олиш технологик схемаси: 1-аралаштиргич; 2-реактор; 3-қайтар конденсаторлар; 4-совутгич; 5-центрифуга; 6-буғ иситгич; 7-пенкали буғлатгич; 8-конденсатор; 9-насос.

Триэтилалюминий синтези даврий ва узлуксиз усул билан амалга оширилади, у ёки бу ҳолда жараён куйидаги босқичларда боради: алюминийни фаоллаштириш ва дастлабки шихтани тайёрлаш; маҳсулот синтези; айланмаган алюминийни ажратиш; бутун маҳсулотни ҳайдаш орқали ажратиш.

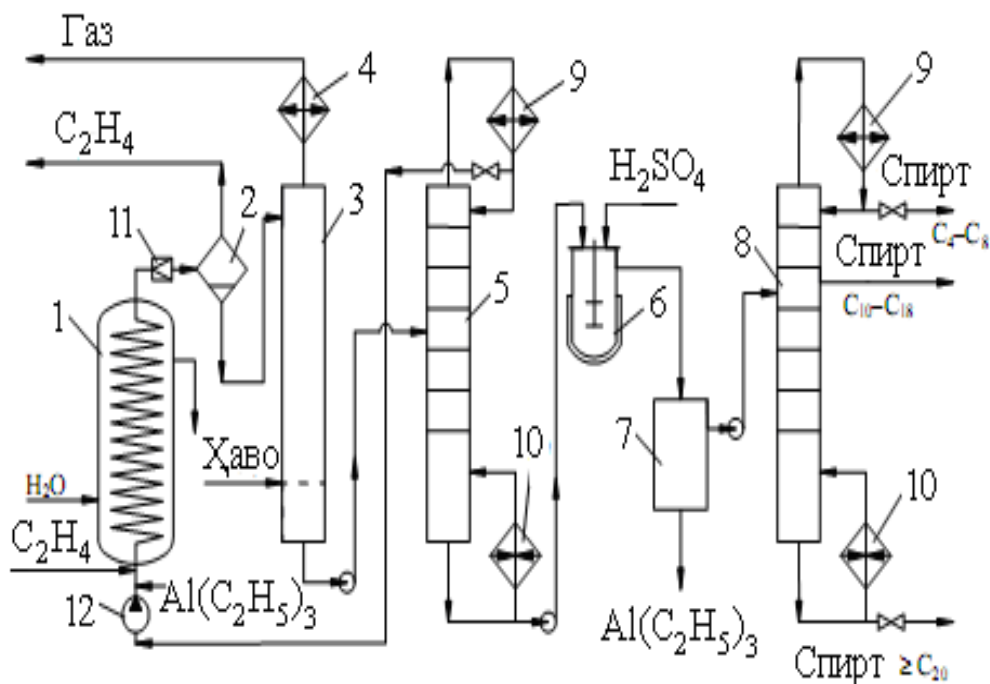
Жараённинг соддалаштирилган схемаси 2-расмда ифодаланган. Хомашё шихта 1-аралаштиргичда тайёрланади. У ерга алюминий кукунлари, эритувчи (бензин, гептн ёки толуол) ва рециклланган триэтилалюминий юборилади. Юклашдан аввал аралаштиргич (бошқа жиҳозлар каби) азот билан пуркаланади, унинг ёрдамида оқимлар транспортировкаси амалга оширилади. Аралаштиргичда ҳосил бўлган суспензияни 3-қайтар конденсатор ва совутиш кўйлаклари, аралаштиргич билан таъмирланган 2-реакторлар каскадига юборилади.

Биринчи реакторга босим остида водород берилади ва у ерда диэтилалюминийгидрид синтез қилинади, у иккинчи реакторда этилен таъсирида (босим остида) триэтилалюминийга айланади. Ҳар бир реактордаги реакция массаси ён томондан кейинги жиҳозга оқиб келади.

Охири реактордан келадиган масса 4-совутгич ёрдамида совутилади ва 5-центрифуга ёрдамида алюминий шламидан ажратилади. Шлам эритувчи билан ювилади, сўнгра мой билан аралаштирилади ва ёқиш учун юборилади. Центрифугаланган суюқлик шлам қолиқлар ва кам учувчан оралик моддалардан

ҳайдаш йўли билан ажратилади, маҳсулотлар парчаланиши олдини олиш учун ҳайдашни этилен атмосферасида мой билан иситиладиган 7-пленкали аппаратда олиб борилади (пленкали аппаратда ҳайдаш моддаларни юқори температурада аппаратда бўлиш вақтини камайтиради ва қиздиришга йўл қўймайди).

Буглар 8-совутгичда совутилади, конденсат этилендан ажратилади (ухайдашга юборилади), суюқлик иккита оқимга ажратилади: бир қисми хомашё шихта тайёрлашда рециклланади, қолган қисми тайёр маҳсулот кўринишида ажратилади.



3-расм. Бирламчи спиртлар олиш технологик схемаси: 1-реактор; 2-сепаратор; 3-оксидлаш колоннаси; 4-қайтар конденсатор; 5-эритувчини ҳайдаш колоннаси; 6-гидролизёр; 7-квасцларни ажратиш колоннаси; 8-ректификация колоннаси; 9-дефлегматор; 10-қайнатгич; 11-дрессел вентил; 12-насос.

Таянч сўз ва ифолалар

Кремний, металорганик, алюминий, синтез, спирт, метилхлорсилан, триэтилалюминий, технология.

Назорат саволлари

1. Кремний органик бирикмалар синтези.
2. Алюминий органик бирикмалар
3. Алюминий органик бирикмалар асосидаги синтезлар.
4. Алкилхлорсиланлар тўғри синтези учун реакция тармоғи.
5. Триэтилалюминий олиш технологияси.
6. Кремний атоми бўйича бошқа алкиллаш реакциялари.
7. Бирламчи спиртлар олиш технологик схемаси

СУЮҚ ЁҚИЛҒИЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Синтетик суюқ ёқилғи

"Синтетик ёқилғи" атамасининг ўзи ғалати. Одатда, бирор маҳсулотни нефт, ёки, нефт маҳсулотларидан тайёрланган бўлса, уни синтетик маҳсулот дейилади. Агар маҳсулот айтишлик ёғочдан, ёки хуллас нефтга алоқаси бўлмаган бирор нарсадан тайёрланган бўлса, уни табиий маҳсулот дейилади. Бироқ, нимагадир ёқилғи ҳақида гапирилганда бу қоида тескарисига ўзгариб кетади. Яъни, агар ёқилғи нефтдан тайёрланган бўлса, у - табиий, аксинча, нефтдан бошқа нарсадан тайёрланган ёқилғиларни сунъий, яъни, синтетик деб аталади.

Нимага ушбу жиҳатга урғу қаратилмоқда? Бундан деярли 100 йил муқаддам, XX асрнинг 10-йилларида нефтни қайта ишлаш натижасида олинадиган ёқилғи маҳсулотлари бутун дунёни эгаллай бошлади ва аввалига транспорт воситалари учун, кейинроқ, бошқа соҳалар учун ҳам асосий энергия воситасига айланиб олди. Бундай бўлишига сабаб шунчаки нефтни қазиб олиш ва қайта ишлашнинг саноат миқёсида йўлга қўйилгани эмас.

Нефтнинг жаҳон транспорт ва энергия бозорини эгаллашининг асосий омили - нефт маҳсулотларининг, яъни, суюқ углеводородларнинг фойдаланиш, сақлаш ва ташиш учун фавқулудда қулай эканлигидир. Суюқ углеводородларни исталганча муддат сақлаш мумкин ва у ўз сифатини йўқотмайди. Боз устига, суюқ углеводородларни ташиш ҳам жуда қулай. Суюқ углеводородларни таркибий қисмларга парчалаш ва ҳар бир таркибий қисмни алоҳида тарзда, бошқа-бошқа мақсадларда ишлатиш мумкин (бензин, керосин, парафин ва ҳо казо). Муҳандислар томонидан лойиҳаланган турли туман ички ёнув двигателларининг исталган тури, суюқ углеводород билан ишлаганда, жуда катта фойдали иш коеффитсиенти намоён қилади ва ўз ресурсларини максимал ишлатади. Суюқ углеводородларда жам бўлган энергия концентратсияси, яъни, уларнинг иссиқлик ҳосил қилиш лаёқати, қаттиқ ёнилғилар, масалан, кўмирга ёки, ўтинга таққослаганда, жуда улкан миқдордадир. Ёнилғи маҳсулотлари орасида ҳозирча ҳеч қайси бири суюқ углеводородлар билан тенг кела олмайди.

Синтетик ёқилғилар ишлаб чиқарилиши тарихи бош-бошида икки хил йўналишда ривожланган. Шулардан биринчиси - муқобил ёқилғи манбалари деб аталган ва ушбу йўналиш аввалбошданок, суюқ углеводородларни ўрнини босувчи, ўз номи билан муқобил ёқилғи сифатида қаралган. Унинг мақсади масалан, транспорт воситаларини ички ёнув двигателларидан халос қилиб, унинг ўрнига бирор бошқа муқобил двигател ва унга мос арзон ёнилғи таклиф қилиш эди. Бундай ёнилғини олишга бўлган уринишлар деярли ўша замонлардан бери (1910-йиллардан бери) давом этиб келмоқда. Аслини олганда, ички ёнув двигателларини илк намуналари шундоқ ҳам нефтдан олинган суюқ углеводородларда ишламаган, аксинча, кўмир чангида, ёки, спиртда ишлаган. Ушбу ёқилғиларнинг ҳар иккаласи ҳам самарадорлик нуқтаи назаридан суюқ углеводородлардан анча орқада қолади. Бу йўналишда иш олиб бораётган изланувчилар бугунги кунда ҳам топилади.

Синтетик ёқилғи ишлаб чиқариш борасидаги иккинчи йўналиш - водород энергетикасидир. Бу ҳақида кўпчилик эшитган албатта. Агар, худди шаҳарлардаги табиий газ тармоқлари сингари, водород тармоқлари тортиб чиқилса ва водороддан ёқилғи сифатида фойдаланилса борми! Бу энергетик самарадорлик жиҳатдан ҳам, экологик жиҳатдан ҳам улкан муваффақият бўлган бўларди. Чунки, водороднинг ёнишидан олинадиган энергия миқдори жуда катта бўлиши билан бирга, унинг ёниши натижасида атроф-муҳитга ҳеч қандай зарарли чиқитлар чиқмайди. Зеро, водород ёнганда оддий сув ҳосил бўлади ва уни суғориш мақсадларида ишлатиш, ёки, ичимлик суви сифатида истеъмол қилиш мумкин бўлади. Балки, келажакда водород энергетикаси жаҳон энергия бозорида ўз мустаҳкам ўрнига эга бўлар. Лекин, ҳозирча бу борада айтилиши мумкин натижалар кўзга ташланмаяпти. Аксинча, водород энергетикаси ҳам ҳозирча суюқ углеводородлар энергетикаси билан беллаш олмайди. Қолаверса, синтетик муқобил ёнилғи ишлаб чиқаришган бўлган уринишларнинг ушбу ҳар иккала йўналиши ҳам, ўзининг қатор бошқа камчиликларига эга.

Масалан, водород энергетикасининг асосий элементи - водород газидан фавқулодда даражада портловчи моддасидир. Водороднинг портлаш хавфи оддий бензинникидан 10000 (ўн минг!) марта юқори. Биоёнилғи деб юритиладиган муқобил ёнилғи турларининг, масалан, спиртлар, ўсимлик мойлари, ёки, уларнинг ўзаро аралашмаларининг энергетик қуввати эса жуда паст. Боз устига, турли манбалардан олинган биоёнилғиларнинг энергетик самарадорлиги ҳеч қачон бир хил бўлмайди. Нефт суюқ углеводородлари эса бунинг тамомила акси. Хусусан, ер юзининг исталган қисмидан қазиб олинган нефтни қайта ишлаш натижасида ўша-ўша бензинни олиш мумкин. Бироқ, мойлар ва спиртларнинг турли хилларидан айнан бир хилдаги биоёқилғи олишнинг иложи йўқ. Бу эса, мабодо шундоқ ҳам паст энергетик қувватга эга бундай ёқилғиларни автомобилларда қўллашга қарор қилинса ҳам, улардан олинадиган ёнилғини стандартлаштириш имконини йўққа чиқаради. Яъни, бир турдаги спирт ёки мойдан олинган ёнилғида юрадиган автомобилга доимо фақат шу турдаги ёнилғи қуйиш шарт бўлиб қолади. Спиртларнинг ва мойларнинг турлари жуда хилма-хиллиги, қолаверса уларнинг манбалари ер юзининг турли географик ҳудудлари бўйлаб чекланганлиги бунга йўл бермайди. Хуллас, суюқ углеводородларнинг ўрнини боса оладиган муқобил ёнилғи манбаларини яратиш борасидаги ушбу икки хил йўналишнинг бирортаси ҳам ҳозиргача нефт суюқ углеводородларидан кўра самаралироқ бўла олмайди.

Шунга қарамасдан, муқобил ёқилғи манбаларини яратиш борасидаги уринишлар ҳозирги кунгача тинимсиз давом этиб келмоқда ва мутахассислар энергия етказиб беришнинг янгича муқобил вариантларини ўйлаб топишдан чарчашмаяпти. Хусусан, электр энергиясини тўғридан-тўғри фойдаланишга уриниш, ёки, ишлаб чиқарилган электр энергиясини литий-ионли улкан батареяларда сақлаб, кейин бундай батареялардан энергия манбаи сифатида фойдаланиш каби йўналишлар, муқобил ёқилғи манбаларини яратиш борасидаги замонавий тенденцияларнинг яққол намунасидир. Кўпчилик охириги йилларда электромобиллар, ёки, Тесла номли батареядаги ток ҳисобига юрадиган

автомобил ҳақида эшитган бўлса керак. Айтиб ўтишим жоизки, Тесла-мобил, ёки, электромобиллар, электр батареяси асосида юрадиган автомобилни лойиҳалаш ва уни серияли ишлаб чиқаришга бўлган уринишларнинг биринчиси эмас. Бу сўнгги 120 йил ичидаги шундай уринишларнинг учинчиси.

Синтетик ёқилғига қайтсак. "Синтетик ёқилғи" деганда, демак биз, нефтдан олинадиган ёқилғиларнинг (асосан бензиннинг) ўрнини тўлиқ боса оладиган, бироқ ўзи нефтдан тайёрланмайдиган ёқилғига айтилади. Бунда, айнан нефтнинг таркибий суюқ углеводородларини нефтдан бошқа исталган нарсадан олинса ҳам, у синтетик ёнилғи бўлаверади. Яъни, масалан, бензинни нефтдан эмас, балки, ўтиндан, ёки, кўмирдан олинса, ўша бензин синтетик ёқилғи бўлади.

ОАВ вакиллари томонидан бирор бир илмий муассасадаги синтетик ёқилғи олишга бўлган уринишлар ҳақида гапирилганда, одатда "инноватсия", "замонавий технология" деган иборалар ишлатишади. Таассуфки, ОАВ вакиллари синтетик ёқилғи технологияларига нисбатан бундай ибораларни қўллаши бироз ўринсиздир. Зеро, юқорида ҳам айтилганидек, синтетик ёқилғи олишга бўлган уринишлар ва бу борадаги технологиялар пайдо бўлганига аллақачон юз йилдан ошган. Бундай технологияларнинг аксарияти асосан ўзининг фавқулодда мураккаблиги, демакки, иқтисодий жиҳатдан ўзини мутлақо оқламаслиги туфайли, касодга учраб, барбод бўлган. Ундан кўра, нефтни ҳатто океан тубидан қазиб олиб, кейин уни қирғоққа элтиб, заводда қайта ишлаб, бензин олиш бир неча баробар осон ва арзон бўлаверган. Лекин, ҳозирда, айнан ХХИ аср бошига келиб, ёқилғини нефтдан эмас, балки бошқа манбалардан олиш борасида ҳам технологик, ҳам иқтисодий самарадорроқ бўлган янги йўналишлар очилгандай кўринмоқда. Бу борада асосий синтетик ёнилғи хом-ашёлари сифатида кўмир, ўтин (ёғоч) ва газ қаралмоқда.

Дарҳол айтамикки, бу борадаги илмий изланишлар энди-энди муайян натижаларни бермоқда ва синтетик ёқилғининг яқин 10-20 йиллар ичида жаҳон энергетика ва транспорт бозорини остин-устун қилиб юборишига ҳозирча ишониш қийин. Бироқ, бу борада ҳозирдаги натижалар шунга умид қилишга имкон бермоқда. Боз устига, ҳозирда кимёгарлар синтетик ёқилғи олишнинг нисбатан хавфсиз усуллари кашф қилишган. Қолаверса, синтетик ёнилғи сифат жиҳатда нефт ёнилғиларидан кўра устун турадиган қилиб олинмоқда (ҳозирча фақат лаборатория-синов шароитларида).

Ҳақли савол туғилади: агар, нефтдан олинган суюқ углеводородларнинг ҳам, синтетик олинган суюқ углеводородларнинг ҳам таркиби бир хил бўлса, унда синтетик углеводородларнинг афзаллиги, сифатининг юқорилиги нима билан белгиланмоқда? Тафсилотлар билан ўртоқлашамиз: энг аввало, нефт маҳсулотларида доимо кўшимча аралашмалар, чунончи, олтингугурт, айрим металллар ва бошқа захарли моддалар мавжуд бўлади. Бундай аралашмалардан нефтни қайта ишлаш жараёнида тўлиқ тозалаб юборишнинг имкони йўқ. Ҳозирда нефтни қайта ишлаш заводларида катта куч сарфлаб, нефтни ушбу аралашмалардан тозаланади. Шунга кўра, нефтнинг қанчалик тозаланганлиги, ундан олинган бензин сифатини белгилайди. Тозалик даражасига қараб, олинган бензиннинг стандарт, демакки нархи ҳар хил бўлади. Шунинг учун ҳам

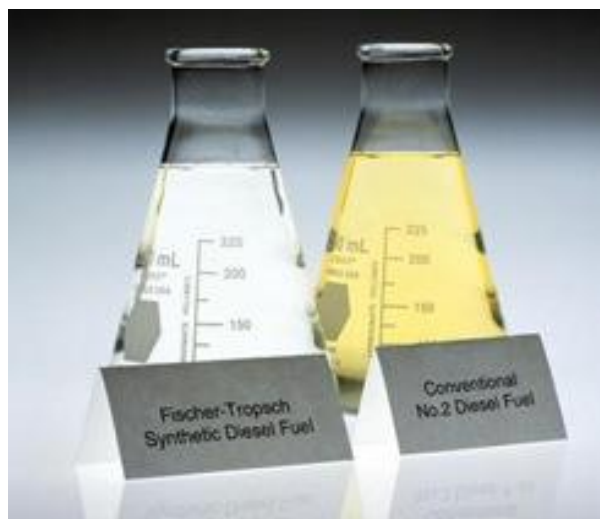
бензиннинг 72, 91, 98 каби навлари, ёки, нефтнинг эуро-5, эуро-6 ва ҳо казо стандартлари мавжуд. Лекин, шунда ҳам, нефт таркибида муайян миқдорда олтингугурт қолиб кетади. Бу эса, ҳавога чиқариладиган заҳарли газ, бадбўй хид деганидир.

Синтетик углеводородлар асосидаги синтетик ёқилғининг энг катта афзаллик жиҳати эса, уларнинг инсон организмига кўрсатадиган таъсиридадир. Яъни, синтетик ёнилғи одамга ҳеч қандай салбий таъсир кўрсатмайди (албатта, буни ҳали исботлаш ҳам керак). Гап шундаки, углеводородларнинг ўзи ҳам жуда хилма-хил бўлиб, уларнинг кимёгарлар тили билан айтганда, чизиқли, тармоқли, сиклик, ароматик каби турлари мавжуд. Шунга кўра, турли гуруҳларга мансуб турдаги углеводородлар, бир-бирига жуда ўхшаш ёқилғи хоссаларига эга бўлса-да, бироқ, уларнинг бошқа физик хоссалари, масалан, ҳиди, қовушқоқлиги, инсон организмига таъсири каби хусусиятлари мутлақо фарқланади. Бу жуда муҳим жиҳатдир. Агар, нефтдан олинган бензин одам ошқозонига тушса, у аниқ заҳарланади.

Синтетик бензин эса нейтрал модда бўлиб, таркибида турли заҳарли моддалар, смолалар, ароматика бўлмайди ва демак у одамни заҳарламайди. Бу жуда муҳим жиҳатдир.

Шу сабабли ҳам, синтетик ёқилғи ечиши керак бўлган муаммолар ҳақида гап кетганда, биринчи навбатда - шаҳарлардаги, айниқса, йирик мегаполислардаги экологик ҳолатнинг яхшиланишини кўз олдимизга келтиришимиз зарур. Бунинг натижасида атроф-муҳитга чиқарилаётган заҳарли моддалар миқдори кескин камайиши керак. Бунда, нефтга нисбатан энергетик қарамликнинг йўқотилиши натижасида жаҳон иқтисодиёти кўрадиган ўсишнинг мислини ҳам тасаввур қилиш мумкин. Синтетик ёқилғи ишлаб чиқариш учун хом-ашё сифатида эса, энг тоза углерод манбаи бўлмиш газдан, ёки, кўмирдан фойдаланиш, ўтин ва ҳатто шаҳарда кундалик тўпланадиган чиқиндиларни қайта ишлаш ҳам мумкин.

Экологик безарар синтетик ёқилғи олишнинг энг самарали технологик усуллари йўлга қўйиш борасида ҳозирги кунда жаҳоннинг энг нуфузли кимё-технология илмий даргоҳларини изчил иш олиб борилмоқда. Қайси реакциялар натижасида энг сифатли ва тоза синтетик ёнилғи олиниши, бундай технологиянинг саноат миқёсига олиб чиқилиши масалалари ҳозирги кун синтетик ёқилғи масалалари бўйича изланаётган кимёгар-технолог-муҳандислар олдидаги энг долзарб вазифадир. Юқорида айтганимдек, ҳозирнинг ўзида бу йўналишда муайян ютуқлар мавжуд ва умид қиламизки, яқин йиллар ичида синтетик ёқилғи саноати нефт саноатини қувиб ўтиб, инсониятни экологик безарар ва арзон ёқилғи манбалари билан таъминлай бошлайди.



Синтетик олинган дизел ёнилғиси (чапда) ва нефтдан олинган дизел (ўнгда). Синтетик дизелнинг тозалиги шуноқ кўриниб турибди

Ўзбекистонда синтетик ёқилғи ишлаб чиқарувчи завод қурилмоқда

Ўзбекистон ГТЛ МЧЖ Ўзбекистоннинг Қашқадарё вилоятида синтетик суюқ ёқилғи ишлаб чиқарувчи завод қурилишини бошлади.

ОЛТИН ЙЎЛ ГТЛ юқори сифатли ёқилғи ишлаб чиқариши натижасида транспорт соҳаси учун тоза экологик келажакни таъминлаб, дунёдаги энг илғор корхоналардан бири бўлади ва Ўзбекистон иқтисодиёти ўсиши ва ривожланишига



ўз ҳиссасини қўшади.

Завод 3,5 миллиард кубометр газни қайта ишлаб, 863,4 минг тонна дизел ёқилғиси, 304 минг тонна авиакеросин, 395,5 минг тонна нафта ва 11,2 минг тонна суюлтирилган газни ишлаб чиқаради.

Қиймати тахминан 4 миллиард АҚШ доллари бўлган завод қурилишини молиялаштириш қўшма корхона муассисларининг ўз маблағлари, шунингдек, қўшма корхонага молиялаштириш лойиҳаси талаблари (лойиҳа умумий суммасининг 70 фоизига қадар) асосида кредит тақдим этувчи банклар консорсиуми ва молия институтлари ҳисобидан амалга оширилмоқда.

Мавзу бўйича саволлар

1. Иш аралашмаси деб нимага айтилади?
2. Карбюраторли двигателларнинг иш жараёнини тушунтириб беринг?
3. Двигателнинг қуввати қандай аниқланади?
4. Сиқиш даражаси деб нимага айтилади?
5. Ҳажм ўзгармас бўлганда иссиқлик келтириладиган Отто тсиклининг термик ф.и.к. қандай аниқланади?
6. Босим ошиши даражаси деб нимага айтилади?

ПОЛИОЛИФЕНЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Полиэтилен

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ алифатик тўйинмаган углеводород - этиленнинг карбозанжирли полимеридир. Полиэтиленнинг макромолекулалари бироз тармоқланган чизиқли тузилишга эга бўлади. Полимерланиш усулига қараб полиэтиленнинг молекула массаси ўнг минглардан бир неча миллионларгача бўлиши мумкин.

Полиэтилен - кристалл полимер бўлиб, унинг кристаллик даражаси 50-90% ни (олиниш усулига қараб) ташкил этади. Полиэтиленни макромолекулалари, кристалл қисмида қайтарилиш даври $2.53 \cdot 10^{-4}$ мкм бўлган текис зигзагсимон конформацияга эга бўлади.

Полиэтилен бошқа термопластлардан ўзининг турли-туман комплекс хусусиятлари билан ажралиб туради. Полиэтилендан олинган маҳсулотлар юқори мустаҳкамликка, яхши диэлектрик хусусиятга, турли хил агрессив муҳитлар ҳамда радиация таъсирига чидамли бўлиши билан бир қаторда одам организмига зарарли таъсир ўтказмайдилар. Полиэтилен термопласт полимерларни қайта ишлашнинг ҳамма усуллари ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

Полиэтилен паст ҳароратда ($110-130^{\circ}C$) юмшайдиган термопластик полимер бўлиб, хона шароитида биронта ҳам эритувчида эримайди. Ароматик ва хлорланган углеводородларда $70^{\circ}C$ дан юқорида бўкади ва эрийди. Полиэтилен концентрланган кислота ва ишқорлар, тузларнинг сувдаги эритмалари таъсирига ҳам чидамли. Атмосфера таъсирига ҳамда иссиқликда оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида полимер таркибига турли хил барқарорловчи-антиоксидантлар қўшилади. Полиэтилен радиотехникада ва телевизор қисмларини олишда, электр изоляция материали сифатида, коррозияга чидамли қопламалар, турли мақсадларда ишлатилувчи пардалар, идишлар олишда, қоғоз, ёғоч, матоларни шимдиришда ва ҳ.к. ишлатилади. Механик ва физик-кимёвий хусусиятларини яхшилиги, қайта ишлашнинг осонлиги ҳамда арзонлиги дунё бўйича ишлаб чиқарилаётган синтетик полимерлар орасида полиэтиленни

биринчи ўринга чиқиб олишига сабаб бўлди. Ҳозир дунёда йилига 63 млн. т.дан ортиқ шу жумладан Ўзбекистонда 2002 йилдан 125 минг т. полиэтилен ишлаб чиқарилаёпти.

ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕН (ПАСТ ЗИЧЛИКЛИ)

Саноатда юқори босимли (ЮБПЭ) полиэтилен этиленни 200-280°C 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 беқарор пероксид боғи -О-О- гомолитик парчаланиб $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ ва $\text{CH}_2\text{-CHO}$ би- ва монорадикаллари 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 парчаланadi.

Инициаторларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган эркин радикаллар ($R^\bullet$) 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.

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 қўпинча реакция кетаётган муҳитга озгина инициатор қўшилса, реакцион ҳажмдан олинаётган полиэтилен миқдорини оширишга эришиш мумкин.

ҚУВУР КЎРИНИШИДАГИ АППАРАТДА ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕНН 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 бир-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 қўшимча 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

кувурлардан ясалган кувурли реакторлар ишлатилаяпти. Катта қувватли реакторларда кувурларнинг узунлиги 1000 м ва ундан ҳам кўпроқ бўлади. Юқори босимли полиэтилен олишнинг қуввати ҳозирги вақтда йилига 75 минг тоннага етади.

Юқори босимли полиэтиленни кувурли реакторда ишлаб чиқариш технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: янги этиленни қайтма газ ва кислород билан аралаштириш, газни икки мартаба сиқиш, этиленни конденсирланган фазада полимерлаш (этиленни зичлиги $400-500 \text{ кг/м}^3$), юқори босимли полиэтиленни ва таъсирланмаган этиленни ажратиш, ажратилган этиленни янгитдан жараёнга қайтариш, полиэтиленни гранулалаш. Керак бўлганида гранула олишдан аввал полиэтиленга бўёқ, барқарорловчи ва тўлдиргичлар қўшилиб, кейин суюқланма ҳолидан гранулаларга айлантирилади.

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 кувурли реакторни (6) учта бўлимига узатилади.

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

кўрсатилмаган).

ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕННИ АРАЛАШТИРГИЧЛИ АВТОКЛАВДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Саноат автоклавлари узлуксиз ишловчи қалин деворли вертикал аппарат бўлиб, аппарат баландлиги бўйича ташқи совитгичи бўлган винтсимон аралаштиргич билан жиҳозланган. Одатда бундай реакторлар 0.5 м^3 ҳажмга эга бўлиб, баландлиги 6 м гача ва диаметри тахминан 300 мм атрофида бўлади. Уларни махсус юқори сифатли пўлатдан тайёрлайдилар. Реакторларни ишлаб чиқариш унумдорлиги йилига 15000 т полиэтиленни ташкил этади.

ЮБ полиэтиленни аралаштиргичли автоклавда олишда полимерлаш инициаторлари сифатида ди-трет-бутил пероксиди, лаурил ва трет-бутилпербензоат пероксидлари ишлатилади. Улар реакция муҳитига тозаланган парафин ёғларидаги 4-25% ли эритмалар сифатида киритилади. Этиленни полимерлаш қуйидаги шароитларда ўтказилади:

Ҳарорат, °С	250-270
Босим, Мпа	196-245
Инициатор концентрацияси, %	0.2-0.4
Этиленни полиэтиленга айланиш даражаси, %	15-19

Керак бўлса автоклавлар тўсиқлар ёрдамида учта бўлимга бўлиниши мумкин. Ҳар бир бўлимда ўзининг ҳарорати ушлаб турилади ва ўз инициатори ишлатилади. Аралаштиргичнинг шаклини, айланиш тезлигини, газларни реактор бўлимларида тақсимланишини, инициатор турлари, концентрацияси ва бўлимларида тақсимланишини ўзгартириш билан, исталган хусусиятларга эга бўлган полимер олиш имконияти пайдо бўлади.

Автоклавда полимерлаш ўтказилаётганда этиленни реакторда бўлиш вақти 2 минутни ташкил этади. Аппарат деворларидан иссиқлик чиқарилиши йўқ. Умуман реактор адиабатик режимда ишлайди. Ажралиб чиқаётган иссиқлик 35-40°С гача совитилган реакторга узатилаётган янги этиленни қиздириш учун сарф бўлади. Мономерни полимерга айланиш даражаси адиабатик жараёнда реакторга киришдаги ва чиқишдаги ҳарорат фарқи билан белгиланади. Пастроқ молекула

массали ЮБ полиэтилен олишда ҳарорат 250°C гача кўтарилиши мумкин (ишчи босим 196 МПа бўлганда). Мос равишда этиленни полимерга айлантириш даражаси 19% ни ташкил этади.

Юқори молекула массасига эга полимер олиш учун полимерланиш ҳароратини пасайтириш ва реакторга берилаётган инициатор миқдорини камайтириш зарур. Бунда мономерни полимерга айланиш даражаси ҳам камаяди. Ишлаб турган дастгоҳлар аралаштиргичини айланиш тезлигини минутига 1000 дан 1500 гача ошириш реакторга берилаётган этилен миқдорини 20-30% га оширишга ва демак реакторларни ишлаб чиқариш унумдорлигини кўтаришга олиб келади. Бунда инициаторни ҳам мономер массасида бир текисда тақсимланишига эришилади.

Реакторни ҳамма ерида нисбатан бир хил ҳароратни ушланиши, олинаётган маҳсулотни молекула массавий тақсимланиши чегарасини ҳам тор бўлишига олиб қлади.

Автоклавли реакторларга нисбатан қувурли реакторлар бир қанча устунликка эга.

Биринчидан қувурли реакторда автоклавли реакторга нисбатан девор орқали иссиқликни чиқариб юбориш яхши бўлади ва бу хил полимерланиш жараёнини бир текис ўтказишга имкон беради. Этиленнинг полиэтиленга айланиш даражаси автоклажда анча паст (тоза адиабатик шароит), чунки ҳароратни қувур реакторнинг ҳар хил бўлимларидаги фарқи фақатгина 70°C бўлса, автоклажда бу катталиқ 200-220°C ни ташкил этади.

Иккинчидан қувурли реакторда полимерланиш учун инициатор сифатида арзон кислородни ишлатиш мумкин ва бу инициаторни қувурли реакторни ҳар хил бўлимларига турлича миқдорда киритилиши олинаётган полиэтилен таркиби ва хусусиятларини ўзгартиришга имкон беради.

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-дициклопентадиенил-хромат 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 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5]$ 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 фаоллаштирилган 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 кукун 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 сульфати иштирокида, 60°C да таъсир эттириб олинади. Магний сульфати ажралиб чиқаётган водородни ютиш мақсадида ишлатилади. Реакцион муҳитни реакцияга киришмаган моддалардан филтрлаб 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 кукун кўринишида идишга туширилади ва у ердан пневмотранспорт ёрдамида полимерланиш реакторига узатилади.

Расм .2 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 ёрдамида 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 солиш ва 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, $940-950 \text{ кг/м}^3$ зичликка, тор ва кенг молекуляр-массавий бўлинишга (ММБ) эга бўлган полиэтилен олишга имкон

беради. Бу ПЭ мавжуд қайта ишлаш усуллариининг ҳаммаси ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

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°C 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 сувсизлантирилган 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) қуйидаги бўлимлардан иборат: катализатор комплексини тайёрлаш, этиленни полимерлаш, полимерни ювиш, ажратиш ва қуриштиш. Ушбу схема бўйича ҳамма бўлимларда жараёнлар узлуксиз а

малга оширилади.

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 оралиқ идишга узатилади ва у ердан меъёрий 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:

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 олинадиган полиэтилен миқдори, кг	100

Полимерланишдан ажралиб чиқаётган иссиқлик 345 кДж/кг ни ташкил этади. Реактор деворлари полиэтиленнинг ёпишиб қолиши натижасида, иссиқликни ёмон ўтказди. 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 аппаратида (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

Рис 3. 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 идиш; 6-полимерлаш аппарати; 7-газ пuffedгич; 8-марказдан қочма насос; 9-скруббер; 10-кувир қобикли музлатгич; 11-газ ажратувчи аппарат; 12-суспензия йиғувчи идиш; 13-катализаторни парчалаш аппарати; 14,17-центрифугалар; 15-полимерланишдан чиққан эритувчини нейтраллаш; 16-ювиш идиши; 18-қайнаш қатламли қуритгич.

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.

Полиэтилен пастаси 14чи 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 грануланади 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 $936-940 \text{ кг/м}^3$ суюқланиш ҳарорати $133-137^\circ\text{C}$, зарбий қовушқоқлиги $100-150 \text{ кДж/м}^2$, эгилишдаги қайишоқлик модули $540-580 \text{ МПа}$ ва дарз кетишга чидамлилиги 500 соатдан юқори бўлади. Бу полиэтилен кукун кўринишида ишлаб чиқарилиб, ундан пресслаш усулида ишқаланишга ва зарбий таъсирга чидамли маҳсулотлар олинади.

**"ФИЛИПС" ФИРМАСИ ТЕХНОЛОГИЯСИ БЎЙИЧА,
ЎРТАЧА БОСИМДА ОЛИНАДИГАН ПОЛИЭТИЛЕН
(ЮҚОРИ ЗИЧЛИКЛИ)**

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 ишлатиладиган алюмосиликатни 75-90% и кремнийни икки оксиддан иборат.

Хром оксиди асосидаги катализатор, алюмосиликат ташувчини хром уч оксидини (CrO_3) 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 қуруқ 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.

Катализаторни 1чи аппаратда тайёрланган бензиндаги супензияси 2чи 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 берилади. 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 ўтиლაётган 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 қобик билан таъминлангандирлар. Қуйида реакторларга компонентларни солиш миқдорлари келтирилган (кг/соат):

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

Полимерловчи реактордан пар-газ аралашмаси, паст ҳароратли совитиш агенти билан совитилаётган конденсаторга (9) узатилади. 60°С 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 филтрлаб ажратилади ва 11чи концентрлаш дастгоҳига ўтказилади. Бу ерда босимни 4 МПа дан 1 МПа гача камайтириш ҳисобида 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 айлантририлиб совитилади ва қопларга солинади.

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

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

SKLEARTECH ТЕХНОЛОГИЯСИ БЎЙИЧА ТУРЛИ МАРКАЛИ ПОЛИЭТИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Бу технология бўйича полимерланиш жараёни реакторларда циклогексан эритувчиси муҳитида 17 МПа босимда, 300°C хароратда ва Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Ушбу технологиянинг ўзига хослиги шундаки, технология бўйича синтез қилинган полиэтилен ҳар хил 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.

SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқариш.

Ушбу технология бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумий технологик жараёни асосан 3 та бўлимдан ташкил топган:

Биринчи бўлим полимерни синтез қилиш бўлими бўлиб, бу бўлимда хом-ашё тайёрланади, мономер циклогександа эритилади ва полимерланиш ўтказилади. Сўнгра полимерни катализаторлардан тозалаб, ажратиб олинади (Расм3.даги 1-14).

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

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

Циглер-Натта катализаторлари полимерланиш жараёнининг асосий калити ҳисобланиб, SKLEARTECH технологиясида икки хил система катализаторлари ишлатилади.

3. Стандарт катализаторлар системаси (STD) ёки (СТД);
4. Ҳарорат таъсирида ишлов берилган катализаторлар системаси (НТС) ёки (ХИБ).

Катализаторлар сифатида СА- титан тўрт хлориди ($TiCl_4$) ва СВ-оксиучхлорид ванадий ($VOCl_3$) ишлатилади.

СА ва СВ лар юқори фаолликка эга бўлиб, уларни ҳар хил нисбатларда аралаштирилиши натижасида юфорида келтирилган икки система катализаторлари ҳосил қилинади. Каталитик системалар қуйидаги тартибга эга

бўладилар: САВ – 80% (массавий) СВ ва 20%(массавий) СА дан иборат. САВ-2 – 50% СВ ва 50% СА дан иборат.

САВ аралашмаси стандарт катализатор режимида, САВ-2 аралашмаси эса ҳарорат таъсирида ишлов берилган катализатор режимида ишлатилади. Барча Циглер-Натта катализаторлари каби ушбу катализаторлар системасини фаоллаштирувчилари сифатида сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида алюминийнинг алкиллари ишлатилади. Улар асосан икки жараёнда, яъни металлни қайтариш ва алкиллаш жараёнида қатнашадилар.

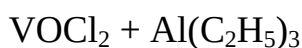
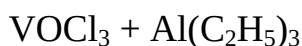
SKLEARTECH технологиясида ишлатиладиган сокатализаторларни ҳиллари ва уларнинг шартли белгилари қуйида келтирилган:

СТ – учэтил алюминий (TEAL) – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

CD – алюминийни иккиэтилхлориди (DEAC) - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

CJ – алюминийни иккиэтилэтоксиди (DEAL-E) - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$

Катализатор таркибидаги металлларни учэтил алюминий иштирокида қайтарилиши фаоллашиши реакцияларини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Ti ва V ни алкиллаш реакциялари:



Металлларни қайтарилиш реакциялари алкилланиш реакциялари билан бир вақтнинг ўзида кетади. Бу моддаларни ўзи ҳам жуда яхши сокатализаторлар ҳисобланади. Улар Ti ва V ни кейинги босқичларда қайтаради ва алкиллайди.

Сокатализатор қзшилганидан сўнг қайтарилиш ва алкиллаш реакциялари учун тахминан 10 секунд вақт керак бўлса, VOCl_3 ни VOCl_2 га ўтиш учун 2 секунд етарли бўлади. Демак, шунинг учун ҳам сокатализатор миқдорини керагидан озгина ортиб кетиши Ti ва V ни каталитик инъерт холигача қайтарилишига олиб келиши мумкин. Шу сабабли катализаторларни фаоллигини кераклик даражада сақлаб туриш, катализаторлар аралашмасини тайёрлашдаги сокатализаторнинг оптимал миқдорини аниқлаб олишга боғлиқ. SKLEARTECH технологияси бўйича катализатор ва сокатализаторларни аралаштиришдан олдин уларни циклогександа эритиб олиш керак.

SKLEARTECH технологиясида стандарт катализаторлар номи билан аталувчи САВ катализаторини СТ сокатализатори билан аралаштириб олинади. Яъни стандарт катализатор системасининг таркиби қуйидагича бўлади: STD – САВ/СТ . Ушбу катализаторлар системасида қайтарилиш ва алкиллаш реакциялари 30°C ҳароратда бир босқичда амалга оширилиб, 2-3 секунд ичида тугайди. Каталитик аралашма компонентлари СА ва СВ ларни ҳар бирини ўзи алоҳида-алоҳида сокатализатор СТ билан фаол марказ ҳосил қилиб, ушбу фаол марказлар алоҳида-алоҳида макромолекулалар ҳосил бўлишида иштирок этадилар. Шу сабабли алоҳида-алоҳида фаол марказлардан ҳосил бўлган полимерлар структура ва хоссалари билан фарқланадилар. Бу фарқ айниқса полиэтиленни ўртача молекула массаси ва молекула-массавий тақсимоотида яққол кўринади. Маслан : агар полимерланиш фақат СА катализатори иштирокида, маълум назорат қилиш мумкин бўлган шароитларда ўтказилган бўлса, қуйидаги расмда келтирилган молекула-массавий тақсимланишига эга бўлган полиэтилен ҳосил бўлади.

Одатда СА даги Ti нинг фаол боғлари нисбатан паст молекула массасига эга полиэтилен ҳосил бўлишига олиб келади. СВ катализаторида эса полимерланиш шароити ўзгармаса ҳам V ни катализатордаги фаол боғлари анча юқори молекула массали полиэтилен ҳосил бўлишига олиб келади. Иккала катализатор аралашмасидан ташкил топган САВ катализатори иштирокида эса молекула-

массавий тақсимланиши кам ва ўртача молекуляр массаси ҳам алоҳида-алоҳида катализаторлар иштирокида олинган натижалар оралиғида бўлади.

Харорат таъсирида ишлов берилган (ХИБ) катализаторлар системасини ишлатишдан асосий мақсад, комплекс ҳосил қилувчи катализаторлар системасидаги биринчи реакция – қайтарилиш реакцияларини харорат таъсирида ишлов бериш жараёнида ўтказиб олиш ва полимерланишни умумий тезлигини оширишдан иборатдир. Харорат таъсирида ишлов бериб катализаторлар системасини фаоллигини ошириш ўз навбатида реакцион муҳитдаги этилен концентрациясини (СТД катализатори ишлатилганида этиленнинг эритмадаги концентрацияси 13%, ХИБ ишлатилганида 16% ни ташкил этади) ва демак, реакторларни полимер ишлаб чиқариш унумдорлигини оширишга олиб келади. ХИБ ишлатилганда полимерланишнинг умумий тезлигини ортишини реактордаги хароратни ортишига қараб ҳам билса бўлади (СТД катализатори ишлатилганида реактордаги харорат 206°C ни ташкил этса, ХИБ ишлатилганида 240°C ни ташкил этади).

SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумлаштирилган технологик жараён схемаси расм 5 да келтирилган.

Асосий эритувчи циклогексан тозаланганидан сўнг, қайтма сомономер бутен-1 билан аралаштирилиб, маҳсус 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 ҳил полимерлаш реакторларидан фойдаланилади:

4. Реактор №1 – аралаштиргичли автоклав
5. Реактор №3 – қувурсимон адиабатик реактор
6. Учинчи реактор қувурсимон реакторга ўхшаш бўлиб, қувурсимон реактордан 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:

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 ҳароратни назорат қилиниб, реакторнинг тепа ва пастки қисмидаги фарқини 5-40°C бўлишига эришилади. Реактор№1 да полимерланиш 200-300°C ҳароратда, 13.4 – 16.9 МПа босимда амалга оширилади. Олинаётган полиэтиленни молекуляр массаси ҳарорат 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 қўшимча 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) қамраб олади. Бу режимда "хом-ашё" нинг бир қисми қувурсимон реакторда полимерга айланса, иккинчи қисми тўғридан-тўғри биринчи ректорни 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 хрм-ашё миқдорини икала реакторга бериш нисбатини назорат қилиш орқали ростлаб турилади. Молекула-массавий тақсимооти эса катализатор таркиби ва ун кукурсимон 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 тақсимоотга эга бўлган полимер олинади. Икала реакторга ҳам хом-ашё ва катализатор алоҳида-алоҳида берилганидан, иккала реактор бир-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 (учдан биргача) режими бўйича асосий жараён учинчи (5) кукурли реакторда олиб борилади. Бу режимда иккала реактор (5 ва 6) кукурсимон автоклав кўринишида ишлайди ва №1 автоклавни арлаштиргичи ишлатилмайди. Хом-ашё ва катализатор №3 раекторга (5) берилади. Одатда кукурли 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 кукурли реакторда 60% этилен полиэтиленга айланади ва мономерни полимерга айланиш даражаси реактор№1 да ҳамда триммерда ортади. Ушбу режимда синтез қилинган полиэтилен кенг молекула-массавий тақсимоотга 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. Фаолсизлантириувчилар сифатида икки ҳил 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 иситгич(9) деворида чўкма ҳсил қилишини олдини олади. Ушбу иситгичда полимер эритмаси 285-300°C гача иситилади. PG нинг суюқланиш харорати анчагина паст бўлганлиги туфайли фаолсизлантирувчи модда нормал иш шароитида юқори қовушқоқликка эга бўлади. Шунинг учун PG берилганидан сўнг, иситгичда 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 ҳарорат 200°C ни, босим биринчи босқичда 0.5 МПа, иккинчи босқичда 0.07 МПа ни ташкил этади. Ажралиб чиққан барча енгил учувчи моддалар дистиляция 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 ҳолдаги қўшимчалар (антиадгезив ва бошқ.) асосий экструдерга қўшимча экструдер ёрдамида узатилади. Антиоксидантлар, барқарорловчи моддалар, сирғанишни оширувчи моддалар полимерга суюқ ҳолатида 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 циклогексани миқдорини 2% дан 0.05% гача камайтирилади. Юқори зичликка эга бўлган полиэтиленни тозалаш учун буғ ҳарорати 108°C гача, паст зичликка эга полиэтилен учун эса 102-103°C дан ошмаслиги лозим. Тозаланган полиэтилен гранулалари қуритгич (26)да қуритилиб, ҳаво ёрдамида аралаштирувчи аралаштиргич (27)га узатилади. Бу ерда ҳаво ўзи билан енгил учувчи моддалар, полиэтиленни 3x3 мм. дан кичик бўлган гранула ва бўлакчаларини олиб чиқиб кетади. Аралаштирувчида олинган бир ҳил ўлчамли гранулалар бункерларга (28) ва у ердан қадоқлашга узатилади.

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.

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен (ЮБ)	Юқори зичликли полиэтилен (ПБ ва ЎБ)
Зичлик, кг/м ³	910-930	950-970
Молекула массаси	80000-500000	0000-800000
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.

Қуйида полиэтиленларни асосий физикавий-механик хусусиятлари келтирилади:

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 қуйида келтирилган.

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

Полиэтилен зичлигини ортиши билан унинг суюқланиш ҳарорати ортади.

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

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

Полиэтилен яхши диэлектрик хисобланади. 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)	$(2-3) \cdot 10^{-4}$	$(2-5) \cdot 10^{-4}$
Солиштирама электр қаршилиги		
сирт, Ом	$<10^{14}$	$<10^{14}$
ҳажмий, Ом*м	10^{15}	10^{15}
1 мм қалинликдаги буюмни ўзгарувчан тока 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 бўкади 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, куёш нурлари таъсирига ва иссиқлик таъсирида оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида, полиэтиленга турли хил барқарорловчилар қўшилади.

Полиэтиленни қайта ишлаш ва ишлатиш

Полиэтилен термопластик полимерларни қайта ишлаш усуллари бarchасида қайта ишланиши мумкин: пресслаш, экструзиялаш, босим остида қуйиш ва ҳ.к. ЮБ да ишлаб чиқарилаётган ҳамда структура ва хоссалари бўйича унга яқин полиэтиленларни ярми пленка олишда ишлатилади. Полиэтилендан асосан уй-рўзгор буюмлари, ўйинчоқлар, сантехникада ва бошқа жойларда ишлатиладиган қувурлар, конструкцион деталлар ишлаб чиқарилади. Радиотехника ва телевидениеда, кабел саноатида, қурилишда электр изоляция материали сифатида коррозияга қарши қоплама, мато, қоғоз ва ёғочни шимдиришда ишлатилади.

NAZORAT SAVOLLARI:

1. Пропилен ва водород пероксидиасосида пропилен оксид олиштехнологияси
2. Пропилен оксид вастиролнибиргаликдаолиш
3. Poliuritanlar deb nimaga aytiladi?
4. Polietilin oksidi siztizi qanday amalga oshadi?
5. Emulsion polivinil atsetat ishlab chiqarish texnologiyasi qanday?
6. Акрил кислота олиш усуллари

V. МУСТАҚИЛ ТАЪЛИМ МАВЗУЛАРИ

1. Олефин мономерлари ишлаб чиқариш.
2. Диен углеводородлари ишлаб чиқариш.
3. Углеводородларнинг хлорли бирикмаларини ишлаб чиқариш.
4. Углеводородларнинг фторли бирикмаларини ишлаб чиқариш.
5. Винил мономерлари ишлаб чиқариш.
6. Акрил мономерлари ишлаб чиқариш.
7. Тўйинган углеводородларни оксидлаш билан кислородли бирикмалар олиш.

VI. ГЛОССАРИЙ

Ўзбекча	Инглизча
Табиий газ - Табиий газ – бу қососан (80-98%) метан (CH_4) ҳамда 2% бошқа оғир углеводородлар (пропан, бутан, этан, гексан ва бошқалар)дан, ҳам миқдорда ноуглеводород газлари (гелий, азот)дан иборат бўлган газдир.	Natural gas is a naturally occurring mixture of gaseous saturated hydrocarbons, comprising 80 to 95% methane, smaller amounts of butane, propane and ethane, and small amounts of non-hydrocarbon gases (helium, nitrogen).
Парафинлар, тўйинган углеводородлар ёки алканлар - бу молекуласидаги углерод атомлари ўзаро оддий боғлар орқали боғланган, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ умумий формулага жавоб берувчи углеводородлардир.	Alkanes (paraffins) or saturated hydrocarbons are hydrocarbons with the general formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, which do not attach hydrogen and other elements
Молекуласида битта қўш боғ сақлаган углеводородлар этилен қатори углеводородлари дейилади ва улар қуйидаги умумий формула билан ифодаланади C_nH_{2n} .	Alkenes or hydrocarbons of a series of ethylene are called hydrocarbons with the general formula C_nH_{2n} , in molecules of which there is one double bond between carbon atoms

Дегидратация – кимёвий бирикма молекуласидан сувни ажралиши.	Dehydration - Cleavage of water from chemical compounds
Дефлегматор – турли буғ ва газ аралашмаларни паст қайновчи компонентлар билан бойитиш учун қисман конденсациялаш жихози.	Reflux condenser - Apparatus for partial condensation of mixtures of various vapors and gases to enrich them with low-boiling components
Химическая технология — наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырья природных материалов в предметы потребления и средства производства.	Chemical technology is the science of the most economical and environmentally sound methods of chemical processing of raw natural materials into commodities and means of production.
Мономерлар - бубир-бири билан бирикиб полимер ҳосил қилувчи қуйи молекуляр моддалар.	Monomers (from mono ... and the Greek meros - part) - low-molecular compounds, capable of reacting, leading to the formation of polymers
Ингибиторлар – кимёвий реакцияларни секинлаштирувчи моддалар.	Inhibitors are substances that slow down chemical reactions.
Катализатор – кимёвий модда бўлиб, у кимёвий реакцияни тезлаштиради, лекин реакция маҳсулоти таркибига кирмайди.	Catalysts - substances that can accelerate chemical reactions, while remaining at the same unchanged.
Нейтраллаш – кислота ва асосни ўзаро алмашилиш реакцияси бўлиб, реакция натижасида туз ва сув ҳосил бўлади.	Neutralization - (an important type of exchange reaction): the exchange reaction between the acid and the base, resulting in the formation of salt and water.
Реагентлар – кимёвий реакцияга киришувчи дастлабки моддалар. Реагентлар формуласи кимёвий	REAGENTS are the starting materials in a chemical reaction. The

реакция тенгламасининг чап томонига ёзилади.	reagent formulas are always written on the left side of the chemical reaction equation.
Пестицидлар – кимёвий бирикмалар бўлиб, улар ўсимликларни, қишлоқ хўжалик маҳсулотларини, пахта, древесина, терини турли зарараркунандалардан ҳимоя қилиш учун қўлланилади.	Pesticide is a chemical compound used for the protection of plants, agricultural products, wood, wool, cotton, leather, for the destruction of ectoparasites of animals and for the control of vectors of dangerous diseases.
Олефин – молекуласида битта қўшбоғ сақлаган тўйинмаган ациклик углеводород.	OLEFIN is an unsaturated acyclic hydrocarbon containing in the molecule one double bond C к C.
КРЕКИНГ (инглизча cracking, парчаланиш), нефт ва нефт фракцияларини қайта ишлаш натижасида кичик молекуляр массали маҳсулотлар, асосан мотор ёқилғилари, ҳамда кимё саноати учун хомашёлар (алкенлар) олиш жараёни.	Cracking (English cracking, literally splitting), processing of oil or its fractions to produce, as a rule, products of lower molecular weight, mainly motor fuels, as well as raw materials for the chemical industry.
Пиролиз - грекча сўздан олинган бўлиб, “pyr”-олов ва “lysis”-парчаланиш деган маънони билдиради, яъни кимёвий бирикмаларни қиздириш натижасида парчаланиш жараёнини ифодалайди.	Pyrolysis - (decomposition, decay) - thermal decomposition of organic compounds
Фишер-Тропш жараёни – бу кимёвий реакция бўлиб, у катализатор иштирокида содир бўлади, натижада углеводород икки оксид ва водород турли суюқ углеводородларга айланади.	The Fischer-Tropsch process is a chemical reaction occurring in the presence of a catalyst in which carbon monoxide (CO) and hydrogen are converted to various liquid hydrocarbons.

Дегидрирлаш (дегидрогенлаш) – органик бирикма молекуласидан водородни ажралиши.	Dehydrogenation (dehydrogenation), the splitting off of hydrogen from the molecule of the organic compound.
Catofin жараёни – бунда пропанни пропиленга конверсиланиши содир бўлади.	The Catofin process, which converts propane to propylene.
Олефинлар метатезиси – бу кимёвий реакция бўлиб, жараёнда иштирок этаётган olefinлар молекуласидаги алкилиден фрагментларини қайта тақсимланиши натижасида янги тўйинмаган бирикмалар ҳосил бўлади. Метатезис жараёнини кашф этгани учун 2005 йили Роберт Граббс, Ричард Шрок ва Ив Шовенлар кимё соҳасида Нобел мукофотига сазовор бўлишди.	The metathesis of olefins is a chemical reaction, during which the redistribution of substituents takes place with the double bonds of alkenes participating in the reaction: For the discovery of the olefin metathesis process, Robert Grubbs, Richard Schrock and Yves Schoven were awarded the 2005 Nobel Prize in Chemistry.
Каталитик оксидлаш – дастлабки хомашёни (масалан, табиий газни) катализатор иштирокида оксидланиши натижасида CO ₂ и H ₂ O ҳосил бўлиш жараёни.	Catalytic oxidation Catalytic oxidation is usually understood as the oxidation of a feedstock (eg natural gas) to CO ₂ and H ₂ O in the presence of a catalyst.
Оксихлорлаш – бу этиленни хлорид кислота ва кислород иштирокидаги реакция бўлиб, натижада этилен хлорид ва сув ҳосил бўлади. .	Oxidation The reaction of ethylene (C ₂ H ₄) with hydrochloric acid (HCl) and oxygen (O ₂) to form ethylene chloride and water (H ₂ O). Oxidation The reaction of ethylene (C ₂ H ₄) with hydrochloric acid (HCl) and oxygen (O ₂) to form ethylene chloride and water (H ₂ O).

Қолдиқ газ – кимёвий жараёндан кетаётган газ.	The residual gas of the chemical process.
Синтез-газ. Углерод икки оксид ва водород аралашмасидан иборат, метанол ва бошқа кимёвий моддалар олиш учун қўлланилади.	Synthesis-gas. A mixture of hydrogen and carbon monoxide used for the production of methanol and other chemicals
Фреонлар – хлорфторуглеродлар, совутиш жихозларида (масалан, кондиционерларда) хладагент сифатида ишлатилади. Фреонлар молекуласида фтор атомларидан ташқари асосан хлор атомлари бўлади, баъзан бром бўлиши мумкин.	Freons are chlorofluorocarbons used as refrigerants in refrigeration machines (for example, in air conditioners). In addition to fluorine atoms, the molecules of freons contain usually chlorine atoms, more rarely - bromine.
Циркуляция - айланма ҳаракат	<i>circulation</i>
Интенсификация -кучланиш ва кувватни ўсиши.	<i>intensification</i>

VII. АДАБИЁТЛАР

Асосий адабиётлар

1. О.Максумова, С.Туробжонов. Органик синтез маҳсулотлари технологияси. Т.: Фан ва технология, 2010. –232б.
2. Н.А. Плате, Э.В. Сливинский. Основы химии и технологии мономеров. Учебное пособие. –М.: Издательство «Наука». Маик «Наука. Интерпериодика». 2002.– 696 с.
3. Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, М.Ю. Субочева, Н.В. Воякина. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос. Техн. Ун-та, 2007. Ч. 1. –172 с.
4. Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, К. В. Брянкин, М.Ю. Субочева. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос. Техн. Ун-та, 2008. – Ч. 2. –100с.

1. В.С.Тимофеев, Л.А. Серафимов. Принципы технологии основного органического синтеза. Учебное пособие. Издание второе, переработанное. – М.: “Висшая школа”. 2003. – 536 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Учебное пособие. 4-е изд. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
3. Л.И.Кудинова, Е.Н.Калмикова, Т.Н.Ермолаева. Лабораторный практикум по органической химии: учебное пособие. – Липецк: ЛГТУ, 2006. – 102 с.
4. Одабашян Г.В., Шве́ц В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1992. – 240 с.
5. Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина, А.В.Рибакoва, Т.В.Фролова. Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – 230 с.
6. Ашпина О.А. Новые технологии окисления. The Chemical Journal, 2007. № 10. С. 20-24.
7. Grieneise J.L. Sinthesis of TS-1 in fruoride medium. A new way to a cfficient catalyst for phenol hydroxylation. Microporous and Mesoporous Materials. 2000. № 37. P.379-386.

III ҚИСМ

ЛАБОРАТОРИЯ ИШЛАРИНИ ОЛИБ БОРИШДА ҚўЛЛАРНИЛАДИГАН ЁРДАМЧИ ЖИХОЗЛАР ВА ҚУРИЛМАЛАР

Дистиллятор - дистилланган сув олиш учун қўлланилади ва турли лабораторияларда, тиббиёт корхоналарида ва бошқа ерларда ишлатилади. Дистиллятор Давлат фармакопеянинг ФС 42-2619-97 ХИ моддасига тўғри келадиган дистиллаб, тозаланган сувни ишлаб чиқаради. Ушбу дистиллятор юқори тўйинган эритмалар тайёрлаш учун керак бўладиган тозаланган совуқ ва иссиқ ($+80^{\circ}\text{C}$) сув тайёрлай олади.



Колба иситгич суяқ ва қаттиқ моддаларни иситиш

учун, синтез ва хайдаш жараёнларини ўтказишда, фракция таркибини назорат қилишда, сув таркибини жорий стандарт асосида аниқлашда ва $+600^{\circ}\text{C}$ ҳароратгача қиздириш учун мўлжалланган ҳолатларда ишлатилади.



Аналитик тарози кўп функцияли электрон тарози бўлиб, илм ва техниканинг турли соҳа ларида қўлланилади. Тарози микропроцессор билан жихозланган. Ишлаш тамойили электро-магнит компенсацияна асосланган. Хаводан асрайдиган эшикчалари максимал даражада муаммосиз очилади, ўлчанадиган моддаларни қулай қўйиб олишга мослаштирилган. Бундай тарозилар лаборатор хоналарида махсус столларга ўрнатилади.





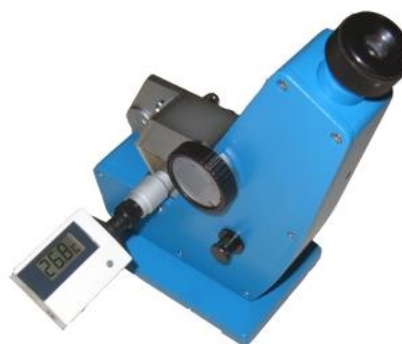
Механик аралаштиргич ўрта ва юқори қовушқоқ моддаларни тайёрлашда, гомогенлаштиришда, аралашмалар тайёрлашда ишлатилади. Аралаштиргични кенг диапазонда 40 дан 200 айл. /мин. гача назорат қилиш мумкин.

Магнитли аралаштиргич - қуйи ва ўрта қовушқоқ моддаларни аралаштириш учун мўлжалланган. Аралаштириш қурилмаси ўзида иккита функцияни мужассамлаштиради: 500⁰С гача қиздирш ва суюқликни араштириш.



Суюқланиш хароратини аниқлаш жихози - унда 400 ⁰С хароратгача моддаларнинг суюқланиш ва қайнаш хароратини тез ва аниқ аниқлаш мумкин.

Рефрактометр - юқори ёки паст қовушқоқ суюқликларнинг синдириш кўрсаткичларини аниқлаш учун мўлжалланган. Рефрактометр призмаси учун бўлинмада термостатлаш учун шланг улагич бор. Хароратни аниқлашда рақамли термометрдан қўлланилади. Ўлчаш жараёнини ўтувчи ва бутунлай акс этадиган ёруғлик нури остида олиб борилади. Ускунанинг контакт суюқлиги билан қаттиқ моддаларни ҳам ўлчаш мумкин.





ИК фурье-спектрометр - қаттиқ, суюқ ва газ моддаларининг (органик синтез маҳсулотлари, лак-бўёқлар, нефт-газни қайта ишлаш маҳсулотлари, фармакологик моддалар) ИҚ майдонида яқин ва ўрта ютилиш спектрининг рўйхатга олиш учун мўлжалланган. Сўнг уларни идентификация қилиш, ҳамда бир қанча компонентли бирикмаларни сифат ва миқдорий таҳлил қилиб аниқланади.

Хроматограф – органик ва ноорганик бирикмалардаги суюқ ва газ холдаги намуналарнинг таркиби, структураси ва сифатини аниқлашга мўлжалланган. Газ хроматографияси ёрдамида молекуляр оғирлиг 400 дан кам моддаларни таҳлил қилиш мумкин. Миқдорий таҳлилни модда иссиқликка чидамли бўлса, яъни дозаторда буғланса ва колонкадан парчаланмасдан элюирлансагина олиб бориш мумкин. Модда ҳаракатсиз фазада эриганда барқарор солватларни ҳосил қилмаслиги керак ва хроматограф деталлари тайёрланган материаллар билан таъсирланиши керак.



Спектрофотометр – икки оптик нурланувчи оқим нисбатини ўлчаш учун мўлжалланган. Биринчи оқим аниқланаётган намуна, иккинчиси эса аниқланаётган намунага таъсир этаётган оқим. Оптик нурланишнинг турли тўлқин узунликларини ўлчаш натижасида оқим нисбатларининг спектри келиб чиқади. Асосан ўтказиш спектри ёки нурланишнинг акс этиш спектрини ўлчаш учун қўлланилади.





Ротацион буғлантргич - паст босимда суюқликни хайдаш йўли билан йўқотиш учун мўлжалланган. Ротацион буғлантргич иситиш ҳаммомини ёқиш учун алохида тугмача, масофадан бошқариш панели билан жихозланган ва буғлантргични ёпиқ тортиш шкафида қулай назорат қилиш мумкин. Кимёвий лабораторияларда эритувчиларни аралаш бирикмалардан буғлаш, ҳамда суюқликларни ажратишда кенг қўлланилади.

Юқори самарадор суюқлик хроматографияси (ЮССХ) – мураккаб аралашмали бирикмларни ажратишнинг самарали усулидир. Хроматографик ажратишнинг асоси мураккаб системадаги ажралаётган бирикма компонентларининг ажратиш фазаси чегарасидаги Вандер-Ваальс ўзаро таъсири (асосан молекулалараро) ҳисобланади.

Суюқлик хроматографиясининг принципи - бирикмадаги компонентларнинг ажралишидир, бир-бири билан аралашмайдиган фазалар ўртасида бир текисда тақсимланишга асосланиб, улардан бири ҳаракатсиз, иккинчиси ҳаракатчандир (элюент). ЮССХнинг фарқли хусусияти унда юқори босим (400 баргача) ва майда сорбентлар (3-5 мкм дан 1,8 мкм гача) ишлатилади. Бунда мураккаб бирикмалар тўлиқ ва бутунлай ажралади (тахлилнинг ўртача вақти 3 дан 30 минутгача).

ЮССХ усули кимё, нефт кимёси, биология, биотехнология, медицина, озиқ-овқат саноати, атроф муҳитни муҳофаза қилиш, дори дармон саноати ва кўпгина сохаларда қўлланилади.

Гель сингдирувчи хроматограф - суюқлик хроматографиянинг бир тури бўлиб, унда сорбентнинг, яъни ҳаракатсиз гель фаза ғоваклари ичидаги эритувчи, ҳамда эритувчидаги заррачаларнинг орасидаги ажралиш боради, Моддаларнинг сақланиши улардаги молекула катталигига, уларнинг шаклига, ҳаракатсиз фазанинг ғовақларига сингиш хусусиятига боғлиқ. Гель сингдирувчи хроматографиянинг



принципиал хусусияти эритмадаги хажми 10^2 дан 10^8 гача молекуляр массали молекулаларнинг ажралишига асосланган, яъни синтетик юқори молекуляр моддалар ва биополимерларни таҳлил қилишда жуда қулай.

Хромато-масс-спектрометр – газ хроматографи ва масс-спектро-метрдан иборат бўлган қурилма бўлиб, органик моддалар, тиббиёт препаратлари, доридармон, гербицидла, биологик системалар, экологик муҳитни назорат этишда модда ва бирикмаларни аниқлашда қўлланилади.

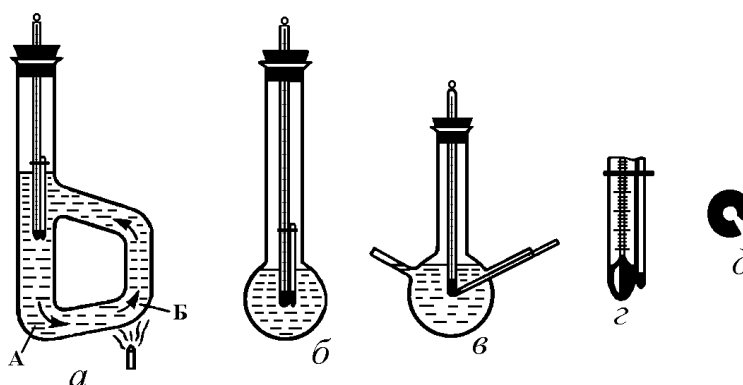


1-ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

Органик моддаларнинг физик катталикларини аниқлаш: моддаларнинг суюқланиш температураси, нур синдириш кўрсаткичи ва зичлигини аниқлаш

Суюқланиш хароратини аниқлаш

Суюқланиш харорати - бу индивидуал модданинг физик константаси бўлиб, ҳар бир янги илк бор олинган бирикма учун аниқланади. Бунинг учун модда турли усуллар билан кўп маротаба тозаланади (турли эритмалардан қайта кристаллаш, ҳайдаш, вакуум остида ҳайдаш ва х.к) ва турли усуллар билан тозалангандан сўнг суюқланиш хароратининг ўзгармас бўлган максимал қиймати аниқланади (ёки белгиланади). Одатда суюқланиш хароратини аниқлаш капиллярда олиб борилади. У қиздириладиган идишга термометр билан туширилади. Асбоблар турли хил конструкцияда бўлиши мумкин:



1-расм. Суюқланиш хароратини аниқлаш учун қўлланиладиган асбоблар: А-суюқликни табиий циркуляция қотадиغان тили асбоби (А ва Б нуқталар орасидаги маълум бир қисми асбест картони билан ўралади); б ва в соддалаштирилган асбоблар; г-капиллярни термометрга боғланиш схемаси; д-термометр учун пробка кесими.

Ўлчанаётган суюқлик хароратига боғлиқ равишда иссиқлик ташувчи сифатида глицеринни сувсизлантирилган сульфат кислотасини (300°C гача) ишлатиш мумкин 150°C гача.

Экспериментал қисм. Хавончага солиб яхшилаб кукун ҳолатигача майдаланган моддадан бир томони кавшарланган иккинчи томони очиқ бўлган капиллярга солинади ва капиллярни секинлик билан столга аста-аста уриб зичлантирилади. Сўнгра капиллярни вертикал ҳолда столга қўйилган баландлиги 90-100 см, диаметри 25 мм бўлган шишали трубка орқали ташланади.



Жараён зичлантирилган қатламнинг баландлиги 2-2,5 мм бўлгунга қадар такрорлантирилади.

Капилляр термометрга резина халқаси ёрдамида шундай бириктириладики, бунда камерадаги модда баландлиги термометрнинг шарчасининг ўртаси сатхи билан баробар бўлиши керак.

Қиздириш шундай олиб бориладики, бунда суюқланиш нуқтаси ёнидаги хароратнинг кўтарилиш тезлиги дақиқасига $0,5^{\circ}\text{C}$ дан ошмаслиги лозим ва

модданинг суёқланиш харорати капиллярда суёқланишнинг биринчи томчиси пайдо бўлишидан то каттиқ фаза тўлиқ йўқ бўлиб кетгунга қадар бўлган ораликда аниқланилади. Масалан, $T_{\text{суюқк}} 76-76,5^{\circ}\text{C}$.

Қуйидаги моддаларнинг суёқланиш хароратини аниқлаш:

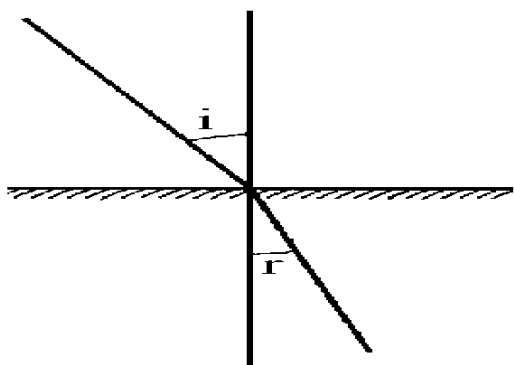
- 1) бензохинон; 2) шовул кислота; 3) бензой кислота; 4) гидрохинон;
- 5) трибромфенол; 6) нафталин

Тоза модда хароратнинг жуда кичик интервалида суёқланади ($0,2-0,5^{\circ}\text{C}$), модда таркибида турли аралашмаларнинг мавжудлиги харорат интервалининг узайишига ($2-3^{\circ}\text{C}$) ва бир вақтнинг ўзида суёқланиш харорати пасайишига олиб келади.

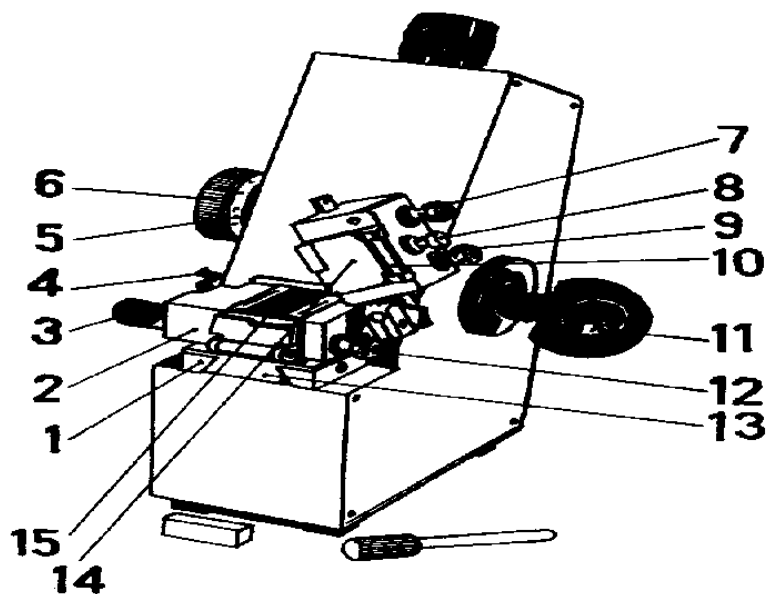
Нур синдириш кўрсаткичини аниқлаш

Нисбатан кам зичликка эга бўлган мухитдан вакуум ёки ҳавога нисбатан кўп зичликка эга бўлган мухитга ёруғлик тушаётганга у ўзининг йўналишини ўзгартиради. Синдириш кўрсаткичи n деб, i нурининг тушиш синус бурчаги; r - синдириш бурчаги синусига нисбатига айтилади:

$$n \sin i / \sin r$$



2- расм Нисбатан кам зичликка эга бўлган мухитдан нисбатан кўп зичликка эга бўлган мухитга нурнинг ҳаракатланиши.



3-расм. Рефрактометр ИРФ-454: 1,13-йўналтирувчилар; 2-рефрактометрик **лок**; 3,7,9, 12-штуцерлар; 4-илгак; 5-шкала; **6-нониус**; 8-қўл ушлагич; 10-шарнир; 11-кўзгу; 14-тўсгич; 15- кўзгу.

Газсимон моддаларнинг синдириш кўрсаткичини аниқлаётганда стандарт муҳит бўлиб вакуум, суюқ ва қаттиқ моддаларни синдириш кўрсаткичини аниқлашда эса ҳаво хизмат қилади. Бунда иккала муҳит орасидаги фарқ аниқ эмас. Синдириш кўрсаткичини аниқлашда рефрактометрдан фойдаланилади.

Рефрактометр ИРФ-454 турининг тасвири **3-расм**да келтирилган. Одатда ёруғлик синдириш кўрсаткичи сариқ натрийли аланганинг спектрал чизиғи учун келтирилади (узулиги 589 нм бўлган Д-чизиғи). Синдириш кўрсаткичининг қиймати тўлқин узулиги ва ҳароратнинг (юқори индекс) кўрсаткичларининг кўрсатилиши ёзилади, маслан, n_D^{20} . Ҳароратнинг 1°C га ортиши, синдириш кўрсаткичининг 0,0005 га камайишига олиб келади ва аксинча. Бу қонуниятни ўлчов натижаларини маълумотнома китобида келтирилган натижалар билан

таққослаганда қўллаш мумкин (агарда аниқлаш турли хароратда бажарилган бўлса).

Синдириш кўрсаткичи 0,0001 аниқлик доираси билан аниқланилади.

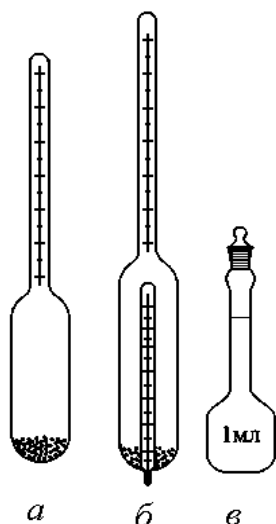
Экспериментал қисм. Рефрактометрда дистиллаган сув, ацетон, этанол, изопропанол, бутанол-1, бензол, толуол, гексаннинг синдириш кўрсаткичлари 0,0001 аниқлик билан аниқланг. Масалан, n_D^{20} қ1,3333

Эксперимент натижалари адабиётларда келтирилган натижалар билан таққосланади.

Зичликни аниқлаш

Модданинг зичлиги, қонунуниятга кўра, 20 °С температурада аниқланилади ва уни дистилланган сув зичлигига 4 °С да солиштирилади. Шунинг учун адабиётларда одатда зичликнинг белгиланиши d_t^{20} деб келтирилади. Зичликни ўлчаш учун ариометр ва технолметрдан фойдаланилади. Ариометрларнинг таг қисми кенгайтирилган, иккала учи ҳам қуйма ёпиқ бўлган шиша идишдан иборат. Унинг таг қисми қисман пробка билан тўлдирилган (расм а,б). Ариометрнинг юқори иничка қисмида бўлинмали шкала бўлиб, унинг ёрдамида зичликни 0,0001 г/см³ аниқлик билан аниқлаш мумкин.

Модданинг зичлигини 0,0001 г/см³ аниқлик билан пикнометр ёрдамида ўлчаш мумкин. Пикнометр - хажми 1-10 мл гача бўлган ингичка бўйинли шлифли шиша идишдан иборат (4-расм).



4-расм. Зичликни аниқлаш учун асбоблар. А-ареометр; б-термометри қуйма бўлган ареометр; в) пикнометр.

Тоза ва қуруқ пикнометр ўлчанади, дистилланган сув билан тўлдирилади, фиксация қилинган (ёки аниқланган) ҳароратда термостатланади ва қуритилган пикнометрни аниқланаётган суюқлик билан тўлдирилади ва унинг массаси аниқланади (шунингдек аниқланган температурада ҳам). Олинган массанинг сув массасига 4°C да пикнометр ҳажмида бўлган нисбати аниқланилаётган модданинг зичлигига мос келади.

Экспериментал қисм. Дистилланган сув, ацетон, изопропанол, бензол, бутанол, толуолнинг зичлигини аниқланг.

Аниқланилаётган суюқлик цилиндрга қуйилади ва у ўз навбатида ареометрга осон жойлашиши ва деворига тегмаслиги лозим. Ареометрни сузаётганлигига тўлиқ ишонч ҳосил қилингандан сўнг уни қўлдан қўйиб юбориш мумкин. У тубга тегмаслиги лозим. Суюқликнинг юқоридаги кўрсаткичидан аниқлаш бошланади. Қуйма термометрли ареометрлар жуда

маъқул бўлиб, улар ёрдамида бир вақтнинг ўзида зичлик билан ҳароратни аниқлаш мумкин.

Масалан: $D_4^{20} 0,982 \text{ г/см}^3$

Аниқланаётган модданинг зичлик кўрсаткичлари адабиётларда келтирилган маълумотлар билан солиштирилади.

Назорат саволлари

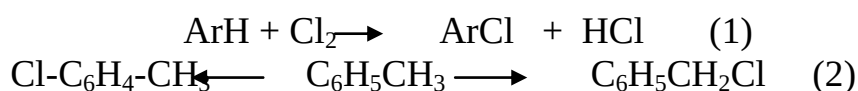
1. Моддаларнинг физик константаси деганда нимани тушунасиш?
2. Суюқланиш ҳароратини аниқлаш учун қандай асбобларни биласиз?
3. Нур синдириш кўрсаткичи нима учун аниқланади?
4. Рефрактометрда нур синдириш кўрсаткичи қандай аниқланади?
5. Моддаларнинг зичлигини қандай асбоблар ёрдамида аниқланилади?
6. Дистиллятор ва ратоцион бўғлатилганинг вазифаси қандай ?
7. Суюқланиш ҳарорати қандай асбоблар ёрдамида ўлчанади ?
8. Қаттиқ ва суюқ моддаларнинг зичлигини ўлчаш усуллари.

2- ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

Трет-бутил (2-хлор-2-метилпропан)хлорид синтези

Хлорлаш воситалари орасида энг кўп қўлланиладигани газсимон хлор ҳисобланади. Баъзида реакция вақтида хлор ажраладиган бирикмалар, масалан натрий гипохлорит – **NaOCl**, хлорид кислота, натрий хлорат, сулфорилхлорит - SO_2Cl_2 ва бошқалардан фойдаланилади.

Элементар хлор совуқ шароитда, қоронғиликда, катализаторсиз бензол унинг гомологлари ва бошқа ароматик бирикмалар билан реакцияга киришмайди. Ёруғлик таъсирида катализаторсиз бензол хлор билан ўзаро таъсирлашади. Бунда водород атомини ўрин алмашиниши эмас, хлорни бирикиши содир бўлади (водород хлорид ажралиб чиқмайди). Катализатор иштирокида ароматик ҳалқадаги водород атомини ўрин алмашиниши ва водород хлоридни ажралиши содир бўлади; хлор бензол гомологларига таъсир этганда, масалан толуолга, бунда ароматик ҳалқадаги ва ён занжирдаги водород атоми ўрин алмашиниш мумкин:

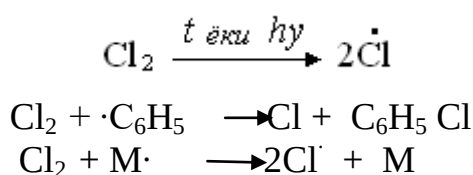


Ф.Ф. Бейльштейн томонидан аниқланишича, юқоридаги иккала реакцияда бензол гомологлари молекуласига хлорни киритиш турли хил шароитни тақоза қилади. Хлорлаш катализатори сифатида FeCl_3 , J_2 , AlCl_3 , Al_2O_3 , TiCl_4 , TiCl_3 , H_2SO_4 ва бошқалардан фойданилади. Энг кўп қўлланиладигани бу - FeCl_3 ва AlCl_3 . бензол гомологлари ён занжирида хлорлаш жараёни катализаторсиз, ядрога хлорлашга нисбатан анча юқори температурада олиб борилади. Ушбу реакциянинг тезлиги реакция массасини ёритиш ва оз миқдорда ($\sim 0,1\%$) инициатор қўшиш ҳисобига тезлашади. Инициаторлардан органик пероксидлар

(бензоил пероксид $(C_6H_5OO)_2$), азобирикмалар (азобисдиизобутиронитрил) қўлланилади.

Бензол гомологлари π -занжирда хлорлаш жараёни радикал занжирли механизм асосида рўй беради, реакцияга киришувчи заррача вазифасини галоген-радикал бажаради.

Галоген радикал хлор молекуласини термик диссоциацияланиши ҳисобига; хлор молекуласини квант энергияни ютиши ва бошқа омиллар таъсирида ҳосил бўлади:

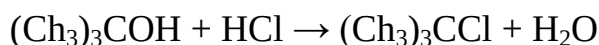


Тажриба қисми

Реактивлар:

трет-бутил спирти – 37 (0,5 мол);

хлорид кислота HCl – ($\rho_{1,19} \text{ g/sm}^3$) – 74,2 g (1,5 mol).



Керакли жихозлар:

250 мл ҳажмли ажратгич воронка;

шиша воронка;

100 мл ҳажмдаги ясси тубли колба;

атмосфера босимида ҳайдаш қурилмаси.

Ишнинг бажарилиш тартиби:

Ажраткич воронкага трет-бутил спирти ва хлорид кислота солинади. Аралашма чайқатилади ва тиндириш учун 15-20 дақиқага қўйиб қўйилади. Қуйи қатлам ажратилади ва натрий гидрокарбонатнинг 5% ли эритмаси ёрдамида ювилади, кейин нейтрал ҳолатга келгунга қадар тоза сув билан ювилади.

Олинган маҳсулот 5 г ClCl_2 дан ўтказилади, қолган тиниқ суюқлик ҳайдаш колбасига филтрлаб солинади. Узун сувли совутгич ёрдамида 49-52°C ҳарорат оралиғидаги фраксия ҳайдаб ажратиб олинади. Реаксия натижасида 36 г маҳсулот чиқади (78%).

Топшириқлар:

- 1) Реакция тенгламасини ёзинг ва реакция учун керакли моддаларни назарий миқдорини (мол, г, мл) ҳисобланг.
- 2) Олинган трет-бутил (2-хлор-2-метилпропан)хлориднинг миқдорини ва унумини аниқланг;
- 3) Олинган трет-бутил (2-хлор-2-метилпропан)хлориднинг нур синдириш кўрсаткичини аниқланг.

Олинган натижалар асосида синтез ҳисобини ёзинг (1 ва 2жадваллар)

1-жадвал

Синтез ҳисоби

Дастлабки моддалар			Керакли миқдорлари			
Дастлабки модда номи	Модда формуласи	Кўрсаткичлар (маълумотнома бўйича)	Назарий ҳисобланганда		Тажриба бўйича	
			моль	г ёки мл	моль	г ёки мл

2-жадвал

Олинган модданинг кўрсаткичлари ва унуми

Модданинг номи	Модданинг формуласи	Константалар		Унуми	
				г	%

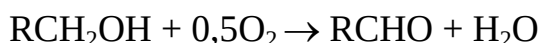
Назорат саволлари:

- 1.хлорлаш реакцияларининг турлари.
- 2.хлорлаш воситалари.
- 3.радикал хлорлаш манбалари.
- 4.ароматик бирикмаларни хлорлаш.
- 5.алифатик бирикмаларни хлорлаш.
- 6.трет бутилхлорид олиш усули.

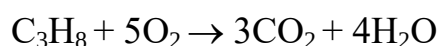
3- ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

Изопропил спиртини оксидлаб ацетон олиш

Органик кимёда оксидланиш реакцияларини тавсифлаш унча осон эмас, чунки ноорганик кимё сингари уларда элементларнинг валент ўзгариши содир бўлмайди. Шунингдек, уларнинг умумий мақсади молекулага кислород атомини киритиш ҳам эмас; бу оксидланишга алоқаси бўлмаган бошқа реакцияларда (гидролиз, гидратация) ҳам учрайди, ундан ташқари шундай оксидланиш реакциялари борки, реакция натижасида молекуладаги кислород атомлари сони ўзгармайди, масалан:



Шундай қилиб, органик синтез технологиясида оксидланиш жараёнлари деганда, моддаларни оксидловчи воситалар таъсирида оксидланиши тушунилади. Оксидланишда тўлиқ ва тўлиқ бўлмаган оксидланиш реакциялари мавжуд. Биринчи усулда моддаларни ёнишида углерод тўрт оксиди ва сув ҳосил бўлади:

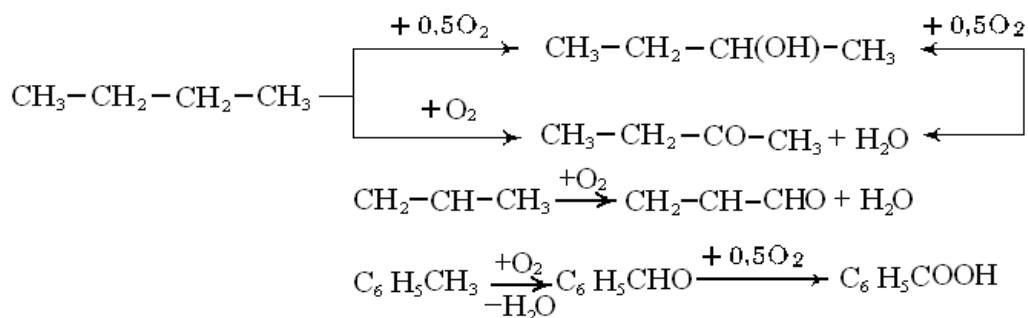


Органик кимёда тўлиқ оксидланиш жараёнида нохуш оралиқ реакция ҳисобланади. Синтез учун тўлиқ бўлмаган оксидланиш муҳим ҳисобланади.

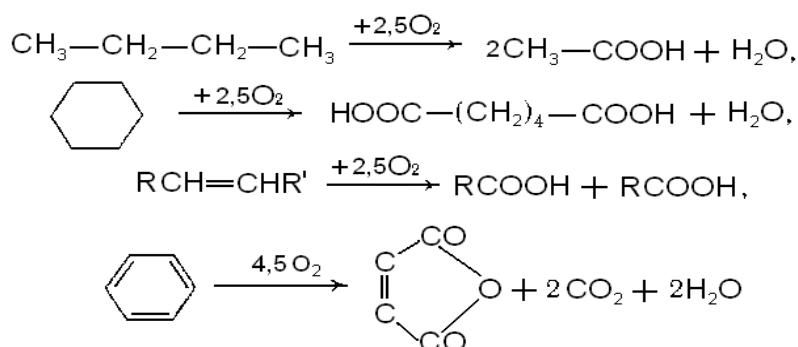
Тўлиқ бўлмаган оксидланишни учта асосий гуруҳга ажратиш мумкин:

1) *Углерод занжири узулмасдан содир бўладиган оксидланиш*, бунда углерод атомлари сони реакцияга киришаётган углерод атомлари сони билан бир хил бўлади. Бу реакцияларни ҳам ўз навбатда иккига ажратиш мумкин:

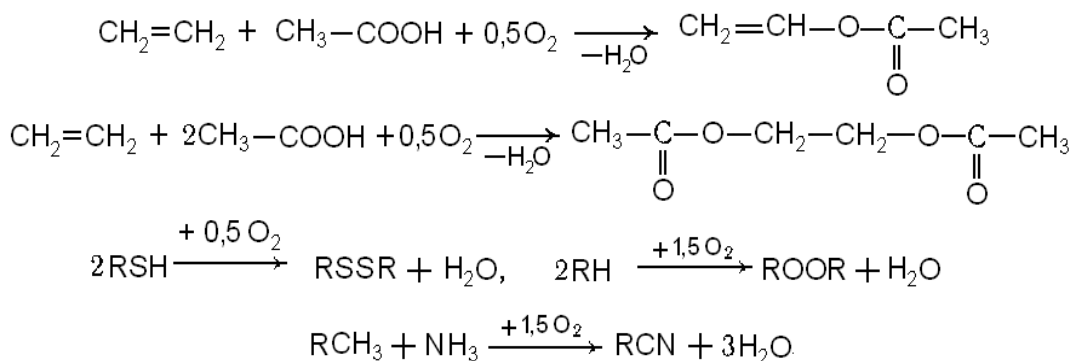
а) Парафин, нафтен, олефин ва алкилароматик углеводородлар ва уларнинг ҳосиларидаги, айниқса спирт ва альдегидлардаги тўйинган углерод атоми бўйича оксидлаш:



б) Деструктив оксидланиш. Бу жараён углерод-углерод боғларни парчаланиши билан содир бўлади. Бу жараён парафинлар, нафтенлар, олефин ва ароматик углеводородларга хосдир. Деструкция C-C, C_кC ёки C_{ар}-C_{ар} боғларда кетади:



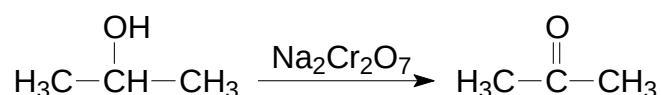
2) Реакцияга киришадиган реагент молекулаларини боғланиши билан содир бўладиган оксидланиш (оксидланиш конденсацияси)



Органик бирикмаларнинг оксидланишида фойдаланиладиган кенг тарқалган оксидловчилар: HNO₃, O₂, Cl₂, HClO, KMnO₄, ва бихроматлар Cr₂O₇⁽⁻²⁾. Бирламчи спиртлар оксидланганда реакция унуми 60% дан ошмаса ҳам алдегидларгача, 2-ламчи спиртлар оксидланганда кетонлар ҳосил бўлади. Иккиламчи спиртлар бирламчи спиртларга нисбатан осон оксидланади. Натижада, юқори унумда

кетонлар ҳосил бўлади. Иккиламчи спиртлар осонлик билан хром ангидрид (Cr_2O_3) иштирокида ацетонга, ҳаттоки, ДМСО билан сирка ангидридгача оксидаланади.

Тажриба қисми



Реактивлар:

изопропил спирти – 15,6 г (20 мл);

натрий дихромат – 15 г; сульфат кислота (ρ қ 1,84 г/см³) – 33,1 г (18 мл).

Керакли жиҳозлар:

250 мл сиғимли уч оғизли колба;

сув ҳаммоми; сувли совутгич;

томизгичли воронка;

термометр;

Вюрц колбаси

Ишнинг бажарилиш тартиби: Томизгичли воронка ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган уч оғизли колбага 20 мл изопропил спирт ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) солинади. Алоҳида идишда 15 г дихромат ва 60 мл сув билан аралаштирилади ва ҳосил бўлган аралашмага 18 мл концентранган сульфат кислота қўшиб (кислотани хромли аралашмага қўшишда эҳтиёт бўлиш лозим) хромли аралашма тайёрлаб олинади. Тайёрлаб олинган хромли аралашманинг бир қисми

томчилатгич воронка ёрдамида колбага солинади. Оксидланиш реакцияси дарҳол бошланади. Реакция жараёни иссиқлик ажралиши билан боради. Оксидловчининг қолган қисми реакция секинлашганиданидан сўнг қўшилади.

Хромли аралашманинг ҳаммаси қўшиб бўлинганидан сўнг, колбага Вюрц насадкаси ёрдамида Либих қайтар совутгич ўрнатилади ва сув ҳаммомида қиздирилади. Ацетонни ҳайдаб, 55-58°C ҳароратдаги фракция йиғилади.

Ацетоннинг унуми 10 г (66,3% назарийга нисбатан). Ацетон (пропанон-2) – рангсиз, ўзига хос ҳидли суюқлик, сув билан исталган нисбатда аралашади. $T_{\text{қайн.}}$ қ 56,24°C, ρ_4^{30} қ 0,7908, n_D^{20} қ 1,3590. ЯМР спектрида: 2,07 м.у.

Назорат саволлари

1. Оксидлаш жараёнлари тавсифи ва оксидловчи воситалар.
2. Оксидлаш жараёнини сифланиши.
3. Лаборатория ишида қўлланилаётган реактивларнинг хусусиятлари хақида гапиринг?
4. Тажрибада ажратгич воронка қандай вазифани бажаради?
5. Хромли аралашмани реакцион аралашмага солишда нималарга эътибор бериш лозим?
6. Реакцияда қандай жараён содир бўлади?

Топшириқлар:

- 1) Реакция тенгламаси асосида реакция учун керакли моддаларнинг назарий миқдорини (мол, г, мл) ҳисобланг.
- 2) Олинган модданинг миқдорини ва унумини аниқланг;
- 3) Олинган модданинг нур синдириш кўрсаткичини аниқланг. Олинган натижалар асосида синтез ҳисобини ёзинг (1 ва 2 жадваллар)

1-жадвал

Синтез ҳисоби

Дастлабки моддалар			Керакли миқдорлари			
Дастлабки модда номи	Модда формуласи	Кўрсатгичлар (маълумотнома бўйича)	Назарий ҳисобланганда		Тажриба бўйича	
			моль	г ёки мл	моль	г ёки мл

2-жадвал

Олинган модданинг кўрсаткичлари ва унуми

Модданинг номи	Модданинг формуласи	Константалар		Унуми	
				г	%

4-ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

ПРОПИЛЕННИНГ ОЛИНИШИ

Пропилен газ ҳолатида бўлиб, қайнаш температураси паст модда. Пропилен оксидини олиш саноатда, изопропил спирти ва ацетон олишда, альдегидлар синтезида, акрил кислотаси, акрилонитрил, полипропилен, пластмасс, каучук, ювиш воситалари, мотор ёқилғи компонентлари, эритмалари олишда қўлланилади. Пропилен олишда изопропил спиртининг дегидратация реакцияси асосдир, бунда спиртни кислотали катализаторлар ёрдамида қиздирилади.

Иш мақсади: изопропил спиртини дегидратация реакцияси билан пропиленни олиш.

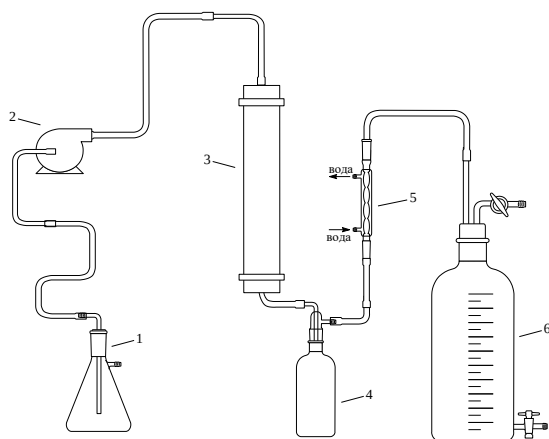
Реактивлар: изопропил спирти, сув, алюминий оксиди

Керакли жиҳозлар: реактор, насос, йиғгич, барботер, газометр.

Ишнинг бажарилиш тартиби:

Пропиленни олиш 5 расмда кўрсатилган схема орқали олиб борилади. Тажрибани бошлашдан аввал ускунани тўғри йиғилгани ва герметиклигини текширилиши шарт.

Реакторнинг иситиш тугмасини ёқилади, печь ичидаги харорат $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ га кўтарилгач, дозалаб оширувчи насос орқали реакторга изопропил спиртини юборилади. Печь ичидаги температура 400°C дан ошмаслиги керак. Реактордан чиқаётган пропилен газометрга йиғилади. Газометрдан ажралган сувни хажмига қараб пропиленнинг миқдори аниқланади. Ютилган йиғгичдаги дегидратация ва конденсатланган ажралган сувнинг миқдори ҳисоб-китобларда керак бўлади.

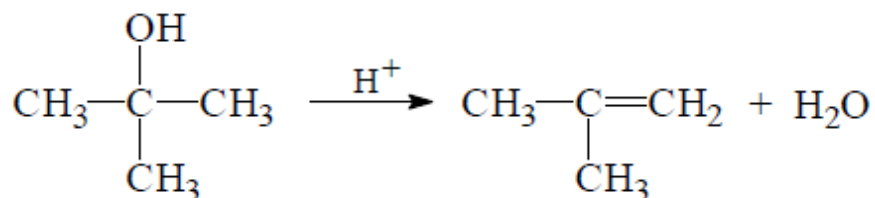


5-расм. Спиртни дегидратация қилиш қурилмасининг схемаси:

1 – спирт учун хажм, 2 – насос, 3 – реактор, 4, 5 – йиғгич, 6 – газометр

Иш сўнгида газнинг амалий чиқиш миқдорини аниқланади, материал баланс ва изопропил спиртининг дегидратация жараёнин аниқланади.

Б. Изобутиленни учламчи бутил спиртини дегидратация йўли билан олиш



Иш мақсади: Изобутиленни учламчи бутил спиртини дегидратация йўли билан олиш

Реактивлар: учламчи бутил спирти; 29% ли сульфат кислотаси; кальций хлорид.

Керакли жиҳозлар: 200 мл ли уч оғизли колба колба; қайтар совутгич; томчилатувчи воронка; термометр 150°C ли; газометр; электроплита;

Ишнинг бажарилиш тартиби: Қайтар шарикли холодильник, термометр ва томчи воронка билан жиҳозланган думалоқ тубли колбага 16 г 29 % ли сульфат кислотаси солинади. 135 °С гача қиздириб, сўнг томчилаб 4 соат мобайнида 84 г техник учламчи бутил спирти (74 г абсолют учламчи спиртига тўғри келади) қуйилади. Ҳосил бўлган изобутилен қайтар холодильникдан, сувсиз кальций хлор билан тўлдирилган (сув буғларини учириб юбориш учун) У-симон трубкадан, газ кўпиклари счетчикдан ўтиб, газометрга тушади. Реакция натижасида ҳосил бўлган сув парлари қайтар холодильникда конденсатланиб, реакцион колбасига тушади. Изобутилен унуми 21,0-21,5 л (96–99% теоретик миқдордан) ташкил этади. Изобутиленда 2% гача аралашма сифатида газлар бор (CO₂, H₂, CO).

Назорат саволлари

1. Ишнинг мақсади
2. Дегидратация реакциясинин бориш шароитлари
3. Циклогексанол, учламчи бутил спирти ва кастор ёғини дегидратация қилиш шароитининг асосий фарқлари
4. Кальций хлорнинг вазифаси
5. Паст олефинлар ва уларнинг кимёвий хооссалари.
6. Бир отамли спиртлар, уларнинг кимёвий хоссалари.

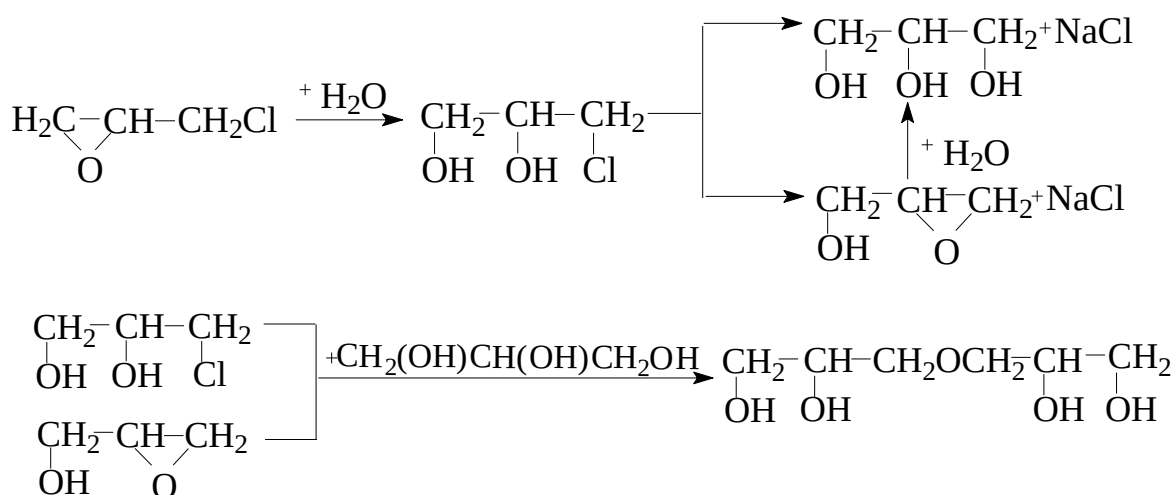
5-ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

Глицеринни олиш

Глицерин (1,2,3-триоксипентан, пропантриол-1,2,3) – уч атомли спиртларнинг оддий вакили бўлиб, ювиш воситалари ва косметик махсулотлари ишлаб чиқаришда, қишлоқ хўжалиги, пластмасса ишлаб чиқаришда, лак бўёқ саноатида ва бошқа тармоқларда ишлатилади.

Глицеринни ишлаб чиқаришнинг синтетик усуллари пропиленни асл махсулот сифатида ишлатишга асосланган. Пропиленни 450-500⁰С да хлорлаш орқали аллилхлорид олинади, охирги махсулотга хлорноватист кислотаси қўшилиб хлоргидрин хосил бўлади, ишқор ёрдамида совунланиш натижасида глицерин хосил бўлади.

Глицеринни олишда охирги босқичда хлор усули бўйича эпихлоргидринни гидролиз қилиб, қўшимча махсулот сифатида глицерин эфери (полиглицерин) хосил бўлади:



Эпихлоргидрин гидролизи жараёнининг селективлигини ошириш учун натрий

карбонат ва кўп миқдорда сув қўшилади. Гидролизатдаги глицериннинг концентрацияси 10-15%, унинг унуми 90-95% ташкил этади.

Саноат миқёсида гидролиз жараёни доимий равишда босим остида 120-150⁰С да иккита галма-гал ишлайдиган реакторларда олиб борилади. Жараённинг биринчи босқичи мешалкали реакторда реакция массанинг максимал гомоген ҳолатга келгунча, иккинчи босқичи трубали реакторда олиб борилади.

Тажриба қисми

Иш мақсади: эпихлоргидринни натрий гидроксиди ёрдамида глицеринига гидролиз реакциясини ўрганиш.

Реактивлар: эпихлоргидрин (18,5 г), 10% ли натрий гидроксиди сувли эритмаси (90мл), 10% ли хлор кислотаси.

Керакли жиҳозлар: уч бўйинли думалок тубли колба, қайта холодильник, тўғри холодильник, механик мешалка, кимёвий стакан, термометр, томчи воронкаси, Шотт фильтри, Бунзен колбаси, сувли хаммом, электр плиткаси, приёмниклар.

Ишнинг бажарилиш тартиби:

Эпихлоргидринни глицеринга гидролизлаш схема орқали олиб борилади. Тажрибани бошлашдан аввал ускунани тўғри йиғилгани ва герметиклиги текширилиши шарт. Реакторга 10% ли 90 мл натрий гидроксидининг сувли эритмаси, 18,5 г эпихлоргидрин қуйилади ва қайта холодильникка совуқ сув ёқилади, мешалкани ёиб, реакторни қиздирилади.

Реакцион массанинг яши эмульгирланиши учун мешалканинг айланиш тезлигига аҳамият берилади. Реактор ичидаги ҳарорат 70⁰С га кўтарилганда реакция массани 1.5 соат аралаштириш давом эттирилиб турилади. Вақт ўтгандан сўнг реакторни қиздириш тўхтатилиб, хона ҳароратига етгунча совутилади, секинлик билан градуирланган томчи воронкаси ёрдамида 10% ли

хлор кислотаси эритмаси реактор ичида нейтрал муҳит ҳосил бўлгунча лакмус қоғози бўйича кўшилади.

Реакция маҳсулоти нейтраллангандан сўнг уни 250 мл ли Кляйзен колбасига қуйиб, реакцион массанинг хажми $\frac{3}{4}$ қисмга камайгунга қадар хайдалади.

Колбадаги қолган массани хона ҳароратигача совутиб, чўкмага тушган натрий хлорид кристаллари ва суюқ моддаларни филтлда ажратилиб, Кляйзен колбасига кўчирилади. Филтрат вакуумда 10 мм симоб уст. босими остида хайдалиб асосий фракцияни ажратилади. У 150 °С да қайнаб, глицерин фракцияларининг қайнаш температураси 150 дан 170 °С гача.

Синдириш кўрсаткичи ва глицериннинг массаси аниқланиб, жараённинг материал баланси тузилади. Олинган натижалар муҳокама қилиниб, хулосаларни формулировка қилинади.

Назорат саволлари.

- 1.Ишнинг мақсади ва бажарилиши тартиби.
- 2.Глицерин, унинг хоссалари.
- 3.Эпихларгидрик, хоссалари
- 4.Гидролиз жараёни назарий асослари
- 5.Нейтраллашнинг мақсади ва нейтраллаш воситалари.
- 6.Гидролиз жараёни таъсир этувчи омиллар.

6-ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

ЮҚОРИ ПАРАФИНЛАРНИ ОКСИДЛАШ БИЛАН АЛИФАТИК ЁҒ КИСЛОТАЛАР ВА СПИРТЛАР ОЛИШ ОЛИШ

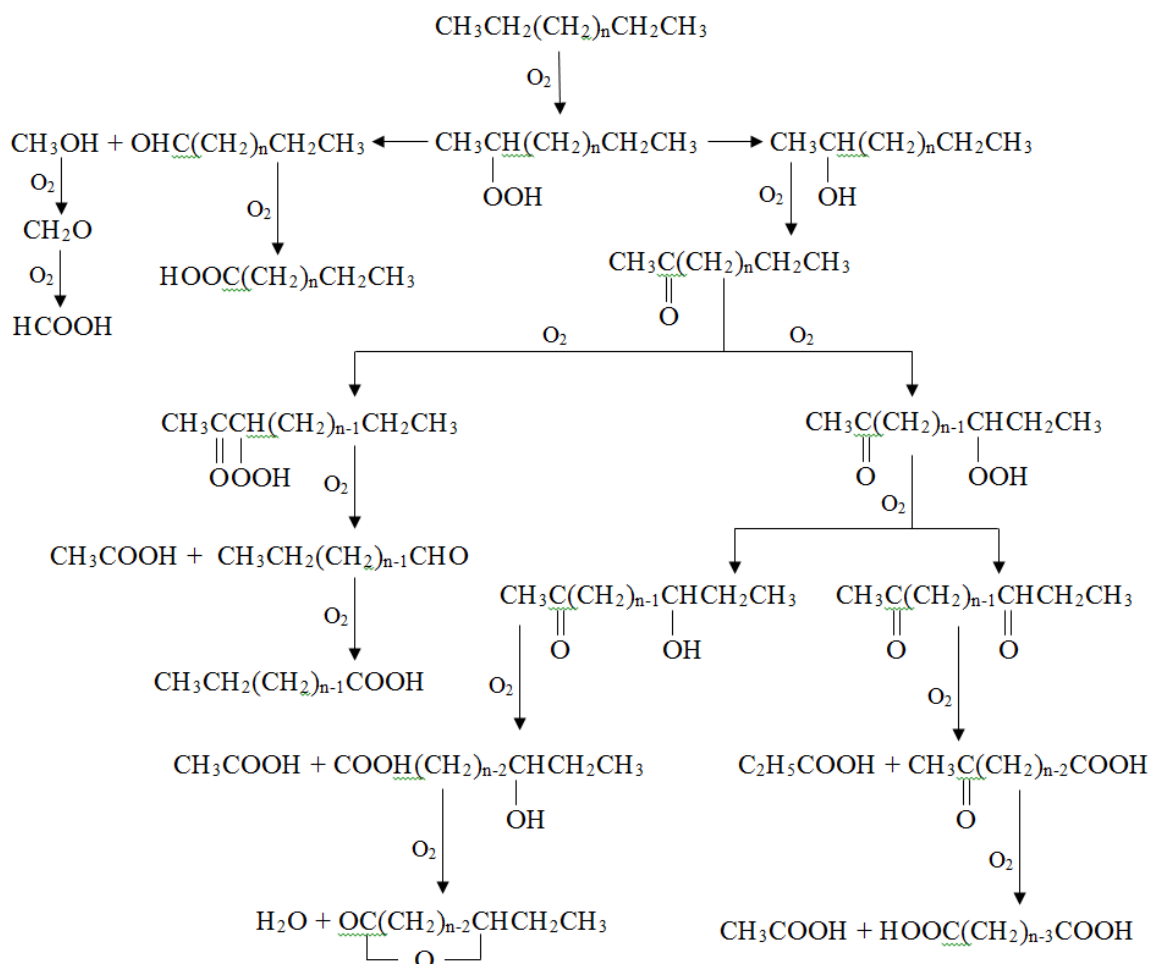
Органик синтези саноатида кислородли бирикмалар олишда, органик синтезида полимер материаллари ва пластификаторлар олишда оралик модда, эритувчи, мономер ва бошланғич маҳсулот бўлиб ҳисобланувчи оксидланиш жараёнлари асосий ўринни эгаллайди.

Саноат оксидловчилари орасида ҳаводаги кислород асосий ўринни тутди. Оксидланиш жараёни суюқ ёки газ фазасида инициаторлар ёки катализаторлар (металлар, металл оксидлари ва уларнинг бирикмалари, ўзгарувчан валентли метал тузлари) иштирокида (ультрафиолет нури, органик гидропероксидлар ва б.қ.) олиб борилади. Оксидланиш реакцияларига углеводород ва уларнинг ҳосилалари ҳосилдир. Парафинларнинг оксидланиши учта йўл билан олиб бориш мумкин: газ фазасида оксидлаш (қуйи спиртлар ва альдегидлар олиш), суюқ фазада термик оксидлаш (юқори иккиламчи спиртлар олиш), суюқ фазада каталитик оксидлаш (карбон кислотаси олиш). Охириги катта амалий аҳамият касб этади.

Умумий ҳолда углеводородларнинг оксидланиши 4-расмда кўрсатилган схема кўринишида бўлади.

Нафтенларни оксидлаб циклик спиртлар, кетонлар, тўйинган дикарбон кислоталар олинади. Циклопарафинларнинг оксидланиши парафинларнинг оксидланиши каби боради.

Газ фазасида оксидланиш деструкциясида қуйи кислородли бирикмалар, икки оксидли углерод ва сув ҳосил бўлади.



Парафиннинг оксидланиш схемаси

Кобальтнинг органик тузлари (углеводородлар конверсияси юқори бўлмаган даражаси - 10–20 %) иштирокида суяқ фазали оксидланиши натижасида спиртлар ва кетонлар ҳосил бўлади ва деструктив оксидланиш жараёни бўлмайди.

Тўйинган углеводородларнинг оксидланиш реакцияси натижасида синтетик ёғ кислоталари (СЁК) ҳосил бўлади, улар саноат миқёсида эриган парафиндан ҳаво оқимида ўтказиш йўли билан олинади. Молекуласида 12 дан 20 атом углерод сақлаган углеводородлар оксидланади.

Кимёвий реакция йўналишига ва олинadиган маҳсулот таркибига катализатор – калий перманганат таъсир этади.

СЁКлар парфюмерия ва маиший кимё саноатида табиий ёғларни ўрнини босувчи сифатида ишлатилади.

Тажриба қисми

Ишнинг мақсади: қаттиқ парафинни оксидлаш ва кислота сонини ўзгаришини аниқлаш.

Реактивлар: қаттиқ парафин, калий перманганат, калий гидроксиднинг 0,1 н спиртли эритмаси, фенолфталеин, ацетон.

Керакли жиҳозлар: ҳаво юборгич, калций хлорли колонка, оксидлаш реактори, 200 °С гача ўлчайдиган термометр, Дина-Старка йиғгичи, қайта совутгич, глицеринли хаммом, электр плита, 150 мл хажмли конуссимон колба (4 дона), намуналар учун пипеткалар.

Ишнинг бажарилиш тартиби

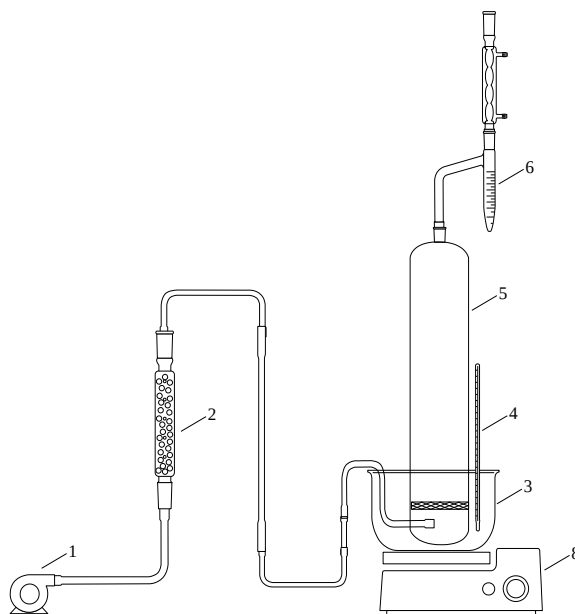
Қаттиқ парафини оксидлаш 5-расмда кўрсатилган лаборатор ускунасида олиб борилади. Тарозида ўлчанган 25–50 г парафин реакторга солинади, у эритилгандан сўнг KMnO_4 эритмаси қўшилади (0,05–0,1 г KMnO_4 0,4–0,75 мл сувга).

10 °С остида 1 кг парафинга 60 л тезликда колонка орқали кальций хлор реакторнинг пастки қисмидан ғовакли пластинка тагидан ҳаво берилади. Реактор электр иситгич ёки глицеринли хаммомга уланади.

Ҳаво реактор орқали ўтиб, қайта совутгич орқали атмосферага чиқиб кетади. Оксидланиш жараёнида ҳосил бўлган сув Дина-Старка мосламасига йиғилади, ҳаво билан чиқиб кетаётган парафин ва реакциянинг енгил учувчан маҳсулотлари совутгичда конденсатланиб, реакторга қайтиб тушади. Енгил маҳсулотларнинг оз қисми ҳаво билан бирга чиқиб кетади.

Жараён 4 соат давом этади, ҳар соатда оксидатнинг намунаси олиниб, кислота сони аниқланади. Намуналар олдиндан ўлчанган колбага пипетка ёрдамида солинади. Намунанинг кислота сонини аниқлаш учун уни ацетонда эритилади.

Тажрибани олиб бораётганда, реактордаги ҳароратни ва ҳавони миқдори ўзгармас даражада ушлаб турилади, Дина Старка мосламасидаги сувнинг ҳажми назорат қилиниб турилади.



5-расм. Синтетик ёғ кислотасини олиш лаборатория ускунасининг схемаси: 1–ҳаво бериш, 2–қуритгич, 3–глицеринли хаммом, 4–термометр, 5–реактор, 6–Дина-Старка қурилмаси, 7–қайтар совутгич, 8– электр плита.

Оксидатдан (0,5–1,0 г) 150 млли конуссимон колбага жойлаштириб, 20–25 мл ацетонда эритилади. Оксидатдан карбон кислотасини тўлиқ ажратиб олиш учун колбани сув хаммомида қиздирилади. Намунани КОН (0,1 н) спиртли эритмасида фенолфталеин ёрдамида титрланади ва кислота сони қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$\text{Кислотное число} = \frac{a \cdot T \cdot k \cdot 1000}{S}, \text{ мг } \frac{\text{КОН}}{\text{г}}$$

Бу ерда a –наmunани титрлаш учун кетган 0,1 н КОН эритмасининг ҳажми, мл;

T –0,1 н КОН эритмасининг титри, г/мл;

k –титр коэффиценти;

S – намуна оғирлиги, г.

Тажриба натижаси ва ҳисоблар жадвалга киритилиб, оксидатнинг кислота сонининг реакция давомийлигига боғлиқлик графиги чизилади. Олинган натижалар тахлили асосида ўтказилган ишга хулосалар чиқарилади.

Назорат саволлари

1. Оксидланиш реакцияларини турлари.
2. Ишнинг мақсади ва бажарилиш тартиби.
3. Дина ва Старка қурилмасини чизинг ва вазифасини айтинг.
4. Кислота сонини аниқлаш учун қандай эритувчидан фойдаланилади?
5. Паст парафинларни оксидлаш жараёни ва олинадиган маҳсулотлар.
6. Юқори парафинларни оксидлаш жараёнлари ва олинадиган маҳсулотлар.
7. Қуритувчи сифатида қўлланиладиган моддаларноми ва формуласини ёзинг.
8. Нима учун глицеринли хаммомдан фойдаланилади?

Топшириқлар:

1. Олинган модданинг миқдори ва унумини аниқланг;
2. Олинган модданинг нур синдириш кўрсаткичини аниқланг.

Олинган натижалар асосида синтез ҳисобини ёзинг (1 ва 2 жадваллар).

1-жадвал

Синтез ҳисоби

Дастлабки моддалар			Керакли миқдорлари			
Дастлабки модда номи	Модда формуласи	Кўрсаткичлар (справочник бўйича)	Назарий ҳисобланганда		Таҷриба бўйича	
			моль	г ёки мл	моль	г ёки мл

2-жадвал

Олинган модданинг кўрсаткичлари ва унуми

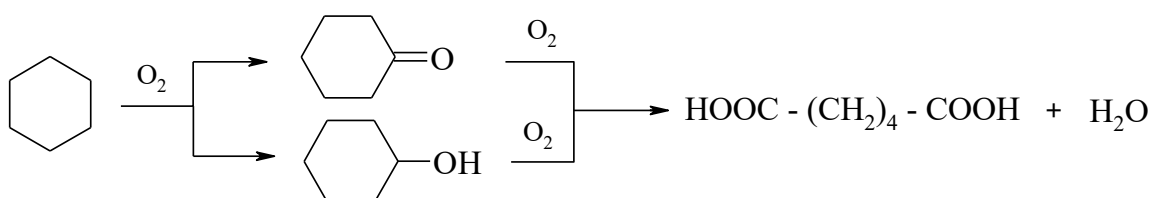
Модданинг номи	Модданинг формуласи	Константалар		Унуми	
				г	%

7-ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

Циклогексанолни оксидлаб адипин кислотасини

Адипин кислотаси техник нисбатда тўйинган дикарбон кислотаси бўлиб, йирик завод масштабида ишлаб чиқарилади ва полиамид, полиэфир, полиуретан смолалари олишда ишлатилади, ҳамда пластификаторлар ва бошқа маҳсулотлар синтезида қўлланилади.

Адипин кислотасининг иқтисодий усули бўлиб арзон маҳсулот циклогексанол, циклогексанон ва циклогексан -оксидланиш технологиялари ҳисобланади:



Тажриба қисми

Иш мақсади: адипин кислотасини циклогексанолни оксидлаб олиш, маҳсулотнинг чиқиши ва унинг тозалиги факторларини баҳолаш.

Реактивлар: циклогексанол (0,1 моль), азот кислотаси (51,7% ли, 0,43 моль), аммоний ванадат (0,02 г)

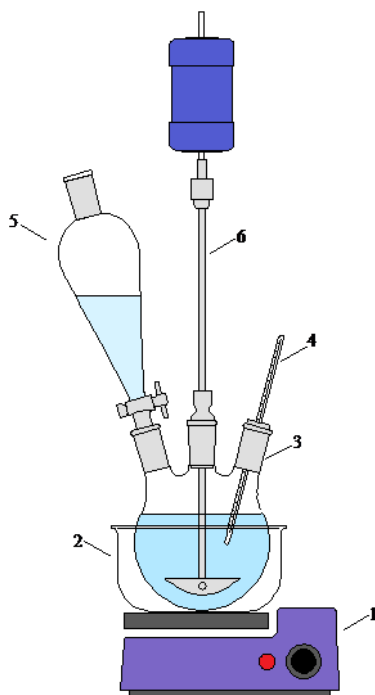
Керакли жиҳозлар: думалоқ тубли уч бўйинли колба, қайта холодильник, механик аралаштиргич, стакан, термометр, томчи воронка, Шотт фильтри, Бунзен колбаси, сув хаммоми, электроплитка.

Ишнинг бажарилиш тартиби: Тажрибани бошлашдан аввал реагентнинг керакли миқдорини ҳисоблаш чиқиш шарт.

Механик аралаштиргич, қайта холодильник, термометр, томчи воронка билан жиҳозланган думалоқ тубли колбага азот кислотаси қуйилади ва

катализатор қўшилади (реакцияни катализаторсиз ўтказиш мумкин, бунда реакция харорати 85–901°C).

Колбани 55°C гача сув хаммомида эҳтиётлик билан аралаштириб туриб, томчилаш воронкасидан бир неча томчи спирт томизилади. 5 минутдан сўнг реакция бошланади (қисқа индиукция вақтидан сўнг). Реакция натижасида азот оксидининг ажрала бошлайди. Колбадаги хароратни (55-60°C) реакцион массани хаммомда муз ёрдамида совутиш орқали ушлаб турилади ва циклогексанолни керакли тезликда қўшилади (1-1,5 соат). Реакция охирида томчи воронкасида озгина миқдорда циклогексанол қолганида совутишни тўхтатилади ва хароратни 55–60 °C ушлаб туриш учун колбани то циклогексанол тугагунга қадар қиздирилади. Қиздиришни мунтазам аралаштирган холда, циклогексанол тамом бўлгунча азот оксиди ажралиб чиққунгача давом эттирилади. Суюқликни иссиқ холда стаканга қуйиб олиб, кристалл ҳосил бўлгунча салқин жойга қолдирилади. Адипин кислотасининг кристалл чўкмаси филтрлаб, 10-12 мл совуқ сувда ювиб хавода қуритилади. Сўнг олинган адипин кислотасининг массаси ва суюқланиш температураси аниқланиб жараённинг материал баланси тузилади. Олинган натижалар муҳокама қилиниб, қилинган ишга ҳулоса чиқарилади.



6-расм. Лаборатория ускунаси схема: 1 – электроплитка, 2 – хаммом, 3 – думалоқ тубли колба, 4 – термометр, 5 – томчи воронка, 6 – мешалка

Экспериментал натижаларни қайта ишлаш

1) Назарий ва амалий махсулот ҳосил бўлиш миқдорини ҳисоблаш (қайта кристалланишдан олдинги ва кейинги).

2) Синов натижаларини муҳокама қилиш ва АД-кислотасининг чиқишига таъсир этадиган факторларни кўриб чиқиш.

Изох:

* Циклогексанон ўрнига циклогексанол ишлатиш мумкин; бунда азот кислотасининг миқдори кўпроқ кетади $\approx 38-40$ мл (реакциятенгламасига қаранг).

** Қайтар холодильник газларни яхши чиқиб кетиши учун кенг просветли бўлиши керак; аралаштиргич стержени газларни чиқиб кетишига тўсқинлик қилиши керак эмас.

*** Реакциянинг бошланиш даврида: HNO_3 ни қиздиришни $105-110^\circ\text{C}$ гача олиб бориш керак (кислота бундай ҳароратда қайнамайди); сўнг жараёни бошлаш учун бир томчи циклогексанон томизиб қўнғир рангли азот оксидининг ажралишини кутилади ва қолган циклогексанонни томчилаб қўшилади, бунда газ ажралишига йўл қўймаслик керак.

Назорат саволлари

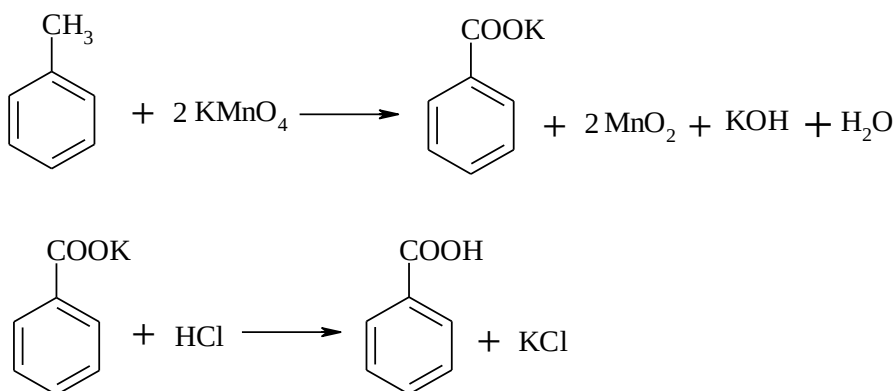
1. АД-кислотасини саноатда олиш усуллари айтинг.
2. АД-кислотасини циклогександан олиш схемасини ёзинг.
3. АД-кислотасини циклогександан икки босқичли олиш жараёнида қандай оксидловчи ва катализаторлар:
 - биринчи босқичда;
 - иккинчи босқичда;
4. Циклогексан оксидланиши натижасида АД-кислотасидан ташқари яна қандай кислоталар ҳосил бўлади?

5. Нима учун циклогексаноннинг азот кислотаси билан оксидланиш реакцияси бошланғич даврида шиддат билан боради ва реакция массанинг кучли ажралиши?

6. АД-кислотаси ва унинг эфирлари қаерларда ишлатилади

8-ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

БЕНЗОЙ КИСЛОТАСИНING ОЛИНИШИ



Реактивлар: толуол- 5.75, калий перманганати – 17 г, конц. хлор кислотаси (d 1.19)

Керакли жиҳозлар: 500 мл думалоқ тубли колба, Шарикли холодильник, стакан 750 мл, Конуссимон колба 250 мл, Бунзен колбаси, Бюхнер воронкаси

Ишнинг бажарилиш тартиби:

Шарикли холодильникга уланган думалоқ тубли колбада 4 соат давомида 5.75 мл (5 г, 54.1 ммоль) толуолни 350мл сув ва 17 г (107.6 ммоль) майдаланган KMnO_4 билан қайнатилади. Реакция сўнгида колбанинг тубига тушган чўкманинг марганец диоксиди рангсиз бўлади. Агар реакция аралашма рангли бўлса, унинг рангини йўқотиш учун 1мл спирт ёки 0.5 г шавел кислотаси қўшиб қиздирилади.

Иссиқ эритмани тахланган фильтр орқали фильтрлаб, марганец диоксидини иссиқ сув билан ювилади. 50-100 мл қолгунга қадар стаканда буғлатилади ва яна ҳосил бўлган марганец диоксидини чўкмасини фильтрланади. 5 мл иссиқ сувда чўкмани ювиб, бирлаштирилган фильтратни концентрланган хлор кислотаси билан кислотали реакциясига қадар индикатор қоғози ёрдамида оксидлантирилади. Бунда бензой кислотаси чўқади, уни фильтрлаб, сувда ювиб сўнг қуритилади. Унуми 5 г (75%).

Бензой кислотасининг хоссалари – пластинкасимон рангсиз кристалл модда, ёниш ҳарорати 100°C, эриш ҳарорати 122.4°C, қайнаш ҳарорати 249°C. 25°Cда эритилиши (100 г эритувчида): сувда – 0.34 (1.77 70°Cда), абс. этанолда – 58.4, эфирда – 40.8, бензолда – 12.2.

Назорат саволлари

1. Реакция сўнгида колбанинг тубида қандай чўкма ҳосил бўлади?
2. Реакция неча босқичда олиб борилади?
3. Реакция муҳити қандай аниқланилади?
4. Бензой кислотасининг физик ва кимёвий хоссаларини айтиб беринг?
5. Бензой кислота олишнинг реакция механизмини тушунтиринг?

9-ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ

МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИ ПОЛИМЕРЛАНИШИНИ ЎРГАНИШ

Полимеризация ўтказиш усуллари. Адицион занжирли радикал полимеризация бир қанча усуллар орқали амалга ошириш мумкин: блокли, лакли, суспензияли ва эмульсияли, ҳамда қаттиқ фазада. Блокли полимеризация: эритмалар иштирокисиз амалга оширилиб, массадаги полимеризация ёки блокли полимеризация деб аталади. Бундай полимеризация натижасида полимернинг монолитли қаттиқ массаси ҳосил бўлади (блок), реакция олиб борилган идиш

шаклини олади. Агар ҳосил бўлган полимер мономерда эрувчан бўлса, система гомоген ҳолда бўлади.

Агар эримайдиган чўкувчи полимер ҳосил бўлса, у ҳолда система гетероген бўлади. Реакцион муҳитда фақатгина мономер ва инициатор иштирок этади, ифлосланишлар бўлмайди.

Массадаги полимеризация инициатори бўлиб органик перекислар олинади. Полимер ҳосил бўлиши билан муҳитнинг молекуляр массаи ва қовушқоқлиги ортиб, иссиқликни чиқиши қийинлашиб, реакция бир текисда ўтмайди. Температуранинг кескин фарқланиши натижасида (девордан хажмга температура градиенти) полимер хусусияти бўйича кенг молекуляр масса тақсимлиги бир текисда ҳосил бўлмайди. Бундай камчиликларни бартараф этиш учун блокдаги полимеризацияни кичик тезликда ва унча катта бўлмаган хажмда олиб борилади. Эритмадаги полимеризация: икки усулда лакли ва гетерофазали.

Лакли усулда система гомоген бўлиб, муҳит сифатида эритувчи ишлатилади, унда мономер ва полимер эрийди. Лакли полимеризация натижасида маълум концентрацияли эритма ҳосил бўлади.

Полимерни ажратиш эҳтиёжи туғилса уни ёки чўктирилади ёки эритувчини буғлантирилади. Реакция бир текисда бориб, ортиқча киздирилмайди, уни аралаштириб туриш мумкин. Бундай усул натижасида реакция муҳитда кичик молекуляр массали мономернинг концентрацияси камайиши туфайли полимер ҳосил бўлади. Мономерни эритувчи билан аралаштириш натижасида мономер концентрацияси пасайиб, полимеризация тезлиги ҳам пасайишини қуйидаги тенгламадан кўриш мумкин:

$$W \propto k [M] [I]^{1/2}$$

бунда, k –полимеризация тезлиги константаси;

$[M]$ и $[I]$ – мономер ва инициаторнинг концентрацияси.

Полимеризациянинг ўртача босқичи пасаяди.

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИ БЛОКЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ ОРҚАЛИ ОЛИШ

Тажриба қисми

Ишнинг мақсади: полимерланишнинг блокли усули ҳақида тушунча олиш.

Реактивлар:

метилметакрилат-100;

бензоил пероксид (лаурила)- 0,2;

дибутилфталат- 10

Керакли жиҳозлар:

Герметик ёпилган мешалкали уч оғизли колба;

кайтар совутгич;

термометр;

сув хаммоми;

шиша формалар;

термошкаф.

Ишнинг бажарилиши тартиби: Уч оғизли колбага метилметакрилат солиб, унга инициатор ва пластификатор (дибутилфталат) аралаштириб, эритилади. Совутгичга сувни улаб, колбани сув хаммомида 80-85 °С гача қиздирилади. Бу ҳароратни то қуюқ сироп ҳолдаги модда ҳосил бўлгунга қадар ушлаб турилади.

Олинган моддани совутиб, формаларга қуйиб (формаларни тайёрлаш кўрсатилан), қуйилган тешикни ёпиб термошкафга 40-50°С қўйилади. Полимеризациянинг охириги босқичи 7-8 соат секни асталик билан температурани 55-65 °С гача кўтариб термошкафда қаттиқ органик шиша намуналар ҳосил бўлгунга қадар ушланади.

Органик шишани формадан ажратиш учун формани 40-60 °Сда сувда 0,5-1

соат давомидида ивителиади ва ажратилиади. Формаларни ювиб кейинги ишлатишга тайёрланади.

Ясси шиша формалар ўрнига унча катта бўлмаган пробиркалар ишлатиш мумкин. Форполимер солингандан сўнг пробиркаларни яхшилаб герметик ёпиш керак. Термошкафта ушлаганда температурани пасайтириб, ушлаш вақтини оширилади.

Изоҳ. Бўялган органик шишани олиш учун полимеризациядан олдин мономерда 0,07 г бўёқни эритилади (сувдан қизил ёки сувдан пушти). Оқ сут ранг органик шиша олиш учун фотополимер рецептурасига полистирол 3.5 г (1.5) эмульсияси қўшилади: инициатор миқдори 0.5 (0.15-0.2) кўпайтирилади.

Формаларни тайёрлаш

Материаллар: шиша пластинкалар, калька, қоғоз, клей.

13x18 см катталиқда 1-3 мм катталиқда тешикли 2-3 шиша формалар тайёрланади.

Яхшилаб спирт билан тозаланган, қуруқ шиша пластинкаларни 10x15 мм.ли калькага ўралган поливинилхлорид пластикатнинг тўрт бурчагига териб чиқилади. Устидан худди шу катталиқдаги калькага ўралган иккинчи қуруқ шиша пластинка четлари бир бирига мос тушадиган қилиб терилади. Пластинкаларнинг ён тарафлари крахмалли ёки казеин клейи билан калька билан ёпиштирилиб қўйилади. Шиша формаларни қуриштиш шкафида 50⁰С да калькалар ажралиб қолмасдан эҳтиётлаб қуриштиб олинади. Шиша пластинкаларга мустаҳкамлик ва мономерни оқиб кетмаслигини олдини олиш учун, қуритилгандан сўнг калькага кабель қоғозини ёпиштирилади ва яна 50⁰С қуриштилади. Формаларда катта бўлмаган тешиклар қилиб, унга форполимер форманинг юқори қисмига 1-1.5 см. юқори қуйилади. Қуйиб бўлгандан сўнг тешик калька ёки қоғоз билан ёпиштирилади.

Назорат саволлари

1. Блокли полимерланиш деб нимага айтилади?
2. Ишнинг мақсади

3. Блокли полимерланиш орқали полиметилметакрилатни олишнинг мохиятини тушунтиринг
4. Полимерни эритишда қандай эритувчилардан фойдаланилади?
5. Инциаторларни пластификатордан фарқи қандай?
6. Форполимер нима?

Органик кимё лабораториясида олиб бориладиган, кўп қўлланиладиган жараёнлар

Органик кимё лабораториясида энг кўп қўлланиладиган шундай жараёнлар борки, уларни ўрганмасдан, ўзлаштирмасдан туриб, амалий ва лаборатория ишларини муваффақиятли бажариб бўлмайди. Бундай операцияларга: қиздириш, совитиш, эритиш, қуриштириш, майдалаш, аралаштириш ва бошқалар киради.

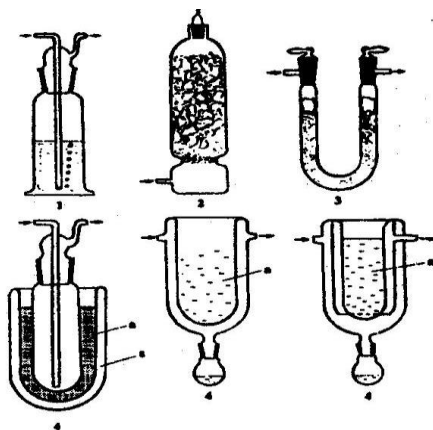
Қуриштириш

Кимёвий реакцияларни ўтказишда реакция учун олинган бошланғич моддалар “қуруқ” яъни таркибида сув (намлик) бўлмаслиги керак. Шунинг учун моддалар қуриштирилади. **Қуриштириш** бу модданинг агрегат ҳолатидан қатъий назар унинг таркибидаги (намликни) йўқотиш жараёнидир. Қуриштириш жараёнида қуриштирилатган модда парчаланмаслиги ёки кимёвий ўзгаришларга учрамаслиги зарур.

Қуриштиришнинг физик ва кимёвий усуллари мавжуд бўлиб бу усуллардан бири қуриштирилатган модданинг физик, кимёвий хоссаларига, унинг агрегат ҳолатига ва қай даражада қуриштириш кераклигига қараб танланади. Моддаларни “абсолют” қуриштириб бўлмайди. Қуриштириш ҳарорат ва қуриштириш воситаларига боғлиқ.

Қуритилаётган моддалардан куруқ газ (ҳаво) ўтказиш, моддани қиздириш ёки вакуумда ушлаш ёхуд совитиш - бу қуритишнинг физик усулидир. Кимёвий қуритиш усулида қуритишда қуритувчи реагентлардан фойдаланилади.

Газларни қуритишнинг бир неча хил усуллари бўлиб, булардан бири газлар сув тортувчи суюқлик (кўпинча конц. H_2SO_4 олинади) қатламдан ўтказилади. Бунда сув тортувчи суюқлик У-симон трубкага ёки Дрексел склянкасига солинган бўлади (7-расм).



7-Расм Газларни қуритиш: 1) Дрексел склянкаси, 2) қуритувчи гранулалари солинган колонка, 3) У-симон трубка, 4) совитиш ловушкалар

Иккинчиси, газлар махсус колонкаларга солинган қуритувчининг гранулаларидан ўтказилади. Кейингиси – ҳаво ва газларнинг қуритишнинг энг самарали усули бу – газларни совитиш суюқ азот ёки ацетон – “куруқ муз” совитувчи аралашма солинган “ловушка” дан газлар оқими ўтказилганда газ таркибидаги сув ловушканинг сиртида музга айланади. Газларни қуритишда қуритгичлар сифатида сульфат кислота, фосфор ангидрид, натрон оҳаги ва бошқа моддалар ишлатилади.

Суюқликларни қуритиш. Бирор эритмани ёки суюқ органик моддани қуритиш учун унга сувни тортиб олувчи ва кристаллагидрат ҳосил қилувчи қаттиқ қуритувчи модда тўғридан – тўғри солинади. Қуритувчи моддалар қуритилаётган суюқлик ёки эритма билан реакцияга киришмаслиги ва унда эримаслиги керак. Шунинг учун ҳар бир суюқликка ёки эритмага мос қуритувчи танланади. Қуйидаги жадвалда энг кўп фойдаланиладиган қуритгичлар ҳақида маълумот берилган.

Энг кўп ишлатиладиган қуритгичлар ва уларнинг қўллаш соҳалари

Қуритгич	Қуритиладиган моддалар	Қўллаб бўлмайдиган моддалар
P_2O_5	Нейтрал газлар, ацетилен, сероуглерод, углеводородлар ва уларнинг галоген ҳосилалари, кислоталарнинг эритмалари	Асослар, спиртлар, оддий эфирлар, хлороводород, фтороводород
CaH_2	Нодир газлар, углеводородлар, оддий ва мураккаб эфирлар, кетонлар, углерод (ИБ) хлорид, диметилсулфокид, ацетонитрил	Кислота хоссасига эга бўлган моддалар, спиртлар, аммиак, нитробирикмалар
CaO (натрон охаги)	Нейтрал ва асосли газлар, аминлар, спиртлар, оддий эфирлар	Алдегидлар, кетонлар, кислота хоссали моддалар
Na метали	Оддий эфирлар, углеводородлар, учламчи аминлар.	Углеводородларнинг хлорли ҳосилалари, спиртлар, натрий билан реакцияга киришадиган моддалар
конс. H_2SO_4	Нейтрал ва кислота ҳарактерига эга бўлган газлар.	Тўйинмаган бирикмалар, спиртлар, кетонлар, асослар, водород сульфид, ёдоводород.
$NaOH$; KOH	Аммиак, аминлар, оддий эфирлар, углеводородлар.	Алдегидлар, кетонлар, кислота хоссасига эга бўлган моддалар.
Сувсиз K_2CO_3	Ацетон, аминлар.	Кислота хусусиятига эга бўлган моддалар.
$CaCl_2$	Тўйинган углеводородлар, олефинлар, ацетон, оддий эфирлар, нейтрал газлар, хлороводород.	Спиртлар, аммиак, аминлар.
Сувсиз Na_2SO_4 $MnSO_4$	Мураккаб эфирлар, ҳвр хил таъсирга берилувчан моддаларнинг эритмалари.	Спиртлар, аммиак, алдегидлар, кетонлар.
Силика Гел	Ҳар хил моддалар	Фтороводород.

Қаттиқ моддаларни қуритишнинг энг оддий усули бу моддани филтр қоғоз устида ёки соат ойнасида, чинни косачаларда хона ҳароратида қолдириш. Бундай усул билан енгил учувчан эритувчилардан кристаллантирилган гигроскопик бўлмаган қаттиқ моддалар қуритилади. Қуриш жараёни ҳароратга

боғлиқ бўлиб, ҳарорат ортгани сари қуриш тезлиги ортади. Баъзи қаттиқ моддалар қуриши шкафларида қурилади. Шунинг учун юқори ҳароратда парчаланадиган ёки ҳаво кислороди билан оксидланиб кетадиган модда вакуум – қуриши шкафларида қурилади.

Кимё лабораториясида моддаларни қуришда эксикатор, вакуум эксикаторлардан фойдаланилади. Бунда эксикаторнинг пастки қисмига қуригич моддалар, тарелкасига фарфор косача ёки бюксда қуриладиётган гигроскопик модда жойлаштирилади. Қуригич модда қуриладиётган модда таркибидаги намликни тортиб олади, натижада модда қуриydi.

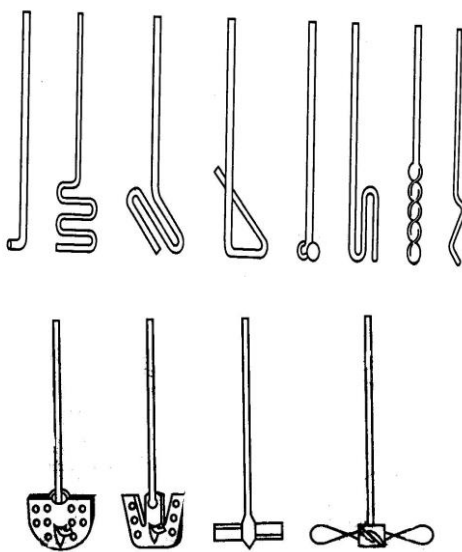
Аралаштириш

Реаксия тезлигини ва унумини ошириш мақсадида реакциялар моддаларни бир-бирини **аралаштириш** билан олиб борилади. Бунда бир жинсли аралашма ҳосил бўлади.

Айниқса гетероген реакцияларда (реаксияга киришувчи моддалар бир-бири билан аралашмайдиган суюқликлар ёки суюқлик-қаттиқ модда) моддалар аралаштирилганда уларнинг бир-бири билан тўқнашиш сони ортади, сирти катталашади ва натижада реакция тезлиги, унуми ошади. Аралаштиришнинг чайқатиш, қўл билан аралаштириш, механик аралаштириш усуллари мавжуд.

Реаксия хона ҳароратида (яъни қиздирмасдан, совитмасдан) реаксион аралашмага бошқа модда қўшилмасдан олиб борилганда чайқатиш усулидан фойдаланилади. Бунда аралашма солинган идиш вақти-вақти билан чайқатилади ёки идиш берк ҳолда кўп марта тўнкариб туширилади. Реаксия жараёнида газ ва буғлар ажралган ҳолда чайқатиш усулини қўллаб бўлмайди. Тез борадиган реакцияларда кам миқдордаги моддаларни аралаштириш қўл билан бажарилади. Бунда кимёвий стакандаги аралашма шиша таёкча ёрдамида аралаштириб турилади ёки идиш чайқатилади. Кўп миқдордаги моддалар билан узок вақт реакция олиб борилганда реаксион аралашмалар механик қурилмалар ёрдамида

аралаштирилади ва бу механик усул ҳисобланади. Бунда ҳар хил ўлчамдаги, турдаги аралаштиргичлар мешалкалар ишлатилади (8-расм).



8-Расм Аралаштиргичлар

Механик аралаштириштиришни диаметри 4-10 мм бўлган трубкалардан ясалган шиша мешалкалар ёрдамида амалга ошириш мумкин. Аралаштириш усулига қараб ҳар хил тур аралаштиргичлар ишлатилади. Бўғзи катта, очик цилиндрсимон идишлар учун текис, винтли аралаштиргичлар, бўғзи тор идишлар учун шишали, фторопластли аралаштиргичлар қўлланилади. Бундан ташқари магнитли, вибрацион аралаштиргичлардан ҳам фойдаланилади.

Аралаштириладиган модданинг агрегат ҳолатига кўра, аралаштирадиган қурилмаларга қараб аралаштириш усули танланади.

**Тажрибаларда ишлатиладиган моддаларнинг
физик – кимёвий ҳарактеристкалари**

Лаборатория машғулотларини ўтказишда дарсликлар, ўқув қўлланмалар ва малумотномалар фанни чуқур ўзлаштиришнинг асоси бўлиб хизмат қилади. Албатта лабораторияни ўқув залига айлантирмасдан, зарур вақтларда адабиётлардан фойдаланиш керак. Бу унга мавзуга оид назарий ва амалий билимларни бажариш ҳамда унинг моҳиятига тўла тушиниб етишга ёрдам беради. Лаборатория ишига тайёргарлик кўришда турли константа ва моддаларнинг физик хоссалари, хиди ва заҳарли-заҳарли эмаслигини билиб олиш мақсадга мувофиқдир. Мана шу тайёргарликдан сўнг лаборатория ишини бажаришга киришмоқ даркор. Юқоридагиларни инобатга олиб лаборатория ишларини бажаришда кўп қўлланиладиган моддаларнинг физик кимёвий константаларини қисқа келтиришга ҳаракат қилинди.

Глицерин рангсиз, мойсимон суюқлик, ширин таъмга эга. 17°C да суюқланади. Зичлиги $1,26 \text{ г/см}^3$ тенг, сувда яхши эрийди. 290°C қисман парчаланиш билан қайнайди. Унинг тузилишида учта гидроксил гуруҳи бўлганлиги туфайли у спиртларнинг барча хоссаларини такрорлайди.

Бнзой кислота – соф ҳолда бензой қатрони (смоласи) таркибида учрайди. Бензой эфири кўринишида айрим балзамлар таркибига киради. Саноатда толуолни оксидлаб олинади. Бензой кислота $121,5^{\circ}\text{C}$ да суюқландиган рангсиз япроқлар кўринишига эга. Сув билан ҳосил қилган кристалл гидрати 90°C да суюқланади.

Нафталин - C_{10}H_8 ялтироқ учувчан оқ кристалл модда, ўткир хиди бор $T_{\text{суюқ}} = 80,2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{қай}} = 218^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,517 \text{ г/см}^3$, тошкўмир смоласидан олинади, антисептик, қора куя дориси сифатида ҳам ишлатилади, сувда оз эрийди, спиртда, эфирда, хлороформда, бензолда яхши эрийди.

Калий перманганат KMnO_4 – тўқ бинафша, ромбик призма шаклдаги кристалдан иборат модда. Сувда эрийди (100 гр сувда 20°C 6 гр, 50°C да 14.4 гр эрийди) $d=2.703 \text{ гр/см}^3$ эритмаси бинафша рангли, кучли оксидловчи

Хлорид кислота HCl – рангсиз газ, бўғувчи, хаводан 1.25 марта оғир, 1 l сувда 15°C да 454.6 l эрийди, сувдаги эритмаси хлорид кислотадир. Қуруқ хлорид кислотада кислоталик хоссалари бўлмайди, металлларга таъсир этмайди, электр токини ўтказмайди.

Толуол (метилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ рангсиз тиниқ суюқлик, $T_{\text{суюқ}} -95^\circ\text{C}$, $T_{\text{қай}} -110.6^\circ\text{C}$, $d_4^{20} 0.866 \text{ гр/см}^3$, дуд чиқариб ёнади, буғи нерв системасини захарлайди, сувда эримади, спирт ва эфирда яхши эрийди.

Этанол (спирт)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ рангсиз тиниқ суюқлик, $T_s -112^\circ\text{C}$, $T_{\text{қай}} 78^\circ\text{C}$, $d_4^{20} 0.7893 \text{ г/см}^3$, ёндирилганда оч аланга бериб ёнади, сув, эфир, хлороформда чексиз эрийди. Синтетик каучук, этил эфир, лак-бўёқ саноатида, фармацевтика саноатида ишлатилади. 100% тоза этил спирт абсолют спирт деб аталади.

Ацетон (lot. acetum — сирка), диметилкетон - $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ рангсиз тиниқ, суюқ, $T_{\text{суюқ}} -95^\circ\text{C}$, $T_{\text{қай}} 56.1^\circ\text{C}$, $d_4^{20} 0.7899 \text{ гр/см}^3$. Моляр массаси - 58.08 гр/мол. Ишқорлар таъсирида галогенлар билан реакцияга киришиб, йодоформ, бромохорм, хлороформ ҳосил қилади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин. Окисление. Практикум. Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2006. 90с.
2. Голубчиков О. А. Органический практикум: учеб. пособие, Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – 139 с.
3. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х ч. – М.: Изд-во БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.
4. Н.И. Коршунова. Технология получения полимерных материалов. Методические указания к лабораторным работам. –Екатеринбург, 2010. – С. 40.

ИЛОВАЛАР

Ўзбекистон республикаси олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги

Тошкент кимё-технология институти



“ТАСДИҚЛАНДИ”
Ректор
Т.Ф. Ш.А. Муталов
2018 йил “30” август

МУҲИМ ОРГАНИК МАҲСУЛОТЛАР КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ

ФАНИНГ ИШЧИ ЎҚУВ ДАСТУРИ

Билим соҳаси:	300 000 - Ишлаб чиқариш техник соҳа
Таълим соҳа:	320 000 - Ишлаб чиқариш технологиялари
Магистратура	5A320402 - Органик моддалар кимёвий технологияси
мутахассислиги:	(органик моддалар кимёвий технологияси бўйича)

Умумий ўқув соати – 360 соат

Шу жумладан:

Маъруза – 108 соат (1-семестрда 72 соат; 2-семестрда 36 соат)

Амалий машғулотлар – 54 соат (1-семестрда 36 соат; 2-семестрда 18 соат)

Лаборатория машғулотлар – 54 соат (1-семестрда 36 соат; 2-семестрда 18 соат)

Мустақил таълим соати – 144 соат (1-семестрда 108 соат; 2-семестрда 36 соат)

ТОШКЕНТ-2018 й

1775

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ



МУҲИМ ОРГАНИК МАҲСУЛОТЛАР КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ

ФАН ДАСТУРИ

Билим соҳаси: 300 000 - Ишлаб чиқариш-техник соҳа
Таълим соҳаси: 320 000 - Ишлаб чиқариш технологиялари
Мутахассислик: 5A320402 - Органик моддалар кимёвий технологияси
(органик моддалар кимёвий технологияси
бўйича)

Тошкент – 201 8

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

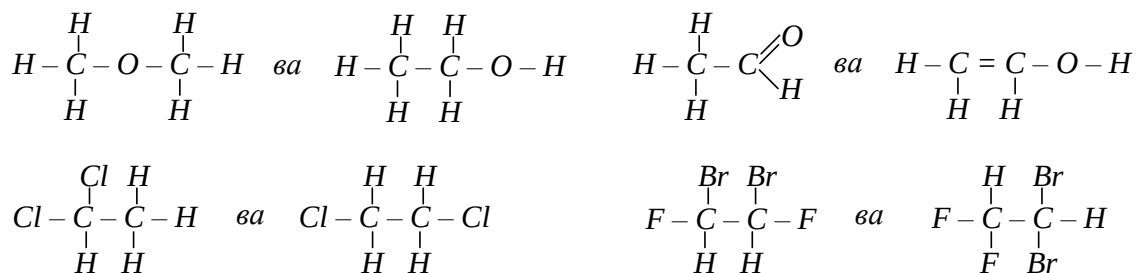
**ОРГАНИК МОДДАЛАР ВА УЛАР АСОСИДАГИ МАТЕРИАЛЛАР
фани бўйича**

Г Л О С С А Р И Й

ТОШКЕНТ-20__

Асосий ҳолат. Энг паст энергияга эга бўлган заррача ҳолати. Агар заррача энергия юца, у қўзғалган ҳолатга ўтади ва бу заррача юқори энергияга эга эканлиги билан ҳарактерланади.

Анизометрик молекула. Бир хил молекуляр формулага эга бўлган, физик хусусиятлари ва атомлараро масофа билан фарқланувчи молекула. Бу молекулаларда атомлараро масофа турлича бўлгани учун, боғ узунлиги ва валент бурчаклари ҳам турлича бўлиши керак. Анизометрик молекулалардан иборат бирикмалар турли физик хусусиятларга (суюқланиш ва қайнаш ҳарорати, нур синдириш кўрсаткичи) эга бўлади. Қуйида анизометрик молекулаларга мисоллар келтирилган:



Ассиметрик марказ. Хирал марказнинг синоними.

Ассиметрик молекула. Барча элементлари симметрик бўлмаган молекула. Ҳамма ассиметрик молекулалар хирал ҳисобланади.

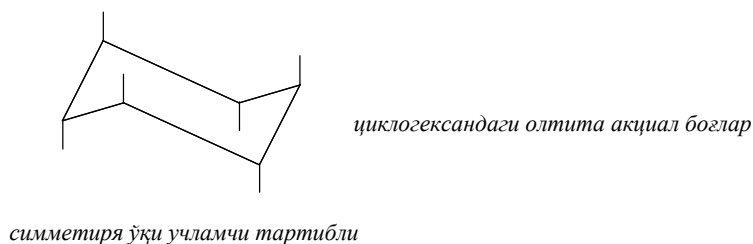
Ахирал молекула. Кўзгудаги тасвири билан мос келувчи молекула. Бундай молекула симметрик ҳисобланади.

Анхимер монелик. C_{H1} типдаги жараёнларда чиқувчи гуруҳларнинг парчаланишига қўшни гуруҳларнинг таъсири. Масалан, анхимер монелик мавжуд бўлган ионланиш жараёни тез амалга ошади.

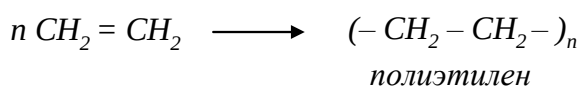
Апротон эритувчи. Водород боғланиш ҳосил қилиш имконияти бўлмаган, водород иони сақламаган эритувчи; протонлар донори бўлмаган эритувчи. Баъзи апротон эритувчилар: гексан, бензол ва диметил сулфоксид.

Антиелиминирланиш. *Транс*-елиминирланишга қаранг.

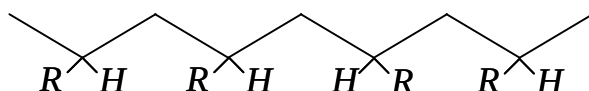
Аксиал боғ. Учламчи тартибли симметрия ўқиға параллел йўналган циклогексан молекуласидаги (кресло шаклида) боғ.



Аддиссион полимер. Тўйинмаган бирикмани полимер занжирининг ўсиш қисми билан боғланганлигидан ҳосил бўлувчи полимер. Бундай полимерларга полиэтилен мисол бўлади.



Атактик полимер. Асосий полимер занжирининг иккала томонида ўринбосарларнинг тартибсиз жойлашувидан ҳосил бўлган полимер.



Адамс катализатори. Гидрирлаш катализатори сифатида қўлланилувчи ўта майдаланган платина (Роджер Адамс шарафига номланган).

Алканол. Спиртларни ИУПАС системасидаги умумий номи.

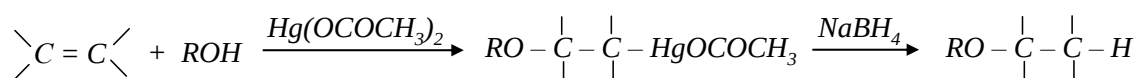
Алкоголят-ион. Спиртдан ҳосил бўлувчи анион. Оддий мисол натрий этилат ҳосил бўлиш:

$$\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{Na}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$$

натрий этилат

Алкоксимеркурирлаш. Углерод – симоб ва углерод – алкоксигурух боғлар ҳосил бўлиши билан боровчи жараёнлар. Демеркурирлашдан сўнг охириги маҳсулот қўшбоғга спиртнинг бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади. Одатда бу

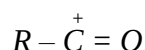
жараёндан эфирлар синтез қилишда фойдаланилди. Бирикиш Марковников қонидаси бўйича амалга ошади.



Ароматлик. π -Электронларининг делокалланиши туфайли молекула (ион, радикал) энергия захирасининг камайиши.

Амалгама. Турли металлларни симоб билан қотишмаси.

Аренлар. Ароматик углеводородлар.

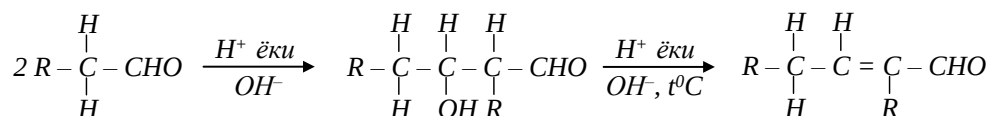


Асиль-катион.

Бензолни асиллашда иштирок этувчи ион.

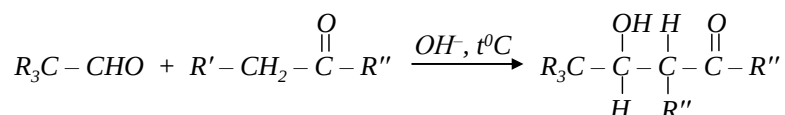
Ароматик қатордаги электрофил ўрин олиш. Электрофил реагент билан бензол ядросининг таъсирлашуvidан айна реагентни халқадаги водород атомлари билан алмашилиши. Реаксия икки асосий босқичлар орқали амалга ошади: бензоин иони ҳосил бўлиши ва парчаланиши.

Алдол конденсатланиш. Карбонил гурухига қўшни углерод атомида протон сақлаган икки алдегид молекулаларининг β -оксиалдегид ҳосил қилиб конденсатланиши; жараён кислота ёки асос катализаторлигида боради. Агар реакция маҳсулоти гидроксил ва карбонил гурухлари орасидаги углерод атомида протон сақласа, бу бирикма беқарор бўлади ва асос иштирокида қиздирилишидан ёки суялтирилган кислота иштирокида хона ҳароратида дегидратланади



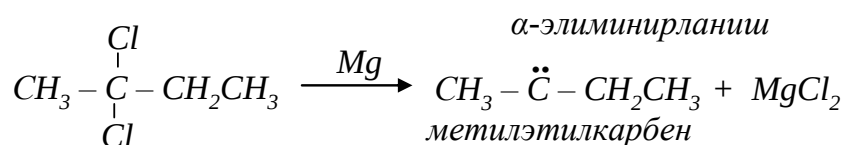
Қайтар жараён, шунингдек β -оксикарбонил бирикмани парчаланиши ретроалдол конденсатланиш реакцияси дейилади.

Айни реакция икки турли алдегидлар билан амалга оширилса, турли махсулотлар аралашмаси ҳосил бўлади. Кетонлар карбанионлар билан алдегидларга нисбатан секин таъсирлашади; шунинг учун, дастлабки махсулот сифатида α -водороди бўлмаган алдегид ва кетондан фойдаланилса, фақатгина битта махсулот ҳосил бўлади:



Бундай реакциялар (икки турли алдегидлар, икки турли кетонлар ёки алдегид ва кетонлар иштирокидаги) “тўқнаш” алдол конденсатланиш реакциялари дейилади.

α -Элиминирланиш. Икки чиқувчи гуруҳнинг бир атом субстратдан ажралиши билан боровчи реакция. Агар иккала чиқувчи гуруҳ ҳам бир углерод атомида жойлашган бўлса, ҳосил бўлувчи махсулот бекарор электрон тақчил заррача карбен ҳисобланади.



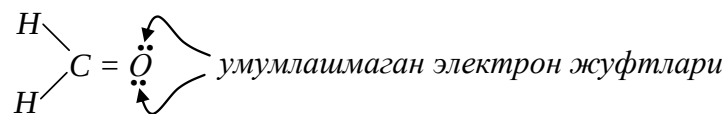
А кофермент. Сульфгидрил **III**-гуруҳи сақловчи мураккаб табиий бирикма. А коферментнинг биологик функцияси бир – моддадан бошқасига асетил гуруҳини $[CH_3C(O)]$ ташиш ҳисобланади. Ҳавода бу кофермент оксидланади ва биологик фаол бўлмаган бирикмага айланади.

Боғланиш энергияси. Атомни ташкил этувчи заррачаларини бирга сақлаб турувчи энергия.

Боғ узунлиги. Икки ковалент боғланган ядролар орасидаги ўртача масофа. Бу катталик атомлараро масофа деб ҳам аталади.

Боғ моменти. Боғнинг қутбланганлик кўрсаткичи. Умумлашмаган электрон жуфти. Икки атом орасида боғ ҳосил бўлишида иштирок этмайдиган валент электронлар жуфти. Формалдегидда углерод билан боғ ҳосил бўлишида

иштирок этмайдиган кислороддаги икки жуфт электронлар, умумлашмаган электрон ҳисобланади (боғловчи бўлмаган).

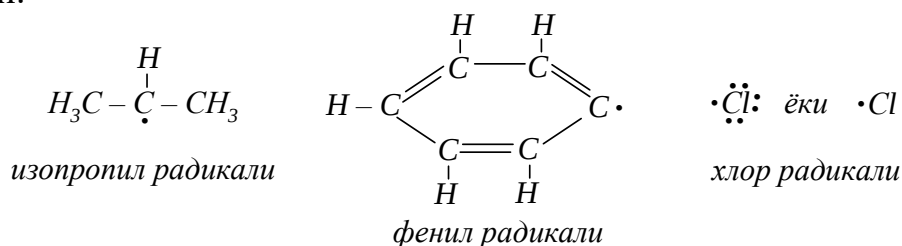


Боғ. Икки ва ундан ортиқ заррачалар орасидаги тасир. Боғ ҳосил бўлиши экзотермик (иссиқлик ажралиши билан борадиган) жараён.

Боғнинг диссоциацияланиш энергияси. Боғнинг гомолитик парчаланиши учун зарур бўлган энергия миқдори.

Боғ энергияси. Аниқ тур боғнинг гомолитик парчаланиши учун зарур бўлган энергиянинг ўртача қиймати.

Бирламчи водород атоми. Бу шундай водород атомики, у боғланган углерод атоми фақатгина битта углерод билан боғланган. Масалан этандаги барча водород атомлари бирламчи саналади. Радикал. Жуфтлашмаган электронли ҳосила. Оддий радикаллар одатда зарядланмаган. Баъзи атомлар, масалан хлор атоми радикал ҳисобланади. Баъзан “еркин радикал” номидан фойдаланилади.



Радикаллардаги жуфтлашмаган электрон нуқта билан кўрсатилади.

Бимолекуляр реакция. Асосий босқичда икки заррача иштирок этувчи реакция. Масалан: $\text{C}_\text{H}2$ реакцияси бимолекуляр ҳисобланади.

Барқарорлик. Заррачанинг асосий ҳолатидаги энергияси.

“Банан” боғ. δ -Типидаги боғ бўлиб, максимал қопланишга эришилмайди. Бундай боғ ҳосил қилувчи орбиталлар ядролараро ўқлар бўйлаб йўналган эмас.

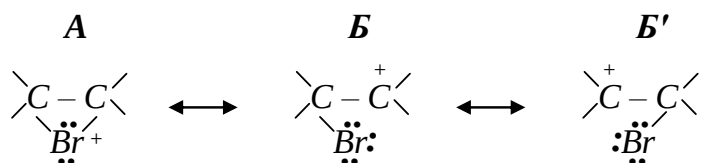
Бундай боғни баъзан “чекинган” ёки “τ (тау)-боғ” деб аталади. Одатда бундай тип боғ циклопропандаги углерод атомлари орасида кузатилади.

Баер кучланиш. Тўғри-кўпбурчак ички бурчаклари ва sp^3 –гибридланган ҳолатдаги углерод атомлари орасидаги бурчак 109,50 хатоликлари орасидаги фарқ таъсиридаги энергиянинг ўзгариши. Бундай кучланиш уч-, тўрт-, беш-аъзоли халқаларда кўплаб кузатилгани учун, “кичик бурчаклар” кучланиши дейилади.

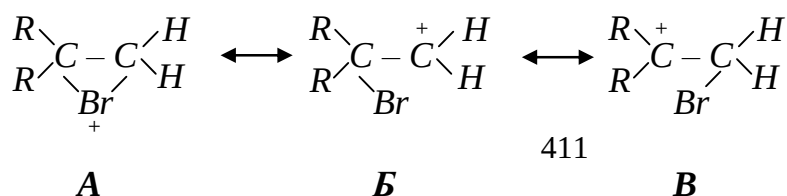
Бредт қоидаси. Ўрта ўлчамдаги кўприкли халқали системалардаги кўприк бошида қўшбоғ бўлиши мумкин эмаслик қоидаси. Бундай ҳолат қўшни p-орбитал ва кўприкдаги бош углерод p-орбитали билан максимал қопланиши мумкин эмаслиги туфайли вужудга келади.

Бурчак кучланиш. Боғлар орасидаги бурчакларнинг идеал катталикларни эгаллашга интилишдаги итарилиш туфайли молекуладаги энергиянинг ортиши.

Бромоний иони учта изомер резонанс тузилишларнинг гибриди сифатида тасаввур қилиниши мумкин (А, Б ва Б'). Бу уч тузилишлардан фақатгина А тузилишда барча атомлар 8 тадан электронларга эга.



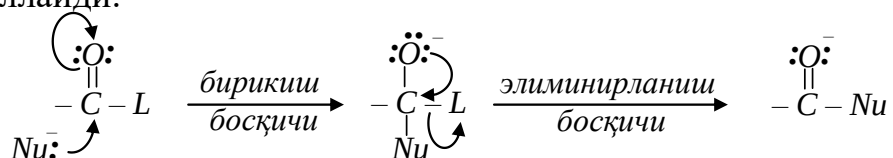
Носимметрик бромоний иони ҳам учта гибрид тузилишлар (А, Б ва В) ҳолатида тасоввур қилиниши мумкин. Улардан фақат А тузилишда барча атомлар ташқи 8 тадан электронларга эга. Учламчи катион ҳисобланувчи Б тузилишнинг, бирламчи катион ҳисобланувчи В тузилишга нисбатан гидрид ионга қўшган хиссаси кўпроқ. Шундай қилиб реал катион А, Б ва В тенг қийматли бўлмаган аралашмадан иборат.



Баер намунаси. Бирикма таркибида совуқ нейтирал калий перманганат эритмаси тасирида оксидланиш мумкин бўлган гурухлар мавжудлигини аниқлаш. Агар перманганат иониждаги бинафша ранг йўқолиб ва қўнғир марганес диоксид MnO_2 ҳосил бўлса, оксидланувчи гурухлар мавжуд, бундай гурухлар углерод – углерод қўшбоғ, учбоғ ва алдегидлар. Баъзан бу намунани Баернинг тўйинмаганлик намунаси дейилади.

Бирламчи спирт. Карбонил углерод атоми фақатгина битта органик гурух билан боғланган спирт молекуласи. Бирламчи спиртларга – этанол, 1-пропанол мисол бўлади.

Бирикиш-парчаланиш реакцияси. Карбонил углерод атоми билан боғланган чиқувчи гурух ўрнини нуклеофил заррача эгаллаши билан амалга ошувчи реакция; жараён икки босқичда боради. Биринчи босқичда нуклеофил заррача углерод – кислород π -боғ бўйича бирикиши ва алкокси-аниони RO^- ҳосил бўлишига олиб келади. Иккинчи босқичда, манфий зарядланган кислород атомидаги электрон жуфти бу вақтда ҳам нуклеофил заррача, ҳам чиқувчи гурух билан боғланган углерод атомига хужум қилади ва бу электрон жуфти чиқувчи гурух ўрнини эгаллайди.



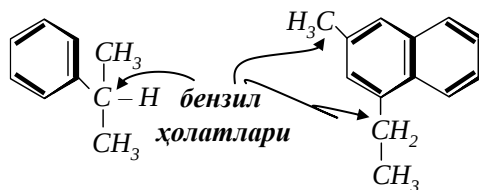
Бундай реакциялар органик кимёда кўплаб учрайди ва чиқувчи гурух карбонил углероди билан боғланиши шарт эмас.

Юқори банд молекуляр орбитал. Электронлар билан банд бўлган энг максимал энергияга эга бўлган молекуляр орбитал (қисқартирилган **ВЗМО**).

Қуйи бўш молекуляр орбитал. Электронлари бўлмаган минимал энергияли молекуляр орбитал (қисқартирилган белгиси **НСМО**).

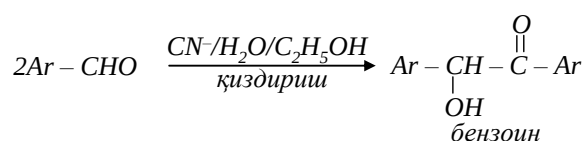
Боғ тартиби. Икки атомни боғловчи ковалент боғлар сони. Этан, этен ва этиндаги углерод-углерод боғлар торти билан мос равишда 1,2 ва 3-га тенг. Резонанс ҳолатида боғ тортига бутун сон бўлиш шарт эмас.

Бензил ҳолати. Халқа билан боғлаб турувчи углерод атоми.

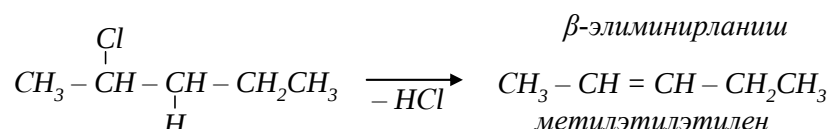


Бензоний иони. Бензолдаги π -электронлар системасини электрофил заррача билан хужумидан ҳосил бўлувчи катион δ -комплекс ҳисобланади, чунки электрофил заррача ва халқа орасида δ -комплекс ҳосил бўлади. Бензоний иони электронларнинг ароматик секстенига эга эмас, ароматик хусусият намоён этмайди.

Бензоин конденсатланиш. α -Оксикетонлар $[ArC(OH)C(O)Ar]$ ҳосил бўлиши билан амалга ошувчи икки ароматик алдегид молекулалари орасидаги реакция; бундай оксикетонлар бензоинлар деб аталади. Реаксиянинг махсус катализатори бўлиб сианид-ион хизмат қилади.

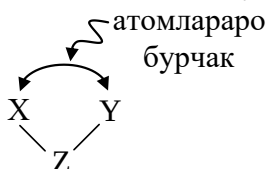


β -Элиминирланиш. Чикувчи гуруҳлар висинал атомларидан ажралувчи парчаланиш реакциялари. Бу реакцияларни баъзан 1,2-елиминирланиш реакциялари дейилади. Буг ҳолда 1,2-рақамлари асосий углерод занжирини рақамлашга ҳеч қандай алоқаси йўқ ва фақатгина чикувчи гуруҳлар қўшни углерод атомларида жойлашганлигини англатади.



Валент электронлари. Атомнинг ташқи электронлари. Элементларнинг кимёвий реакцияларида иштирок этувчи электронлар.

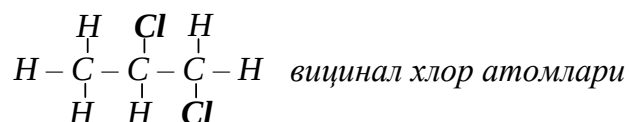
Валент бурчаги. Валент бурчаги X – Й – З бўлимдаги атомлараро бурчак.



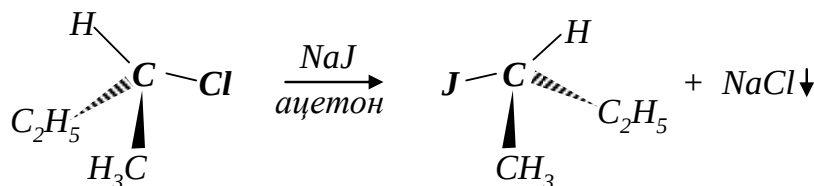
Вандервалс радиуси. Ўзаро боғланмаган атомларнинг бир-бири билан максимал яқинлашиши мумкин бўлган ўлчов катталиги.

Водород боғланиш. Электроманфий элемент билан ковалент бағланган водород атомининг бошқа электроманфий атом билан тортилиши натижасида ҳосил бўлувчи кучсиз боғ (~ 5 ккал/мол). Кўп ҳолларда учрайдиган электроманфий элементлар азот, кислород ва фтор ҳисобланади. Бир молекуладаги икки функционал гуруҳ ҳисобига ҳосил бўлувчи водород боғланиш ички молекуляр водород боғланиш дейилади. Икки турли молекулалар орасидаги водород боғланиш молекулалараро водород боғланиш молекулалараро водород боғланиш дейилади.

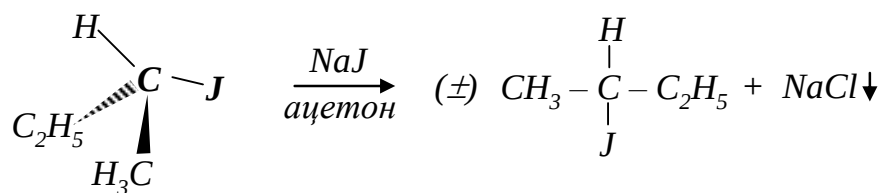
Висинал (қўшни). Икки қўшни атомлардаги гуруҳлар ҳолатини ифодалаш учун фойдаланиладиган термин.



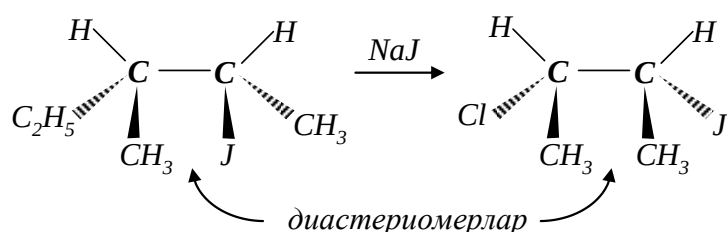
Валден ўзгариш. Хирол марказининг C_{H2} – ўрин олишдаги конфигурацион ўзгариши. Агар субстратда битта хирол марказ бўлса, валден ўзгариши натижасида бирикма қарама-қарши конфигурацияга эга бўлган маҳсулотга ўтади.



Агар нуклеофил ва чиқувчи гуруҳ бир хил бўлса волден ўзгариши охир оқибат расематланишга олиб келади.

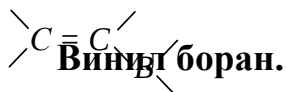


Агар молекулада бир неча хирол марказлар бўлса ва улардан фақат биттаси волден ўзгаришга учраса, бундай ҳолларда дастлабки бирикманинг диостереомери ҳосил бўлади.



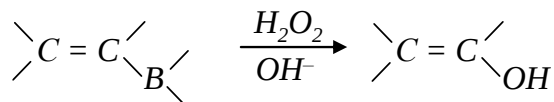
Ван-дер-Валс кучланиши. Маълум вақтда фазонинг аниқ нуктасида жойлашган икки ва ундан ортиқ атомларнинг итарилиши натижасидаги молекула энергиясининг ортиши Вфн-дер-Валс кучланиши бир атом электронларининг бошқа электронлар билан итарилиши туфайли вужудга келади.

Ванна шакл. Сиклогексанныннг юқори энергияга эга бўлган конформасияси. Кресло ва твист шакли орасидаги ўтиш ҳолати.

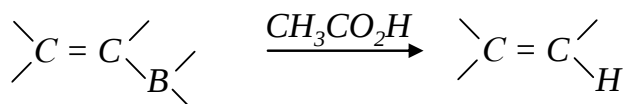


типидаги бирикма.

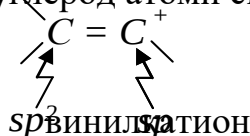
Винил боранлар энолларгача оксидланади (X_2O_2/OX)



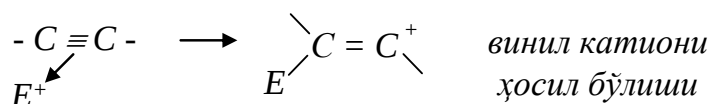
Винилборанлар алкенларгача қайтарилади (CH_3CO_2X)



Винил катион. Қўшбоғ сақлаган углерод атомида мусбат заряд мужассамлашган катион. Бундай углерод атоми sp^2 -гибридланган ҳолатга ўтади.

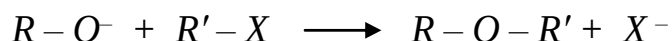


Винил катион, углерод-углерод уч боғга электрофил заррачани бирикиши натижасида ҳосил бўлади. Улар бирламчи карбокатионларданда бекарор ҳисобланади.



Висинал. *Висинал* – лотинча сўздан қисқартгич бўлиб ўринбосарлар қўшни углерод атомларида жойлашганлигини кўрсатади. Масалан: 1,2-сиклогександиол бу вис-диол.

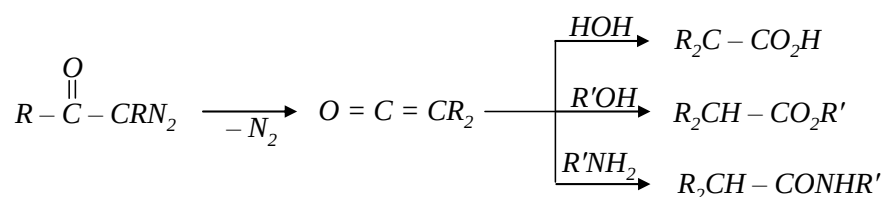
Виямсон синтези. C_{H2} -реаксияси орқали алкоголят-ион ва алкилгалогениддан эфир ҳосил бўлиш реакцияси.



Вулканлаш. Полимерга махсус хусусиятлар бериш ва унинг ёнишқоқлигини камайтириш мақсадидаги қайта ишлаш. Бунга полиерда кўндаланг боғлар ҳосил қилиш ҳисобига эришилади (ҳар бир занжирдаги

иккиламчи углерод атомлари орасида боғ ҳосил бўлиши). Бунинг натижасида чизикли система учёқламали тузилишга ўтади. Одатда каучукни вулканлаш учун олтингугурдан фойдаланилади. (Олтингугурт билан вулканлашда каучук қораймайди. Қора рангни резинаси сажа беради).

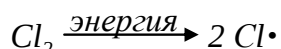
Волф қайта гурухланиши. Диазокетонни кетон ва азотга парчаланиши. Сўнгра кетон: а) сув билан таъсирланиши (кислота ҳосил бўлади), б) спирт билан таъсирланиши (мураккаб эфир ҳосил бўлади), в) аминлар билан таъсирланиши (амид ҳосил бўлади) мумкин:



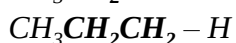
Гетеролиз. Ковалент боғнинг узулиши ва унинг ҳосил бўлишида иштирок этувчи атомларнинг бири электронлар жуфтини ўзида сақлаб ковалент боғнинг парчаланиши гетеролитик парчаланиш ёки гетеролиз дейилади. Бунинг яққол мисоли кислотанинг ионланиши $H^+ + :A^-$

Гибрид орбитал. *s*-, *p*-, *d*- ёки *f*-орбиталлардан фарқ қилувчи атом орбитали. Барча гибрид орбиталлар икки ва ундан ортиқ оддий гибридланмаган орбиталларнинг турли нисбатларда аралашувидан ҳосил бўлади дейиш мумкин. Гибрид орбиталларига *sp*-, *sp*²- ва *sp*³-орбиталларни мисол қилиш мумкин. Гибрид орбиталлар молекуладаги атомлар учун хос бўлиб, алоҳида атомлар учун мос келмайди (хос эмас).

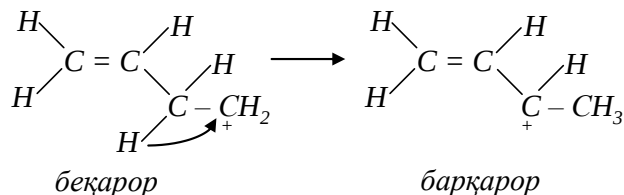
Гомолиз. Ковалент боғ ҳосил бўлишида иштирок этувчи электрон жуфти бу боғ парчаланишидан ҳар бир ташкил этувчи орасида тенг тақсимланиши гомолитик парчаланиш ёки гомолиз дейилади. Мисол, хлор молекуласининг гомолизи:



Гомологик қатор. Кейинги ҳоди олдинги ходидан бир хил такрорланувчи гурухга, кўпинча метилен гурухига фарқ қилувчи қатор гомологик қатор дейилади: CH_3-H

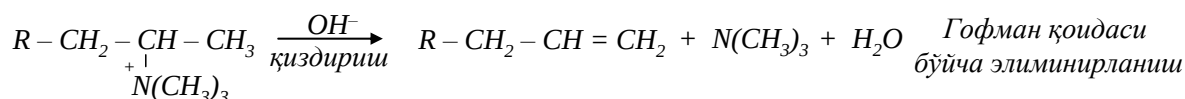


Гидрид кўчиш. (Гидрид силжиш). Бир атомдан бошқасига водороднинг уни боғловчи электронлари билан (ёки гидрид – ионни H^-) кўчиши. Бундай кўчиш одатда беқарор карбокатионни барқарорроғига ўтишида кузатилади. Қуйидаги реакцияда гидрид силжишини кузатиш мумкин:

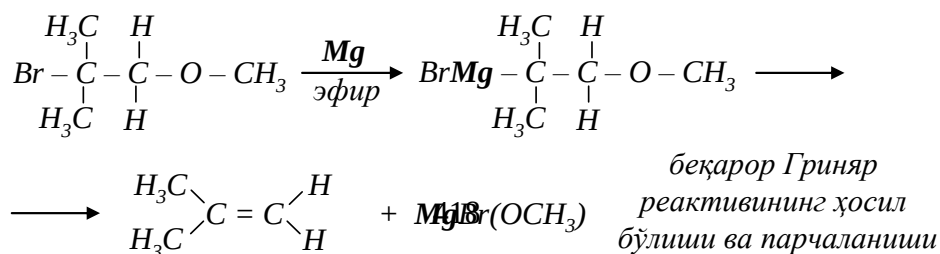


Гиперконюгасия. Эркин ёки тўлмаган орбиталларни. Тўлган боғловчи δ -орбитал билан қопланиши натижасида қисман барқарорлашуви.

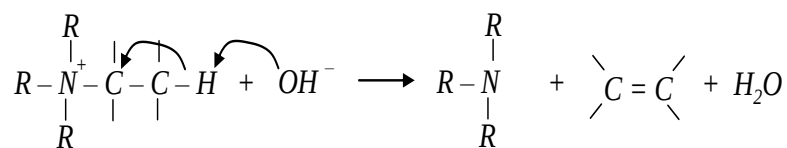
Гофман қондаси. Тўртламчи аммоний тузи ёки бошқа мусбат зарядланган чиқувчи гуруҳга эга бўлган субстранинг камроқ тармоқланган алкен ҳосил қилиб элиминирланиши тўртламчи аммоний гидроксидларнинг алкенларга парчаланиши спесифик Э2-реаксия ҳисоблани, Гофман бўйича элиминирланиш дейилади. Айнан шундай элиминирланиш реакцияларини ўрганиш натижасида Гофман қондаси пайдо бўлган ва бунда ҳосил бўлувчи кам тармоқланган алкен “Гофман маҳсулот” дейилади.



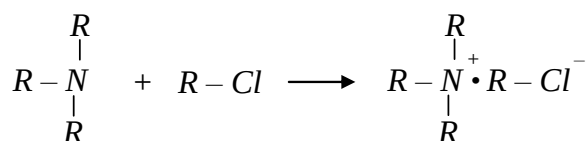
Гриняр реактиви. $P-M_2-X$ типдаги бирикма, кўпгина алкилгалогенидларни абсолют эфирда магний билан реакцияси орқали олинади. Бу бирикманинг реаксион қобилияти ўта юқори бўлиб, карбанион $P:^-M_2X^+$ тузилишга эга. Агар карбанион марказга нисбатда кучли чиқувчи бўлса, Гриняр реактиви беқарор бўлади, чунки бундай ҳолат элимитнирланишга олиб келади (ва алкенлар ҳосил бўлади).



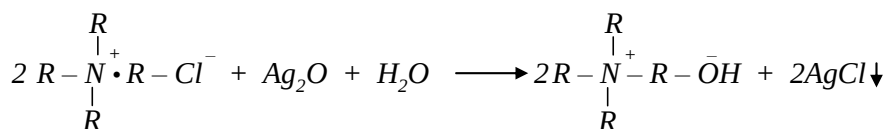
Гофман бўйича элиминирланиш. Тўртламчи аммоний гидроксидининг алкен, учламчи амин ва сув ҳосил қилиб термик парчаланиш.



Тўртламчи аммоний гидроксиди олишнинг ўзига хос усули икки босқичдан иборат. Биринчи босқичда амин алкилгалогенид билан C_{H2} -механимда тўртламчи аммоний галогенид ҳосил қилиб таъсирлашади.

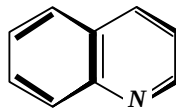
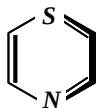


Иккинчи босқичда галогенид – аниони тузнинг кам кумуш оксиди (Ag_2O) билан тасирлашуви натижасида гидроксид-аниони билан алмашилиши кузатилади.



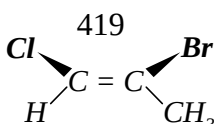
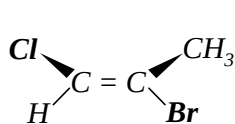
Гетеросиклик бирикма. Бир ёки кўп халқлар камида битта углероддан фарқ қилувчи атом сақловчи молекула.

гетероциклик халқалар



Галогенионий ион. Мусбат заряд галоген атомида мужассамлашган катион. Бромоний ионига қаралсин.

Геометрик изомерлар. Қўшбоғ атрофидапги ўринбосарларнинг жойлашуви билан фарқланувчи стереоизомерлар. Бундай изомерларга ёрқин мисоллар алкенлардаги Э, З-изомерлар ҳисобланади.



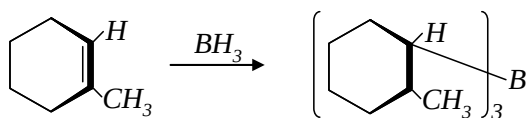
геометрик изомерлар

Гетероген катализатор. Айни реаксион муҳитда эримайдиган катализатор. Бунга каталитик гидрирлашда фойдаланилувчи катализаторлар – металллар мисол бўлади.

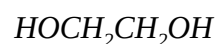
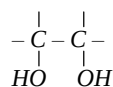
Гомоген катализатор. Айни реаксион муҳитда эрийдиган катализатор.

Гидроборлаш. Диборонни π -боғ бўйича органоборан ҳосил қилиб бирикиш (углерод – бор боғ ҳосил бўлиши).

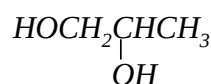
Гидроборлаш сис-бирикиш ҳисобланиб Марковников қондасига зид амалга ошади.



Гликолар. Висинал диол



этиленгликол
(1,2-этандиол)



пропиленгликол
(1,2-пропандиол)

Делокаллашган боғ. Икки атомдан ортиқ атомларни боғлаб олган ковалент боғланиш. Мисол учун π -боғ.

Дипол - дипол таъсир. Икки қутбланган боғ ёки қутбланган молекулаларнинг қарама-қарши зарядланган томонлари орасидаги – таъсирлашув.

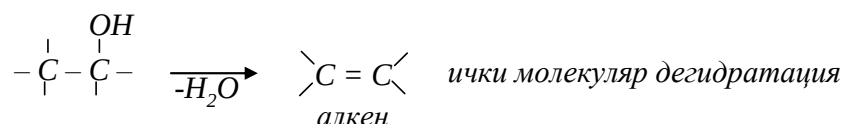
Диостереомерлар. Стереоизомерлар бўлган (енантиомер эмас) икки ва ундан ортиқ молекулалар. Диостереомерларга биттадан кўп хирол марказга эга бўлган ва бу марказларнинг конфигурацияси билан фарқланувчи стереоизомерлар киради (барча хирол марказлари конфигурацияси билан фарқ

қилиши талаб этилмайди, акс холда бу молекулалар этантиомерлар ҳисобланади).

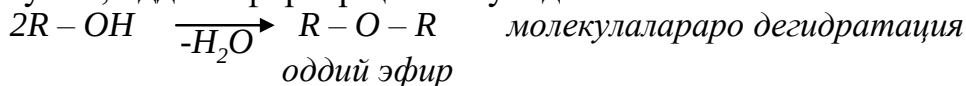
Диостереотон гуруҳлар. Диостереомерлар қуршовида жойлашган гуруҳлар.

Диссимметрик молекула. Симметрия маркази ва текислигига эга бўлмаган молекула.

Дегидратасия. Сувсизланиш. Кимёвий реакцияларга бу терминни спирт ($R-OH$) молекуласидан сувни сиқиб чиқариш маносида қўлланилади. Агар сув бир молекула спиртдан сиқиб чиқарилса ички молекуляр дегидратасия, амалга ошади вабунда алкенлар ҳосил бўлади:



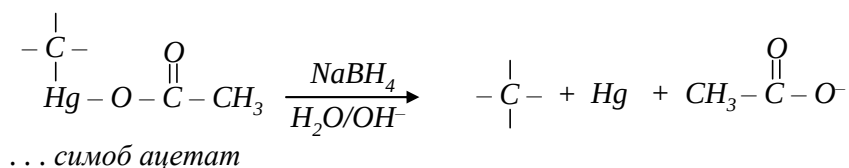
Агар сув икки молекула спиртдан сиқиб чиқарилса молекулалараро дегидратасия бўлиб, оддий эфирлар ҳосил бўлади.



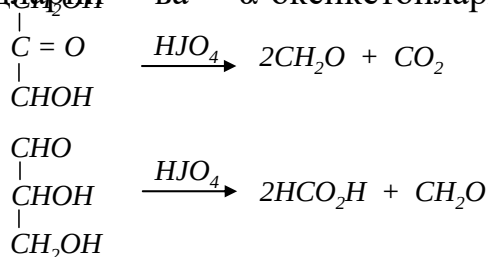
Дегидрогалогенлаш. Элиминирланиш реакциясидаги водород ва галоген атомларининг сиқиб чиқарилиши.

Декарбониллаш. Бирикма таркибидан моноксоза йўқолиши билан амалга ошувчи реакция.

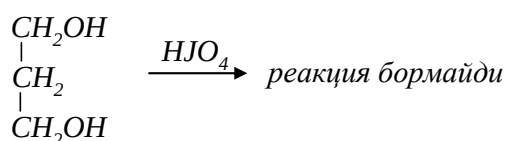
Демеркурирлаш. Углерод – симоб боғни углерод – водород боғга ўтказиш. Одатда бунга натрий борогидрид ёрдамида эришилади. Қуйида симоб асетатни демеркурирлаш берилган.



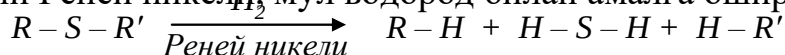
Даврий оксидлаш. Ёд кислотаси HJO_4 ёрдамида оксидлаш. Кўпгина вис-диолларни, α -оксиалдегидларни ва α -оксикетонларни оксидлаш учун ишлатилади.



Бир биридан метилен гурухи орқали ажратилган гидроксил гурухлари ёд кислотаси таъсирида оксидланмайди.

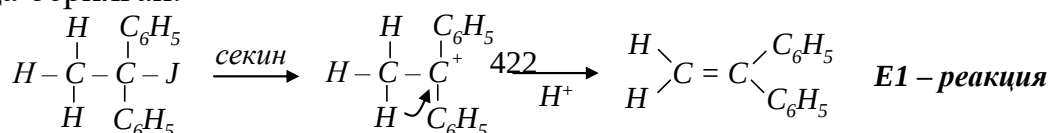


Десулфуризасия. P-S боғни қайтариш. Кўпиняа қайтариш олтингугурт сақловчи бирикмани Реней пикели, мўл водород билан амалга оширилади.

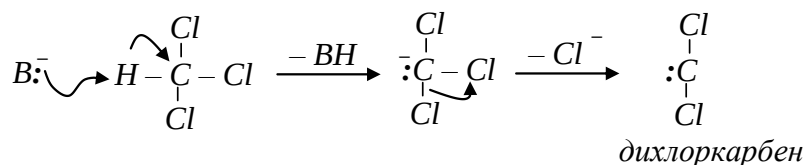


Диполяр апротон эритувчи. Юқори дипол моментга эга бўлган апротон эритувчи, масалан: диметилсулфоксид ва диметилформамид. Уларни шунингдек қутбланган апротон эритувчи.

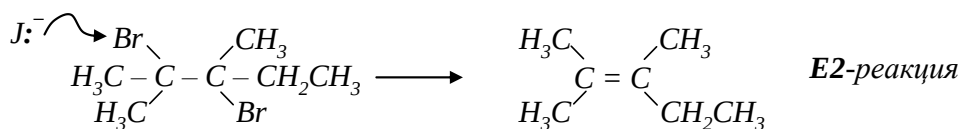
Э1-реаксия. Ҳосил бўлувчи оралиқ карбокатион протонни йўқотиши билан амалга ошувчи элиминирланиш реакцияси. Протоннинг ажралиши катион марказга қўшни углероддан амалга ошади. Бу реакция C_{HI} – реакцияга рақобот бўлиб асосий босқич карбокатионнинг ҳосил бўлиши билан амалга ошади. Қуйида келишилмаган элиминирланишнинг икки босқич реакциялари мисол тариқасида берилган.



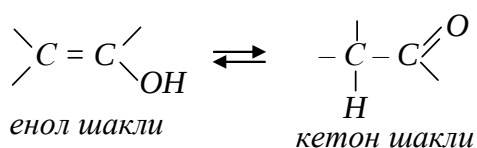
Э1(сб)-реаксия. Нисбатан барқарор карбониондан анионни ажралиши билан боровчи элиминирланиши. Э1 ва Э2 реакциялардан кўпроқ тўқнаш келинади.



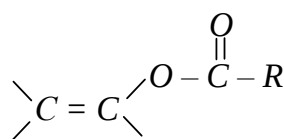
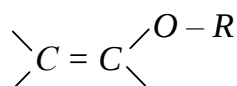
Э2-реаксия. Қўшни атомлардан бир вақтда икки гурухни тортиб олиниш билан амалга ошувчи элиминирланиш. Бу жараён $\text{C}_{\text{H}2}$ реакция билан роқобот реакция ҳисобланади. Кўпчилик Э2-реаксиялар транс-елиминирланиш реакциялари ҳисобланади.



Энол. Окси (гидрокси) гурух углерод-углерод қўшбоғдаги углерод билан боғланган бирикма. Уни гидроксигурух алмашинган винил ёки винил спирти дейиш мумкин. Эноллар одатда беқарор ва таутомер шакл кўриниши кето-шакл карбонилли бирикмаларга изомерланади.



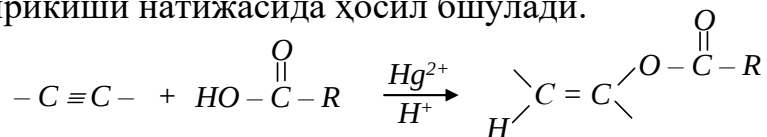
Энолнинг оддий эфири. Кислород атоми билан боғланган гурухлардан бири қўшбоғ сақловчи оддий эфир.



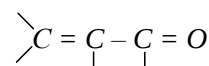
Энолнинг мураккаб эфири.

типидаги

бирикмалар. Энолларнинг мураккаб эфирлари алкинларга бир молекула карбон кислота бирикиши натижасида ҳосил бўлади.



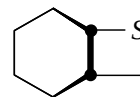
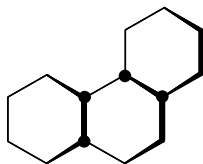
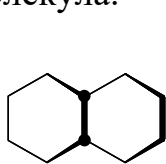
Энон. α , β -тўйинмаган карбонилли бирикмалар



Ёниш иссиқлиги. 1 мол бирикмани углерод диоксид ва сувгача тўлиқ парчаланишдаги иссиқлик сифими ёки энталпиянинг (ΔH) манфий ўзгариш. Мусбат катталиқ.

Жипслашган халқали системалар. Икки қўшни атомлар бир вақтда икки (ёки ундан ортиқ) халқалар учун умумий бўлган икки (ёки ундан ортиқ) халқадан иборат молекула.

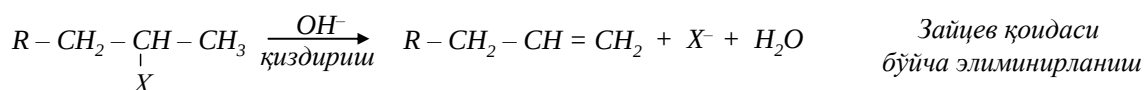
жипслашган халқали системалар



Жонс бўйича оксидлаш. Бирламчи ва иккиламчи спиртларни хромангидриди CrO_3 сульфат кислотадаги эритмаси ёрдамида оксидлаш. Эритувчи сифатида асетондан фойдаланилади. Бу усул билан уч боғни оксидлаб бўлмайди.

Занжир реаксиялар. Такрорланувчи (зандирнинг узайиши) босқичларни ўз ичига олган. Реаксиялар кетма-кетлиги. Бир занжир тайёр маҳсулотнинг бир неча молекулаларини ҳосил қилиши мумкин. Занжир реаксия доимо ҳам эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши билан бориши шарт эмас.

Зайсев қондаси. Чиқувчи гуруҳ анион ҳолига ажралувчи субстратни элиминирланиши, бунда кўпроқ алмашинган алкенлар ҳосил бўлади. Бунинг мисоли бўлиб, дегидрогалогенлаш реаксияси хизмат қилади. Элиминирланиш натижасида ҳосил бўлувчи кўпроқ алмашинган алкен “Зайсев маҳсулоти” дейилади.

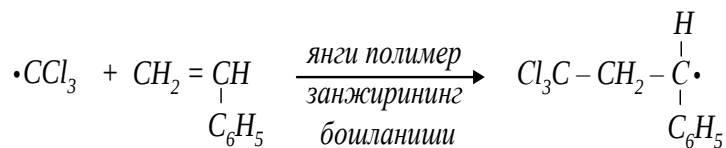
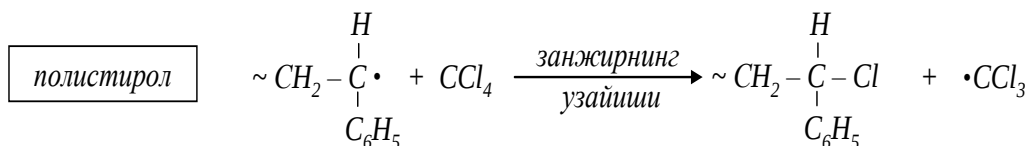
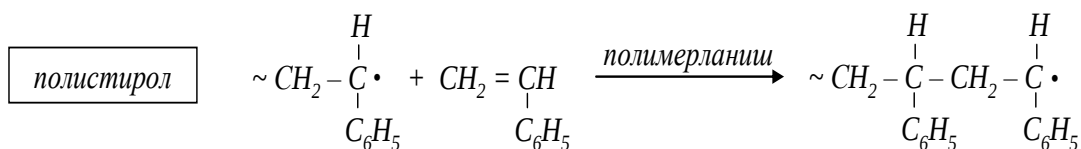


Занжир ташувчи. Реаксияни якунловчи реагент.

Занжирнинг кўчиш реакциялари. Бир вақтда бир занжирнинг узайиши ва бошқасининг ҳосил бўлиш реакциялари. Келтирилган мисолда полистиролнинг узайиш реакцияси углерод тетрахлорид таъсирида узилади.

Бунда ҳосил бўлувчи трихлорметил радикали спирал молекуласи билан таъсирлашади ва янги полимерланиш занжирини бошлаб беради. Занжирни узатувчи агент ва мономер занжирни узайиши жараёнида ўзаро роқобатлашади деб ҳисоблаш мумкин.

Изотоплар. Бир элемент атомлари, ядродаги нейтронлар сони билан фарқ қилади, шу билан бирга масса сони билан ҳам. Изотоплар, бир элемент ҳосилалари бўлиб, бир хил протонлар сонига эга. Кўпчилик элементлар бир неча



изотопларга эга. Фақатгина битта табиий изотони бўлган маълум элементлардан бири фтор (^{19}F) ҳисобланади.

Баъзи изотоплар радиоактив бўлиб диагностикада ва даволашда қўлланилади. Радиоактив изотоплар, қисқа вақт мавжуд бўлиб, сунъий усулларда олинади. Водород элементининг изотопларидан бири тритий сунъий изотоплардан

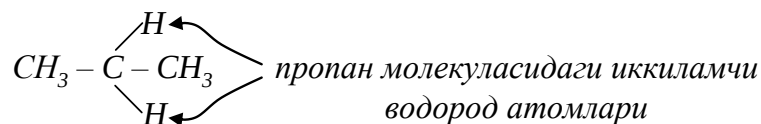
бири ҳисобланади. Бундай изотопларнинг яна бири радиоактив ёд ($^{131}\text{Ж}$) бўлиб, унинг парчаланиш даври 8 кун ва у диагностикада ва қалқонсимон без касаллигини даволашда ишлатилади. Стронцийнинг 16 та изотопи маълум бўлиб, улардан стронсий 90 ($^{90}\text{Ср}$) маълум. Бу изотоп 28 йил парчаланиш даврига эга ва соғлиқ учун ўта хавфли.

Ионланиш потенциали. Атомдан электронни чексиз масофага узоқлаштириш учун талаб этилган энергия. Биринчи электронни (одатда ядродан узоқроқдаги электрон узоқлаштириш учун талаб этилган энергия эса иккинчи ионлашни потенциали дейилади ва х.о. Металлар кичик ионланиш потенциалига эга, металмаслар эса – юқори.

Ион – дипол таъсир. Ион ва қутбланган боғнинг ёки қутбланган молекуланинг қарама-қарши зарядланган томолари орасидаги таъсирлашув.

Ион боғланиш. Қарама-қарши зарядланган ионлар орасидаги боғланиш. Табиатига кўра электростатик тортишув натижаси ҳисобланади.

Иккиламчи водород атомлари. Икки углерод атоми билан боғланган углерод атомидаги водород атомлари. Масалан, пропан икки иккиламчи водород атомига эга.



Изомерлар. Бир хил молекуляр массали бирикмалар. Улар икки гуруҳга бўлиниши мумкин: тузилиш ва геометрик изомерлар.

Индуксион давр. Реагентларнинг аралаштириш ва реакция бошланиши орасидаги вақт.

Изометрик молекула. Бир хил молекула шаклига, бир хил сколяр хусусиятларга, бир хил атомлараромасофага, бунинг натижасида боғ узунлиги ва валент бурчаклари бир хил бўлган молекула.

Индуктив эффект. Боғ ҳосил бўлишида иштирок этувчи атомларнинг электроманфийлиги турлича бўлиши таъсирида δ -боғ ички электрон булутининг

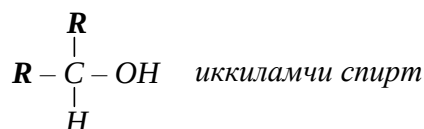
қайта тақсимланиши. Бу эффект таъсирида галогенлар, кислород ва азот қўшни атомлардан электронларни тортади.

Изотактик полимер. Ўринбосарлар асос занжирининг бир томонида жойлашагн полимерлар.



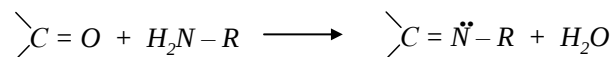
Ички молекуляр водород боғ. Донор ҳам аксептор ҳам бир молекулада бўлган водород боғ. Ичкимолекуляр водород боғнинг миқдори концентрасияга боғлиқ эмас.

Иккиламчи спирт. Карбонил углерод атоми икки органик гурухлар билан боғланган спирт молекуласи



Ион жуфти. Ўта яқинлашганлиги туфайли тўлиқ эркинлиги бўлмаган ион жуфти (катион ва анион). Агар катион ва анион эритувчи молекулалари билан ажратилмаган бўлса, бу жуфтни “*зич*” ёки “*яқин*” ион жуфти дейилади.

Имин. Алдегид ёки кетоннинг ҳосиласи, бўлиб *C* қ *O* гурухи *C* қ *H* гурухига алмашинишидан ҳосил бўлади. Агар карбонилли бирикма кетон бўлса, мос ҳосиласини кетимин деб аталади. Иминлар синтези қуйидагича (шунингдек Шиффа асосларига қаралсин):

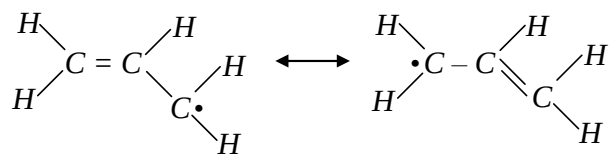


Итариловчи орбитал. Ҳосил бўлишида иштирок этувчи атомлар энергиясидан кўпроқ энергияга эга бўлган молекуляр орбитал.

Катион. Мусбати зарядланган ион. Ядро атропофидаги электронлари сони ядродаги протонлар сонидан кам бўлган заррача.

Кононик (резонанс, мезомер, валент) тузилиши. Электронларнинг тақсимланиши билан фарқ қилувчи бўлиши мумкин бўлган молекуляр

тузилишларнинг бири. Бундай тузилишларни одатда резонанс гибрид тузилиш ҳарактерлайди. Қуйида келтирилган иккала тузилиши ҳам аллил радикалининг кононик тузилиши ҳисобланади.

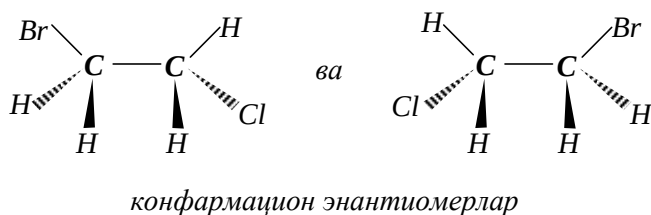


Ковалент боғ. Икки ядро орасида электронларнинг умумлашуви натижасида ҳосил бўлувчи боғ. Боғ электронлар жуфтига икки атомнинг электростатик тортишуви сифатида қаралиши мумкин. Одатда ковалент боғ σ -ҳамда π -боғ бўлиши мумкин.

Конформасия. Молекуланинг аниқ геометрик тузилиши. Бир бирикманинг конформасияси бошқасиникидан бир ёки бир неча δ -боғ атрофида бурилиш даражаси билан фарқ қилади.

Криоскопик константаси. Қўшимчалар таъсирида музлаш ҳароратидаги ўзгаришлар.

Конформасион энантиомерлар. Бир ёки бир неча конформасияда энантиомер ҳисобланувчи молекулалар.



Кононик шакл. Берилган резонанс тузилиш.

Карбокатион. $-\overset{+}{\text{C}}-$ типдаги мусбат зарядланган ион. Углерод

sp^2 – гибридланган ҳолатда бўлади ва бўш p -орбиталга эга.

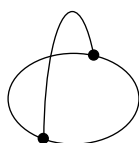
Карбоний ион. Карбокатионнинг эмпирик номи.

Келишилган жараён. Бир босқичли реакция, бунда дастлабки бирикма ва тайёр маҳсулотни фақатгина ўтиш ҳолати ажратиб туради.

Карбен. Фақатгина олтига электрон сақловчи углерод атоми, реаксион қобилияти сақловчи углерод атоми, реаксион қобилияти ўта юқори заррача (тўртта электрони ковалент боғ ҳосил қилган, иккита электрони эркин қолган). Карбенлар α -елиминирланиш реакция маҳсулоти ҳисобланади.

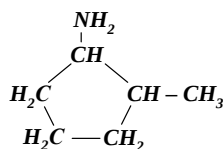
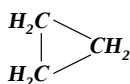
Кинетик изотоп эффекти. Бир элемент изотопини бошқа изотопни билан алмаштириш натижасида реакция тезлигини ўзгариши.

Кўприк боши. Кўприкли циклик системалардаги бир вақтда турли халқалар таркибига кривчи атомлар.



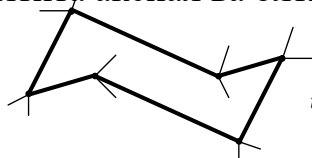
*бўялган кичик айланалар орқали
кўприкнинг бошлари тасвирланган*

Карбосиклик бирикмалар. Халқа ҳосил бўлишида фақат углерод атомлари иштирок этувчи бирикмалар.



икки карбосиклик молекулалар

Кресло шакл. Сиклогексаннинг барқарор конформери. Учламчи тартибли оддий симметрия ўқи, олтига аксиал ва олтига экваториал боғлар сақлайди.



циклогексаннинг “кресло” шакли

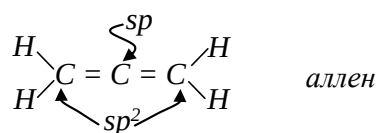
Карбен. Нейтрал икки валетли углерод атоми сақловчи бирикмалар синфининг умумий номи. Карбенлар синглет шаклда (углероддаги боғланмаган электронлар қарама – қарши спинларга эга) ёки триплет шаклда (боғланмаган электронлар параллел спинларга эга) мавжуд бўлади.

Карбеноид. Шароит яратилганда карбенлар каби таъсирлашувчи бирикмалар. Силексон – Смит $\text{ЖЧ}_2\text{ЗуЖ}$ реагент айнан шундай карбеноид ҳисобланади.

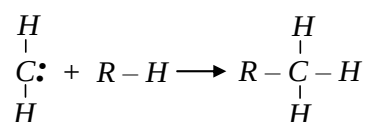
Каталитик реформинг. Турли шароит ва турли катализаторлар тасирида бир углеводородни боўқасига ўзгариши. Бу усул айниқса нефтдан бензол ва унинг ҳосилаларини олиш учун муҳим. Гидроформинг реакциялари деб нефт ва водороддан фойдаланиб гидрирланган циклик бирикмалар ҳосил бўлишига айтилади. Агар катализатор сифатида алюминий ўзакли платинадан фойдаланилса жараён платформинг дейилади.

Координион полимерланиш. Полимернинг ўсиш томони углерод – металл боғ сақловчи полимерланиш.

Кумулирланган қўш боғлар. Икки қўшбоғ мавжудлиги туфайли бир углерод атоми *sp*-гибридланишига эга бўлган молекула. Кумулирланган қўшбоғлари мавжуд энг оддий молекула – аллен ҳисобланади.

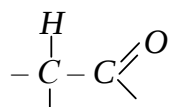


Кириштиш реакцияси. *C–H* боғ борасида карбенларнинг киритилиш реакцияси.



>C=O
Кето-шакл. Карбонил гурухи () атофида углерод – водород боғ

сақловчи бирикма. Энолнинг таутомери. Ушбу терминдан фақатгина таутомер тузилишларни муҳокамасида фойдаланилади.



Карбинол углероди. Спиртлардаги гидроксил гурухини сақловчи углерод атоми.

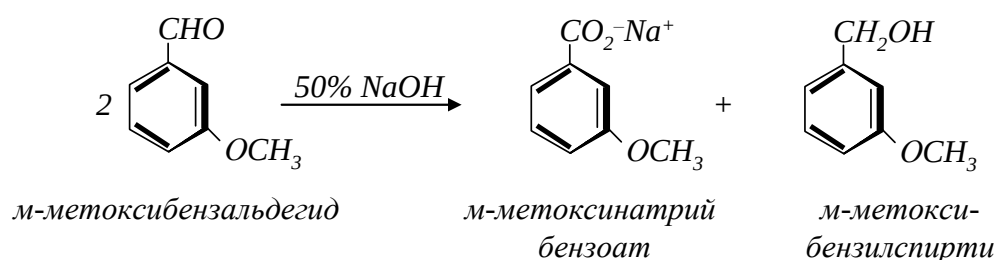
Кўп атомли спиртлар. Икки ва ундан ортиқ гидроксил гурухи сақловчи спиртлар.

Клемменсен бўйича қайтариш. Карбонил гуруhini амалгаммаланган рух тасирида водород хлорид иштирокида метилен гурухига қайтарилиши.

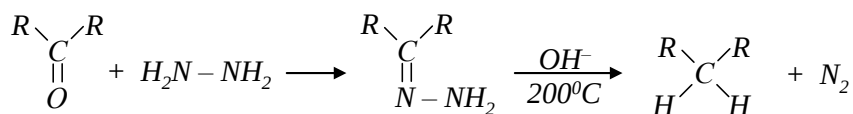
Кетал. Геминал диефир, $PC(OP)_2P$. Кетоллар, асеталларга нисбатан қийин ҳосил бўлади. Дитиокетоллар – $PC(CP')_2P$ типигаги бирикмалар. Улар карбонил гурухларини десулфуризасияси орқали метилен гурухига ўтишида муҳим аҳамиятга эга.

Крам қондаси. Карбонил гурухига нуклеофил реагекнтнинг бирикишидан ҳосил бўлувчи махсулотни олдиндан айтиб бериш имкониятини берувчи қоида, агар карбонил гурухи хирол марказ билан қўшни бўлса.

Канниссаро реакцияси. Карбонил гурухига нисбатан α -ҳолатда жойлашган углерод атомида водородлар бўлмаган алдегидларнинг асос катализаторлигида диспропорсияланиши реакциялари. Реакция натижаси спиртлар ва карбон кислота тузлари ҳисобланади.

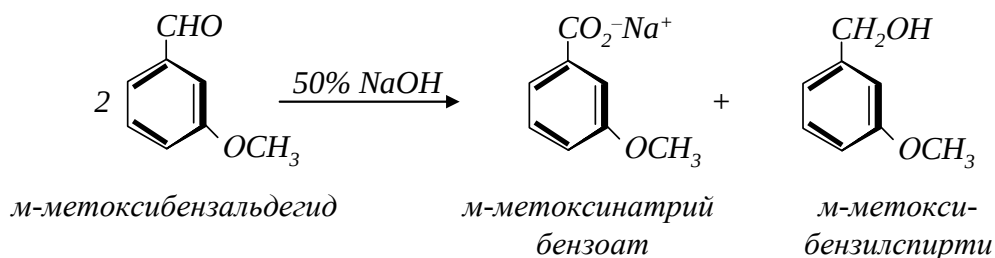


Кижнер-Волф реакцияси. Карбонил гуруhini юқори ҳароратда ишқор тасирида қайтарилиши. Бу реакция кўпинча Хуон-Минлона усулида такомиллашган ҳолатида қўлланилади: бунда оралиқ махсулот гидрозон адратиб олинмайди; реакция биргина реакторда амалга оширилади.

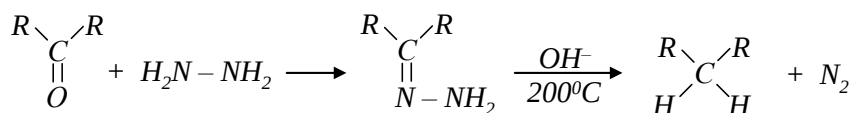


Крам қондаси. Карбонил гурухига нуклеофил реагекнтнинг бирикишидан ҳосил бўлувчи махсулотни олдиндан айтиб бериш имкониятини берувчи қоида, агар карбонил гурухи хирол марказ билан қўшни бўлса.

Канниссаро реакцияси. Карбонил гурухига нисбатан α -ҳолатда жойлашган углерод атомида водородлар бўлмаган алдегидларнинг асос катализаторлигида диспропорсияланиши реакциялари. Реаксия натижаси спиртлар ва карбон кислота тузлари ҳисобланади.



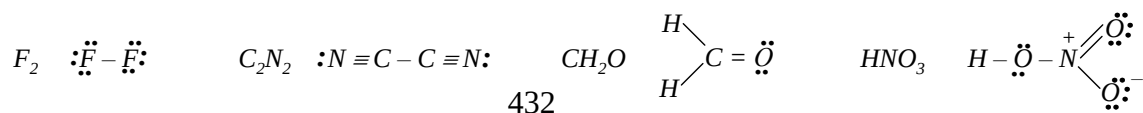
Кижнер-Волф реакцияси. Карбонил гурухини юқори ҳароратда ишқор тасирида қайтарилиши. Бу реакция кўпинча Хуон-Минлона усулида такомиллашган ҳолатида қўлланилади: бунда оралиқ махсулот гидрозон адратиб олинмайди; реакция биргина реакторда амалга оширилади.



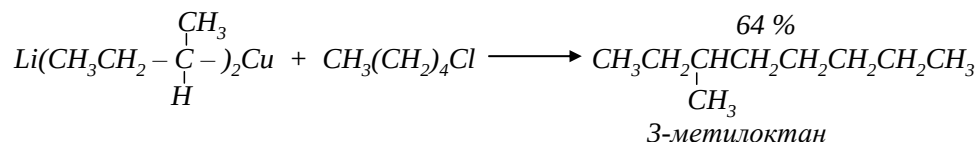
Люис кислотаси. Вакант орбиталга эга бўлган ва бу орбиталга электрон жуфтлигини қабул қилиш имкониятига эга бўлган турли бирикмалар. Люис кислоталари яқол мисоллар XO , BF_3 ва AlCl_3 бўлади.

Люис асослари. Люис кислотасидаги вакант орбиталга электрон жкфтини бериши мумкин бўлган турли бирикмалар, мисол, $\text{SiH}^\ominus$, HX_3 , X_2O ва $\text{OX}^\ominus$.

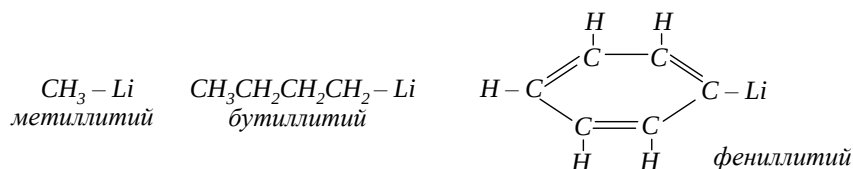
Люис тузилиши. Молекулани (ёки ионни) ташкил этувчи атомларни (водороддан ташқари) саккизтадан электронлар (октет) орқали тасвирлаш. Люис тузилиши резонанс усулини ҳисобга олмаганда электронлар тақсимланишини ифода эттиришнинг яққол намунаси ҳисобланади. Мисоллар:



Литий диалкил купрот. Комплекс металорганик, *Л:РСu* умумий формулага эга бўлган литий ва мис сақловчи бирикма литий диалкилкупрот кўплаб муҳим реакцияларга, масалан алкилгалогенидлар билан алканлар ҳосил бўлувчи реакцияларга киришади.

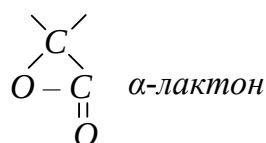


Литий органик бирикма. Углерод-литий боғ сақловчи бирикма. Углерод литий билан *sp³-sp²* ва *sp*-гибридланган ҳолатларида боғ ҳосил қилиши мумкин.



Лактон. Халқада $(-\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-)$ эфир гуруҳи сақловчи бирикма. Энг оддий лактонлар

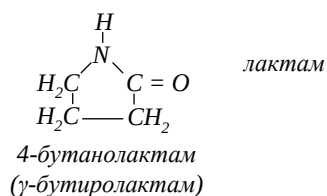
уч аъзоли сикллар ҳисобланади. Бундай α-лактонлар юқори реакцион қобилиятга эга.



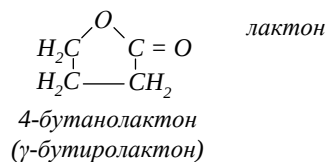
Лукоc тести. Бирламчи, иккиламчи, учламчи спиртларни аниқлаш учун амалга оширилувчи тест ва спиртни алкилхлоридга ўтказишга асосланган. Лукоc реактивим хлорид кислота ва сувсизлантирилган рух хлоридидан карбокатионни осон ҳосил бўлиши билан боғлиқ.

Лакриматор. Кўз ёши оқизувчи, чиқарувчи бирикма.

Лактам. Амид боғи халқа структурасини ташкил этувчи амид.



Лактон. Эфир боғи халқа структурасини ташкил этувчи мураккаб эфир.



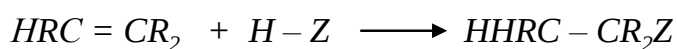
Линдлар катализатори. Алкинларни сис-алкенга гидрирлашда фойдаланувчи гетерген катлизатор. Бу катализатор палладий, кўрғошин оксиди (**ПбО**) ва калсий карбонатдан иборат.

Молекуляр булут. Икки ва ундан ортиқ атом орбиталларининг қопланиши (таъсирлашуви) натижасида ҳосил бўлувчи булут. Молекуляр булут, уч турли бўлиши мумкин: боғловчи, боғловчи бўлмаган ва итарувчи. Ташкил этувчи атом орбиталлари энергиясига тенг энергияга эга бўлган молекуляр орбитал боғловчи бўлмаган орбитал дейилади. молекулалар бир хил молекуляр орбиталлар сонига эга бўлади.

Молекуляр дипол моменти. Молекуладаги барча боғ ва гурухлар дипол моментининг вектор йиғиндиси.

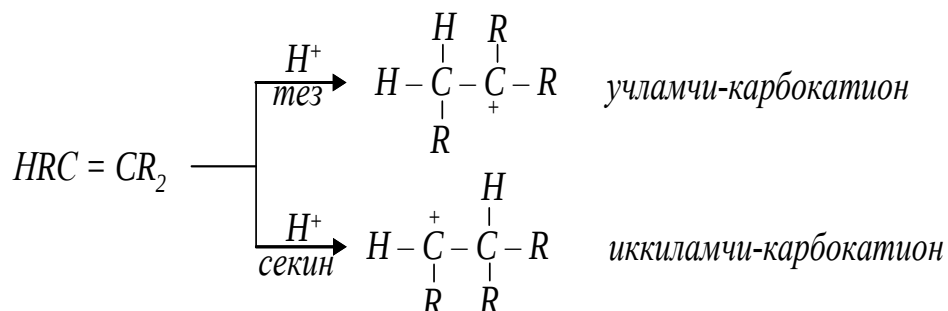
Мономолекуляр реакция. Фаол комплексдаги боғ узилишида (ёки ҳосил бўлишида) битта заррача иштирок этувчи реакция. Бунинг мисоли ковалент боғнинг ионланиши бўлади ($P-L \rightarrow P^+L^-$).

Марковников қондаси. Носимметрик алкенга (**ХРСқСР₂**) носимметрик реагентнинг (**Х – З**) бирикишида реагентнинг водороди қўшбоғдаги водороди кўп углерод билан бирикади.

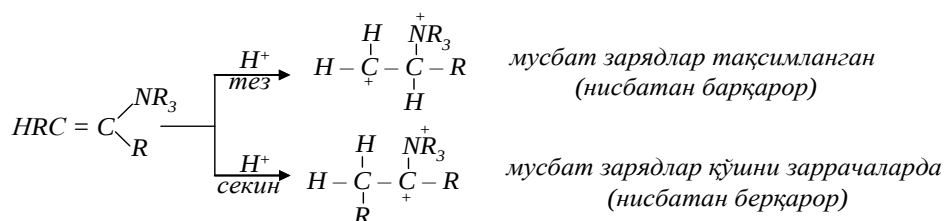


Ушбу қоида асосида қуйидагилар ётади: икки рақобат реакциялардан кам энергияга эга бўлган фаоллашув комплекси тезроқ ҳосил бўлади. Фаоллашган

комплекс кам энергияга эга бўлган реакция тезроқ амалга ошади. **H – 3** бирикиши карбокатион ҳосил бўлиш орқали ўтади ва барқарор бўлган катион тезроқ ҳосил бўлади.



Хаттоки Марковников қоида­сига зид амалга ошувчи реакциялар ҳам, назарий жihatдан оралиқ барқарор бирикмалар ҳосил бўлиши билан амалга ошади.



Марковников қоида­сига зид бирикиш. Носимметрик алкенга **H – 3** реагентнинг водородини водороди кам бўлган углерод атоми билан боғ ҳосил қилиши.

Марковников қоида­сига зид бирикишнинг оддий мисоли, алкенларга водород бромиднинг эркин радикал механизмда бирикиши.

Молекулалараро водород боғ. Икки молекула орасида вужудга келувчи водород боғ. Молекулалараро водород боғ кон­сентрасияга боғлиқ бўлади ва кон­сентрасия камайиши билан ка­маяди.

Мета – ориентат. Электрофил заррачани ўзига нисбатан кўпроқ мета ҳолатга йўналтирувчи ўринбосар.

Мета-ҳолат. Ароматик халқадаги саноқ боши бўлган углерод атомдан бир углерод атоми билан фарқ қилувчи бензол халқасидаги ҳолат. Моноалмашган бензолда иккита мета-ҳолат мавжуд.

Мой. Суюқланиш ҳарорати хона ҳароратидан паст бўлган триосилглисерин. Триосилглисерин таркибида тўйинмаган боғлар қанчалик кўп бўлса, унинг суюқланиш ҳарорати шунчалик паст бўлади. Шунинг учун тўйинган кислоталар ёғларда, тўйинмаганлари эса мойларда кўп сақланади. Мойлардаги нордон там қўшбоғларнинг оксидланишидан деб тахмин қилинади.

Нейтрон. Масса сони 1 бўлган нейтрал заррача, массаси 1 катта бўлган барча ядроларда аниқланилган.

Нуклеофил. Бошқа элементга нисбатан (фақат водороддан ташқари) электронлар донори (Люис асослари) сифатида таъсир этувчи атом ёки функционал гуруҳ. Кучли нуклеофиллар: J^- , HC^- , H_2P^- . Уларнинг ҳар бирида хужум қилувчи электрон жуфти қутбланувчи элемент билан боғланган. Водородга электрон жуфтини узатувчи заррачалар асослар дейилади.

НАД. Никотиномидадениндинуклеотид. Биокимёвий оксидланиш – қайтарилиш реакцияларида иштирок этувчи, мураккаб тузилишли органик бирикма. Тузилишида никотин кислота амиди қолдиғи мавжеудлиги пиридиндаги гетероатом билан координасияда бўлувчи туз ҳосил қилиш имкониятини яратади.

Нитролаш. Углеводородлардаги (алифатик ёки ароматик) водород атомини нитрогуруҳ HO_2 билан алмашилиши. Одатий нитроловчи электрофил – нитроний иони - HO_2^+ ҳисобланади.

Над кислота. $-C(O)O_2H$ гуруҳи сақловчи бирикма. Бошқача номи перкислота. Надкислоталар оксидловчилар сифатида ишлатилади.

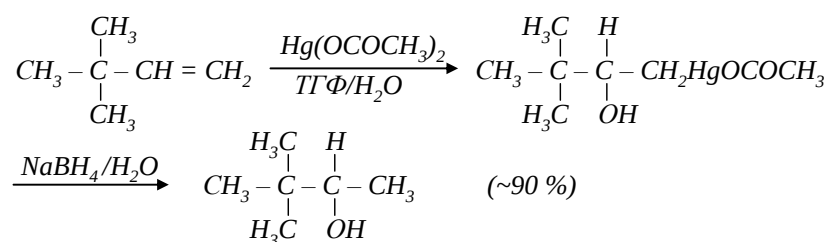
Остов. Валент электронидан ташқари барча электронга эга бўлган атом ядроси.

Оптик фаоллик. Ёруғликнинг қутбланиши текислигини буриш хусусиятига эга бўлган хиран молекулалар.

Оптик софлик. Энантиомер аралашманинг таркиб улуши. Малумки намуна кўп ҳолларда икки компонентдан: қанчадир улуш расемат ва қанчадир миқдор энантиомерлардан иборат бўлади. Расемат компонент 0% оптик софликка эга бўлади. 10% бир энантиомер ва 30% бошқа энантиомерлардан иборат аралашма 80% оптик софликка эга.

Олефин. Алкенларнинг эмпирик номи. Маълумки, этилен хлор билан суяқ 1,2-дихлоретан ($СН_2СН_2СН_2$) ҳосил қилиб тасирлашади. Шунинг учун этилен қадимда мой ҳосил қилувчи газ (олефиснт гас) деб номланган. Кейинчалик бу ном «олефин»гача қисқартирилиб, кўшбоғ сақловчи барча бирикмаларнинг умумий номи сифатида қабул қилинган.

Оксимеркурирлаш. Гидроксил гурухи ва симобасетатни алкенга бирикиши. Оксимеркурирлаш маҳсулот икки кўшни углерод атомларида $-ОН$ ва $-H_2ОСОСН_3$ гурухлари сақлайди.демеркурирлашдан сўнг бу жараён алкенни Морковников қоидаси бўйича гидратасия маҳсулоти ҳосил бўлиши билан тугайди.



Орто, пара – орендатлар. Электрофил заррачани ўзига нисбатан орто- ва пара- ҳолатларга йўналтирувчи ўринбосар.

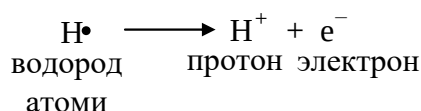
Орто-ҳолат. Ароматик халқадаги санок боши бўлган углерод атомига кўшни углерод атоми. Моноалмашган бензолда иккита орто-ҳолат мавжуд.

Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД). Оптик фаол бирикманинг кутбланган нур тўлқин узунлиги билан боғлиқлик эгри чизиғи.оддий **ОБД** эгри чизиғини икки қисмга бўлиш мумкин. Улардан бирида тўлқин узунлиги ўзгариши билан эгри чизик жуда кам ўзгариши, бошқасида эса кескин ўзгариши кузатилади. **ОБД** эгри чизиғининг шакли тўлиғича бирикманинг абсолют

конфигурасияси билан боғлиқ. Икки энантиомерларнинг **ОБД** эгричизиклари бир-бирининг кўзгудаги тасвири ҳисобланади.

Октантлар қондаси. Хирал циклогексаион ҳосилаларини оптик бурилишини аввалдан айтиб бериш имконини берувчи эмпирик қонда.

Протон. Мусбат зарядланган заррача, унинг заряди катталиқ бўйича электроннинг (қарама-қарши зарядланган) заряди билан тенг. Барча ядроларда мавжуд. Протон водород атомининг ядроси ҳисобланади, бунинг таъсирида ўзининг битта электронини йўқотган водород атоми протон деб аталади.



Паромагнетизм. Бирикманинг магнит майдонига тортилиш қобилияти. Одатда битта ёки ундан ортиқ жуфтлашмаган электронлар мавжудлигини кўрсатади.

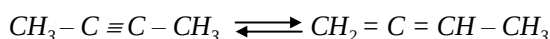
π (пи)-боғ. Асос ўқи параллел бўлган икки р-орбиталларининг қопланиши натижасида ҳосил бўлувчи ковалент боғ. “Бодринг” шаклидаги икки юқори ва пастки қисмлардан иборат бўлади.

Протонли эритувчи. Водород боғ ҳосил қила оладиган ёки асослар билан таъсирлашувчи водород атомига эга бўлган эритувчи. Оддий протонли эритувчилар. Сув ва этанол.

Полимер. Бир ёки бир неча тур такрорланувчи қисмлардан иборат макромолекла; бундай молекулаларнинг молекуляр массаси юз минглардан кам бўлмайди. Бир хил звенолардан қурилган полимер гомополимер, турли звенолардан қурилган полимер эса – гетерополимерлар дейилади. Полимерлар аддисиян, координасион ва поликонденсацион полимерлар синфига бўлинади.

Прототроп мувозанат. Протоннинг бирикиш жойи билан фарқланувчи тузилишлар орасидаги мувозанат. Одатда улар нафақат протоннинг жойлашуви балки қўш ва оддий боғларнинг ҳолати билан ҳам фарқланади. Прототроп мувозанатга мисол сифатида кето-енол таутомерия ёки энамин – имин мувозанатни кўрсатиш мумкин. Қуйида келтирилган асос катализаторлигида

ҳосил бўлувчи алкин- ва аллен мувозанати прототроп мувозанатга яна бир мисол.

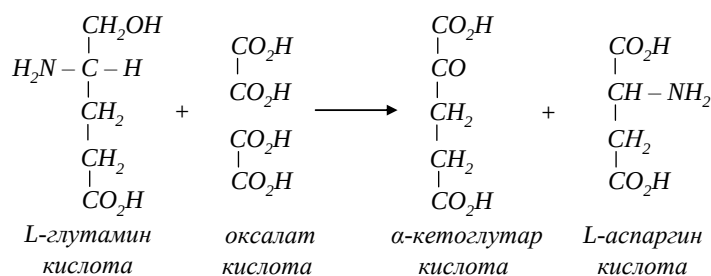


Пероксид. –O–O– боғ сақловчи бирикма. Органик пероксидлар беқарор ва қиздирилганда портлаши мумкин. Улар самарали инисиаторлар ҳисобланади (кислород-кислород боғнинг осон узилиши туфайли осон радикаллар ҳосил бўлади, боғнинг мустаҳкамлиги ≈ 33 ккал/мол.

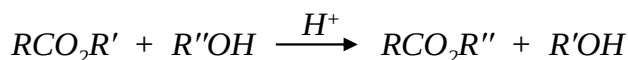
Парчаланиш. Мураккаб молекулаларнинг таҳлил қилиниши осон бўлган кичик молекулаларга бўлиниши. Бу усул билан молекулаларнинг тузилишини аниқлашда фойдаланилади.

Пара-ҳолат. Ароматик халқадаги санок боши бўлган углерод атомдан икки углерод атоми билан фарқ қилувчи бензол халқасидаги ҳолат. Моноалмашган бензолда бетта пара – ҳолат мавжуд.

Переаминлаш. Аминогуруҳини бир молекулдан бошқасига ўтиши. Бу реакция тирик системаларда кенг тарқалган ва бир аминокислотадан бошқасини синтез қилишга қаратилган. Қуйида ферментатив аминокислота реакциясига мисол келтирилган.



Переэтерификасия. Дастлабкиси кейингисидан спирт қолдиғи билан фарқланувчи бир мураккаб эфирнинг бошқасига ўзгариши. Переэтерефекасия одатда мураккаб эфирни ортиқча миқдор спирт билан кучли кислота иштирокида қиздириш билан олиб борилади.



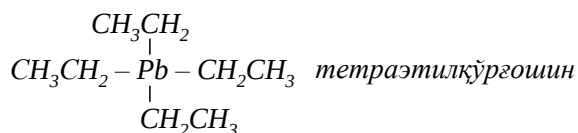
π -Комплекс. π -Боғли электронлари тақчил бўлган заррачанинг электронлар донори сифатида ҳосил қилган беқарор оралик маҳсулоти. Бу заррача қисман ёки тўлиқ мусбат зарядга эга бўлиши мумкин. Электронлар зичлиги π -боғдан мусбат зарядланган заррача томонга кўчгани учун, баъзан бу комплекс заряднинг кўчиши билан ҳосил бўлувчи комплекс дейилади. Мисол тариқасида алкенларни электрофил заррача тасирида ҳосил қилган π -комплексни кўрсатиш мумкин.

Резонанс. Реал молекуланинг гипотетик “кононик тузилишлар” ёрдамидаги таъсири. Бундай тасвирдан молекулани бир электронлар тақсимланиши орқали тасвирлаш мумкин бўлмаган ҳолатларда фойдаланилади.

Резонанс гибрид тузилиши. Реал молекуладаги атомларнинг жойлашувини ва электронлар тақсимоти. Барча кононик тузилишларда атомлар жойлашуви бир хил ва реал молекуладаги атомлар жойлашуви билан мос келади. Лекин кононик тузилишдаги электронлар тақсимланиши резонанс гибриддагидан фарқ қилади.

Радикал – ингибитор. Радикал реакцияларни радикаллар билан тасирлашиши ҳисобига секинлаштирувчи моддалар: реакция вақтида ҳосил бўлувчи радикалларни ўзаро тасирлашувига тўсқинлик қилади ёки уларнинг бошқа йўналишларда таъсирлашувига сабаб бўлади. Оддий радикал ингибитор – кислород ҳисбланади.

Радикал – инисиатор. Оддий шароитларда радикаллар ҳосил қилиб парчаланувчи модда. Оддий радикал – инисиатор, бензиннинг октан сонини ошириш мақсадида фойдаланувчи тетраэтилқўрғошин бўлиши мумкин.



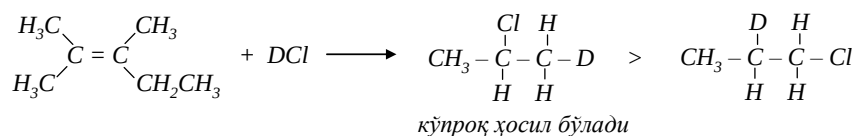
Реаксия иссиқлиги. Реаксия вақтидаги иссиқлик сифими ёки энталпиянинг ўзгариши. ΔH билан белгиланади ва

**ΔH қ [махсулотлар иссиқлик сизими]–[дастлабки реагентларнинг
иссиқлик сизими]**

Реаксион қобилият. Айни жараён учун фаолланиш энергияси ўлчови.

Резонанс гибрид. “Реал молекулага” мос келувчи атом ва электронлар тақсимооти. Барча резонанс тузилишлар атомларнинг бир хил жойлашувига эга бўлиб, бу реал молекуладаги атомларнинг тақсимланишига мос келади.

Региоселектив реакция. Ҳосил бўлиш мумкин бўлган икки ва ундан ортиқ изомерлардан фақат биттасини ҳосил бўлиши билан амалга ошувчи реакция Гофман қондасига нисбатан Зайцев қондаси билан кўпроқ амалга ошувчи (ёки аксинча) элиминирланишў региоселектив реакциялар ҳисобланади. Агар реакция бир йўналишда амалга ошса региоспесифик дейилдаи. Масалан:



Реаксиянинг термодинамик назорат маҳсулоти. Рақобат реакциялар натижасида ҳосил бўлувчи барқарор маҳсулот.

Семиполяр боғ. Ҳам ковалент, ҳам қарама-қарши зарядларнинг тортишуви натижасида ҳосил бўлувчи боғланиш. Бундай боғланиш, электрон жуфти зарядланмаган донордан аксепторнинг вокант бўш орбиталидан жой эгаллайди деб тасаввур қилиш мумкин.

σ (сигма) - боғ. Доиравий симметрияга эга бўлган ковалент боғланиш.

Стериоизомерлар. Молекуладаги атомларнинг боғланиш тартиби бир хил бўлган, лекин фазовий жойлашув билан фарқ қилувчи изомерлар.

Симметрия текислиги. Кўзгудаги окси билан икки қисмига бўлувчи текислик. Молекула бир неча симметрия текислигига эга бўлиши мумкин; шу билан бирга баъзи молекулалар умуман симметрия текислигига эга эмас.

S_N1 – реакция. Мономолекуляр нуклеофил алмашиниш. Алкил карбокатион ҳосил бўлиши билан боровчи реакция. Келишилмаган икки босқичли жараён.

S_N2 – реакция. Бимолекуляр нуклеофил алмашиниш. Келишилган жараён.

Стереоспесифик реакция. Дастлабки бирикманинг стереоизомери фақат стереоизомер махсулот ҳосил қилувчи реакция.

δ - Комплекс. π -Боғга электрофилнинг бирикиши натижасида ҳосил бўлувчи, δ -боғ сақловчи заррача δ -комплекс. π -боғга катионни бирикишидан ҳосил бўлувчи карбокатион.

Сигма – комплекс электрофил заррача ва π -система орасида сигма-боғ мавжуд бўлган бирикма. Электрофил заррача бензол ядросига хужум қилганида, ароматик бўлмаган δ -комплекс ҳосил бўлади; у электрофил заррача ташувчи углерод атомидан водородни сиқиб чиқариб алмашинган бензолга ўтади.

Синглет карбен. Боғланмаган электронлари жуфтлашган корбен.

Синдиотактик полимер. Асос полимер занжиридаги углерод атомларидаги ўринбосарлар ушбу асос занжирининг гоҳ у гоҳ бу томонида γ -тартибли кетма-кет жойлашган полимерлар.



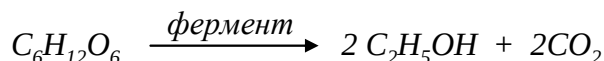
CH -кислота. Углерод билан боғланган протонни (водородини) асосга узата оладиган ва коранион ҳосил қиладиган бирикма. Мухим ва оддий **CH -кислоталар** чеккадаги углерод атомида учбоғ мавжуд бўлган алкинлар ҳисобланади. Алкинлар кучсиз **CH -кислоталар** саналади.

Соретт реактиви. Хром (VI) оксиди CrO_3 ва пиридин комплекси. Бирламчи спиртларни алдегидларга иккиламчи спиртларни кетонларга оксидлаш учун хизмат қилади. Алкенлар бу реагентлар билан оксидланмайди.

S_{Ni} -реаксия. Нуклеофил заррача дастлабки бирикма таркибига кирувчи ўрин олиш реакцияси. Қисқартирилган S_{Ni} - S_{Ni} ичкимолекуляр нуклеофил ўрин олиш маносида қолади. Бундай жараёнга камдан-кам дуч келинади ва конфигурациянинг сақланиши билан амалга ошади. Бу жараён механизмида ион жуфти иштирок этади. Мухим S_{Ni} -реаксияларидан бири спиртларнинг тионилхлорилар билан реакцияси бўлиб натижада алкилхлоридлар ҳосил бўлади.

Сулфолаш. Углеводород занжирдаги водород атомини сулфогурух – $CO_2O\text{X}$ билан алмашилиши. Бензол ва унинг ҳосилалари буғланувчи сулфат кислота билан сулфоланади.

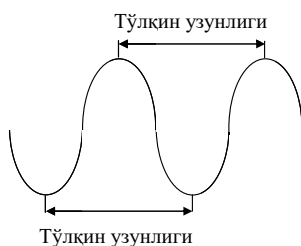
Спиртли бижғиш реаксиялар. Мураккаб ферментатив кетма-кетлиги. Глюкозанинг этанол ва углерод диоксид ҳосил қилишидаги



Совун. Узун занжирли карбон кислотанинг натрийли ёки калийли тузи.

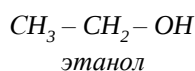
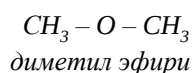
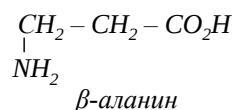
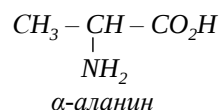
Совунланиш. Мураккаб эфирнинг ишқорий гидролизи.

Тўлқин узунлиги. Тўлқин узунлиги бир тўлқиндаги иккита бир хил қўшни нуқталар орасидаги масофа. Масалан, тўлқин узунлиги – бу икки қўшни чўққилар ёки икки қўшни ўралар орасидаги масофа (бу масофалар бир хил).

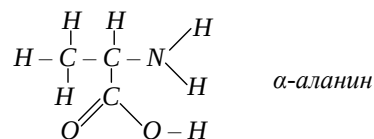


Тўлқин узунлиги – тўлқин хусусиятининг кўрсаткичларидан бири. Кимёда тўлқин узунлиги метр ёки унинг улушларида ўлчанади.

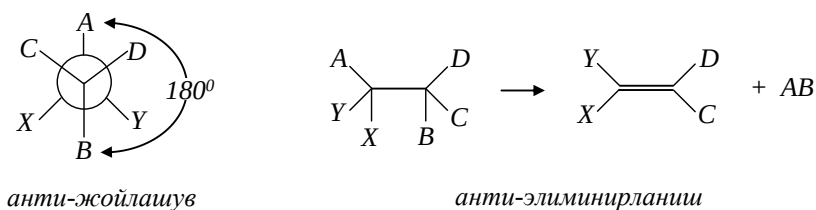
Тузилиш изомерлари. Атомларнинг боғланиш тартиби билан фарқ қилувчи изомерлар. α - ва β -аланинлар билан тузилиш изомерлари ҳисобланади. Худди шунингдек диметил эфири ва этанол ҳам тузилиш изомерларидир.



Тузилиш формуласи. Барча ковалент боғларни акс эттирувчи молекуланинг фазовий тасвири. Қуйида оксиллар таркибига кирувчи муҳим аминокислота – α -аланиннинг тузилиш формуласи тасвирланган.



Транс-елиминирланиш. Чиқувчи гурухлар бир-бирига нисбатан қарама-қарши жойлашган молекуланинг парчаланиш реакциялари. Бу гурухлар ва улар боғланган вesiнал углерод атомлари бир текисликда жойлашади. (Икки чиқувчи гурухлар орасидаги бурчак 180°). Бу оддий Э2-елиминирланиш геометрияси ҳисобланади ва баъзан анти-елиминирланиш реакцияси дейилади.



Торсион кучланиш. δ -Боғнинг чекиниши туфайли молекула энергиясининг ортиши. Торсион кучланиш энергиямси тахминан 1 ккал-мол.

Трансаннуляр кучланиш. Халқанинг қарама-қарши томонларида жойлашган атомларнинг итарилиши туфайли молекуладаги энергиянинг ортиши. Бундай кучланиш асосан ўрта халқлар ($C_8 - C_{11}$) учун хос бўлиб, бу кучланишни Прелог кучланиш деб ҳам аталади.

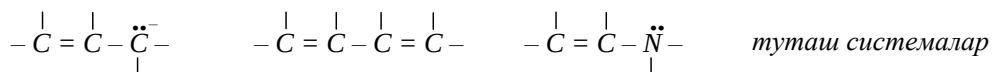
Тўйинмаган бирикмалар. Барча углерод атомлари ҳам sp^3 – гибридланмаган ҳолатда бўлмаган бирикмалар. Бундай бирикмалар энг камида битта ўзринбосарни бириктириб олиш қобилиятига эга.

Туташ қўшбоғлар. Қўшбоғ ва оддий боғлари кетма-кет жойлашган бирикмалар. Иккита қўшбоғ сақловчи энг оддий туташ бирикма бутадиен-1,3.

Триплет карбен. Электронлари жуфтлашмаган корбен.

Таутомерлар. Прототроп мувозанат туфайли бир-бирга ўтувчи тузилишлар.

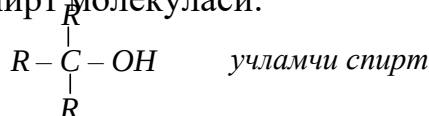
Туташ система. Ҳаракатланувчи электронлари (одатда умумлашмаган электронлар жуфти ва π -боғ электронлари). Оддий боғлар билан кетма-кет жойлашган система. Бу система геометрик шароит бўлганда делоколланиши мумкин.



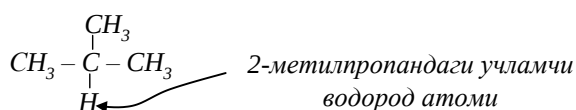
Терпен. Изопрен звеноларидан иборат бўлган. Кичик молекуляр массали олигомер.

Туташиш энергияси. Электронларнинг делокалланиши туфайли молекула энергиясининг камайиши. Бузан резонанс ёки делоколланиш энергияси дейилади.

Учламчи спирт. Карбоксил углерод атоми учта органик радикаллар (гурухлар) билан боғланган спирт молекуласи.



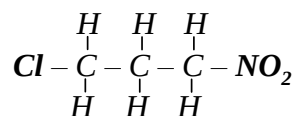
Учламчи водород атоми. Учта углерод атоми билан боғланган углерод атомидаги водород. Масалан, 2-метилпропан битта учламчи водород атоми сақлайди.



Углеводлар. Полиоксиналдегидлар, полиоксикетонлар ва уларнинг ҳосилаларидан ташкил топган бирикмалар гурухи. Муҳим углеводлар шакар, крахмал, гликоген.

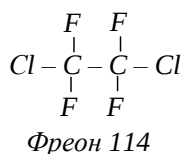
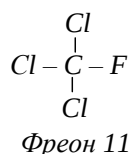
Углеводородлар. Таркиби углерод ва водороддан иборат бўлган бирикмалар.

Функционал гуруҳ. Углерод скелетидан ташқарида қандайдир “яшаш вақтига” эга бўлган атомлар гуруҳи. Функционал гуруҳлар органик бирикмаларнинг кимёвий ўзгаришлардаги асосий хусусиятини белгилаб беради. Функционал гуруҳ углерод скелети билан боғланади. Қуйида икки функционал гуруҳ – хлор ва нитрогуруҳ сақловчи молекулда берилган:



Фаолланган комплекс. Реаксияда ўтиш ҳолатида мавжуд бўлган атомлар гуруҳи. Оддий бир босқичли реакцияларда ўтиш ҳолати – фаоллашган комплекснинг консентрасияси минимал бўлади.

Фреон. Одатда бу хлор ва фтор сақловчи аралаш галогенуглерод. Фреонлар совитувчи реагентлар сифатида ҳамда аэрозоллар сифатида ишлатилади.



Фаолланиш энергияси. Дастлабки маҳсулотдан фаол комплекс (ўтиш ҳолати) ҳосил бўлиши учун сарфланувчи минимал энергия миқдори.

Феромон. Хайвонлардан ажралувчи бирикма бўлиб, бир хил хайвонларнинг ҳаракатига таъсир кўрсатади.

Фаоллаштирувчи гуруҳ. Бензол ҳалқасини электрофил ўрин олиш реакцияларида бензолга нисбатан реакция қобилиятини оширувчи ўринбосар.

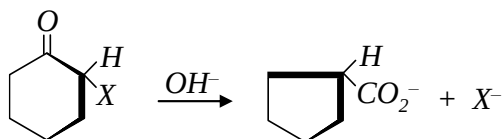
Фридел-Крафтс усулида алкиллаш. Аренларни алкилгалогенидлар билан Люис кислоталари (Фридел-Крафтс катализаторлари) иштирокида алкилалмашган ароматик бирикмалар ҳосил қилиб таъсирлашишига асосланган. Аренларни спиртлар ёки алкенлар билан реакциялари Фридел-Крафтс усулининг такомиллашган кўриниши сифатида қараш мумкин. Реаксия карбокатионларнинг қайта гуруҳланиши ва полиалкиллаш реакциялари билан амалга ошади.

Полиалкиллаш реакцияси, ҳосил бўлувчи алкилбензолда алкиллаш реакцияси бензолга нисбатан тезроқ боргани учун кузатилади.

Фридел-Крафц усулида асиллаш. Ароматик бирикмани асиль – катион *P-CqO* билан арилкетонлар ҳосил қилиб тасирлашиши. Асиль-катион асилловчи агентни Фридел-Крафц катализатори билан тасирлашуви натижасида ҳосил бўлади. Фридел-Крафц усулида алкиллашдан фарқ қилиб, асиллашда қайта гурухланиш ва полиасиллаш реакциялари кузатилмайди.

Фридел-Крафц катализатори. Люис кислоталари. Энг кўп қўлланилувчи Фридел-Крафц катализатори – алюминий хлорид.

Фаворский реакцияси. α -Галогеналмашган кетонларни асос таъсирида (одатда гидроксид-ион) карбон кислота тузлари ҳосил қилиб ўзгариши.



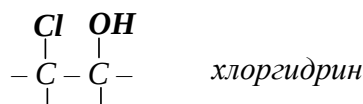
Ҳосил бўлиш иссиқлиги. Элементлардан бирикмалар ҳосил бўлишидаги иссиқлик сифими ёки энталпиянинг ўзгариши. Қисқартириб ΔH_f белгиланади.

$$\Delta H_{f\phi} [\text{бирикманинг иссиқлик сизими}] - [\text{дастлабки элементларнинг иссиқлик сизими}]$$

формула орқали топилади.

Кўпчилик бирикмалар манфий ҳосил бўлиш иссиқлигига эга.

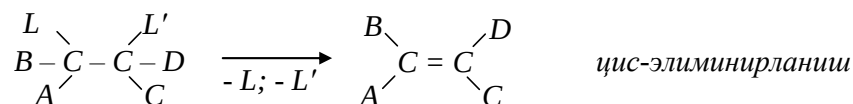
Хлоргидрин. Хлор атоми ва гидроксил гурухлари қўшни углерод атомлари билан боғланган бирикмалар:



Хромофор. Электромагнит тўлқинларни ютувчи функционал гурух (кўп ҳолларда ултра-бинафша нурни кўриш мумкин бўлган спектрларда).

Сиклоалкан. Барча углерод атомлари sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлган карбосиклик бирикмалар.

Сис-елиминирланиш. Дастлабки бирикмадаги чиқувчи гуруҳ чекинган ҳолатда жойлашган молекуланинг β -парчаланиш. Бундай реакциялар транс-елиминирланиш мумкин бўлмаган ҳолатларда амалга ошади. Камдан-кам учрайдиган жараён.



Сис-бирикиш. Реагентнинг π -боғнинг бир томонидан бирикиши. Сис-бирикишнинг оддий мисоли қўшбоғ бўйлаб каталитик гидридлаш ҳисобланади. Баъзан **син**-бирикиш термини ҳам қўлланилади.

Экзосиклик қўшбоғли қўшбоғ ҳосил қилувчи sp^2 – гибридланган углеродларидан фақат биттаси халқада жойлашган бирикмалар.

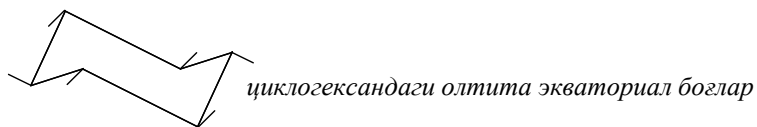
Сиангидрин. Бир углерод билан боғлашган гидроксил ва сиан гуруҳлари сақловчи бирикма.

Сиангидринлар водород сианидни карбонил гуруҳига бириктириш орқали ҳосил қилинади.

Шиффа асослари. $P_1P_2CqHP_3$ типдаги бирикма. Бутиндаги кўплаб бирикмалар (P_3 – водород атоми бўлган) одатда бекарор ва ўз-ўзидан полимерланади. Шиффа асослари шунингдек иминлар номи билан маълум.

Электроманфийлик. Умуман олганда электроманфийлик “электронга мойиллик” маъносини беради. Одатда кимёгарлар бу иборадан ядро ва ташқи орбиталдаги электронларни ўзаро тортишишини тушинтиришда фойдаланадилар. Электроманфийлиги юқори бўлган элементлар қаторига фтор, кислород ва азот киради. Кам электроманфийликка эга бўлган (електромусбат деб аталувчи) элементлар гуруҳига ишқорий (II гуруҳ) ва ишқорий эр (III гуруҳ) металлари мансуб. Электроманфийлик реакцияни амалга ошишида атомлар орасидаги таъсирлашув табиатини аниқлашда муҳим аҳамиятга эга.

Экваториал боғ. Сиклогександаги учламчми тартибли симметрия ўқиға деярли перпендикуляр бўлган боғ. Унинг йўналишини тасаввурдаги халқа текислигига нисбатан “салгина юқорига” ёки “салгина пастга деб аталади.



Электрофил бирикиш. π -боғнинг мусбат зарядли заррача билан таъсирлашуви орқали бошланувчи бирикиш реакцияси.

Эндосиклик қўшбоғли. Қўшбоғ ҳосил қилувчи sp^2 -гибридланган углерод атомларининг иккаласи ҳам халқа ҳосил бўлишида иштирок этадиган бирикмалар.

Эпоксидлаш. Алкенни эпоксидгача оксидлаш.

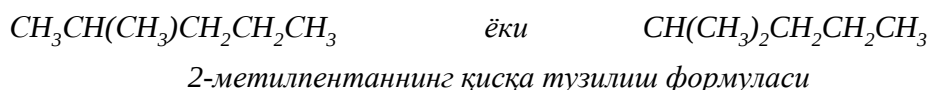
Эластомер. Эластик полимер. Чўзилувчан ва албатта даслабки ҳолатига қайтувчи полимер. Каучук эластомерларнинг оддий мисоли дейиш мумкин.

Эфир мойлари. Ўсимликлардан ажратиб олинган учувчан (суюқ) бирикмалар аралашмаси. Бу аралашмалар кўплаб ўсимликлардаги хушбўй компонентларни сақлайди ва тиббиётда, парфюмерия саноатида ишлатилади.

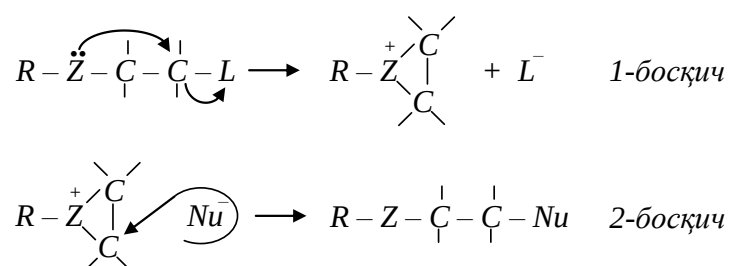
Қўшбоғ. Икки ядро орасида бир жуфт электронлардан қўп электронларнинг умумлашуви натижаси. Икки жуфт (битта σ ва битта π) электронларнинг умумлашувидан қўшбоғ ҳосил бўлади. Учта жуфт электронлар (битта σ ва иккита π) нинг умумлашувидан **учбоғ** вужудга келади.

Қутбланган ковалент боғ. Умумий бўлган электрон жуфти ядроларнинг бирига яқинроқ бўлган ковалент боғланиши (ковалент боғ ҳосил бўлишида иштирок этувчи электрон жуфти молекулани ташкил этувчи ядролардан бири томонга кучли силжиган).

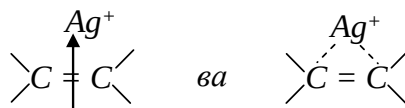
Қисқартирилган тузилиш формуласи. Молекуладаги атомларнинг тартиби хақида тасаввурлар берувчи лекин боғ тартиби ва табиати муаллақ қолувчи тузилиш (одатда чизиқли шаклга эга).



Қўшни гуруҳ реакцияси. Икки босқичда боровчи нуклеофил алмашилиши; биринчи босқичда ички нуклеофил чиқувчи гуруҳ ўрнини эгаллайди. Иккинчи босқичда ташқи нуклеофил ички нуклеофил билан айнан у боғланган углерод атоми билан боғланиб алмашинади. Одатда қўшни гуруҳ реакцияларида ички нуклеофил чиқувчи гуруҳ боғланган углерод атомига қўшни углерод билан боғланади.

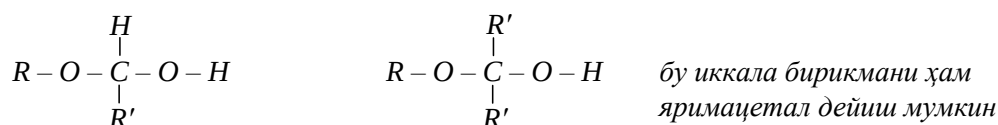


Кумуш катиони билан ҳосил бўлувчи π -комплексини яна икки схема орқали тасвирлаш мумкин:



Қовушқоқлик. Оқимга қаршилиқ кўрсагичи. Модда қанчалик қовушқоқ бўлса, шунчалик секин оқади.

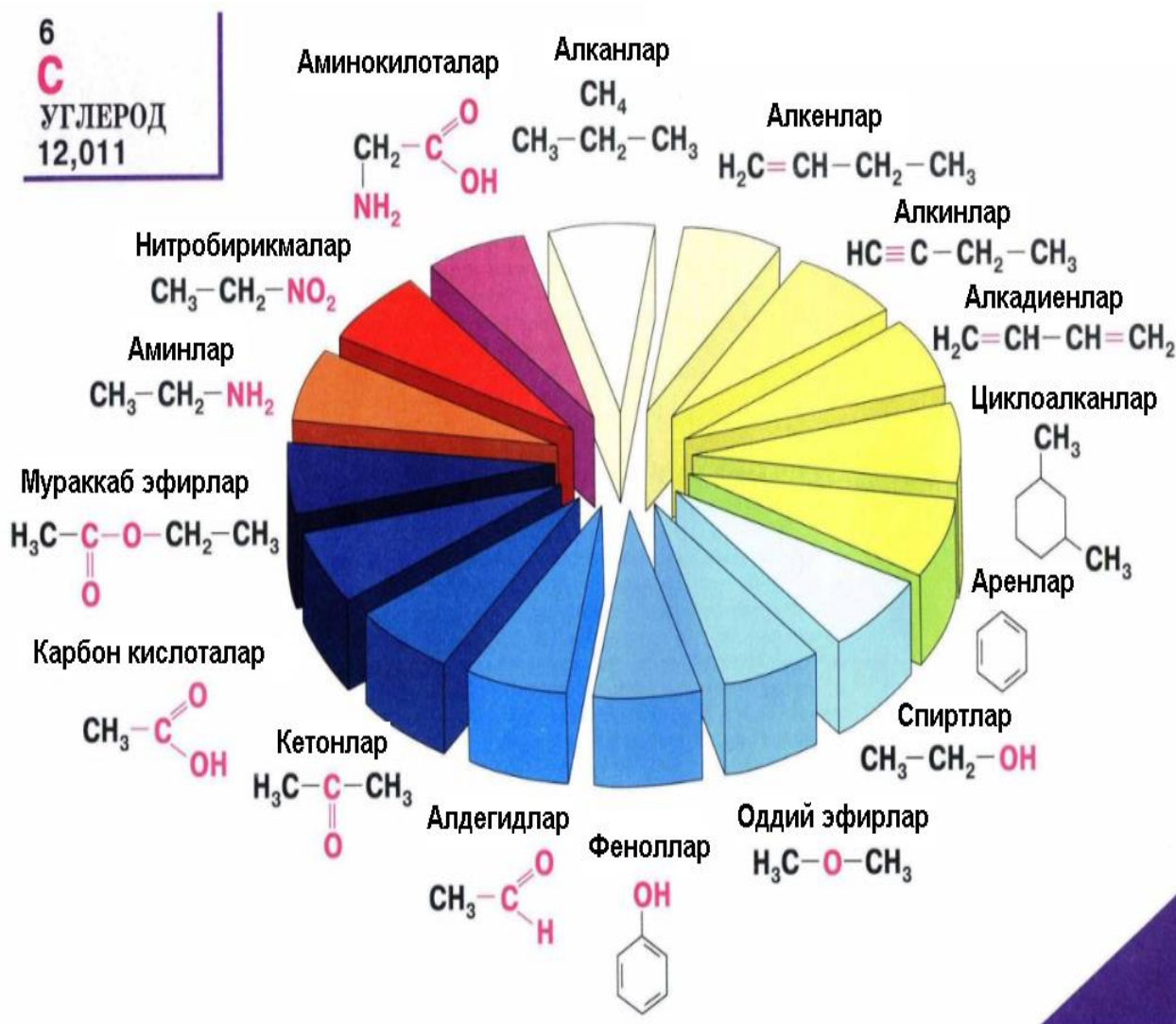
Яримасеталлар. Гем-оксифирлар; одатда алдегидларни 1 мол спирт билан реакцияси орқали олинади. Агар алдегид ўрнида кетондан фойдаланилса, ярим кетал ҳосил бўлади; яримкетални ҳам яримасетал дейиш мумкин.



Ярим парчаланиш даври. Дастлабки материалнинг 50% маълум ўзгаришларга учраши учун талаб этилувчи вақт. Бу радиоактив изотопларни парчаланишини изоҳлашда фойдаланиш мумкин.

ТАРҚАТМА МАТЕРИЯЛЛАР

Ҳозирги вақтда органик моддалар сони 30 миллионга яқинлашди



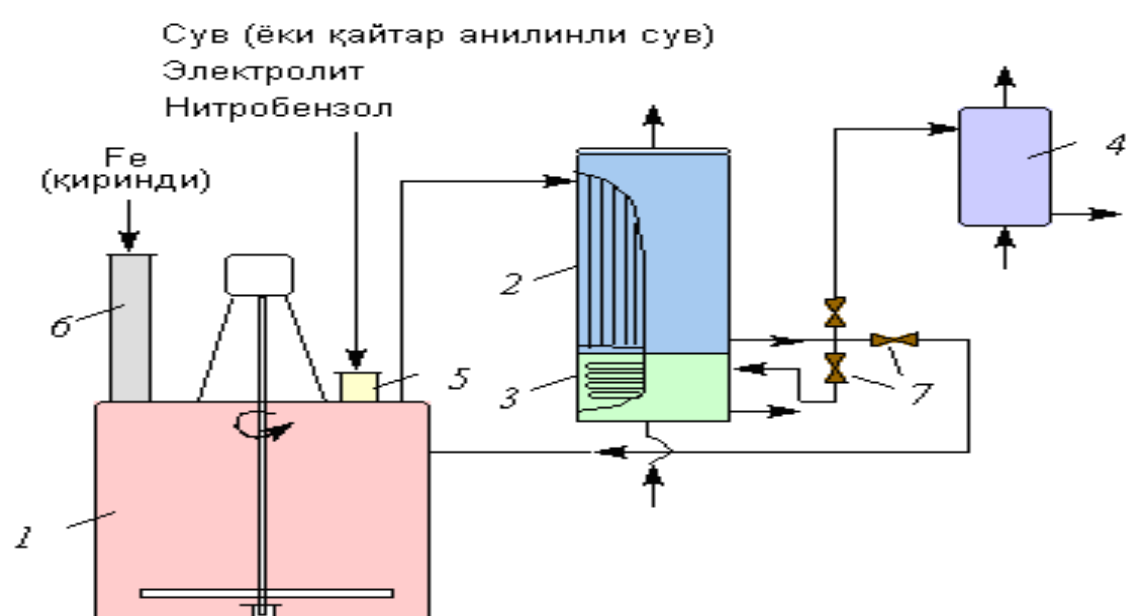
Нефт

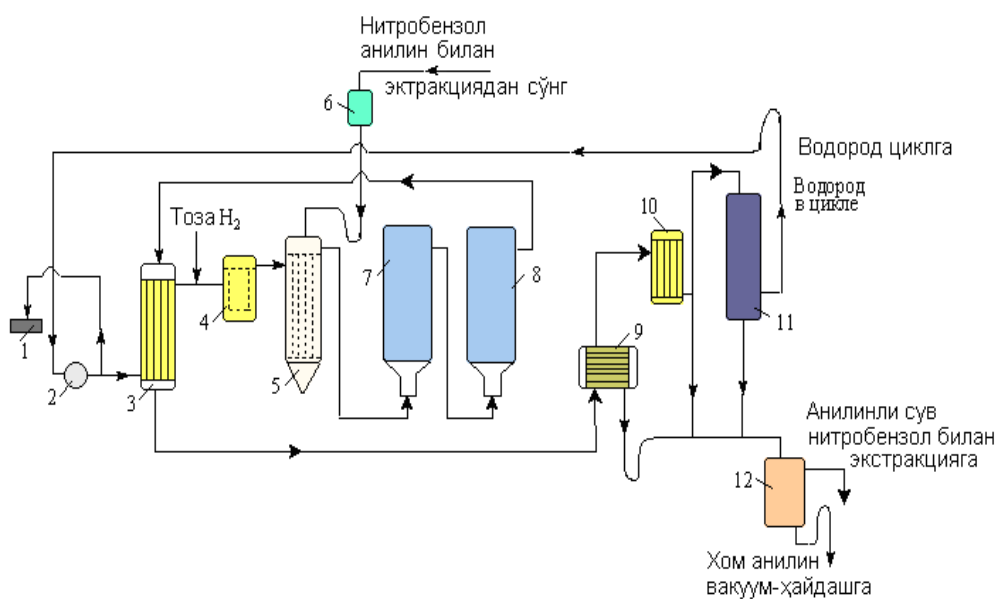


Тошкўмир



Ўсимлик хомашёси





ТЕСТ

1. Мономер ва молимер материаллари учун кўлланиладиган хом ашёлар кўрсатилган қаторни аниқланг.
 - a) Винил, аллил, олефинлар, диенлар, поликанденсациялар
 - b) Винил, аллил мономерлар
 - c) Парафинлар ва аллил мономерлари
 - d) Парафинлар ва олефинлар
2. Углеводород хомашёсининг термик парччаланиши махсулотлари
 - a) Паст нефтенлар
 - b) Ароматик углеводородлар
 - c) Паст олефинлар
 - d) Оддий эфирлар
3. Синтетик эритувчи ва экстрогентлар органик бирикмаларнинг қайси синфларига оид?
 - a) Углеводородларнинг хлорли хоссалари, спиртлар, оддий эфирлар, мураккаб эфирлар, кетонлар
 - b) Оддий ва мураккаб эфирлар
 - c) Кетонлар ва алдегидлар
 - d) Спиртлар, кислоталар, оддий ва мураккаб эфирлар
4. Сирт фаол ва ювиш воситалари неча гуруҳга бўлинади?
 - a) бўлинмайди
 - b) 4
 - c) 3
 - d) 2
5. Паст олефинлар қайси қаторда кўрсатилган?
 - a) Пропилен, амилен
 - b) Этилен, пропилен, бетенлар, изобутилен
 - c) Этан, пропан, бутан
 - d) Пропилен, амилен, бутилен
6. Хозирги вақтда пропилен ишлаб чиқаришнинг усулидан фойдаланилади?
 - a) 4 та
 - b) 2 та
 - c) 3 та
 - d) 5 та
7. Синтетик сирт фаол моддалар бу.....

- a) Молекуласи гидрофил ва гидрофоб гурухлари бўлган моддалар
 - b) Молекуласи хромофор ва ауксиром гурухлари бўлган моддалар
 - c) Молекуласи азот ва хлор гурухлари бўлган моддалар
 - d) Молекуласи алдегид ва кетон гурухлари бўлган моддалар
8. Нечанчи йилда каталитик реакция кашф этилган?
- a) 1963 йилда
 - b) 1961 йилда
 - c) 1962 йилда
 - d) 1964 йилда
9. Нефтни қайта ишлашда ва риформинг жараёнларида қандай газ ҳосил бўлади?
- a) Метан
 - b) Этан
 - c) Пропилен
 - d) Пропан
10. Метатезис жараёни гетероген катализаторини неча синфга ажратиш мумкин?
- a) 3
 - b) 2
 - c) 6
 - d) 4
11. Oreflexтехнологияси бўйича пропилен олишда қўлланиладиган катализаторни аниқланг.
- a) Алюмоплатина
 - b) Алюмохром
 - c) Хром
 - d) Платина
12. Oreflex жараёни нечанчи йилда ишга туширилган.
- a) 1990 йил Японияда
 - b) 1990 йил Таиландда
 - c) 1990 йил Хитойда
 - d) 1990 йил Германияда
13. Star жараёнида қандай жараён амалга ошади?
- a) Дегидрирлаш жараёни
 - b) Оксидли дегидрирлаш жараёни
 - c) Оксидли бирикиш жараёни
 - d) Парчаланиш жараёни

1) Бензол галеологлари молекуласига Cl_2 ни киритиш турли хиллигини ким аниқлаган?

А)Бейльштейн

Б)Бертло

С)Жокле

Д)Зинин

2) Бензол ёруғлик таъсирида Cl_2 билан бирикиб нима ҳосил қилади.

А)Хлорбензол

Б)гексахлоран

С)гексохлорциклогсан

Д) Б,С

3)Хлорбензол ҳосил қилиш учун Cl_2 қандай шароитда бириктирилади?

А)

Б)ёруғлик

С) FeCl_3

Д) CHCl_3

4) Бизолни хлорлашни узлуксиз амалга ошириш ким томонидан яратилган?

А)Бертло

Б)Байльштейн

С)Лебедев

Д)Ворожцов

5) Бизолни хлорлашни узлуксиз жараёни реакция массасини қайнашида оиб борилишини ким кашф қилган?

А)Беркман

Б)Ворожцов

С)Бертло

Д)Бейльштейн

6) Бензолни оксидли хлорлаш усули босқичда боради?

А)3

Б)4

С)5

Д)2

7) Винил хлоридни 1-марта ким синтез қилган?

А)Либих

Б)Бауман

С) Клатте

Д)Эрленнейер

8)Винилхлоридни фотополимерланиши натижасида поливинилилорид ҳосил бўлиши жараёнини ким кашф этган?

11) Ацетиленни гидрохлорлаб винил хлорид олишда қўлланиладиган кат.?



Д) ёруғлик

12) Этиленни хлорлоаш ёрдамида винил хлорид олишда қўл. кат.?



Д) Б, С

13) Этилендан винилхлорди олиш усули неча хил реакция асосида кетади?

A) 3

Б) 1

С) 4

Д) 5

14) Фреонлар...

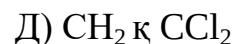
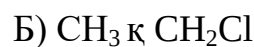
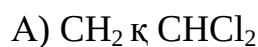
A) Иситиш воситалари

Б) қуёшдан энергия олиш.

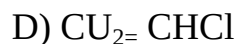
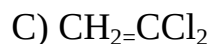
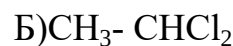
С) Совутиш воситалари

Д) А, Б, С

15) Винилхлорид....



16) $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{PCl}_5 \rightarrow$ эфирги маҳсулотда қандай модда чиқади?



17) $\text{CH}_2\text{-Cl-CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{NaOH}}$ $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ишқор эритмаси қандай?

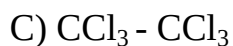
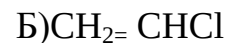
A) спиртли

Б) сувли

С) нейтрал

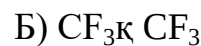
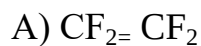
Д) кислотали

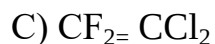
18) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}}$ Al_2O_3 бўлса қандай?



19) CH_2 қ $\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ реакция натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

20) $\text{CHF}_2\text{Cl} \xrightarrow{700^\circ}$ пиролиз натижасида қандай модда ҳосил бўлади?





21) $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ умумий формулага эга бўлган моддалар?

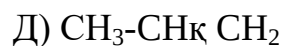
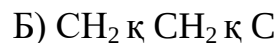
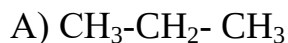
А) акрил монолирлар

Б) Винил монолирлар

С) Стирол монолирлар

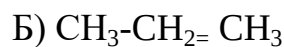
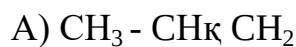
Д) Диенлар

22) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow$ липиролида қандай модда ҳосил бўлади?



23) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ Al_2O_3 катализаторлигида қандай модда олинади?

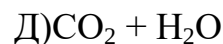
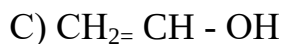
ОН



Д) реакцияга киришмайди

24) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ Al_2O_3 иштирокида нима ҳосил бўлади?

25) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{O}_2$ Мо, Со, катализаторида нима ҳосил бўлади?

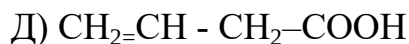


26) $\text{CH} \equiv \text{CH} - \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ реакцияси натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

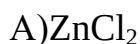
27) $\text{C}_2\text{H}_2 \equiv \text{C} \equiv \text{O} + \text{HCN}$ реакцияси натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

28) $\text{CH}_2 \equiv \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ реакцияси натижасида нима ҳосил бўлади?





29) Ацетеленга сирка кислотаси таъсир эттириб винилацетат оишда қандай катализатор ишлайди?



30) Этиленда ҳаво таъсирида сирка кислота қиздирилганда винил катализатор?



31) Ҳозирги вақтда органик моддалар сони қанчалар?

А) 40 млн

Б) 30млн

С) 10 млн

Д) 20млн

32) Оксалат кислотани ким синтез қилган?

А) Бертло

Б) Колбе

С) Вёллер

Д) Зелинский

33) Мочивенани ким синтез қилган?

32-топширик

34) Монолирлар неччи гуруҳга бўлинади?

А) 2

Б) 3

С) 4

Д) 5

35) католитик рекация қачон кашф этилган?

А) 1964

Б) 1958

С) 1910

Д) 1942

36) Диен углеводородлар неча гуруҳга бўлинади?

А) 1

Б) 3

С) 2

Д) 5

37) Сирт фаол ва совиш воситалари қандай турларга бўлинади?

А) Налоноген

Б) Анионоген

С) Ионаген

Д) А,С

38) Ионген моддалар қандай моддаларга ажаралади?

А) анион

Б) катеон

С) нейтрал

Д) А,Б

39) Бизол азон ёрдамида оксидланганда охирги муҳсулот нима?

А) глеоксол

Б) кетон

С) диалдигед

Д) А, С

40) метил метакрилот кислотани топинг?

А) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$

Б) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$

С) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

Д) $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$

Асосий ва қўшимча ўқув адабиётлар, ҳамда ахборот манбаалари

1. Н.А. Плате, Э.В. Сливинский. Основы химии и технологии мономеров. Учебное пособие. –М.: Издательство «Наука». Маик «Наука. Интерпериодика». 2002. -696 с.

Қўшимча Адабиётлар

6. В.С.Тимофеев, Л.А. Серафимов. Принципы технологии основного органического синтеза. Учебное пособие. Издание второе, переработанное. –М.: “Висшая школа”. 2003. -536 с.

7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Учебное пособие. 4-е изд. – М.: Химия, 1988. -592 с.

3. Л.И.Кудинова, Е.Н.Калмикова, Т.Н.Ермолаева. Лабораторный практикум по органической химии: учебное пособие. – Липецк: ЛГТУ, 2006. – 102 с.

4. Одабашян Г.В., Швец В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1992. —240 с.

5. Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина, А.В.Рибокова, Т.В.Фролова. Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие. -Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010.- 230 с.

Internet saytlari

11. [http://www.twirpx.](http://www.twirpx)
12. [http://go.mail.ru.](http://go.mail.ru)
13. [http://www.findpatent.ru.](http://www.findpatent.ru)
14. [http://www.eurolab.](http://www.eurolab)
15. [http://orgch.ru.](http://orgch.ru)
16. [http://kk.convdocs.org/docs/index.](http://kk.convdocs.org/docs/index)
17. [http://www.rsl.ru/.](http://www.rsl.ru/)
18. [http://www.msu.ru/.](http://www.msu.ru/)
19. [http://www.nlr.ru/.](http://www.nlr.ru/)
20. [http://el.tfi.uz.](http://el.tfi.uz)