

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM
VAZIRLIGI**



BUXORO MUXANDISLIK TEXNOLOGIYA INSTITUTI

***"ORGANIK MODDALAR KIMYOVIY
TEXNOLOGIYASI" KAFEDRASI***

5320400 – “Kimyoviy texnologiya” (*yuqori
molekulali birikmalar*) yo`nalishida tahsil olayotgan
talabalar uchun “Poliolefinlar texnologiyasi ” fanidan

MA'RUZALAR MATNI



BUXORO – 2019

Ma'ruzalar matni "OMKT" kafedrası yigilishida muhokama qilindi va o'quv jarayonida qo'llash uchun tavsiya etildi.

Bayonnoma № 1 26.08.2019 yil

Ma'ruzalar matni Bux MTI uslubiy kengashida ko'rib chiqildi va bosmaga tavsiya etildi.

Bayonnoma №1 29.08.2019 yil

Mualliflar :

Sadirova S.N.

"OMKT" kafedrası katta o'qituvchisi

Aliyeva N.I

"OMKT" kafedrası assistenti

Taqrizchilar:

Haydarov A.A

"OMKT" kafedrası dotsenti

Temirova M.I

"OMKT" kafedrası dotsenti

№1 MA`RUZA

Poliolefinlar ishlab chiqarishning hozirgi holati

Reja:

- 1. Poliolefinlar haqida umumiy tushuncha**
- 2. Polietilenni qo`llash va uning afzalligi to`q`risida.**
- 3. Polietilenni ishlab chiqarish usullari.**

Tayanch so`z va iboralar.

Etilen, Polietilen (PE), Polivishilhlorid (PVH), Polistirol (PS), Etilen oksidi, SHO`rtina gaz kimyo kompleksi, Yuqori bosim ostida olingan PE, Past zichlikli PE, Past va O`rta bosimda olingan PE, Yuqori va O`rta zichlikli PE, chiziqsimon, tarmoqlangan PE

Poliolefin birikmalarining eng oddiy vakillaridan biri - polietilen, etilenni polimerlash yo`li bilan olinadi.

Ma`lumki, dunyoda individual uglevodorodlar ichida ishlatilishi hajmi bo`yicha etilen birinchi o`rinda turadi. Buning sababi etilen asosida katta hajmda va keng ishlatiladigan polimerlar va oddiy organik birikmalar sintez qilinadi. Bular qatoriga polietilen, polivinilhlorid, polistirol va boshqalar kiradi.

1999 yilda dunyoda 100 million tonna etilen va bu etilendan 57,440 million tonna polietilen ishlab chiqarilgan; polistirol ishlab chiqarish - 13,075 million tonnani, polivinilhlorid - 24,4 million tonnani tashkil etgan. Dunyoda ishlab chiqarilayotgan sintetik polimerlarni umumiy hajmidan 40,5% ini sintetik polietilen, 20,4%ini esa polivinilhlorid tashkil etadi. Er yuzida 1999 yilda 175 million tonna sintetik va tabiiy polimer materiallar ishlab chiqildi.

2015 yilda dunyo bo`yicha polietilen ishlab chiqarish 29%

Polimerlar ishlab chiqarish:Polipropilen 19%, PBX -11%, polistirol 6,5%, polietilentereftalat 6,5% ,poliuretan 7%.

Etilen neft va gaz mahsulotlaridagi etanning truba shaklidagi pechlarda pirolizi orqali olinishi aytib o`tilgan.

Dunyoda neft qazib chiqarish bo`yicha Saudiya Arabistoni 1-o`rinda turadi. Ya`ni, dunyoda qazib chiqariladigan neftning 25% ini tashkil etadi.

Taqqoslash uchun: Iroq-10%, Kuvayt-9,4% Eron-9,3%.

O'zbekistonda 1997 yilda 8 million tonnadan ortiq neft tayyorlangan.

Hozirgi paytda respublika boy gaz, gaz kondensat va neft zahiralariga ega. Ayniqsa, qashqadaryo viloyati respublikada bu soha bo'yicha birinchi o'rinda turadi. Shu sababli Prezidentimizning 2000 yil iyul oyida Qarshi shahrida so'zlagan nutqlaridan ayrim joylarini keltirishni lozim topdim.

"Ko'kdumaloq neft koni, Muborak gazni qayta ishlash zavodi va boshqalar mamlakatimizda asosan yoqilqi-energetika bazasini tashkil etadi".

Sho'rtangaz kimyo kompleksi (SHGHK) 2001 yildan boshlab bir yiliga:

- 125 ming tonna polietilen hom ashyosi;
- 102 ming tonna gaz kondensati;
- 142 ming tonna suyultirilgan gaz mahsulotlarini ishlab chiqara boshlaydi.

SHGHK qurilishiga AqSH, Germaniya, Yaponiya, Italiya va boshqa mamlakatlarning nufuzli kompaniyalari jalb etilib 650 million AQSH dollari miqdorida sarmoya sarflanadi.

Bu korhona ishga tushgach nafaqat polietilen granulasi va plyonka, ayni vaqtda eksportbop va raqobatbardosh uy-ro'zqor buyumlari, gaz va suv quvurlari, texnik uskunalar kabi halq ho'jalik ehtiyojlari uchun zarur mahsulotlarini ham o'zimizda tayyorlash imkoniyatiga ega bo'lamiz. Kompleks to'la ishga tushganda 2000 ga yaqin yangi ish o'rinlari ochiladi.

Dehqonobod tumani hududida joylashgan yangi tuz koni yiliga 500 ming tonna kaliyli o'qit ishlab chiqarish va 500 ming tonna osh tuzi ishlab chiqarish kuvvatiga ega bo'lgan zavod ishga tushishi mo'ljallangan.

Yuqorida keltirilgan raqamlar shuni ko'rsatayaptiki, ayni paytda polietilen ishlab chiqarish uchun asosan etilen ishlatiladi. Hozirgi vaqtda polietilenni sintez qilish uchun bir necha usullar mavjuddir: yuqori bosimda sintez qilish; past bosimda olish; eritma muhitda sintez qilib chiziqsimon tuzilishga ega bo'lgan polietilen olish va texnologik usulga qarab olingan polietilen quyidagicha nomlanadi; kam zichlikka ega; yuqori zichlikka ega; o'rta zichlikka ega bo'lgan polietilenlar va chiziqsimon kam zichlikli polietilen deb ataladi. Adabiyotlarda ular quyidagicha belgilanadi (ingliz tilida) LDPE; HDPE; MDPE va LLDPE.

Polietilenlarni olish texnologik shemasiga keyingi ma'ruzada alohida to'htab o'tamiz.

Polietilenni qo'llash va uning afzalligi to'q'risida.

Ma'lumki polietilen termoplastlar qatoriga kiradi, ishlab chiqarish va hajmi bo'yicha 1-o'rinda turadi. qaysi texnologik jarayon bo'yicha ishlab chiqarilishiga qarab hossalari va qo'llanilishi har hil bo'ladi.

Masalan, yuqori bosimda olinadigan polietilenning 60% ga yaqini plyonka olish uchun ishlatiladi. Bu plyonkaning afzalligi uning tiniqligi va tozzaligidir (chunki, polietilenda katalizator qoldiqi deyarli yo'q).

Ikkinchidan, bu polietilendan yupqa devorli elastik buyumlarni har hil usullar bilan olish mumkin.

Uchinchidan, bu polietilendan elektr tok o'tkazuvchi simlarni izolyatsiya qilib har hil kabellar olish mumkin.

Polietilendan har hil diametriga ega bo'lgan sovuq va issiq suvga bardosh beradigan, gaz va kanalizatsiya uchun quvurlar ishlab chiqarish oson va afzaldir.

Etilen.

Etilen asosan etandan pirroliz usuli bilan olinadi:



Holati gazsimon.

Molekulyar massasi 28,03.

Etilenning nisbiy solishtirma hajmi bosim va haroratga bo'liq, masalan:

- atm. bosimida va $0^\circ C$ da $803,6 \text{ sm}^3/\text{gr}$.
- $150^\circ C$ esa bu raqam $1252,0 \text{ sm}^3/\text{gr}$. tashkil qiladi.
- 100 atm. bosim va $0^\circ C$ da $2,467 \text{ sm}^3/\text{gr}$.
- 100 atm. bosim $150^\circ C$ $10,59 \text{ sm}^3/\text{gr}$. va hokazo.

Etilenning molyar hajmi standart sharoitda 22320 sm^3 ni tashkil qiladi.

Etilenning zichligi har hil bosim va haroratda har hildir. Masalan:

1,0 atm. $0^\circ C$ da 1.260 mg/sm^3 (1.260 kg/m^3);

$150^\circ C$ da va atm. bosimida esa 0.8043 mg/sm^3

100 atm. va $0^\circ C$ da $406,1 \text{ mg/sm}^3$ $150^\circ C$ va 100 atm. bosimida esa $95,84 \text{ mg/sm}^3$

Etilenni atmosfera bosimida suyuq holatda qaynash harorati $-103,710S.$; suyuq etilenning zichligi ($110^\circ C$) 610 kg/m^3 .

Etilenni suvda erishi $20^\circ C$ 12.2% 1 ml.da.

Polimerlanish uchun olingan etilen o'ta toza bo'lishi shart. Buning uchun etilen inert qo'shimcha azot va aralashmalaridan tozalanadi. Ishlab chiqarishda inert birikmalar qaytarma etilenda yiqilib, uni muhitdan chiqarib turiladi va muhitga yangi toza etilen qo'shiladi.

Etilen tarkibidagi faol aralashmalar sopolimer hosil qilishi va polietilenni hossasini o'zgartirib yuborishi mumkin. Masalan kislorod $150^\circ C$ dan past haroratda ingibitor rolini o'ynaydi. Rossiya zavodlarida aralashmani miqdoriga qarab uch hil suyuq etilen ishlab chiqariladi; "A" va "B" markasi polietilen va etilen oksidi olishda, "V" markasi esa boshqa organik birikmalar olishda ishlatiladi.

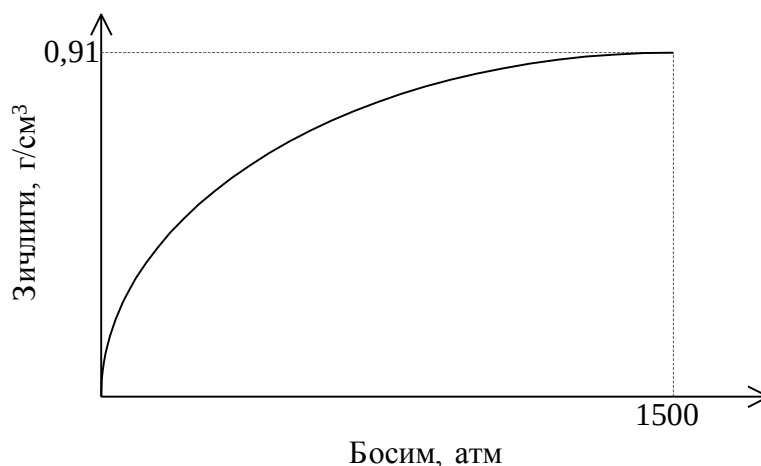
Bu markalar tarkibida 99,9% dan kam bo'lmagan etilen bo'lib, ular oltingugurt birikmalari va suv miqdori orqali farq qiladi. Etilenning fizik-kimyoviy hossalari

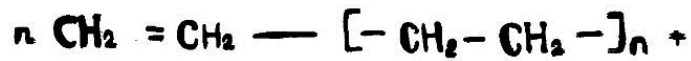
mahsus adabiyotlarda keltirilgan. Masalan, "Etilen fiziko-himicheskie svoystva" pod. red. S.A.Miller, Moskva, 1977 yil.

Polietilenni ishlab chiqarish usullari.

Hozirgi vaqtda dunyoda polietilen olishda to'rt usul mavjuddir: eng avval ishlab chiqilgan usul etilen gazini yuqori bosimda siqish. Bu usul bilan olinadigan polietilen yuqori bosimli polietilen (o'zbekcha YuBPE yoki PZPE; ruscha PEVD yoki PENP; inglizcha LDPE) nomi bilan ataladi.

Ma'lumki, ishlab chiqarishda ishlatiladigan polietilen aniq bir zichlikka ega bo'lishi kerak. Ko'plab o'tkazilgan tajribalar shuni ko'rsatdiki 0,91-0,92 g/sm³ zichlikka ega bo'lgan qattiq polietilen etilenni 1500-2500 atmosfera bosimda siqilganda, shunda radikal polimerlanish mehanizmi bo'yicha hosil bo'lar ekan. (rasmga qarang)

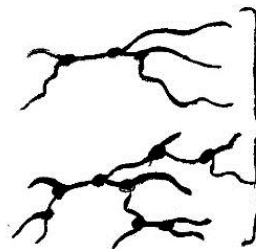


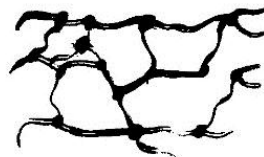


+ 93 кДж/моль (22,4 ккал/моль).

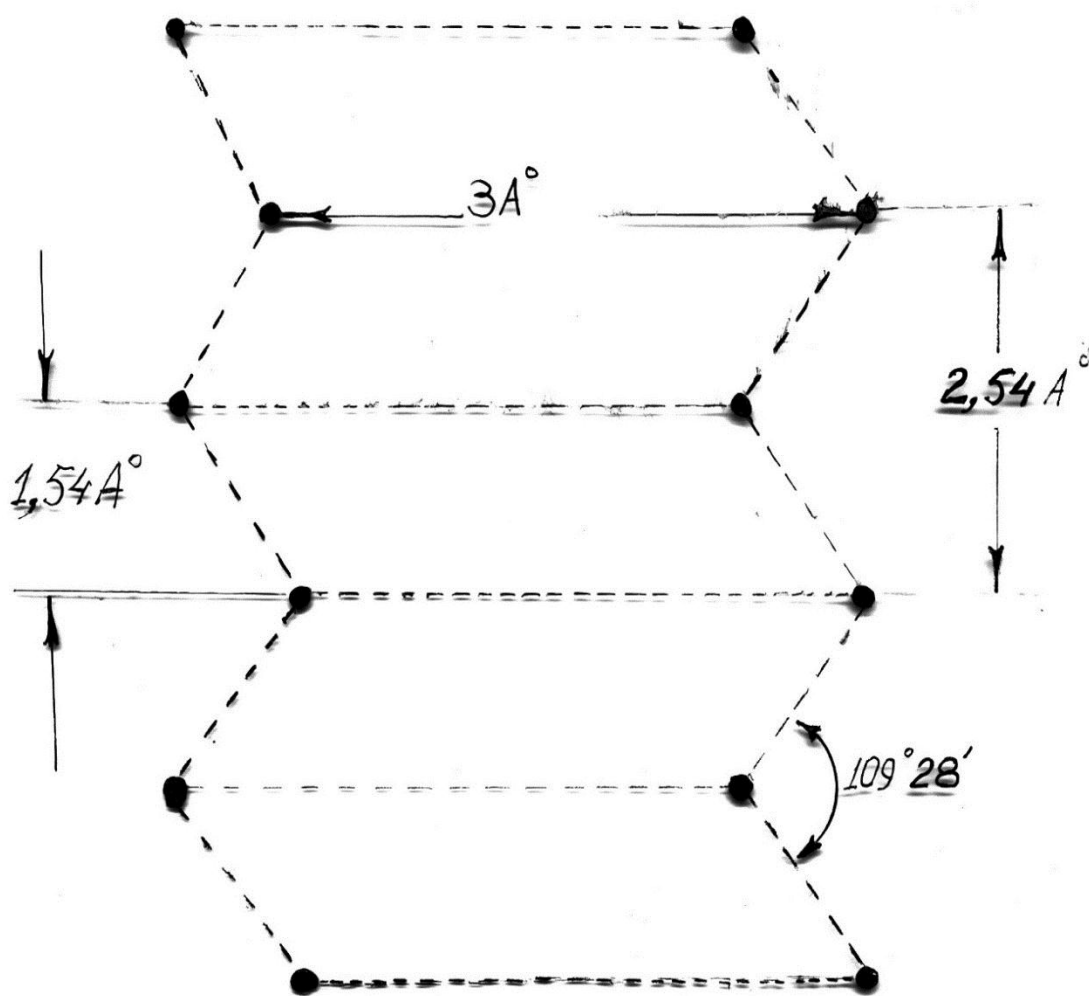
 - Чизиксимон тузулиш - структура.

 - Метил тармоқли чизиксимон.
структура

 - Узун тармоқланган - структура

 - Цикланган структура.

Ikkinchi va uchinchi usullar etilen gazini past bosimda mahsus katalizatorlar yordamida polimerlashga uchratiladi. Bu usullarda olingan polietilenning nomi PAST va O`RTA bosimli polietilen deb yuritiladi (o`zbekcha-PBPE va O`BPE; ruscha PEND va PESD; inglizcha-HDPE va MDPE).



Полиэтилен молекуласи бўзилган занжир
 ҳолатда бўлиб улар бир-бирига нисбатан
 паралел.

Bulardan tashqari, to'rtinchi usul etilenni eritma muhitida mahsus katalizatorlar ishtirokida gomo- va sopolimerlarini sintez qilish usuli bo'lib, bunda olinadigan polimerlar chiziqsimon tuzilishga (LlineLDPE) hamda past, urta va yuqori zichlikka ega bo'ladilar.

Tehnologiya jarayonini takomillashtirish natijasida, yuqori va past bosimda - olefinlar bilan sopolimerlash natijasida olingan polietilenni zichligi 910 dan 970 kg/m³ gacha o'zgartirilishi mumkin.

Yuqori bosimda olinadigan polietilen jami hozir ishlab chiqariladigan polietilenlarning tahminan 50% ini tashkil etadi. Bu polietilen asosan parda ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. PEVD ning bir qancha yahshi xususiyatlari bor: yuqori tinqlikka va tozalikka (tarkibida boshqa moddalar - birikmalar yo`q) ega va hokazo. Bu polietilendan parda olishdan tashqari qalin devorli elastik buyumlar olish, kabellarni izolyatsiya qilishda keng foydalaniladi. Yana shuni aytib o'tish kerakki, bu texnologik usul bilan etilenni qutbli monomerlar (vinilatsetat, akril birikmalari) bilan sopolimerlash orqali olingan polietilen (selvin) yuqori elastik hossaga egadir.

Bu boradagi yakunlovchi ko'rsatgich, bu usulga qancha kapital sarf qilinganligi va polietilenning tannarxi bilan aniqlanadi.

Usullarni taqqoslashda, yana bir ko'rsatgich xom ashyoga sarf qilingan mablaq` va texnologik uskunalarni saqlashga va ta'mirlashga sarflanadigan pul bilan o'lchanadi.

Yuqori bosimli polietilen birinchi marotaba 1939 yilda Angliyada Ay Si Ay firmasi tomonidan radikal initsiatorlar ishtirokida polimerlash yo`li bilan ishlab chiqarilgan.

Past bosimda olinadigan polietilen, etilenni 60-800S, xaroratda 2-5 kg/sm² bosimda metalorganik kompleks katalizatorlar ishtirokida suyuqlik muxitda polimerlash usuli bilan ishlab chiqariladi. Bu usul 1954 yilda Germaniyada Tsigler tomonidan kashf qilingan. Katalizatorlarni Tsigler-Natta katalizatorlari deb xam aytiladi.

Yuqori bosimda olinadigan polietilenni stukturasi tarmoqlangan bo`lganligi sababli kristallikk darajasi past bo`lsa, past bosimda olingan polietilenni makromolekulalari chiziqsimon tuzilganligi uchun ularni o`z mustaxkamligi, zichligi, suyuqlanish xarorati va kristallik darajasi (-90%) yuqori bosimda olingan polietilendan yuqori turadi.

O`rta bosimli polietilen bosimi 40-50 kg/sm<sup>2</sup>, 80-160<sup>0</sup>C xaroratda turli metall oksidlari ishtirokida etilenni katalitik polimerlash yo`li bilan olinadi. Bu polietilen O`rta zichlikka ega bo`lib, u PİSD nomi bilan aytiladi. Bu usul AQSH Fillips firmasi tomonidan 1960 yil atrofida amalga oshirilgan.

Keyinchalik bu usulni boshqa xili paydo bo`ladi, ya`ni katalizatorni sathida mavhum qaynash (v kipyashem sloe) polimerlanish yo`li bilan olinadi. UNIPOL usuli gazofaza usuli deb ataladi.

1980 yildan boshlab keng miqyosda "sklertek" texnologiyasi deb nomlangan yangi texnologiya amalga oshirildi.

"Sclairtech" texnologiyasi Kanadada Nova chemicalsda ishlab chiqilgan. "Sclairtech" texnologiyasi birinchi marotaba Sarniya shahrida ishga tushirilgan. Bu texnologiya bo'yicha polimerlanish jarayoni reaktorlarda tsiklogeksan erituvchisi muhitida MPa bosimda, 30 °C haroratda va Tsigler-Natta kompleks katalizatorlari ishtirokida amalga oshiriladi. Bu texnologiyaning o'ziga hosligi shundaki, ushbu texnologiya bo'yicha sintez qilingan polietilen har hil zichlikka va strukturaga ega bo'ladi. Ushbu texnologiya bo'yicha chiziqli (LLDPE); chiziqli O'rta zichlikli (MDPE) va chiziqli yuqori zichlikli polietilen (HDPE) turlarini ishlab chiqarish mumkin. Yangi texnologiyada polimerlanish reaksiyasi juda katta tezlikda borishligi sababli reaktorlarning hajmi uncha katta bo'lishi shart emas, chunki monomerni (etilen) reaktorda polimerga (polietilen) aylanishi uchun bir necha minut yetarlidir.

"Sclairtech" texnologiyasi bo'yicha polietilen olishda 3 hil reaktorlardan foydalaniladi. Bular: quvursimon, avtoklav va trimmer reaktorlaridir. Bu reaktorlar 3 hil rejim bo'yicha ishlaydi. Bu rejim quyidagicha ifodalanadi.

1. Reaktor №1
2. Reaktor №3 1
3. Reaktor №3q1

Turli ishlash rejimlarini qo'llash orqali har hil molekulyar massa taqsimotiga ega (tor, o'rta va keng molekulyar massa taqsimotli) polietilen olish mumkin.

"Sclairtech" texnologiyasi bo'yicha polietilen olishda quyidagi hom ashyolar: monomer (etilen), somonomer (buten-1), erituvchi (tsiklogeksan) va polimerlanish jarayonini boshlash uchun Tsigler-Natta katalizatorlari reaktorlarga har hil usulda uzatiladi.

"Sclairtech" texnologiyasi bo'yicha polietilen granulasini hosil qilish quyidagi bosqichlar orqali amalga oshiriladi:

1. Polimerlanish jarayoni
2. Dezaktivatsiya jarayoni
3. Separatsiyalash jarayoni
4. Distillyatsiya jarayoni
5. Yuvish jarayoni
6. Ekstruder yordamida granullash
7. Turlash jarayoni

Bu jarayonlar amalga oshirilgandan keyin tayyor granula mahsus qoplarga qoplanadi. "Sclairtech" texnologiyasi bo'yicha polietilen ishlab chiqarish usuli ko'pgina davlatlarda qo'llaniladi. Hozirgi vaqtda "Sclairtech" texnologiyasi bo'yicha bir texnologik tizimda 80.000-160.000 tonna polietilen ishlab chiqarilmoqda.

Sklertek texnologiyasining afzalliklari quyidagilardan iborat:

Molekula oqirlik ko`rsatkichi keng diapozonni tashkil etadi va bu ko`rsatkich reaktor ishlan sharoitiga va uni o`zgartirish orqali erishish mumkin;

Eritma polimerlanishga uchrayotgan fraktsiyalarni bir hil aralashtirish imkonini beradi;

Katalizator qoldiqi oson yo`l bilan (fil'tratsiya, adsorbtsiya) ajratib olish mumkin;

Har hil qo`shimchalarni polietilen granulasigacha kiritish mumkin bu esa qo`shimcha bir tekisda polimerda taqsimlanadi va buning uchun uskuna qo`yishning keragi yo`q bo`ladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Polietilen olish uchun qaysi monomer ishlatiladi va u nimadan olinadi?
2. Polietilen asosan qaysi ko`rsatkichlar bilan tariflanadi?
3. Sklertek texnologiyasida necha hil reaktorlardan foydalaniladi?
4. Yuqori bosimli polietilen deb qaysi PE ni ataymiz?
5. LLDPE va HDPE deb qaysi polietilenlarga aytiladi?
6. Yuqori zichlikli PE qanday ko`rsatkichga ega?
7. Past zichlikli chiziqsimon PE boshqa polietilenlardan qanday farqlanadi?
8. "UNIPOL" texnologiyasi bo`yicha qanday ko`rsatkichga ega bo`lgan polietilen sintez qilinadi?
9. Sklertek texnologiyasini afzalliklari nimalardan iborat?
10. Polietilen makromolekulalarining tuzilishi va ularni olish usuliga boq`liqligi?

MA`RUZA-2

YUQORI BOSIM OSTIDA ETILENNI POLIMERLASH TEXNOLOGIYASI

Reja:

1. Avtoklav va trubasimon reaktorlarda etilenning polimerlanish hususiyatlari.
2. Polietilenni reaksiyaga kirishmagan etilendan ajratish. Granulaga aylantirish.
3. Siklga qaytariladigan etilenni tozalash va uni sovutish.
4. Yuqori bosim ostida olingan polietilenning tuzilishi va hossalari
5. Polietilenning fizik-mexanik hossalari.
6. Tashqi ta`sir natijasida polietilen tuzilishining o`zgarishi.

Tayanch soʻz va iboralar

Termik reaksiya, radikal polimerlanish, radikal polimerlanish initsiatorlari, trubasimon va avtoklav reaktor, "past bosimli ajratish", "oraliq bosimli ajratkich", fazoviy holat, tarmoqlangan polietilen, etilenni tozalash.

YUQORI BOSIM OSTIDA ETILENNI POLIMERLASH TEKNOLOGIYASI

Yuqorida aytib o`tilganidek yuqori bosimda radikal initsiatorlar ishtirokida olingan polietilenni yuqori bosimli polietilen deb ataladi (PEVD). Buning uchun avvalo etilenni kompressorlarda 150-300 MPa ( $1500-3000 \text{ kg/sm}^2$ ) bosim ostida siqib mahsus reaktorlarga uzatiladi. So`ngra suyultirilgan etilenga juda oz miqdorda (0,002-0,006%) kislorod initsiatori qo`shilib aralashma 180-200 °C gacha qizdiriladi. Natijada etilenning 12-15%i polimerlanadi, qolgan qismi esa polimerdan ajratib olinadi va qaytadan kompressorga yuboriladi.

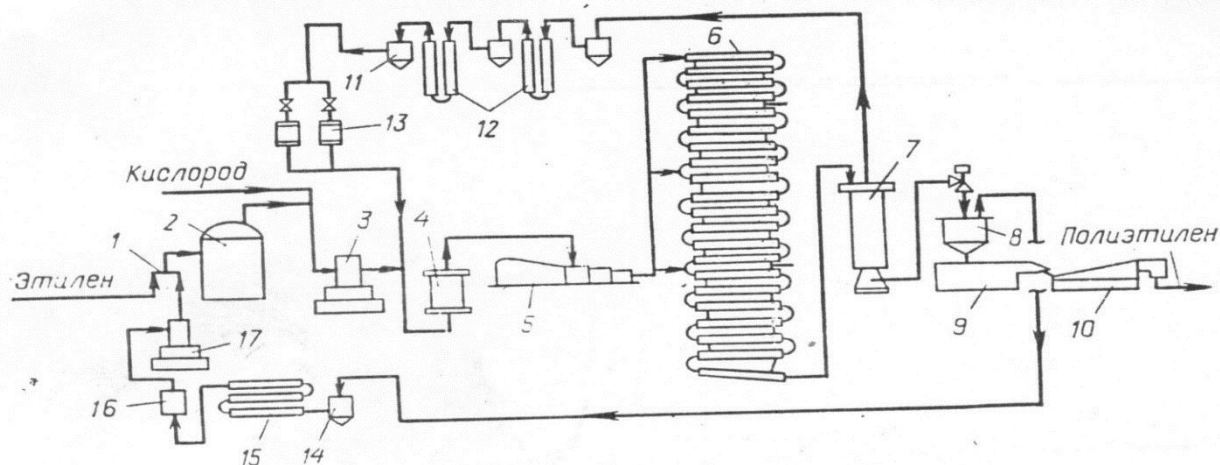
Etilenning polimerlanish jarayoni ekzotermik reaksiya bo`lib, bunda ajralib chiqadigan issiqlik (93 KJ/mol) polimer makromolekulalariga salbiy ta`sir ko`rsatishi, ya`ni uning fizik-mehaniaviy hossalarni yomonlashtirishi mumkin. Shuning uchun bu issiqlikni sovutish suv yordamida reaksiya muhitidan chiqarib turiladi.

Polimerlanish jarayoni uzluksiz bo`lib maxsus reaktorlarda amalga oshiriladi. Bu reaktorlar soatiga 0,5 dan to 20 t gacha polietilen ishlab chiqarishi mumkin.

Tehnologik jarayon rasmda keltirilgan va uning asosiy bosqichlari quyidagilardan iborat:

1. Etilenni kompressorlarda siqish;
2. Initsiatorni tegishli miqdorda berish;
3. Modifikator(zanjir uzatuvchi modda)ni mahsus moslama orqali berish;
4. Etilenni polimerlash;
5. Polietilenni reaksiyaga kirishmagan etilendan ajratib olish;
6. Reaksiyaga kirishmagan etilenni sovutish va uni tozalash;
7. Olingan polietilenni granulaga aylantirish;
8. Granulani quritish, har hil qo`shimchalar berish va qoplash va tayyor mahsulotni talabga javob berishini nazorat qilish;

Keltirilgan rasmdan ko`rib turibsizki, etilen mahsus saqlagichdan 1-2 MPa bosimda, 20-40 °C resiverga (1) uz



atilib unga

YU-PE ishlab chiqarish jarayonini shemasi

1-kollektor; 2- PB etilenni aralashtiruvchi; 3- 1kaskad kompressori;
4- YB etilenni aralashtiruvchi; 5- II kaskad kompressori; 6- trubasimon reaktor; 7- YB ajratuvchi; 8- PB ajratuvchi ; 9 – granulyator; 10 – vibrosito; 11,14 – separator;
12,15 – sovutgichlar; 13,16- filtrlar;17-oldindan siquvchi kompressor
reaktsiyadan ajratilgan qaytar etilen qo`shiladi buni texnologik
jarayonda "past bosimdagi qaytar" etilen deb ataladi. Initsiator-kislorod ham shu
erda qo`shiladi.

Aralashma kompressorlar yordamida siqiladi 25-30 MPa gacha (buni "oraliq
siqish" deb ataladi) (2) va "oraliq bosimga" ega bo`lgan qaytar etilen bilan
aralashtirib reaksiyon bosim berish uchun mahsus kompressorlarga (3) uzatiladi va
undan chiqayotgan etilen 150-350 MPa bo`lib trubasimon reaktorga boradi (4).
Agarda polimerlanish uchun peroksid initsiator qo`llanilsa, uning eritmasi mahsus
nasos orqali reaksiyon aralashmaga beriladi.

Polimerlanish natijasida hosil bo`lgan (reaktorda) aralashma: polietilen va
reaktsiyaga kirishmagan etilen uzluksiz reaktordan drossel-klapan orqali "oraliq
bosim ajratgichga" boradi bu erda bosim 25-30 MPa ni tashkil etadi, temperatura
esa 220-240 °S. Bu sharoitda polietilen reaksiyaga kirishmagan etilendan ajraladi.
Polietilen va unda erigan etilen reaktorni past qismidan "past bosim ajratgich"ga
boradi.

Ajratilgan etilen sovutgich sistemasidan o`tib tozalanadi bunda etilenning
temperaturasi 30-40 °C tashkil qiladi. Shu bilan bir paytda past molekuli
polietilen ajratib olinadi. Polimerlanish jarayonida 1t polietilenga 3 kg gacha quyi
molekula oq`irlikka ega bo`lgan polietilen hosil bo`ladi.

Ajratilgan etilen mahsus kompressor orqali toza etilenga qo`shiladi.

[illegible]

(polimerlash, granullash va qaytar etilenni tozalash)

Avtoklav va trubasimon reaktorlarda etilenning polimerlanish hususiyatlari.

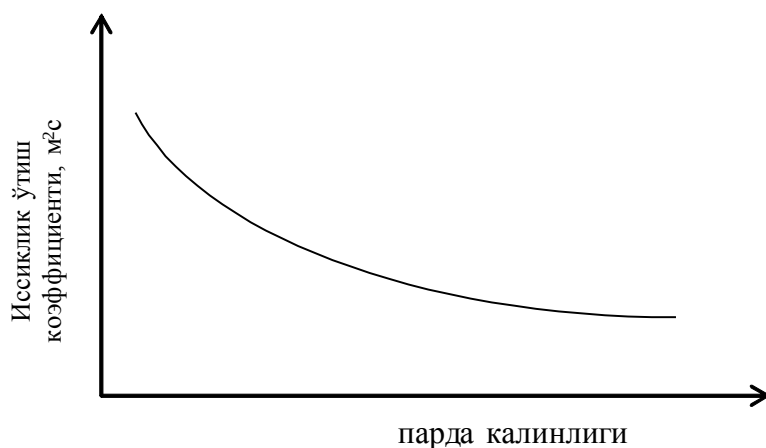
Trubasimon reaktorlarda (katta uzunlikka va kichik diametrga ega bo`lgani uchun) issiqlik uzatish yuzasi nisbiy katta bo`lganligi uchun 35% gacha reaksiya issiqligi devor orqali o`tadi. Avtoklav reaktorlarda esa issiqlik uzatuvchi yuza kam

boʻlganligi tufayli barcha issiqlik reaktorga kelayotgan sovuq, etilenni qizdirish orqali ajratib olinadi.

Agarda hosil boʻlgan issiqlikni oʻz vaqtida reaksion muhitdan olib chiqilmasa massaning temperaturasi oshishi mumkin. SHu tufayli etilenni termik parchalanishiga sharoit tuqdirilgan boʻladi. Koʻp tajribalar shuni koʻrsatdi yopiq reaktor ichida harorat 725-925 °S bosim esa 400-550 MPa koʻtarilishi mumkin, unda yorilish (взрыв) boʻlishi mumkin.

Etilenni polimerlanishi ikkinchi xususiyati etilen-polietilen aralashmasini fazoviy holatidir. Bu aralashma temperatura, bosim, polietilenni kontsentratsiyasiga qarab reaktorga gomogen yoki ikki fazaga ajralgan qatlam holatda boʻlishi mumkin.

Bulardan biri polietilenni etilendagi eritmasi kam qovushqoqligiga ega: ikkinchi faza esa etilenning suyultirilgan polietilendagi eritmasi boʻlib yuqori qovushqoqligiga egadir. Polimerlanish jarayonining optimal tezligini taʼminlash uchun reaksiyani gomogen sharoitda olib borish zarur. Undan tashqari yuqori qovushqoqlikka ega boʻlgan polimer eritmasi reaktor devorlariga yopishib bir tekisda parda hosil kiladi. Bu pardaning qalinligi reaksion massaning harakat tezligiga boqliq. Bu koʻrsatkich qancha kam boʻlsa, yopishgan pardani qalinligi shuncha ortib boradi. Yopishgan parda issiqlik oʻtkazishga salbiy taʼsir koʻrsatadi, yaʼni issiqlik yomon oʻtadi.



Etilenni polimerlash uchun yuqorida aytilganidek trubasimon va avtoklav reaktorlar qoʻllaniladi. Trubasimon reaktor "truba ichida truba" tuzilishga ega boʻlib diametri 34-68 mm, uzunligi esa bir necha yuz metrdan to ming metrgacha va undan koʻp boʻlishi mumkin. Trubaning tashqi tomonida - issiq suv bosim ostida tsirkulyatsiya kiladi. Kip va drossel' klapanlar orqali maʼlum temperatura va bosimda ushlab turiladi. Suvning vazifasi reaksion issiqlikni oʻziga qabul qilib olish.

Trubasimon reaktorni shartli ravishda uchta zonaga ajratish mumkin:

I - etilenni reaksiyaga kirishish temperaturasigacha qizdirish;

II - polimerlanish reaksiyasi ekzotermik hisobiga harorat maksimumigacha chiqadi, initsiator kontsentratsiyasi kamayadi va zona ohirida u nolni tashkil etadi;

III - zonada reaksion massa sovutiladi, bu bosim pasaytirilganda temperatura ko'tarilib ketmasligi kerak, aks holda kimyoviy parchalanish sodir bo'ladi.

Har bir zona o'zini issiqlikni berish yoki olib ketish konturiga - chegarasiga ega.

Reaktorda maksimum harorat 320°C dan ortishi mumkin emas va etilenni polietilenga aylanishi (konversiya) bu sharoitda 15% ni tashkil qiladi.

YuB-PE olishda trubasimon reaktor bilan bir qatorda aktoklav (aralashtiruvchi) reaktorlar ham qo'llaniladi.

Avtoklav reaktorlarda ($V=1\text{m}^3$ uzunligini diametriga bo'lgan nisbati 2-5 ni tashkil qiladi). Aralashtirgich 1000-1500 ob/min, bosim 150-250 MPa, temperatura 150-280 $^{\circ}\text{C}$ atrofida bo'ladi.

Avtoklav reaktorlar, aralashtiruvchi printsipida ishlaydi va butun hajmi bo'yicha bir hil kontsentratsiyaga (initsiator va polimer) erishish mumkin.

Avtoklav reaktorlarda protsessni borishi (trubasimon reaktorlarga nisbatan) hosil bo'layotgan polietilenni molekula oqirligiga va uning taqsimotiga, strukturasiga katta ta'sir ko'rsatadi. Chunki hosil bo'layotga polietilening reaktorda bo'lish vaqti va aralashtirish trubasimon reaktorga nisbatan uzoq davom etadi.

Avtoklav reaktorlarda konversiya trubasimon reaktorlarga nisbatan kam. Chunki protsess adiabatik sharoitda ketadi va konversiya issiqlikni ajratib olish imkoniyatiga boq'liqdir.

Ikki hil reaktorda bo'ladigan jarayonni taqqoslasak quyidagilarni ko'rish mumkin :

1. Trubasimon reaktorda yuqori bosim (350 MPa gacha) va bu bosim reaktorni uzunasi bo'yicha kamayib borishini kuzatish mumkin, avtoklav reaktorlarda esa bosim bir hilda, doimiy ushlab turiladi.

2. Trubasimon reaktorda uzunligi bo'yicha - temperatura o'zgarib boradi va maksimal temperatura 320°C tashkil etadi. Avtoklav reaktorda esa temperatura tor diapazonda saqlanib turiladi va bu 170 – 280 $^{\circ}\text{C}$ tashkil qiladi.

3. Trubasimon reaktorga reaksion massasining o'rtacha bo'lish vaqti doimiy va bu ko'rsatkich reaktor hajmini va reaktorga uzatilayotgan etilen hajmiga nisbatan aniqlanadi va 60-300 sek tashkil qilsa, avtoklav reaktorda 1-120 sek.

4. Massaning harakati trubasimon reaktorda turbulent bo'lsa, avtoklavda "ideal aralashtirish"ga yaqindir.

5. Trubasimon reaktorda initsiator sifatida kislorod, peroksid eritmasi yoki bular aralashmasini qo'llash mumkin bo'lsa, avtoklav reaktorda faqatgina peroksid initsiatorlarini qo'llash mumkin.

Bu keltirilgan reaktorlarning o'ziga hos xususiyatlari natijasida olingan polietilenni tuzilishiga, hossasiga ta'sir ko'rsatadi. Trubasimon reaktorda sintez qilingan polietilen avtoklav reaktordagiga qaraganda ko'proq tarmoqlangan, kichik

molekula massasiga ega yoki yuqori dispersligi kichik bo`ladi. SHuning uchun trubasimon reaktorda olingan polietilen plyonka ishlab chiqarish uchun ko`proq tavsiya qilinsa, avtoklav usulida olingan polietilen esa yuza qoplama uchun tavsiya etiladi.

Polietilenni reaksiyaga kirishmagan etilendan ajratish.

Reaktsion massa bir marta reaktordan o`tganda hamma etilen polietilenga aylanmaydi, shuning uchun polietilenni reaksiyaga kirishmagan etilendan ajratib olib uni tsiklga qaytarish kerak.

Ajratish ikki bosqichda amalga oshiriladi, bular quyidagicha nomlanadi: "oraliq bosim ajratuvchi" (otdelitel' promejutochnogo davleniya) va "past bosim ajratuvchi" (otdelitel' nizkogo davleniya).

Oraliq bosim ajratuvchiga kirayotgan aralashma 25-30 MPa va 2500S ga ega bo`lib ikki fazaga ajraladi - suyuq (oquvchan polietilen va undagi erigan etilen 20 % gacha) va gaz - (etilen va unda oz miqdorda past molekulyar oqirlikka ega bo`lgan polietilen).

Oraliq bosim ajraluvchi vertikal tsilindr shakliga ega bo`lgan apparat bo`lib, unga aralashma apparat o`qiga nisbatan urinma yo`nalishda yuboriladi va suyuq polietilen etilen gazidan osonlikcha ajraladi. Suyuq faza (suyuq polietilen) uzluksiz ravishda apparatni tag qismidan past bosim ajratuvchiga ajratiladi. Ajralgan etilen apparatning yuqorigi qismidan tozalash moslamasiga yuboriladi.

Suyuq polietilen, tarkibidagi qoldiq etilendan ajralish uchun "past bosim ajratkichiga" uzatiladi. Bu erda degazatsiya jarayoni 0,05-0,5 MPa bosimda va 250⁰C temperaturada ketadi.

"Past bosim ajratkich"ning pastki qismidan suyuq holdagi polietilen (tarkibida 0,2% etilen) ekstrudorga tushadi va ajralgan etilen tozalash sistemasiga uzatiladi. "Past bosim ajratkichdagi" massani kerakli sathi ekstrudor shnekini aylanish orqali ushlab turiladi.

Granulaga aylantirish.

Polietilenni granulaga aylantirish ekstrudor yordamida oshiriladi. Buning uchun ekstrudordan chiqayotgan oquvchan polietilen mahsus moslamadan (fil'trdan) o`tkazilib undan uzunasiga tsilindr kesimga ega bo`lgan "arqon" olinadi. Bu uzluksiz "arqon" mahsus pichoqlar yordamida qirqib granulaga aylantiriladi va uni suv bilan aralashtirib sovutiladi. Sovugan granula suv bilan birga mahsus apparatga yuboriladi va unda yuvib quritiladi. qurigan granulaga har hil qo`shimchalar (prisadki), aktioksidantlar, quyosh nuridan saqlagichlar va boshqalar qo`shilib tovar holatiga keltiriladi. qoldiq etilen (uning miqdori 0,1 % ko`p bo`lmasligi kerak) mahsus moslama orqali chiqarib yuboriladi.

Siklga qaytariladigan etilenni tozalash va uni sovutish.

Qaytar etilen o`zi bilan past molekula oqirlikka ega bo`lgan polietilenni olib ketadi. Polietilenni etilenda aniq bir temperatura eruvchanligi uni molekula oqirligi bilan aniqlanadi. Molekula oqirligi qancha kam bo`lsa eruvchanligi shuncha yuqori bo`ladi. Tozalash jarayoni etilenni sovutish orqali amalga oshiriladi. Chunki haroratning pasayishi bilan polietilenning eruvchanligi kamayib boradi va etilen gazidan ajraladi. Haroratni bosqichma-bosqich pasaytiriladi. Sabab, polietilen ajratib olish uchun optimal sharoit yaratish, qaytar etilenni sovutish, mahsus apparatda amalga oshiriladi. Bu apparat bir necha sektsiyadan iborat bo`lib, oldin issiq suv orqali, keyingi sektsiyalarda esa qaytar (oborotnaya) suv orqali sovutiladi.

Tozalangan va sovutilgan etilen reaksiyon bosim beriladigan kompressorga yuboriladi.

Ajratib olingan kuyi molekulali polietilen mahsus saqlagichga yuboriladi va kerakli joylarda ishlatiladi yoki yoqib yuboriladi.

Yuqori bosim ostida olingan polietilenning tuzilishi va hossalari. Bu usul bilan olingan polietilen molekulyar tuzilishi nuqtai nazaridan keng tarmoqlangan va polidispers va molekulyar massasi keng taqsimoti hisoblanadi.

Qisqa zanjirli tarmoqlar: etilen, butilen va boshqalar (rasmga karang). Bu sintez qilingan polietilen kristallik darajasini kam bo`lishi, zichligi past bo`lishi, qattiqligi, qayishqoqlik moduli va yumshash temperaturasi past bosim ostida olingan polietilenga nisbatan past ko`rsatkichga ega bo`lishiga olib keladi. Empirik yon gruppasida SN₃, unda 1000 uglerod atomiga 15-20 ga yaqindir.

SHunga o`hshash YuB-PE makromolekulasida oz miqdorda -S=S- (qo`shboq to`yinmagan birikma) mavjuddir u 0,3-0,5 ni (1000 uglerod atomiga nisbatan) tashkil etadi.

Uzun zanjirli tarmoqlar - YuB-PE texnologik sharoiti tufayli polimer makromolekulasida zanjir uzatish (peredachi tsepi) reaksiyasiga yaxshi sharoit tuqdiriladi. SHuning uchun uzun zanjirli tarmoq paydo bo`ladi.

Molekulyar massa taqsimoti.

Polimerga zanjirning uzatilishi reaksiyasi molekulyar massaning taqsimlanishida asosiy omillardan hisoblanadi.

Molekulalar ichidagi zanjirning uzatilishi polimer zanjirining uzatilishiga olib keladi. SHuning natijasida kam molekula oqirligiga ega bo`lgan fraksiya ko`p miqdorda hosil bo`ladi.

Moleklalararo zanjirning polimerga uzatilishi bir necha marta makromolekulaning takror o`lishiga olib keladi. O`lish yon tarmoqlanishga olib keladi. Bu hollar oqibatida YuB-PE polidesperslik hossaga ega bo`ladi.

Polietilenning fizik-mexanik hossalari

Elektr hossalari - yuqori bosim ostida sintez qilingan polietilen yuqori dielektriklik hossa ega. Buning sababi sintez davrida initsiatordan tashqari hech qanday kimyoviy moddalar qo`shilmasligidir.

Dielektrik hossalarga quyidagilar kiradi:

nisbiy yuza elektr karshiligi, $\text{om } 1 \cdot 10^{15}$

nisbiy hajm elektr karshiligi, $\text{om m } 1 \cdot 10^{16} - 10^{17}$

dielektrik yo`qotishning tangens burchagi $(2-3) \cdot 10^{-4}$

elektrik mustahkamligi 40-50 kv/mm

Optik hossalari - polietilenning optik hossalari uning molekulyar massasiga va nadmolekulyar strukturasi, o`ziga hos xususiyatlariga bogliqdir.

Kimyoviy hossalari - polietilen makromolekulasi $-\text{CH}_2-$ guruhlaridan tashkil topgan bo`lib, uzun zanjirdan iboratdir. Polimer qisman kristallik tuzilishga ega. Amorf qismi 60-80% ni tashkil etadi.  $\text{CH}_3$  gruppasi esa  $1,5-2,5 \cdot 100^\circ\text{C}$  to`qri keladi. $-\text{C}=\text{C}-$ gruppasi esa $0,3-0,5 \cdot 1000^\circ\text{C}$ to`qri keladi. Tarkibida kislorod bo`lgan gruppasi: $-\text{C}-\text{O}$; $-\text{O}-\text{H}$; $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$; $-\text{S}-\text{O}-\text{S}$ juda oz miqdorni tashkil etadi ($10^{-3} - 10^{-4} \%$)

Oddiy haroratda, nur ta`sirisiz, yuqori bosimli polietilen havodagi kislorod ta`siriga bardosh bera oladi. SHuningdek kuchli ishqor va kislotalar ta`siriga chidamlidir. Kuchli kislotalardan azot kislotasi va uning eritmaları yuqori bosim ostida olingan polietilenni oksidlashi mumkin.

Organik suyuqliklarni ta`siri haroratga bogliq. Uy haroratida YuB-PE ga ar qanday organik eritmalar uzoq vaqt ta`sir qilganida ham erimaydi. Bunda eritmani diffuziyasi va polietilenni qisman bo`kishini ko`rish mumkin. 60°C da polietilen galogenuglevodorodlarda alifatik va aromatik uglevodorodlarning hossalari eriydi.

YuB-PE aniq bir sharoitda ayrim birikmalar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishishi mumkin, buni kimyoviy modifikatsiya nomi bilan yuritiladi. Bu amaliyot uchun ahamiyatlidir. Masalan, hlorlangan, sul'fahlorlangan polietilenlar shular jumlasiga kiradi

Tashqi ta`sir natijasida polietilen tuzilishining o`zgarishi.

Uy sharoitida polietilenni saqlashda nur ta`sir qilmaydigan holatda polietilen pardasiga kislorodni ta`siri juda ham sekin. Eksploatatsiya qilishda, harorat oshgan sari kislorod ta`siri ortib boradi va buni polietilen pardalarining fizik-mexanik hossalari pasayishida ko`rish mumkin.

Tashqi taʼsir natijasida polietilenda makromolekulalar destruk-tsiyasi uning molekula massasini kamayishiga hamda makromolekulalar-ning choklanishiga va uning fizik-mexanik xossalari pasayishiga olib kelishi mumkin.

Yuqori bosimli polietilening oʻtkazuvchanligi (pronitsaemost').

Polietilen suyuqlik va gazlarni oʻz devoridan oʻtkazish xossasiga egadir. Yuqori bosimli polietilenda polivinilhlorid va polietilentereftolatlarga nisbatan 2 marotaba koʻp. Polietilen amorf qismining oʻtkazuvchanligi kristall qismiga nisbatan ancha yuqori. Polietilen zichligini ortishi bilan oʻtkazuvchanligi kamayadi. YuBPE da suv va uni buqlarini oʻtkazuvchanlik ancha (PVH-ga nisbatan) past. Bu hol polietilenni amaliyotda qoʻllashda m

Past zichlik polietilen, ekzote uhim ahamiyatga ega.

Takrorlash uchun savollar

1. Yuqori bosimda polietilen olish uchun asosiy texnologik rejimlarni aytib bering?
2. Radikal polimerlanish nima va uni etilening polimerga aylanishi misolida tushintirib bering?.
3. Etilenni radikal polimerlash uchun qanday moddalar qoʻllaniladi va qaysi usul bilan monomerga beriladi?
4. Radikal polimerlash uchun qanday reagentlardan foydalaniladi?
5. Nima uchun "qaytar etilen" iborasi qoʻllaniladi?
6. Polietilenni reaksiyaga kirishmagan etilendan qanday ajratiladi?
7. Etilen - polietilen aralashmasini fazoviy holatlarini tushuntirib bering?
8. Past zichlikka ega boʻlgan polietilenni taʼriflab bering?
9. Molekulyar massa taqsimoti nima va uni tariflab bering?
10. Nima uchun yuqori bosimda olingan polietilenni dielektrik koʻrsatkichi yuqori?

№3 MAʼRUZA

Past va oʻrta bosim ostida etilenni polimerlash texnologiyasi

REJA:

1. Past bosim ostida polietilen olish texnologiyasi.
2. Texnologik sxemani asosiy bosqichlari.
3. Past bosim ostida olingan polietilenni xossalari

4. Etilenni o`rta bosimda polimerlash

5. Issiqlik fizikaviy xususiyati.

6. Fizik-mexanik xususiyatlari

Tayanch so`z va iboralar.

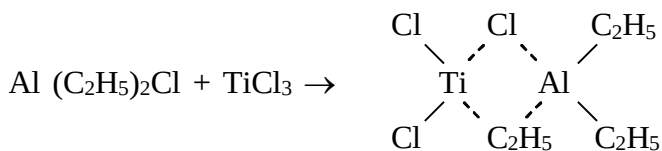
Katalitik polimerlanish, Tsigler-Natta katalizatori, gomogen va geterogen katalizatorlar, koordinatsion-kompleks katalizator shemasi, past bosimli texnologik parametrlar, katalizatorni dezaktivatsiyalash, eritma, etilenni regeneratsiya qilish, polietilenni granullash.

PB-PE sintez qilish usuli ko`p olimlarni izlanishlari orqali amaliyotda paydo bo`ldi. Bu usul orqali etilenni past bosimda, past haroratda va yuqori tezlikda polietilenga aylanishga erishildi. Birinchi bo`lib 1954 yillarda nemis olimi Tsigler katalizator tarkibini taklif kildi. Bu katalizator - kompleks yoki koordinatsion - anion katalizatorlari deb ataldi. Bu katalizator fan va ishlab chiqarish tarakkiyotida muhim rol o`ynaydi. Kompleks katalizatorlarni qo`llash tufayli etilenni past bosimda ( $2-5 \text{ kg/sm}^2$ ) va yuqori bo`lmagan temperaturada polimerlash jarayoni paydo bo`ldi. Polimerlanish reaksiyasi katta tezlikda olib borish mumkinligini isbotladi.

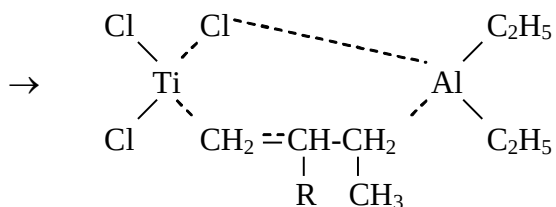
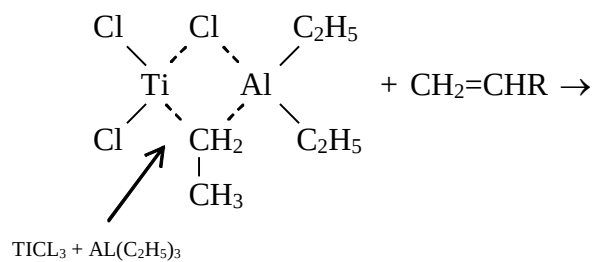
Bu jarayon orqali sintez qilingan polietilen o`zining tuzilishi va hossasi bo`yicha yuqori bosimda olingan polietilendan ancha farq qiladi.

Katalizator ishtirokida olingan polietilen (ma`lumki radikal polimerlanishdan tubdan farq qiladi) tarmoqlanmagan bo`lib yuqori kristallik fazasiga ega, zichligi yuqori va suyuqlanish temperaturasi ham yuqoriligi bilan ajralib turadi.

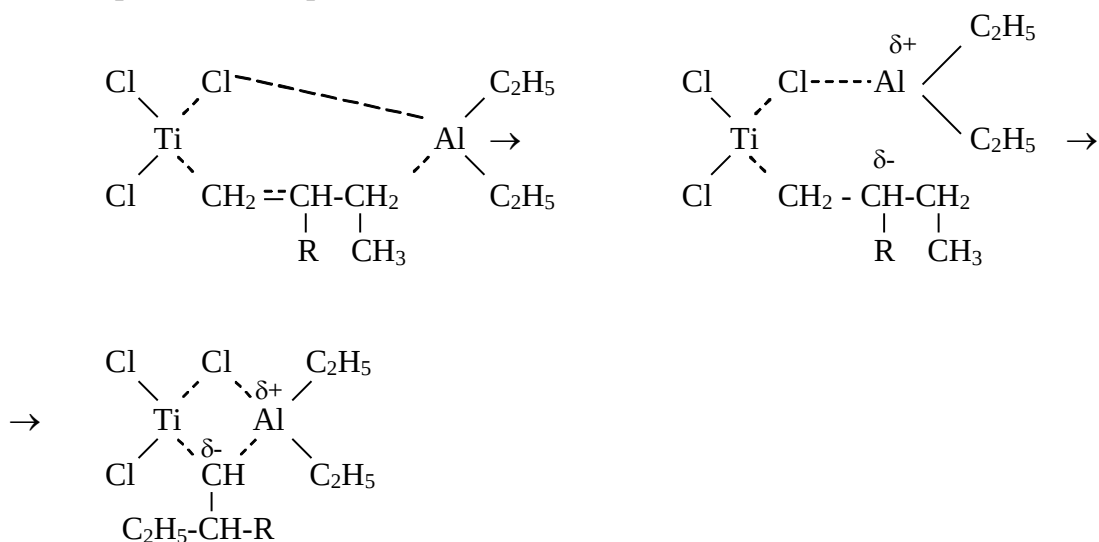
qo`llaniladigan katalizatorlarning kompleks hosil bo`lishini quyidagi shema bilan ifodalash mumkin.



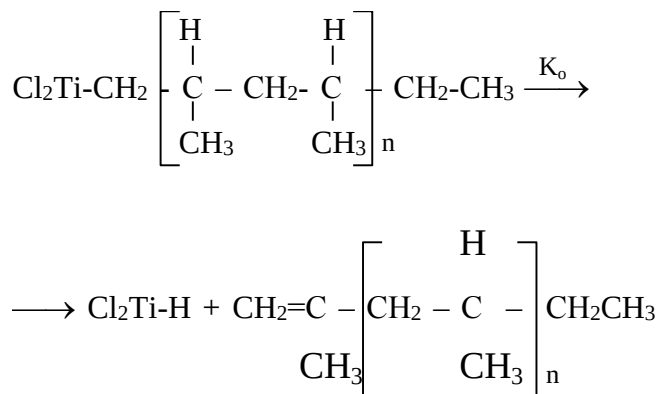
Olefinlarni polimerlanish jarayonida monomer titan atomi bilan koordinatsion boq hosil qilib aktiv-markazga aylanadi va bu kompleks polimerlanishni boshlab beradi.



Monomer ko'shboqidagi π -boqini uzilishi bilan katalizatorning etan gruppasining uglerodi π -boq hosil qilib boqlanishi natijasida Al-C orasida yangi koordinatsion metall-polimer kompleks hosil bo'ladi.



Bunday kompleks polimerlanish jarayonini boshlab beruvchi aktiv markaz hisoblanadi.



Past bosim ostida polietilen olish texnologiyasi.

Past bosim ostida polietilen to'yingan yoki aromatik uglevodorodlar muhitida (ekstraktsion benzin, tsiklogeksan) kompleks katalizatorlar ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ TiCl_4) aralashmasi ishtirokida polimerlanish orqali olinadi. Odatda katalizator suspenziyasi oldindan tayyorlanadi (1% benzindagi eritmasi) va 1% miqdorida reaktorga uzatiladi. Katalizator tarkibini olinadigan polietilen turiga qarab o'zgarishi mumkin.

Polimerlanish umuman $2-5 \text{ kg/sm}^2$ atmosfera bosimda va $60-80^\circ \text{C}$ temperaturada aralashtiruvchi moslamali reaktorda olib boriladi.

Reaksiya natijasida ajralib chiqadigan issiqlik reaktor devori hamda buq'lagan, reaksiyaga kirishmagan, etilen, benzin orqali muhitdan olib ketiladi. Bu etilen kondensatsiyalanib so'ngra sovutilgandan keyin qaytadan reaktorga yuboriladi.

Katalitik kompleks namlik va kislorod ta'sirida parchalanish tufayli erituvchi oldindan namlikdan quritiladi va reaksiya azot atmosferasida olib boriladi.

Reaktordan polimer eritmasini olib ketishni osonlashtirish uchun, aralashtirish va issiqlikni muhitdan olib ketish uchun qulay konsentratsiya bo'lishi kerak. Shuning uchun ham reaktorda bu ko'rsatkich 135 kg/m^3 dan yuqori bo'lishi tavsiya etilmaydi.

Erituvchi sifatida yaxshi uchuvchan buqlanuvchi issiqlikni reaksiya muhitdan olib chiqishiga yordam beradigan lekin reaksiya sharoitida qaynamaydigan suyuqliklar qo'llaniladi, aks holda etilenni erituvchanligini kamaytirishga olib kelishi mumkin. Katalizatoridan, eritmadan tozalangan polietilen vakuum-sushilkada issiq azot orqali quritiladi va granulaga aylantiriladi.

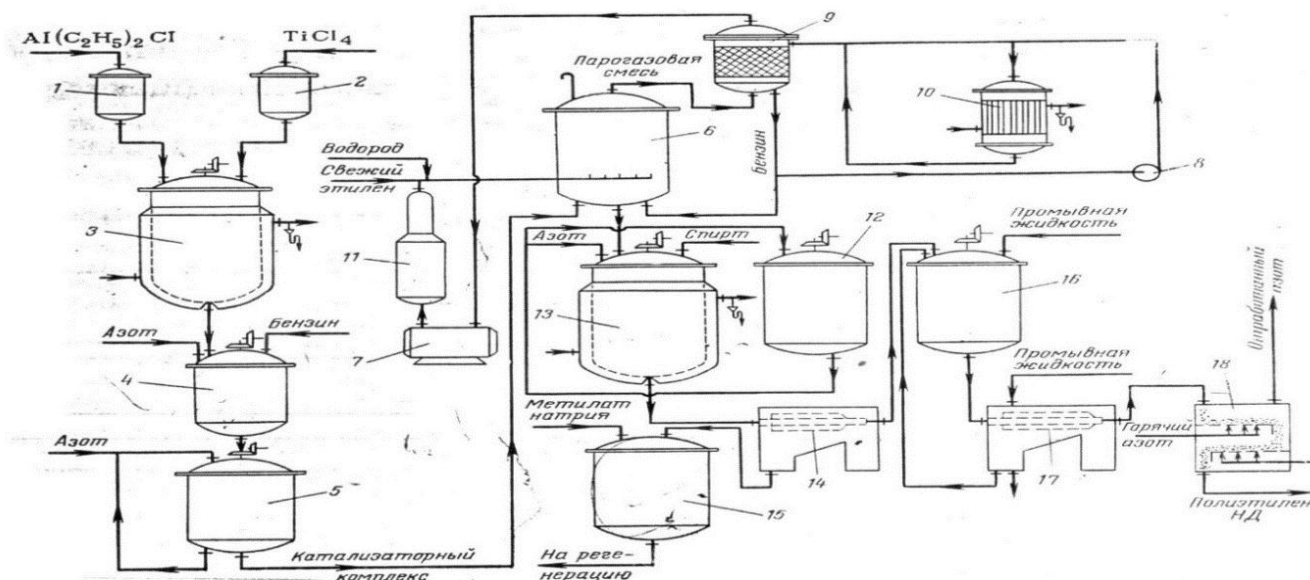
Polimerdan ajratilgan eritma regeneratsiya qilingandan so'ng tsiklda qaytariladi.

Tehnologik sxemani asosiy bosqichlari.

Polimerlanish jarayoni quyidagi bosqichlardan iborat (rasmga qarang):

1. Katalitik kompleksni eritmada tayyorlash.
2. Etilenning polimerlanishi.
3. Katalizatorni spirt yordamida parchalash.
4. Polietilenni spirtidan ajratish.
5. Polietilenni katalizator qoldiqidan tozalash.
6. Eritmani ajratib olish.
7. Eritmani regeneratsiya qilish.
8. Polietilenni quritish va granulaga aylantirish.

Yuqorida keltirilgan polietilen ishlab chiqarish bosqichlari uzluksiz yoki yarim uzluksiz usullar bilan amalga oshiriladi. Bu usul bilan polietilen ishlab chiqarishda yana bir murakkab jarayon - bu katalitik kompleksni tayyorlashdir. Bu texnologik shema uch bosqichdan iborat bo`lib dietil-alyuminiy hlوريد sintez qilish eritma muhitida olib boriladi.



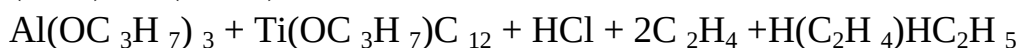
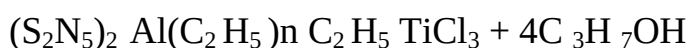
PB-PE ishlab chiqarish jarayonini sxemasi

1-ikkietilalyuminiy xlorid o`lchovchi ; 2- to`rt xlorli titan o`lchovchi; 3-katalizator kompleksini aralashtirish; 4- kompleksni suyultiruvchi apparat 5-oraliq idish; 6- polimerizator; 7-gazni chiqarib yuborish; 8-sentrobejniy nasos; 9- skrubber; 10- sovutgich, II- gaz ajratuvchi; 12- suspenziyani yiq`uvchi; 13- katalizatorni parchalash uchun apparat; 14,17-sentrifugalar; 15- neytralizovchi apparat; 16- yuvuvchi; 18- qurutuvchi.

Keltirilgan shemadan ko`rib turibsizki katalitik sistema benzinda suyultirilib mahsus nasos yordamida reaktorga uzatiladi. Bu reaktorga boshqa nasos yordamida etilen va tegishli miqdorda vodorod yuboriladi. Polimerlanish reaksiyasi tamom bo`lgandan so`ng, polimer mahsus yiquvchi moslamaga tushadi va u erda isitib beriladi. Reaktorda paydo bo`lgan issiqlik buq-gaz aralashmasi (etilenqbenzin) orqali olib skrubberga olib chiqiladi va bu erda sovuq benzin bilan aralashtirib sovutiladi va o`zi bilan olib chiqqan polimerdan ajratiladi. Sovutilgan etilen skrubberdan va ajratkichdan chiqib qayta reaktorga boradi.

Polimerizatsiyadan keyin mahsulot dezaktivatsiya qilinadi va polimer eritmadan, qoldiq katalizator kompleksdan ajratiladi. Bu jarayon ancha oq`ir va murakkabdir. Dezaktivatsiya izopropil spirtni (C_3H_7OH) benzin bilan aralashmasi (1:4) orqali amalga oshiriladi. Bundan ajratilgan polietilen yuviladi va tsentrifugada ajratiladi.

Katalitik kompleksning parchalanishini (dezaktivatsiya) quyidagi reaksiya orqali tushuntirish mumkin:



Bu parchalangan katalizatorlardan sentrifugada siqib va yuvish orqali polietilen tozalanadi.

Tozalangan polietilen mahsus quritgichlarda quritiladi (temperatura $90^\circ C$; qoldiq bosim 70-200 mm.sim.ust.).

Buning natijasida tozalangan polietilenda qoldiq moddalar 0,01% dan yuqori bo'lmay kerak.

Polimerlanish bosqichida materiallar balansi quyidagicha bo'lishi mumkin: qabul qilingan belgilar:

Get va Gq - toza va qaytar etilen miqdori;

H - etilenni tozalangan etilendagi miqdori kontsentratsiyasi;

Gp - hosil bo'lgan polietilen miqdori;

Gpm - hosil bo'lgan past molekulyar oqirlika ega bo'lgan polietilen miqdori;

Gb.m. - etilen tarkibidagi boshqa moddalar miqdori;

Gb - benzin miqdori;

X_{TiCl_3} va X_{DEAH} - katalizatorlarning benzindagi kontsentratsiyasi.

Polimerlanish jarayonidagi material balansi:

Kirish, kg/soat	CHiqish (rashod), kg/soat
Etilen 100% Ge X	Polietilen Gp
Inert kerakmas moddalar	Past molekulyar Gpm. Polietilen
$G_{BMqGe (1-X)}$	

Benzin Gb	Etilen reaksiyadan ajratilgan (sduvaemiy) Gsd.
Katalizatorning benzindagi	Ajratilgan etilendagi kerakmas moddalar Gb.m.
	Benzin Gb q GDEAH H(1-HDEAH) q
h(1-)	

Katalizator - GDEAH HDEAH q

Jami: Gpq Gpmq Gsdq Gb.m.q Gbq q q GDEAH

Past bosim ostida olingan polietilenni hossalari

Issiqlik fizikaviy xususiyati

Katalizatorning tarkibi va turi, sintez usuliga qarab molekulyar massasi 10000 dan 300000 gacha bo'lgan yuqori zichlikli polietilenni olish mumkin. Molekulyar massa taqsimoti polietilen past zichlikdan ko'ra by polietilenda kengroq.

Past zichlikli polietilenga qaraganda yuqori zichlikli polietilen (YuZ-PE) issiqbardoshligi yuqoriroq bo'lishi isbotlangan

Suyuqlanish harorati: 120-1250S

Nisbiy issiqlik sigimi, 250S: 0,45-0,5kal/g0S

Issiqlik koeffitsienti chiziqli o'zgarish oraligi: 273-375K

Mo'rtlik harorati: -700S

Polietilen yuqori zichlik-sifatli dielektrikdir. SHuni hisobga olish kerakki, yuqori zichlikdagi polietilen tarkibida qoldiq katalizator bo'lsa unda dielektrik hususiyat tushib ketadi.

Yuqori zichlikli polietilen har hil kimyoviy moddalar ta'siriga chidamlidir. Polietilen suvda bo'kmaydi, bo'kuvchanlik 0,05% dan oshmaydi; polietilen, gaz va buqlarni o'tkazuvchanligi bilan harakterlanadi. Yuqori zichlikdagi polietilen (960 kg/m³) o'tkazuvchanligi turli gazlar uchun [mm(sm²s sm.simob.ust)] ?uyidagicha.

Vodorod (H₂) 19,9h 0-10

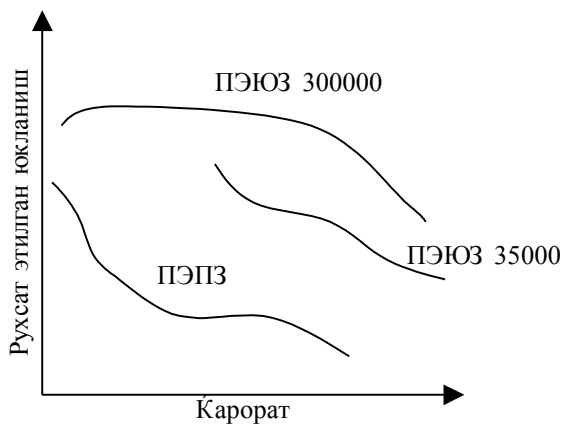
Uglerod (II) oksid CO 21,4h10-10

Kislород (O₂) 6,9 h10-10

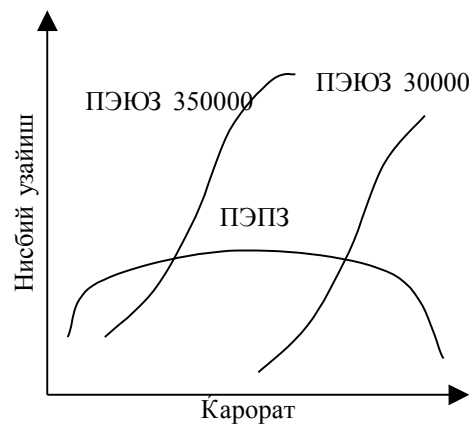
Geliy (He) 15,3h10-10

Barcha polietilen - yuqori, o'rta va past bosimda olish usullari, o'zini qulayligiga egadir. Yuqori zichlikdagi polietilen (past va o'rta bosimda) o'zini mustahkamligi, yuqori zichligi va suyuqlanish harorati yuqoriligi bilan past zichlikdagi polietilendan ajralib turadi.

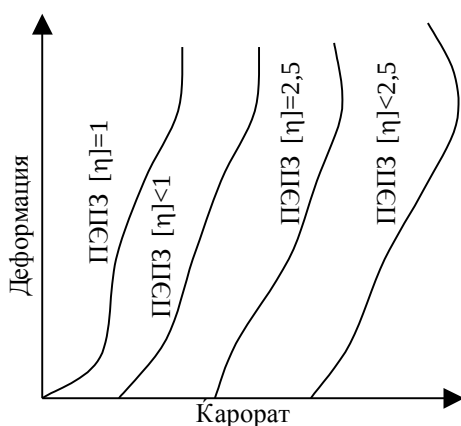
Past zichlikdagi polietilenlar yuqori dielektrik hususiyatga ega. Yuqori zichlikdagi polietilenni dielektrik hususiyatini tushishi polimerni tarkibidagi katalizatorni oshishi orqali tushintiriladi. Yuqori bosimdagi polietilenni himikatlarga chidamliligi past bosimli polietilennikidan kam.



1-расм



2-расм



3-расм

Polietilenni fizik-mehanik hususiyatlari, ekspluatatsiya haroratiga boqliqligi bu 1-2 rasmda ko`rsatilgan. Har-hil zichlikdagi polietilen deformatsiyasining haroratga boqliqligi 3-rasmda keltirilgan.

Fizik-mehanik hususiyatlari.

Yuqori zichlikli polietilennning fizik-mehanik hususiyatlarini asosiy ko`rsatkichi (200) quyida keltirilgan.

Zichligi 949-955 kg/m³

Cho`zilishdagi ruhsat etilgan yuklanish 220-300 kgs/sm²

Nisbiy solishtirma cho`zilish 300-500 %

Egilish elastiklik moduli 65000-75000 kgs/sm²

Suyuqlanish uzilish koeffitsienti 220-270 kgs/sm²

Brinell' bo`yicha qattiqligi 4,5- 5,8 kgs/sm²

YuZ-PE egilishdagi elastiklik moduli 200S da past zichlikli polietilendagidan 3 marta katta, 500da esa 1,5 marta katta.

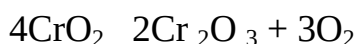
Polietilen va undan tayyorlangan buyumlar havo, yoruqlik va ul'tragunafsha nur bilan qizdirilganda barqaror bo'lmaydi. Bu faktorlar ta'sirida polietilen mo'rt bo'lib uni mustahkamligi yomonlashadi.

Tashqi ta'sirga chidamliligini oshirish uchun polietilenga antioksidantlar va har hil qo'shimchalap (prisadki) beriladi.

O'rta bosimli polietilen, hrom angidridi, alyumosilikat, polietilen suspenziyasi, YuNIPOL texnologiyasi, mavhum qaynash, buten-1, polietilen turlari, Rossiyada qabul qilingan GOST, asosiy (bazaviy) marka, kompozitsiya, polipropilen, poliizobutilen, polipropilen hossalari, poliizbutilen olishda haroratning roli, poliizobutilen hossalari.

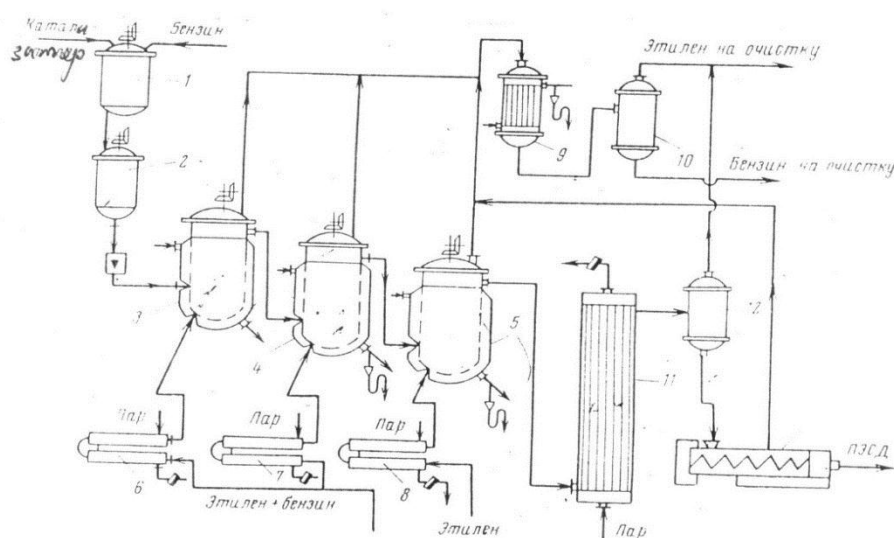
Etilenni o'rta bosimda polimerlash 130-1700S haroratda va 30-40 atm bosimda katalizator ishtirokida eritmada amalga oshiriladi. Katalizator sifatida metall oksidlarini inert to'ldiruvchini yuzasiga shimdirish orqali qo'llaniladi (hrom oksidiqalyumosilikat). Bu texnologiya bilan olingan polietilen o'zining hossalari bilan past bosimda olingan polietilenga o'hshash. O'rta bosim texnologiyasi AqSH da "Fillips" firmasi tomonidan ishlab chiqilgan.

O'rta bosimda etilenni polimerlash xususiyatlari; jarayonni effektivligi katalizator sifatiga va uning aktivligiga bo'liqdir. Katalizator hrom angidridini suvdagi eritmasini alyumosilikat yuzasiga o'tirtirish orqali olingan tayyor katalizator hrom angidrid 3-6 % tashkil qiladi, undan so'ng katalizator quritiladi va qizdiriladi (475-5500) bunda qolgan suv ajralish bilan bir qatorda 6 valentli hrom uch valentligiga o'tadi.



O'rta bosim ostida polietilen ishlab chiqarish quyidagi shema orqali amalga oshiriladi (shemaga qarang). Bu jarayon uzlukli va uzluksiz bo'lishi mumkin. Shemadan ko'rinib turibdiki, katalizatorning benzindagi suspenziyasi mahsus jihozda tayyorlanib u yiquvchi moslamaga uzatiladi va undan uzluksiz birinchi polimerizatorga nasos orqali yuboriladi. Bu polimerizatorga bir paytda etilen va benzin oldindan 1200S isitilib berilib turadi. Polimerlanish jarayonida 8% polietilen hosil bo'ladi. Bu hosil bo'lgan aralashma (etilen-benzin-polietilen) truba va isitish moslamasi orqali ikkinchi reaktorga tushadi. Bu reaktorda polietilen miqdori 14% gacha ko'tariladi. Huddi shunday aralashma uchinchi reaktorga uzatiladi va unda polietilen kontsentratsiyasi 20% gacha etadi. Reaktorlar bir hil konstruksiyaga ega bo'lib, ularni hajmi 16 m³ ni tashkil etadi va ular aralashtiruvchi moslama va issiqlik o'tkazuvchi ikki pardali devordan iborat.

Sintez qilingan eritma kondensatorga uzatilib, unda 60 gacha sovutiladiva



O`B-PE uzluksiz ishlab chiqarish texnologik jarayonini sxemasi

- 1- Katalizator suspenziyasini tayyorlovchi apparat; 2-suspenziyani yig`uvchi;
3,4,5 – polimerizatorlar; 6,7,8- qizdirgichlar; 9-sovutgich; 10,12- legazator
separatorlari; 11- polietilen eritmasini quyuqllovchi; 13- polietilenni ajratib
granulaga aylantiruvchi agregat

undan so`ng separatorga tushib, katalizatorni ajratib olinadi. Separatorda polietilen va benzin reaksiyaga kirishmagan etilendan ham ajraladi. Olingan polietilen mahsus moslamada granulaga aylantiriladi. Benzin va etilen tsiklga qaytariladi.

Sintez qilib olingan polietilenni ko`rsatkichlari :

Zichligi 0,950 - 0,970 gr/sm³

Molekulyar massasi 10 000 - 30 000

Yumshalish temperaturasi 125 - 1320S

Kristallik darajasi 80-90%

O`rta bosimda olingan polietilen past bosimda sintez qilingan polietilenga nisbatan makro molekulalarni tartibli joylashishi bilan yuqori ko`rsatkichga ega.

Takrorlash uchun savollar.

1. Past bosimda polietilen olish uchun qo`llaniladigan katalizatorlar va ularga kuyiladigan talablarq
2. Past bosimda jarayonni olib borishning texnologik rejimlarig
3. Texnologik shemani asosiy bosqichlari
4. Nima uchun PB-PE olishda qo`llaniladigan katalizatorlarni kompleks yoki koordinatsion katalizator deb ataladiq

5. Past bosimda polimerlanish jarayonini olib borishda qaysi suyuqliklardan foydalaniladi
6. Nima uchun ayrim adabiyotlarda PB-PE olishni "suspension" usul deb ham ataladiq
7. Katalizator qoldiqlarni qanday qilib polietilenda ajratib olinadiq
8. Polietilen suspenziyasidan qanday qilib polietilen ajratib olinadi
9. Yuqori zichlikli polietilenni harakterlab beringq
10. YuZ-PE qaysi ko`rsatmalari bilan PB-PE farqlanadiq

№4 MA`RUZA

“SCLAIRTECH” texnologiyasi bo`yicha polietilen ishlab chiqarish

REJA:

1.Sklertek texnologiyasining afzalliklari

2. Sclairtech texnologiyasi bo`yicha polietilen olishda somonomer (buten-1) ning roli.

3. Sklertek texnologiyasi bo`yicha polietilen olishda telogen (H₂) ning roli.

Tayanch so`z va iboralar

Sklertek texnologiyasi, tsiklogeksan, buten-1, Tsigler-Natta katalizatorlari, vodorod, "hom ashyo" polimerlash, retsikl va yakunlovchi zonalar, reaktor sistemasi va molekula massa va molekulyar massa taqsimoti.

Sklertek texnologiyasining afzalliklari quyidagilardan iborat:

- Molekula oqirligi va molekulyar massaviy taqsimoti ko`rsatkichlari keng diapazonni tashkil etadi va bu ko`rsatkich reaktorlarni katalizatorsiz ishlash sharoiti va reaktorlarni ishlashini o`zgartirish orqali erishish mumkin.
- Polimerlanish uchun ishlatiladigan hom-ashyo fraktsiyalarini, eritma tufayli bir tekisda aralashtirish imkonini beradi.

- Katalizator qoldiqi oson yo`l bilan (fil'tratsiya, adsorbtsiya jarayoni orqali) yo`qotish mumkin.
- Har hil qo`shimchalarni (prisadki) polietilenni granulaga aylantirishdan oldin kiritish mumkin va bir tekisda polieitlenda taqsimlanishiga erishishga olib keladi va buning uchun qo`shimcha uskuna qo`yilishi keragi yo`q bo`ladi.
- Tayyor mahsulot standart granula holatda ishlab chiqariladi ya`ni alohida granullash uskunasi kerak emas.

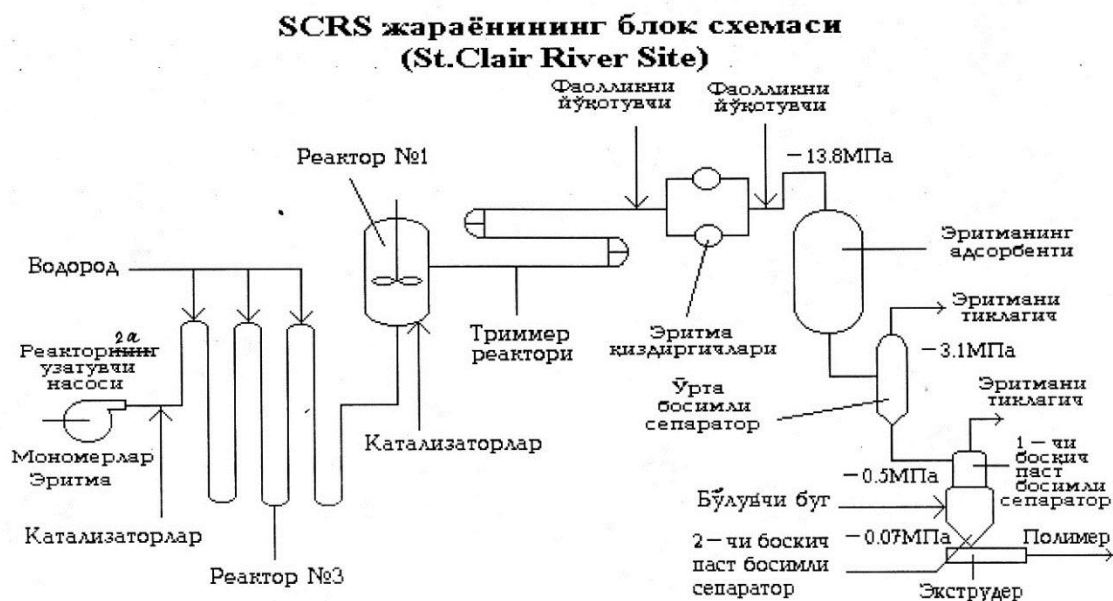
Har qanday usul bilan polietilen ishlab chiqarishda, bu jarayonning asosiy markazi polimerlovchi reaktor hisoblanadi. Sclairtech texnologiyasi bo`yicha polietilen olishda uch hil reaktorlardan foydalaniladi. Bu reaktorlarda monomer va somonomerni polimerlab, har hil zichlikka, oquvchanlik darajasiga (MI) va molekula massaviy taqsimotiga ega bo`lgan polietilen turlarini olish mumkin.

Tehnologik jarayon asosan uchta bo`limdan tashkil topgan:

Birinchi bo`lim polimerni sintez qilish bo`limi bo`lib, bu bo`lim hom ashyoni tayyorlash monomerni tsiklogeksanda eritish polimerlanishni o`tkazish. Polimerni katalizatoridan tozalash va polimerni ajratib (adsorbtsiya) olish jarayonlaridan iborat.

Ikkinchi bo`lim (retsikl bo`limi) eritmani qayta tiklash bo`limi bo`lib, ushbu bo`lim reaksiyaga kirishmaganlarni qayta tiklash (ajratib tozalab olish) va ularni toza holda yana polimerlanish reaksiyasiga qaytarish jarayonlarini o`z ichiga

oladi. qaytatdan tiklangan moddalarni ishlatish sistemasi uch yo`nalishda-toza



erituvchini toza somonomerni va toza etilenni qaytarish uchun hizmat qiladi.

Uchinchi bo`lim (yakunlovchi bo`lim) polimerni ekstruziyalash, granulaga aylantirish, granulalarni tozalash, quritish, aralashtirish va qadoqlash kabi jarayonlardan iborat, (shemaga qarang).

Tehnologik erituvchi tsiklogeksan tozalangandan so`ng qaytma somonomer buten-1 bilan aralashtirilib mahsus nasos orqali sovutuvchi absorberga uzatiladi. Sovutuvchi absorberda toza etilen, va somonomer aralashmasi qaytar erituvchida eritiladi va tayyorlangan mahsulot reaktor uchun "hom ashyo" eritmasi hisoblanadi. Bu eritma nasos orqali yuqori bosimda reaksiya zonasiga uzatiladi.

Reaktorga berilayotgan hom ashyoni harorati quyidagicha boshqariladi: hom ashyo ikki-oqimga bo`linadi. Birinchi oqim isitgich orqali, ikkinchi oqim esa isitgichsiz o`tadi. Polimerlanish jarayoniga uzatilayotgan etilen suyuq etilen saqllovchi idishdan uzatiladi. Suyuq etilen sovishi uchun buqlantiriladi. SHunday qilib, polimerlanish jarayoniga uzatilayotgan etilenning harorati 250S ni tashkil qiladi. Gaz holatidagi etilen retsikl eritmasiga uzatiladi va bu eritmada etilen butunlay eriydi. Eritadigan moslama "adsorber sovitgichi" deb ataladi. Tsiklogeksanni reaksiya zonasiga uzatishdan oldin doim sovitiladi. Bu jarayon mahsus moslamada olib boriladi. Bu moslamani "pretsikl tsiklogeksanini sovitgichi" deb ataladi. So`ngra tsiklogeksan mahsus tozalash moslamalarida tozalanadi.

Tozalashda tsiklogeksan tarkibidagi suv yo`qotiladi va katalizator qoldiqlari ushlab qolinadi.

Tozalovchilar sifatida silikogel (PS) va aktivlangan okislalyuminiy (RA). Okislalyuminiy kam miqdorni tashkil qiladi, uning vazifasi silikogelni suvning ta`siridan saqlash.

Sclairtech texnologiyasi uch hil reaktorlardan foydalaniladi:

1. Reaktor №1 - aralashtiruvchi avtoklav.
2. Reaktor №3 - trubasimon adiabatik reaktor.
3. Uchinchi reaktor trubasimon reaktor tipidagi reaktor, trimer deb ataladi. Reaktorni ishlash rejimi to`qrisida keyingi ma`ruzada alohida o`tamiz.

Trimerdan chiqayotgan mahsulot aralashtiruvchi orqali o`tib jarayoniga uzatiladi. Faollikni yo`qotuvchilari sifatida pelargon kislotalari (PG) va pentandion-2,4 atsetalatseton ishlatiladi (PD). (PG) isitgichdan oldin, (PD) esa undan keyin beriladi. (PG) ni ishlatilganda u katalizatorlar bilan birikib ligandlar hosil qiladi polimerlanishni to`htatadi va . (PD) ning vazifasi esa, katalizatorlar bilan birikib helat birikma hosil qilish va qolgan katalizatorlarni ushlab qolishga ko`maklashishdir.

Polimer eritmasi keyin adsorbtsiya jarayoniga uzatiladi. Adsorbtsiya jarayonida polimer eritmasidan faolligi yo`qotilgan katalizator va faollikni yo`qotuvchi moddalar ajratib olinadi. Buning uchun Al_2O_3 qo`llaniladi.

Polimer eritmasi adsorbtsiya jarayonidan keyin polimerni ajratib olish uchun ajratuvchi separatorga uzatiladi. Bu separator ikki qism separatorlardan, ya`ni o`rta bosimli (IPS) va past bosimli (LPS) separatorlardan iborat. O`rta bosimli separatorada asosan polietilen, reaksiyaga kirishmagan etilen va butendan ajratiladi. O`rta bosimli separatoradan chiqayotgan mahsulot 50% polietilen va qolgani esa boshqa komponentli aralashma bo`ladi. Past bosimli separator (LPS) ikki idishdan iborat yuqoridagi idish - 1chi bosqich va pastki idish - 2 chi bosqich. Ikkala bosqich o`rtasida filtr o`rnatilgan. Bu filtrlar 1-1,5 yilda tozalab turiladi. Past bosimli separatorlarda polietilen tsiklogeksandan ajratiladi. Separator tagidan chiqayotgan polietilenda tsiklogeksan miqdori 2% dan oshmasligi kerak.

Past bosimli separator tagidan polietilen ekstruder bunkeriga tushadi. Bu uchinchi zona deb ataladi. Ekstruderni asosiy vazifasi polietilenni zichlashtirish va uni granulyatorga uzatishdir. Granulyatorada bir hil katalikka ega bo`lgan granular olinadi. Mahsus moslama yordamida, ekstruder ichidagi polimerni oldiga siljitish

uchun kerakli bo'lgan tezlikni amalga oshirish mumkin. qattiq qo'shimchalar prisadka asosiy ekstruderga, qo'shimcha ekstruder yordamida uzatiladi. Olingan granula suv yordamida klassifikatorga uzatiladi.

Klassifikatorda tozalash, quritish, aralashtirish, jarayonlari amalga oshiriladi: Buning uchun doimiy ishla6 turuvchi tozalagich ishlatiladi. Bu bir idishdan iborat. Bu idishda granula yo'nalishiga teskari yo'naltirilgan buq bilan polieitlen tarkibidagi tsiklogeksanni miqdorini 2,0% dan to 0,05% gacha kamaytirish ko'zda tutilgan. Tozalagichga berilayotgan buqni harorati doimiy nazoratda bo'lishi kerak. Yuqori zichlikka ega bo'lgan polietilenni tozalash uchun buq harorati 1080S gacha, past zichlikka ega bo'lgan polietilen tozalash uchun esa 102-1030S dan oshmasligi lozim. Tozalangan polimer granulasi havo yordamida aralashtiruvchi moslamaga uzatiladi. Havo o'zi bilan polieitlenni mayda zarrachalari hamda boshqa engil uchuvchan moddalarni olib chiqib ketadi. Aralashtiruvchi bir hil o'lchamga ega bo'lgan granulalar olinadi.

Polietilen ajratib olingandan so'ng tarkibida engil va qiyin uchuvchan komponentlari bo'lgan eritmalar distillyatsiya kolonnalariga uzatiladi.

Bu kolonnalar quyi qaynash kolonnasi (LB), yuqori qaynash kolonnasi (HB), etilen kolonnasi (FE), somonomer kolonnasi (CM), past molekulali polietilen kolonnasi (RB) lardan tashkil topgan.

Bu kolonnalarning har birining bajaradigan vazifasi har hildir. Asosan, bu kolonnalarda distillyatsiya jarayoni ketadi.

Reaksiya muhitidan ajralib chiqqan buq holatidagi aralashma tarkibiga quyidagilar kiradi: retsikl erituvchi, retsikl etilen, retsikl buten-1.

Reaksiya bo'limida buten-1 ning izomerga aylangan qismi FB-2 deb belgiladi ajratib yoqish sistemasiga uzatiladi.

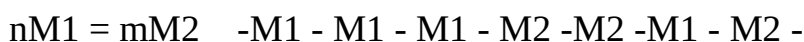
Past molekula massasiga ega bo'lgan polietilen ham (RB) - ajratib yoqish sistemasiga uzatiladi. Boshqa moddalar chiqindi sifatida ajratib fakelga yoqish uchun yuboriladi.

Sclairtech texnologiyasi bo'yicha polietilen olishda somonomer (buten-1) ning roli.

Sklertek texnologiyasi bo'yicha turli zichlikka va hossalarga ega bo'lgan polietilen, asosan etilenni turli miqdorda olingan buten-1 bilan sopolimerlash natijasida olinadi. Somonomer buten-1 ikki molekula etilennning birikishidan hosil bo'ladi.

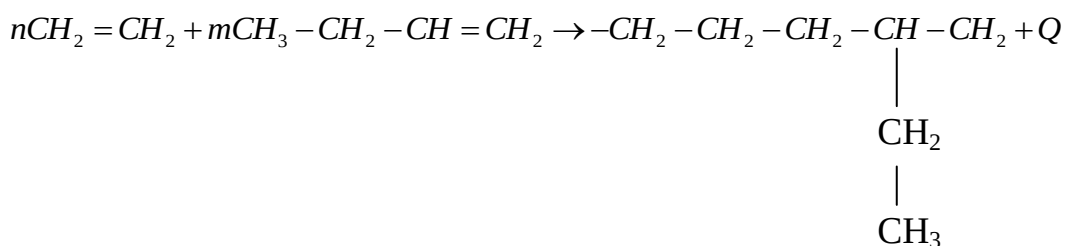


Ma`lumki hil monomerning birikishidan hosil bo`lgan polimer sopolimer deyiladi. Sopolimerlar makromolekulasining tarkibi reaksiya uchun olingan monomerlarning molekula qoldiqlaridan - buqinlaridan tashkil topadi. Makromolekulaning tarkibi faqat bir hil monomer bo`qinlaridan tashkil tongan polimerlar gomopolimerlar deyiladi. Gomopolimerlanish jarayonida faqat bir turdagi o`sayotgan zanjir bo`lsa, sopolimerlanishda bir necha hil ko`rinishdagi o`sayotgan zanjir bo`ladi. Hozirgi kunda ikki monomerdan tashkil topgan binar sistemalarning sopolimerlanish jarayoni ancha yahshi o`rganilgan bo`lib, sopolimerlanish quyidagi shema tarzida ifodalanadi.



Demak, polimerlanishda hususiyati har hil bo`lgan ikki monomer aralashmasining sopolimerlanishidan hosil bo`lgan makromolekulalarning tarkibi har hil nisbatda birikkan ikkala monomer bo`qinlaridan iborat bo`ladi.

SHunday qilib, turli hil faolikka ega bo`lgan monomerlarning o`zaro sopolimerlanishidan sanoat talablariga javob beradigan yuqori texnikaviy va amaliy hossalarga ega bo`lgan polimerlar yaratish mumkin.



Buten-1 jud oz miqdorda olinganligi sababli, sintez qilinayotgan polimerni zichligini boshqarish va ma`lum maqsadli hossaga ega bo`lgan polimer yaratish imkoniyatini beradi.

Sklertek texnologiyasi bo`yicha polietilen olishda telogen (H₂) ning roli.

Sklertek texnologiyasi bo`yicha polimerlanish, kompleks katalizatorlari ishtirokida ionli mehanizm bo`yicha ketadi. Ion polimerlanish ham radikal polimerlanishga o`hshash zanjirli reaksiyalardan bo`lib, faqat o`sayotgan zanjir uchidagi radikal o`rnida kation yoki anion bo`ladi. O`sayotgan makro ion o`zining musbat yoki manfiy zaryadlarini zanjir bo`ylab uzatishi orqali polimer zanjirining o`sishiga imkoniyat tuqiladi.

Ma'lumki olefinlarni kompleks katalizator ishtirokida polimerlanishi jarayonida monomer titan atomi bilan koordinatsion boq hosil qilib faol markazga aylanadi va bu kompleks polimerlanishni boshlab beradi.

Zanjirni uzish uchun texnologiyada vodorod ishlatiladi. Vodorod reaksiyani to'rtatishda muhim ahamiyatga ega. O'sayotgan faol markaz N_2 ni biriktirib olgach, faolligi yo'qoladi. Bu jarayon reaktorlarda olib boriladi. N_2 ning juda oz qismi reaksiyon aralashmani reaktorlarga uzatuvchi nasosdan oldin beriladi. SHunday qilib, ushbu texnologiyada N_2 polimerlanishni rostlagichi sifatida ishlatilib, u polimer molekula massasini hamda molekula massaviy taqsimotini berilgan kattalikda bo'lishini ta'minlab beradi.

Takrorlash uchun savollar

1. Sklertek texnologiyasi bo'yicha polietilen olish necha zonadan iborat?
2. Nima uchun buten-1 ishlatiladi va u qanday sintez qilinadi?
3. Vodorodni vazifasini nimadan iborat?
4. "Hom ashyo" tarkibi nimadan iborat?
5. qaysi turdagi reaktorlar ishlatiladi va ular qanday ishlaydi?
6. Sklertek texnologiyasining afzallikni tushuntirib bering ?
7. Al_2O_3 va silikagel nima uchun ishlatiladi va bu aralashmada aktivlangan Al_2O_3 qanday funktsiyani bajaradi?
8. Faollikni yo'qotuvchilar sifatida qanday birikmalar qo'llaniladi?
9. Quyi qaynash va yuqori qaynash kolonnalarini vazifasi nimadan iborat?
10. "FB-2", "RB" iboralari nimani anglatadi?

№5 MA`RUZA

YUNIPOL (UNIPOL) TEHNOLOGIYASI BO`YICHA

POLIETILEN ISHLAB CHIQARISH

REJA:

2.Yunipol (unipol) texnologiyasi bo`yicha

polietilen ishlab chiqarish.

3. Polietilenning hossalari.

4. Polietilenning markalari.

5.Polipropilenni ishlab chiqarish texnologiyasi.

Tayanch soʻz va iboralar

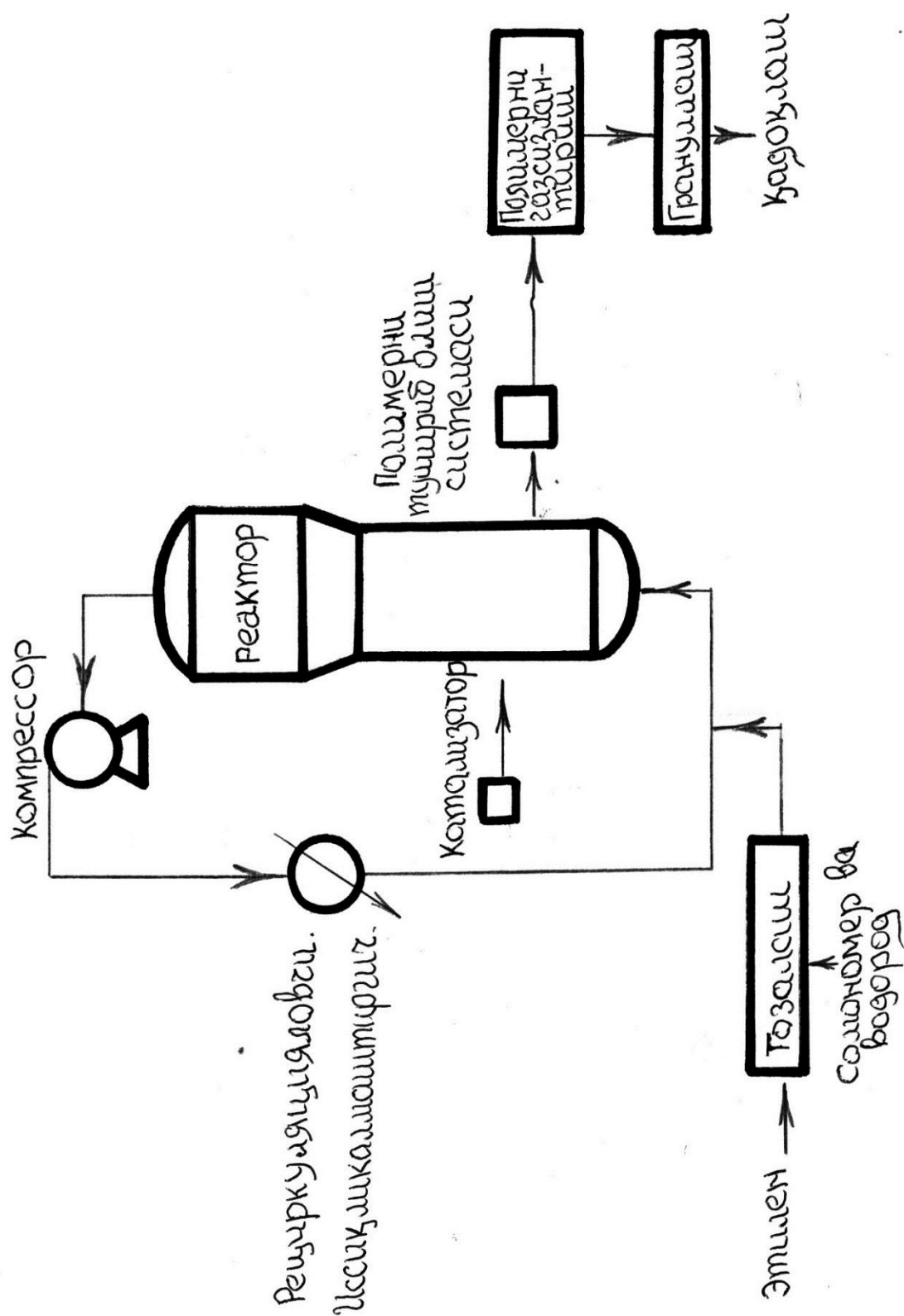
1970 yil boshlarida polietilen ishlab chiqarishda yangi usul kashf etildi. Bu usul gaz fazali, mavhum qaynash qatlamli chegarada reaktorda katalizator ishtirokida olib boriladi. Polimerlash jarayonida gaz etilen, somonomer (buten 1) vodorod hamda yuqori aktivli katalizator ishtirokida polimerga (sopolimerga) aylanadi. Mavhum qaynash qatlamli oqimda monomerlar katalizator taʼsirida zaryadlanadi. Bu mavhum qaynash qatlamli gazlarni reaktordan aralashish jarayonini bir hilda ketishiga hamda mahsulotni bir hil sifatda olishga yordam beradi. Bu reaktor oddiy tuzilgan boʻlib, u oddiy issiqlik almashtirgichga oʻhshagandir. "YuNIPOL" usulida polietilen olish jarayoni kam chiqimli va tuzilishi jihatdan sodda reaktor ishlatilishi bu usulni boshqa usullarga nisbatan (yuqori va past bosim ostida polimerlash) kam mablaq hamda kam energiya talab kiluvchi usullar qatoriga kiradi. Bu usulda polietilen olishda 2,2 MPa, harorat 100-105 °S va hromorganik katalizatorlardan foydalaniladi. Reaktor ichida katalizator bosim ostida berilayotgan etilen va somonomer tufayli mavhum qaynab turadi. Tehnologik

jarayon

shemasi

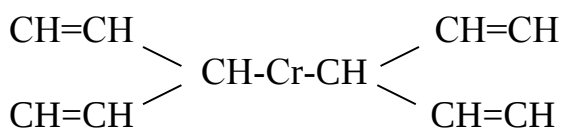
rasmda

keltirilgan.



Polimer molekulyar massasining idora qilish uchun reaktorga vodorod beriladi; zichlikni o'zgartirish uchun buten-1 somonomer qo'llaniladi. Etilen reaktorni past qismida yuboriladi. Uni bir tekisda taqsimlanishi uchun mahsus moslama o'rnatilgan bo'ladi. Reaktorni yuqori qismi esa bo'shlik bo'lib, etilen gazni tezligini kamaytiradi. Reaksiyaga kirishmagan etilenni aylanishi (tsirkulyatsiyasi) kompressor orqali amalga oshiriladi. Reaktorni pastki qismida kukun holda polietilen to'planadi. Bu kukun holdagi polietilen azot bilan aralashtirilib fil'trdan o'tkazilib, granulyatorga granullash uchun yuboriladi.

Ko'proq hrom-organik katalizator sifatida ditsiklopenta-dienhromat foydalaniladi: katalizator ifodalovchi (nositel') sifatida silikageldan foydalaniladi



Polimerlanish jarayonida katalizatorning aktivligi hrom-organik komponentlarni tozaligiga; katalizator va olib yuruvchi inert materialni yuzasiga; temperaturasiga, reaktor ichida bir hil tarkalishiga boqliqdir.

Bu katalizatorlar yordamida zichligi 940-965 kg/m³ bo'lgan polietilen olish mumkin.

Reaktor to'qrisida qisqa informatsiya: balandligi 25 m, pastki diametri 4 m yuqori diametri 8 m, kolonna tuzilishga ega. Bunday reaktor yiliga 70000 tonna polietilen ishlab chiqarishi mumkin.

Polietilenning xossalari.

Polietilenni hossasi birinchi navbatda uni molekulyar massasi, zichligi va kimyoviy tarkibiga boqliqdir.

quyidagi jadvalda har hil usulda olingan polietilenning asosiy ko'rsatkichlari va ular polietilenni qaysi hossasiga boqliq ekanligi ko'rsatilgan.

	Молекуляр массанинг ошиши куйидаги кўрсаткич-	Зичликнинг (кристаллик дара- жаси) ошиши	Молекулани кимёвий таркиби таъсир кўрсатади
--	---	--	---

	ни ошишига олиб келади	куйидаги кўрсаткичларни оширади	
	Эритма ва суюлмани қовушқоқлиги	1. Суюқланиш харорати	1. Электрик хусусиятига
	Узулишдаги нисбий чўзилишга	2. Бикрлик, қаттиқлик чўзилишга қаршилик	2. Кимёвий турғунлигига
	Чўзилишдаги рухсат этилган юкланиш	3. Газ ўтказувчанлиги	3. Нурни синишига
	Чўзилишдаги оқувчанлик чегараси		4. Иссиқлик ўтказувчанлигига
	Мўртлик харорати		5. Парчаланиш температурасига
	Коррозияга турғунлиги		

Паст, ўрта ва юқори босимда олинган полиэтиленнинг хоссалари

Кўрсаткичлар	Полиэтилен олиш усуллари		
	Юқори босим	Паст босим AlR_2Cl қ TiCl_4	ЎРТА босим Al_2O_3 қ Cr_2O_3
Зичлик kg/m^3	920	950-960	950-970
Молекуляр массаси	15000–35000	70000-350000	10000-100000
Кристаллик даражаси %	55-60	80-87	90-93
Суюқликниш температураси	103-120	125-130	123-133
Рухсат этилган юкланиш kg/cm^2	120-160	280-400	285

Эгилишни эластик модули (модуль упругости) кг/см ²	12000–26 000	65000–75 000	80000–100000
Электр бардошлиги кВ/мм	40	28 -36	40 – 45
Диэлектрикни тангенс бурчаги 10 ⁶ Гц	2.10 ⁻⁴ 5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴ 3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴ 4.10 ⁻⁴

Polietilenning markalari.

Har hil usullar bilan sintez qilingan polietilen usulga qarab markalarga bo`linadi. Misol uchun Rossiyada qabul qilingan standartlarni keltiramiz.

Yuqori bosimda ishlab chiqilgan polietilen GOST 16337 77 bilan ifodalanadi. Bunga ko`ra polietilen markalari quyidagi raqamlar bilan belgilanadi:

- aralashtiruvchi reaktorda sintez qilingan bo`lsa, 10204-003 dan 12502-2000 raqamlar bilan;
- trubasimon reaktorda olingan polietilen 15003-002 dan 18705-200 raqamlari bilan.

Bu raqamli polietilen asosiy (bazoviy) hisoblanadi va oq granula holatda ishlab chiqariladi. Bu marka asosida kompozitsiya tayyorlanadi.

Ayrim markalarning ko`rsatkichlarini keltiramiz.

10204-003 markali polietilen:

Zichligi, g/sm³ 0,9230 - 0,001

PTR g/10 min 0,3 - 15 %

Polietilen ichidagi ayrim qo`shimchalar miqdori, ko`pi bilan 2 - 10 %

18103-35 markali polietilen:

Zichligi g/sm³ 0,9185 0,0015

PTR g/10 min 3,5 30 %

Polietilenda qo`shimchalar miqdori, ko`pi bilan 5 - 30 %

Asosiy markalarni raqami quyidagicha ifodalanadi: birinchi raqami 1 - polimerlanish jarayoni yuqori bosimda trubasimon aralashtiruvchi reaktorda radikal initsiator ishtirokida amalga oshirilgan; keyingi ikki raqam asosiy markaning tartib nomeri; to`rtinchi raqam polietilenni gomogenlash darajasini ko`rsatadi:

0 - suyulmada gomogenlashish

1 - suyulmada gomogenlash bilan.

Beshinchi raqam-polietilenni zichligini belgilaydi. Yana

1 - 0,900 - 0,909

2 - 0,910 - 0,916

3 - 0,917 - 0,921

4 - 0,922 - 0,926

5 - 0,927 - 0,930

6 - 0,931 - 0,939

Tiredan keyingi raqamlar suyulmaning oquvchanligi (PTR) 10 marta ko`paytirilganligidir. Polietilen asosiy markasidan belgilagandan so`ng . (sort) ko`rsatiladi.

Masalan polietilen asosiy markasi 1 - sort polietilen 11503-070, GOST 6337-77, suyulma gomogenizatsiyalanmagan, zichligi 0,917 - 0,921 g/sm³; PTR 7 g/10min

_____o_____

Past bosimda ishlab chiqilgan polietilen GOST 16338-85 bilan ifodalanadi.

Polietilenni suspenziyada yoki gaz fazoda sintez qilish mumkin, shunga qarab u asosiy markasi quyidagi raqamlar bilan belgilanadi:

Suspension polietilen

gaz fazali polietilen

20108-001-----21008-075

271-70-----277-95

Bu raqamlar quyidagi ma`nolarga ega (masalan suspenszion PE)

Birinchi raqam-2 polimerlanish past bosimda katalizator ishtirokida amalga oshirilgan. Keyingi ikki raqam asosiy markaning tartib nomeri. To`rtinchi raqam polietilenning gomogenlanishini ko`rsatadi. Beshinchi raqam polietilenning zichligini belgilaydi. Ya`ni:

6-0,931-0,939 g/sm³

7-0,940-0,947 g/sm³

8-0,948-0,959 g/sm³

9-0,960-0,970 g/sm³

tiredan keyingi raqamlar o`n marta ko`paytirilgan polietilen suyulmasining oquvchanligini ko`rsatadi.

Past bosimda gazofaza usuli bilan olingan polietilen GOST 16338-85 bo`yicha quyidagi ko`rsatkichlarga ega:

Markalari: 276-73 276-85

276-83 276-95

276-84

Zichligi, g/sm³ 0,958 0,963

PTR, g/10 min 2,6-3,2 2,6-3,2

Markalari: 277-73 277-85

277-83 277-95

277-84 277-95

Zichligi, g/sm³ 0.958 0,964

PTR, g/10 min 17,0 25,0

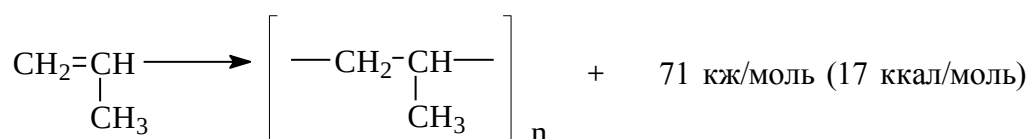
Polipropilen ishlab chiqarish texnologiyasi

Reja:

1. Polipropilenni ishlab chiqarish texnologiyasi.

2. Polipropilenni xossalari.

Polipropilen propilenni polimerlash yo`li bilan olinadi.

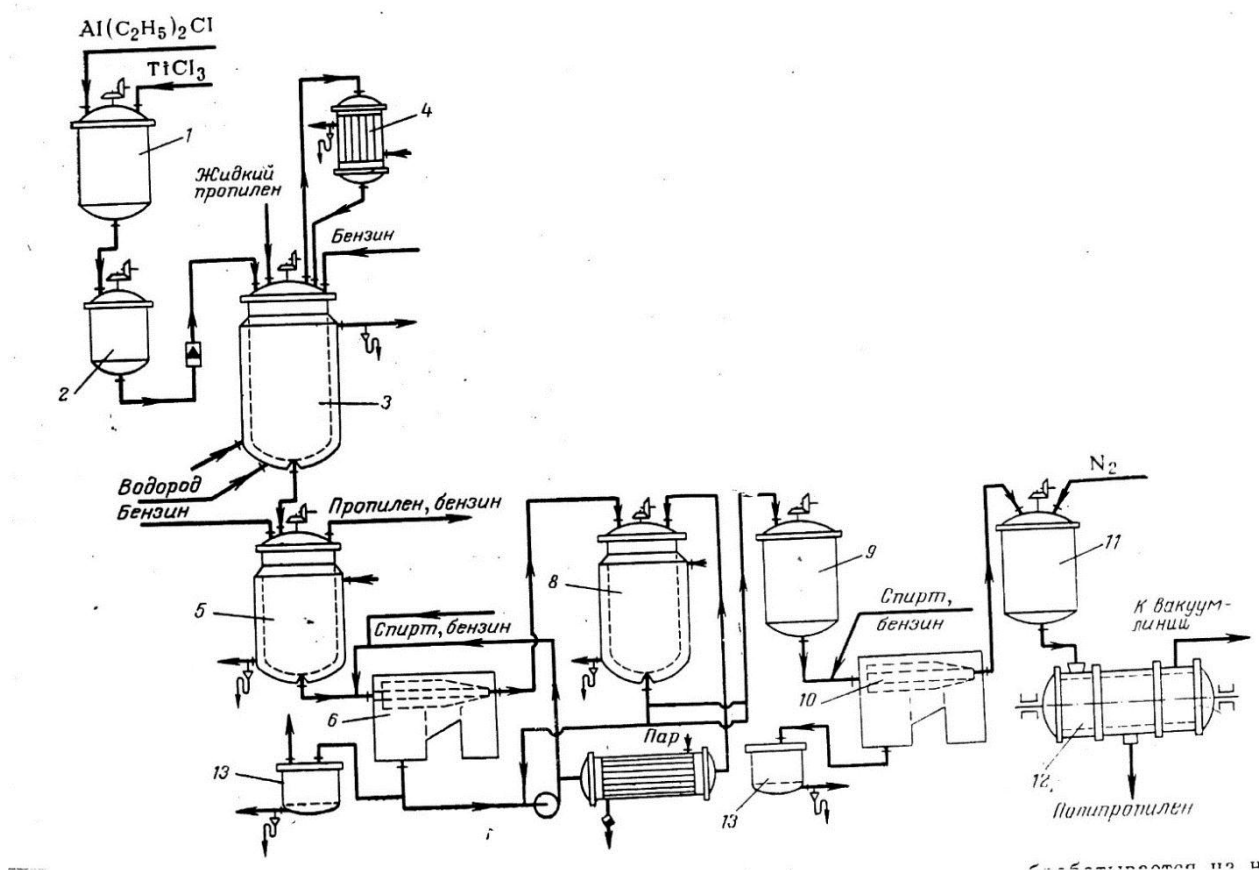


Polipropilen tashqi ko`rinishi va ayrim hossalari bilan polietilenga o`hshash, lekin haroratga turqunligi polietilendan yuqori va bu ko`rsatkich 160-1700S ni tashkil etadi. SHu bilan bir qatorda polipropilen mo`rt polimerdir, mo`rtlik temperaturasi -10-150S.

Kattiq holatdagi polipropilen 1955 yilda ishlab chiqilgan buning uchun kompleks katalizatorlar qo`llanilgan  $\text{AlR}_3$  va  $\text{TiCl}_4$ . 1956 yilda Italiya firmasi "Montecatini" bu texnologiyani ishlab chiqib o`zlashtirdi va taraqqiy ettirdi. SHu sababli 1975 yilda dunyoda 3 mln. tonnadan ortiq polipropilen ishlab chiqildi.

Polipropilen sintez qilish uchun ishlatiladigan propilen 98-99% bo`lishi kerak va bu gaz va neft mahsulotlaridan piroliz orqali olinadi. Polimerlanish uchun ishlatiladigan monomer - propilen namlikdan, oltingugurtdan, kisloroddan va uglerod oksidlaridan tozalangan bo`lishi shart, aks holda bu moddalar katalizatorni zaharlaydi. Katalizator sifatida $\text{Al}(\text{S}_2\text{N}_5)_3$ TiCl_2 qo`llaniladi.

Polipropilen ishlab chiqarish texnologiyasi jarayoni past bosimda polietilen olish texnologiyasidan deyarli farqi yo`q. Polimerlanish reaksiyasi aralashtiruvchi reaktorda olib boriladi va bu reaksiya 70-100 °C haroratda, 10-12 atm. bosimda



Polipropilen ishlab chiqarich jarayonini sxemasi

- 1- Katalizator kompleksni aralashtiruvchi; 2-II oraliq idish; 3- polimerizator; 7- isitgich; 8- katolizatorni parchalash uchun apparat; 9- suspenziyani yioq`uvchi; 10- sentrafuga; 12- vakuum qurituvchi; 13-lovushka

Polimerlanish jarayonida etilenga nisbatan kam issiqlik ajralib chiqadi shuning uchun polimerlanish bir tekisda ketadi va reaksiya haroratini chiqqan issiqlikni osonlik bilan olib chiqish orqali reaktordagi temperaturani nazorat qilinadi.

Polipropilen ishlab chiqish texnologik shemasi rasmda keltirilgan. Bu rasmdan ko`rinib turibdiki, past bosimda polietilen olish shemasidan deyarli farqi yo`q.

Polipropilenni xossalari.

Polimerlanish jarayonida olingan polipropilenda uch hil stereo izomerlar mavjuddir: izotaktik, sindiotaktik va ataktik izomerlar. Izotaktik va sindiotaktik izomerlari polipropilenni kristallik fazasini yuqori koʻrsatkichlarga olib keladi va shu orqali polipropilen polietilenga nisbatan yuqori koʻrsatkichlarga ega. Masalan, oquvchanlik temperaturasi, mustahkamligi, eritmalarga bardoshligi va h.k.

Polipropilenni ayrim nushalarini molekulyar strukturasiga qarab koʻrsatkichlari quyida keltirilgan.

Stereo izomer turi	Zichligi, kg/m ³	Toq, 0C	qovushqoqligi	Kristallik darajasi
Izotaktik	900-920	165-175	2,1	90
Ataktik	850	70-90	0,46	0

Bu koʻrsatkichdan koʻrib turibsizki, izotaktik polipropilen yuqori koʻrsatkichlarga ega.

Polipropilenni asosiy koʻrsatkichlari:

Zichlik, kg/m³ 900-910

Oquvchanlik harorati, 0S 160-175

Shishalanish harorati, 0S -10

Vika boʻyicha issiqlikka chidamlilik, 0S 120

Polipropilendan olingan buyumni -800 °C dan 120 °C gacha ekspluatatsiya qilish mumkin.

Boshqa hossalari boʻyicha (sovuqqa chidamliligidan tashqari) past bosimda olingan polietilendan yuqori yuradi, ayniqsa, fizik-mehanik hossalari.

Polipropilendan ekstruziya, bosim ostida quyish usullari orqali har hil buyumlar olish mumkin: list, elektro-, radio-, teleapparatlarning detallari va juda koʻp uy-roʻzqor buyumlarni olish mumkin.

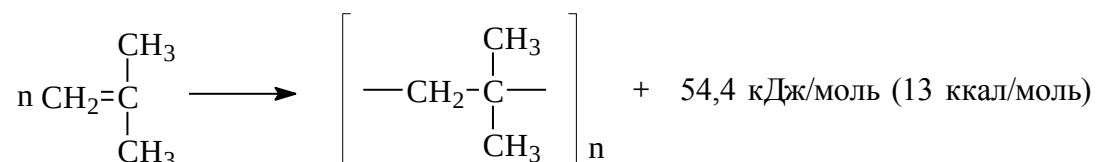
Polipropilenni narhi polietilennikidan pastroq yuradi (tahminan 10 - 15% ga).

Poliizobutilen ishlab chiqarish texnologiyasi

1.Poliizobutilen ishlab chiqarish texnologiyasi.

2.Poliizobutilenning xossalari.

Poliizobutilen izobutilenni polimerlash yo`li bilan olinadi.

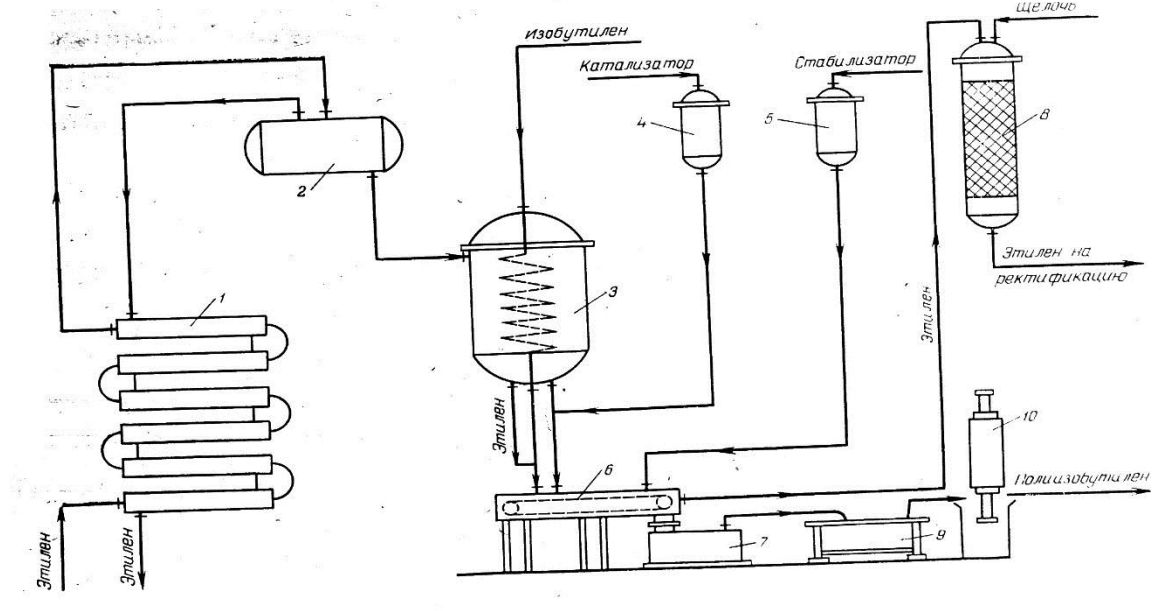


Monomer izobutilen izobutanni yuqori haroratda turli katalizatorlar ishtirokida piroliz qilish bilan olinadi.

Sanoatda ikki hil poliizobutilen olinadi: quyimolekulali (molekula massasi 300-3000) va yuqori molekulali (molekulyar massasi ~200000).

Yuqori molekulali poliizobutilen olish uchun katalizator sifatida bor ftorid (BF₃) qo`llaniladi, aktivator rolini izobutil spirt o`ynaydi.

Bor ftorid ishtirokida izobutilenni polimerlanishi kation mehanizmi orqali ketadi, yuqori tezlikda va past haroratda (-1000S). Polimerlanish tezligini idora qilish uchun reaksiyani suyuq etilen muhitida (-1040S) olib boriladi. Tehnologik jarayon rasmda keltirilgan.



Poliizobutilen ishlab chiqarish jarayoni sxemasi

1-sovutgich; 2-buq`latuvchi; 3-dozator; 4- katalizator saqlovchiL;

5-stabilizator uchun idish; 6-polimerizator; 7-aralashtirgich;8-skrubber; 9-sovutish uchun stellaj;10-press.

Poliizobutilenning xossalari.

Yuqori molekularli poliizobutilen kauchuksimon elastik material, lekin kauchukka o`hshab vulkanizatsiyaga uchramaydi. Chunki, uning makromolekulasida qo`shboq yo`q.

Poliizobutilen yuqori kimyoviy turqunlikka ega, hamda u suv ta`siriga chidamli. Poliizobutilen o`zining elastiklik, sovuqqa chidamlilik hususiyatlari bo`yicha polietilendan, polipropilendan yuqori turadi.

Poliizobutilenning ayrim hossalari: zichligi 9,01-0,93 g/sm³, molekulyar massasi 200000, shishalanish harorati - 750S va hakoza.

Poliizobutilen asosan polietilen biln aralashtirib kabel sanoatida qo`llaniladi. Metall quvurlarni ichki va tashqi sirtlarini kimyoviy muhit ta`siridan saqlash uchun qoplama sifatida va bir qancha texnik tarmoqlarda qo`llaniladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Nima uchun o`rta bosimli polietilen deb ataladi?
2. O`rta bosimli polietilen mshlab chiqarish texnologik shemasini tushuntirib bering?
3. YuNIPOL texnologik shemasini tushuntirib bering.
4. Kukun holatda qaysi usul bilan polietilen olish mumkin?
5. O`B-PE olishda qaysi katalizatorlar qo`llaniladi?
6. YuB-PE markalarini tushuntirib bering (konkret marka, masalan: 11503-070)
7. PB-PE markasi 21008-075 qaysi ko`rsatkichlarga ega.
8. Polietilenni hossalriga uning molekulyar massasini, zichligini va kimyoviy tarkibini ta`sirini ko`rsatib bering?
9. Polipropilenni ishlab chiqarish usuli polietilenni qaysi usuliga yaqin?
10. Poliizobutilen olish texnologik shemasini chizing.

FOYDANILGAN ADABIYOTLAR

1. M.A.Asqarov, I.I. Ismoilov, Polimerlar kimyosi va fizikasi, T., O'zbekiston, 2004y, 416b.
2. A.П.Белокурова, Химия и технология получения полиолефинов, Иваново, 2011, 126 стр
3. В.В.Коршак, Технология пластических масс, М., "Химия", 1991.

