

**Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим
вазирлиги
Мирзо Улуғбек номидага Ўзбекистон Миллий университети**

**Кимё факультети
Полимерлар кимёси кафедраси**

РЕФЕРАТ

Мавзу:

ПОЛИЭТИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ МУАММОЛАРИ ВА ИСТИҚБОЛЛАРИ

**Бажарди: 4-курс талабаси
Обидова Г.Ф.
Текширди: Ахмедова Н.Н.**

Тошкент-2015

Режа:

1. Этилен асосида синтезлар
2. Полиэтилен турлари
3. Полиэтилен олиш усуллари
4. Полиэтилен олиш технологияси

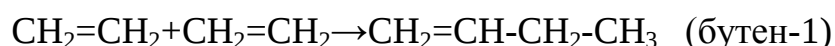
Этилен асосида синтезлар.

Энг аввало этилен асосида бутен-1 ни ишлаб чиқариш жараёнини ўрганамиз, чунки айнан Шуртан ГКМда бутен-1 турли нав ПЭ лар олишда муваффақиятли ишлатлиб келинмоқда.

1. Бутен-1 ишлаб чиқариш.

Бутен-1 қурилмаси. У турли навли ПЭ ларни ишлаб чиқариш жараёнида кенг қулланиладиган бутен-1 ни этиленни димерланиши орқали олишга ихтисослашган.

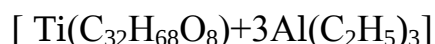
Жараён кимёси. Бутен-1 ни олиш жараёни асосида этиленни катализаторни суюқ муҳитида димерланиш реакцияси ётади. Катализаторнинг белгиси (ТЭА+LC-2253) Реакция ҳарорати 50-55⁰с, босим эса 2250- 2350 кПа



Катализатор алкилалюминий билан титан қотишмасидир. Улардан биринчиси- ТЭА (триэтилалюминий- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) ва иккинчиси LC-2253(JFP-фирмадаги номи) титан бирикмаси- $\text{Ti}(\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{O}_8)$ титаннинг н-бутил ортотитанат тетраметилен этерати.

Катализатор ТЭА аланга олувчи, сув билан шиддатли реакцияга кириб $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва C_2H_6 ҳосил қилувчи модда бўлгани учун у махсус контейнерларда ишлаб чиқувчилардан олиб келинади. Реакцияга уни циклогександаги 5% ли эритмаси ишлатилади.

Ti катализатори ёнгина хафли эмас, лекин кислород таъсирида парчаланиши мумкин бўлгани учун ундан азот атмосферасида фойдаланишади.

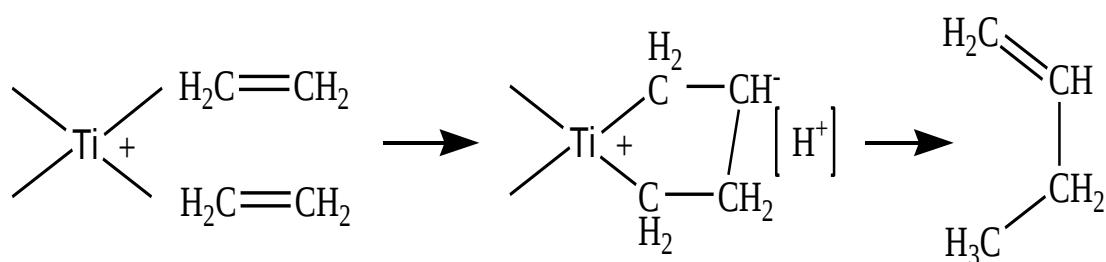


Бутен-1 олиш реакцияси қуйидаги механизм бўйича кетади.

1) Металлоциклик бирикмаларни хосил қилувчи титаннинг 4 валентлик атомида этиленнинг 2 молекуласидан комплекс хосил бўлиши.

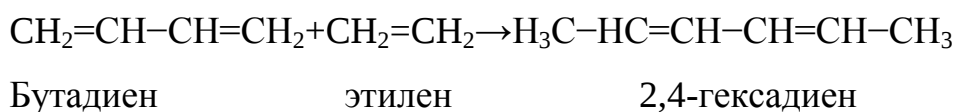
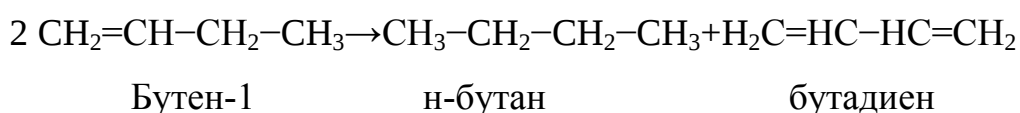
2) β -водороднинг ичкимолекуляр кўчиши натижасида бутен-1 ни хосил бўлиши.

Ушбу изотермик реакция натижасида 18 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади.

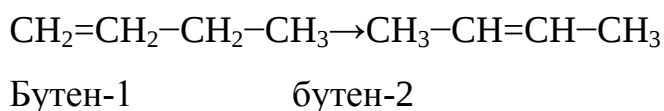


Бутен-1 нинг димерланиши пайтида қўшимча ёнаки махсулотлар пайдо бўладилар;

а) н-бутан ва гексадиенни хосил бўлиши.



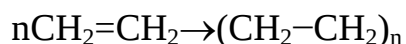
б) Бутен-2 ни хосил бўлиши;



В) Гексен хосил бўлиш реакцияси;



Г) Полиэтиленхосилбўлиши.



Титанасосида катализаторлар этилендан юқоримолекулали полимерхосилқила олиши азалдан маълум эди. Уни олдини олиш учун титан катализатори C_{32}H_6 O_8 ёрдамида модификация қилинган

.Шунинг учун юқоримолекулали ПЭ хосил қила оладиган уч валентли титан комплексига айлана олмайди .

Жараённинг бориши. Иссиқлик алмаштиргичлар орқали харорати ошиб кирган этилен (ДС-3001) жараёнда рецикл(қайтма) бўлиб чиққан этилен билан димерланиш реакторига қиради.

Катализаторлар ТЭА ва LC-2253 ҳам реакторга берилади. Реактордаги харорат $50-55^\circ\text{C}$ бўлиб туриши учун у совитилиб турилади. Реакторнинг қуйи томонидан чиқадиган оқим, хосил бўлиб қолган полимерлардан ажратиб олиниши учун филтрлардан ўтади. Реакторга киришга қадар қайтма этиленга ТЭА катализатори қўшилади. ТЭА LC-2253 катализатор фаоллаштирувчи модда деб хисобланади, лекин Al/Ti катализаторларининг нисбати 1/2 дан ошмаслиги керак. ТЭА ни LC-2253 катализаторга нисбатан кўплиги, реакция тезлигини оширади, лекин шу билан бирга хосил бўлатган полимернинг молекуляр массасини ошириб юбориши мумкин.

Реакторда реакция натижасида реагентлар сатхи кўтарилиб боради ва уни ишлаб бўлган катализатор бўлимига ўтказиш билан бир меъёрда ушлаб турилади. Бутен-1 иссиқлик ва ТЭА таъсирида бутен-2га айланиб қолиш эҳтимоли борлиги учун, уни олдини олиш мақсадида филтрлардан олдин технологик оқимга $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ (моно-2-этилгексиламин) пуркалади. Филтрдан чиққан оқим энди юқори босимли буғ билан иситилиб, ишлаб бўлган катализатор оқимидан бутен-1 чиқариб олинади. Унда бор бўлган этилен ҳам

тегишли ускуналарда ажратиб олинади ва рецикл сифатида жараён бошига жўнатилади. Бутен-1 дистилятлардан чиққанда уни микдори 99,84% бўлиши керак, акс холда у яна такрор дистиллатга жўнатилади.

Полиэтилен турлари

Полиэтилен – термопластик, кимёвий мустахкам, шаффоф полимер. Полиэтилен олиш учун хом ашё сифатида оддий олефин – этилен газидан ишлатилади. Полиэтилен этиленни паст, ўрта ва юқори босимда полимерлаб, 2 дан 5мм ўлчамдаги гранулалар кўринишида олинади.

Полиэтиленнинг тўртта асосий тури мавжуд:

Юқори босимли полиэтилен – ЮБП

Ўрта босимли полиэтилен – ЎБП

Паст босимли полиэтилен – ПБП

Юқори босимли чизиқли полиэтилен – ЮБЧП

Юқорида номлари келтирилган полиэтилен навларидан ташқари, яна полиэтиленнинг махсус турлари мавжуд бўлиб, улар махсус қурилиш материалларини олиш учун ишлатилади, масалан:

Чокланган полиэтилен – РЕХ

Кўпикланган полиэтилен – ПП

Хлорсульфурланган полиэтилен – ХСП

Ўта юқори молекуляр массали полиэтилен – СВМП

Чокланган полиэтилен - РЕХ

Чокланган полиэтилен – молекуляр массаси катта бўлган полиэтилен бўлиб, оддий ПБП чизиқли молекулаларини ионланувчи нурланиш, органосилоксанлар ёки пероксидлар ёрдамида, қўшимач кўндаланг боғларни ҳосил қиладиган юқори босим ёрдамида олинади. Оддий полиэтиленни барча хусусиятларига эга бўлган ҳолда, чокланган полиэтилен мустахкамлиги юқори, иссиққа чидамлилиги юқори, қиздирилганда оқмайди.

ЧП сув таъминоти системалари, қувурлар, иситиш системаси учун ишлатилади.

Кўпикланган полиэтилен

Кўпикланган полиэтилен – экологик тоза, хавфсиз полиэтилен бўлиб, бутан-пропанли аралашма билан кўпиклантириб олинади. Кўпикланган полиэтилен силлиқ сирт юзасига, майдағовакли структурага, юқори қайишқоқликка, эластикликка, юқори кимёвий, биологик барқарорликка ва узок муддатга чидамлилика эга. Кўпикланган полиэтилен ёпиқ ҳаволи ғовакчалардан иборат бўлгани учун, унинг намликни ютиш қобиляти паст, иссиқлик ўтказувчанлиги паст, шунинг учун қурилишда мувффақиятли ишлатилади ва ундан иссиқлик изоляцияси учун материаллар тайёрланади.

Хлорсульфурланган полиэтилен

Хлорсульфурланган полиэтилен – каучуксимон полиэтилен бўлиб, полиэтиленни сульфат ангидриди ва хлор билан таъсирлашиши натижасида олинади. Бундай полиэтилен вулканизация қобилятига эга. Хлорсульфурланган полиэтилен хлорланган углеводородларда ва ароматик эритувчиларда (кислота, толуол) яхши эрийди, ацетонда ёмон эрийди, алифатик углеводородларда умуман эрмайди. ХСП иссиқликка чидамлилиги юқори, температурага чидамлилиги юқори, атмосфера ва кимёвий реагентларнинг таъсирига чидамли; ишқорлар, кислоталар ва кучли оқартирувчиларнинг таъсирига учрамайди, лекин сирка кислотаси, ароматик ва хлорланган углеводородларнинг таъсирида парчаланади. Хлорсульфурланган полиэтилендан поллар учун коррозияга чидамли қопламалар, елимлар, герметиклар олинади. ХСП асосида бетонни, металлларни ҳимоя қилиш учун ишлатиладиган атмосферага ва коррозияга чидамли бўёқлар ва лаклар, кимёвий агрессив ва атмосфера таъсиридан ҳимоя қилувчи материаллар олинади.

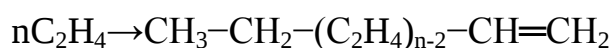
Ўта юкоримолекулали полиэтилен –паст босимда олинадиган полиэтилен, мустахкамлиги юқори, экстремал шароитларга мўлжалланган, полимерланиш даражаси юқори. Универсал физик-механик хоссаларга эга, турли соҳаларда ишлатишга мўлжалланган конструкцион полимер. ЎЮМП совуққа чидамлилиги юқори, коррозияга чидамли, зарбга чидамли, абразив таъсирларга чидамли, ишқаланиш коэффиценти паст, физиологик инерт. ЎЮМП юқори мустахкамликка эга иплар олишда, ўта мустахкам толалар олишда, зарбга чидамли, мой ва бензинга барқарор резинотехник композицион материаллар олиш учун, химояловчи полимер қопламалар олиш учун ишлатилади. ЎЮМП тоғ-бойитиш жихозларини химоя қопламаларини тайёрлаш, конструкция деталлари ва элементларини тайёрлаш учун, озиқ-овқат ва кимё саноати учун филтрлар тайёрлашда, бронехимояловчи воситалар учун ўта мустахкам матолар ва иплар тайёрлашда, спорт инвентарларини тайёрлаш учун ишлатилади.

Полиэтиленнинг барча турлари – бу турли материаллар бўлиб, бир-бирларидан фарқ қилади, битта мономердан олинади. Ишлаб чиқаришда энг оммавий бўлган полиэтилен бу – ЮБП ва ПБП.

Полиэтилен олиш усуллари.

Адабиётлардан маълумки ПЭ ни олишда қўйидаги синтезларни амалга ошириш мумкин:

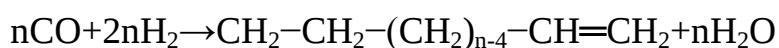
1) Этиленни полимерлаш йўли билан:



2) Диазометандан



3) Водород ва углерод (II) оксидидан



Саноатда ПЭни ишлаб чиқариш фақат биринчи йўл билан амалга оширилади, чунки бунда ҳосил бўлган маҳсулотнинг таннарни паст, сифати

эса юқори. 2-3 –реакциялар эса лаборатория шароитида юқоримолекуляр парафинларнинг физикавий хоссалари билан уларнинг кимёвий тузилишини боғлиқлигини аниқлаш учун тадқиқот ишлари сифатида ўтказилган.

Этиленни нисбатан паст молекулали полимери рус олими Густавсон томонидан 1884 йилда олинган бўлиб у суюқ ҳолатда эди.

Густавсоннинг тажрибаларидан сўнг яна 50 йил давомида юқори молекулали ПЭ олиш устида ҳаракатлар қилинди. Модда миқдорини ошириш учун реакция шароитларини ўзгартириб, катализаторлар алмаштирилар, лекин 100 атм. босимда ҳам молекуляр массаси 100-500га тенг бўлган суюқ полимерлар чиқар эди. Улар синтетик сурковчи мойлар сифатида ишлатилиши мумкин бўлгани учун саноат миқёсида Германияда иккинчи жаҳон уруш вақтида ишлаб чиқарилган.

1933-1936 йилларда инглиз тадқиқотчилари Фосетт ва Джибсон ва совет олими А.И. Динцесслар бир-биридан беҳабар 1000 атм. босим, 200⁰С ҳароратда ва катализатор сифатида оз миқдорда кислородни қўшиб юқори молекулали қаттиқ полимерни олишга муваффақ бўлдилар. Саноат шароитида ПЭ ни ишлаб чиқариш биринчи мартаба 1937 йилда Англияда амалга оширилди. 1938 йилда ПЭ дан сув остида ишлайдиган кабель ишланди, 1944 йилда Англияда “алкатен” деб номланган ПЭ ишлаб чиқарилди, оз вақтдан сўнг Германияда ҳам шу усулда ПЭ олиш учун найсимон реакторли тажрибавий қурилма ишга тушди.

1943 йилда АҚШда юқори босим (1200 ат) ва 200⁰С да ПЭ олина бошланди. Этиленни аввалига этил спиртини дегидрация реакцияси ёрдамида олишган бўлса, нефтни қайта ишлаш газларига эса кейинроқ ўтилди. 1955 йилни охирига келиб АҚШда юқори босимли ПЭ чиқарадиган заводлар сони кўпайди.

ПЭ ни ўрганган сари уни фойдали томонлари кўплиги кашф этилаверди ва уни ишлаб чиқариш хажми кўпая бошлади. ПЭ нафақат кабель саноати, балки коррозияга чидамлилиги учун кимё саноатида, водопровод ва

суғориш тизимлари, қурилиш, қишлоқ хўжалиги ва уй хўжалигида қайишқоқ коплама парда (плёнка)лар сифатида муваффақиятли қўлланила бошланди.

Юқори босим остида ПЭ олиш технологияси ускуналар тузилмаси мураккаблиги (ўта юқори босимни кўтарадиган компрессор, реакторлар учун махсус материалларга мухтожлик) ва этиленни ПЭ га айланиш даражаси паст бўлгани учун жараён айланма зайилда ташкил қилинишига заруратлиги жараённи янада қийинлаштириб юборди. Шунинг учун тадқиқотчилар ПЭни олиш учун паст босимли шароитни қидира бошлашди.

1955 йилда К. Циглер ва унинг ходимлари катализатор сифатида триэтилалюминий билан ўзгарувчан валентли металл тузи(хусусан-Ті хлориди) аралашмасини қўллаб ПЭ олишди. Бунда босимсиз, 70⁰С ҳароратда ароматик ва алифатик углеводородлар мўҳитида жуда юқори молекулали ПЭ олинди. Бу усул саноатда тез ривож топди. Лекин унинг ҳам ўзига яраша камчиликлари бор: катализаторни жараёндан чиқариб олиш учун ундан ювиб тозалаш мумкин эмаслиги, эритувчиларни ёнғинга хавфлилиги ва ҳ. Ундан ташқари олинган ПЭ кристалланиш даражаси юқори ва қаттиқ бўлганлиги учун ундан ҳар турдаги буюмларни ясаб бўлмайди. Масалан юқори босимли ПЭ дан олинадиган қайишқоқ най, шланг ва пардалар паст босимли ПЭдан сифатли чиқмайди.

Циглернинг кашфиётидан биров вақт ўтгач унчалик юқори бўлмаган (35-70 ат.) босимларда углеводород эритувчи муҳитида нисбатан оддий катализаторлар (масалан. алюминий ёки хром оксидлари) иштирокида ПЭ олиш саноат усуллари тўғрисида маълумотлар адабиётда чоп этилди. АҚШда ушбу усул билан чиқариладиган ПЭ “Марлекс” деб номланади.

Техник адабиётларда этиленни полимерлашда яна бошқа усуллар ҳам келтирилган. Улар қуйидагича:

1. 200- 300 атм босимда , 150 -200⁰Сда бензоил пероксиди иштирокида метанолда полимерланиш жараёни.

2. 100 -300 атм, босимда 100-170⁰С да, бензоил пероксиди ёки калий персульфати иштирокида сувли эмулсияда полимерланиш жараёни.

3. Босим 60 атмдан пастроқ, темп харорат -13⁰ дан +20⁰С гача бўлган ораликда оксидланиш –қайтарилиш системалар (водород пероксиди + аскорбин кислотаси + темир(II) хлорид) иштирокида полимерланиш жараёни.

Саноатда қўлланилмаган бўлса ҳам, яна бир усул борки, унда ҳосил бўлган ПЭ тоза, юқори молекулали, занжири тармоқланган юқори сифатга эга. У Со⁶⁰ нинг γ –нурлари таъсирида, 6⁰ дан 220⁰С гача хароратларда ва 50-атм босимда олинади.

Сўнгги йилларда қайнар қатламда металлоцен номли катализаторларни қўллаб юқори молекулали ПЭ олиш ҳам йўлга қўйилган.

Ўзбекистонда ишлаб чиқариладиган ПЭ нинг олиш технологияси юқорида қайд этилган усулларни ўзида мужассамлаган бўлиб, бир технологик тизимдан фойдаланиб юқори, паст ва чизикли паст босимли ПЭ ларни олиш имкониятига эга.

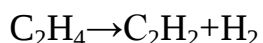
Этилен синтези.

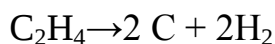
ПЭ ишлаб чиқариш учун хомашё сифатида олинган этилен қўйидаги хоссаларга эга. У рангсиз газ. $T_{\text{қайнаш}} = -103,8^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{суюқ}} = -169,2^{\circ}\text{C}$ ва 760 мм симоб устуни босимда унинг зичлиги 1,26 г/л, 25⁰С да 1,2 г/л ва 1400 атм босимда 557 г/л. Унинг критик харорати 50,6 атмда 9,5⁰Сга тенг. Ҳавода ўз –ўзидан аланга олиш харорати 546⁰С, ҳавода портлашга хавфли концентрациялари 3-34% ҳажмий улушга тенг.

Этилен 350 -400⁰С гача барқарор, ундан юқори хароратларда парчаланишни бошлайди:



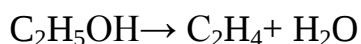
Янада юқори хароратларда эса қуйидагича парчаланеди:





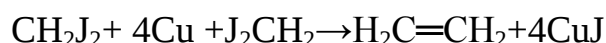
Бу реакциялар этилендан ПЭ олишда ҳам кузатилиши мумкин.

ПЭ ни ишлаб чиқариш ҳажми 1940 йилларгача паст бўлгани учун тоза этиленни асосан этил спиртини дегидратация реакцияси орқали олиниши ўзи кифоя эди.



Бунинг учун озука маҳсулотларни бижғитиб олинган этил спирти ишлатилган. Шуниси қизиқарлики бу реакция ёрдамида Этиленни биринчи марта 1669 йилда немис олими И. Бехер олган ва унга махсус ном бермасдан, янги “ҳаво” деб номлади, чунки ҳамма газсимон моддаларни ўша пайтда “ҳаво” деб номлашган. Янги “ҳаво” қора курумли аланга ҳосил қилиб ёнар, ҳар хил моддалар, айниқса кислоталар билан осон реакцияга киришар ва кимёгарларга маълум бўлган ботқоқ газига ўхшаб, бироз саримсоқ ҳидга эга эди.

Ўша вақтдан 100 йилга яқин вақт ўтгандан сўнг И.Дейман бошчилигидаги голландиялик кимёгарлар яна ушбу реакцияни ўтказиб, ҳосил бўлган газни, яъни “Бехер ҳавосини” таркиби углерод ва водороддан ташкил топганлиги, у осон хлор билан реакцияга киришиб мойсимон модда ҳосил қилишини аниқлашди. Бу моддани “голландиялик кимёгарлар мойи” деб аташди. Бу 1,2-дихлорэтан эди. “Бехер ҳавоси” мой ҳосил қилгани учун уни француз кимёгари Фуркруа олефин, яъни мой ҳосил қилувчи, деб номлади ва бошқа шунга ўхшаш углеводородлар ҳаммаси олефинлар деб номланди. Унинг тузилиши кейинчалик аниқланди. 1860 йилда А. М.Бутлеров метилен иодидни галогенолувчи воситалар (Na амальгамаси, Cu ва б.) билан реакцияга киритиб этилен олди ва унинг молекуласида қўшбоғ бўлиши керак деб тахмин қилди.



Э.Эрленмейер ҳам тўйинмаган углеводородларда углероднинг икки атоми иккита валентлик орқали бир бири билан боғланган деб ўйлади ва унинг бу фикрини кейинчалик А.Кекуле қўллаб қувватлади.

Ҳозирги пайтда ПЭ ни олиш учун асосий хомашё бу табиий газ ва нефт билан бирга чиқадиган йўлдош газлардир. Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган газлар шулар жумласидандир. Нефтдаги юқори молекулали углеводородларининг крекинги ($400-450^0$) ва пиролизи ($\sim 700^0\text{C}$) жараёнида газлар аралашмаси: C_2H_4 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , изо- C_4H_{10} , C_4H_8 , C_5H_{12} , C_5H_{10} ва б. ҳосил бўлади. Улардан ажратиб олинган этиленни ПЭ ишлаб чиқаришга ёки бошқа органик моддалар ишлаб чиқаришга жўнатилади.

Газ конларидан чиқадиган табиий газлар асосан метандан (97-98%гача) иборат ва улар ёқилғидан ташқари асосан ацетилен, аммиак ва улар ҳосилаларини олиш учун қўлланилади. Шўртан газ таркибида этан фракцияси 6% га яқин бўлгани учун ундан этанни ажратиб, этилен олиш мақсадга мувофиқ.

Ўзбекистон газ саноатининг тарихига назар ташласак, шу маълум бўлдики биринчи газ кони Сеталан-тепа ва Қизил –қум саҳросида 1953 йилда очилди, 1962 йилда Газли кони ишга тушиши билан Уролдаги саноат объектларни ва собиқ иттифоқнинг Европа қисмини газ билан таъминлаш учун Бухоро –Урол ва Ўрта Осиё- Марказ трансконтинентал газ қувурлар ётказилди.

Табиий газ ва суюқ углеводородларнинг тобора кўпроқ ишлаб чиқарилиши нефт ва газкимё саноатини ривож топишига асос бўлди.

Ўзбекистонда нефтга саноат даражасида ишлов бериш 1885 йилда бошланди. Фарғона водийсидаги иккита қувурдан олинган нефтни кичик заводда ҳайдашар, олинган керосинни эса туя ва араваларда Андижон, Қўқон

ва Тошкент пахта тозалаш ёғ-мой заводларига ва ёритиш учун аҳолига жўнатилади, мазут эса темир йўлда ёқилғи сифатида ишлатилади эди.

Республика ҳудудида 1906 йилда Олтиариқ, 1958 йилда Фарғона нефт қайта ишлаш, 1972 йилда Муборак газни қайта ишлаш заводи, 1980 йилда олтингугуртни тозалаш мосламаларга эга бўлган Шўртан газ мажмуаси ва 1997 йилда Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи ишга туширилди. 2000 йилда Фарғона нефтни қайта ишлаш заводида гидросульфуризация ускунаси ишга туширилди ва завод қайта таъмирланди. 2001 йилда Шўртан газкиме мажмуаси (ГКМ) қурилди ва ишга тушди.

Муборак ГКЗда асосий жараёнлар паст температуралардаги газни сепарация (ажратиш) ёрдамида суюлтирилган газ, газконденсат ва олтингугурт олишдан иборат. Бу заводда йилига 24 млрд м³ газ қайта ишланади. Шўртан нефт газ корхонасида олтингугуртни цеолитлар ёрдамида ажратиб олиш йўлга қўйилган.

Шўртан ГКМда йилига 4,5 млрд м³ газ қайта ишланади, 137 минг т суюлтирилган газ, 130 минг т. енгил конденсат, 4,2 млрд м³ товар газ ва 4 минг т. олтингугурт ишлаб чиқарилади. Тозаланган газ магистрал газтранспорт тизимига жўнатилади. Иқтисодчилар айтишича, газ саноати яхши даромад бериши учун ундан ПЭ ишлаб чиқаришни жорий қилиш керак. Бу тадбир ҳақиқатдан ШГКМда амалга оширилди ва у ерда йилига 125 минг т. ПЭ ишлаб чиқарилмоқда.

Шўртан ГКМ ни маҳсулотининг кенг кўламлиги Ўзбекистон иқтисодиётининг кўп соҳаларини турғун ва самарали ривожланишига ўзига хос катализатори бўлиши мукин. Янги технологиялар пайдо бўлишига замин бўлиб, ўрта ва кичик бизнесни фаол ривожланишига, республиканинг экспорт потенциали ошишига сабабчидир. Ҳақиқатан нефт маҳсулотлар ва суюлтирилган газ Россия, Украина, Тожикистон, Қирғизистон, шунингдек узоқ хориж мамлакатларига экспорт қилинмоқда. Табиий газни экспорти қилишни давлатлар – Қирғизистон, Тожикистон, Қозоғистон ва шимолий

йўналишларга амалга оширилади. 2003 йилдан полиэтилен ва олтингугурт Қозоғистон, Россия, Хитой, Эрон ва Туркияга экспорт қилина бошланди.

Нефт ва газни қувурдан чиқаришдаш бошлаб, тайёр маҳсулотни истеъмолчига етказишгача бўлган фаолиятини координация қилиш ва уларни ягона ишлаб чиқариш комплексига бирлаштириш мақсадида 1992 йили Ўзбекистон ҳукумати қарори билан Республика “Ўзнефтегаз” концерни яралди ва сўнгра у нефт ва газ саноати Миллий корпорациясига айланди.

1998 йил 11 декабр №УП- 2154 рақамли Президент кўрсатмаси ва Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг тегишли фармони билан “Ўзбекнефтегаз” Миллий корпорацияси “Ўзбекнефтегаз” Миллий холдинг корхонасига айлантирилди. Бундан кўзланган мақсад республиканинг нефт ва газ саноатида бозор муносабатларини чуқурлаштириш, бу эса ўз навбатида чет эл инвестицияларни жалб қилиш ишларини фаоллаштиришга катта имкониятлар очиб беради.

Ҳақиқатан Шўртан ГКМсини халқаро ҳамкорликни муваффақиятли мисоли деса бўлади. Уни маблағ билан таъминлаш, лойиҳалаш ва қурулишида, ходимларни тайёрлашда АҚШ, Япония, Италия, Германия, Канада, Франция, Жанубий Корея, Россия ва б. давлатлар иштирок этдилар.

Жараён технологияси. Этиленни ишлаб чиқариш технологияси бир неча жараёнлардан иборат. Уларнинг кетма-кетлиги қуйидагича:

1. Табiiй газни нордон газлардан тозалаш.

Этиленни олиш жараёнида аввало табiiй газни тозалаш керак. Чунки унинг таркибидаги H_2S ва CO_2 лар кейинги босқичларни ўтказишда ноҳуш ҳолатларни келтириб чиқаради.

Буни турли йўллар билан амалга ошириш мумкин. Уларни қўйидаги гуруҳларга ажратиш мумкин:

· H_2S ва CO_2 ларни абсорбентлар билан кимёвий боғланишига асосланган хемосорбцион усуллар;

- органик ютувчиларда нордон компонентлар эриши орқали ажратиш мумкин бўлган физикавий абсорбция жараёнлари;
- кимёвий ва физикавий абсорбцияларни бир вақтни ўзида қўллаган қўш жараёнлар;
- ютилган водород сульфидни олтингугуртга айлантириб берадиган оксидловчи жараёнлар;
- қаттиқ ютувчи–адсорбентлар (молекуляр элактар, активланган кўмир ва б.) юзасида газ компонентларни ютишга асосланган адсорбцион жараёнлар;

Таклиф қилинган усуллардан кераклигини танлаш кўп факторларга боғлиқ, улар ичида энг асосийсилари–хомашё газни таркиби ва хоссалари талаб қилинган тозалик даражаси, тозаланган газни ишлатиш соҳаси ва б.

Дунё амалиётини таҳлили шуни кўрсатадики, газларни тозалашда асосан абсорбцион усуллар кенг тарқалган. Оксидловчи ёки адсорбцион усуллар фақатгина кичик оқимли газлар ёки газларни нозик тозалаш жараёнларида қўлланилади.

Саноатда ишлатиладиган абсорбентларга қуйидаги талаблар қўйилади:

- миқдори мўл бўлиши
- юқори ютувчи қобилиятли
- паст буғ босимга эга бўлиши
- қовушқоқлиги юқори бўлмаслиги
- иссиқлик сиғими паст бўлишлиги
- токсикологик хусусиятлари кам бўлиши
- танловчанликка эга бўлиши керак

Хемосорбентлар ичида энг кенг кўламда ишлатиладиганлари алканолламинлар бўлади. Уларга битта ёки бир неча водород атомлари спирт

радикали ёки спирт билан углеводород радикалларига алмашган NH_3 ҳосилалари деб қараш мумкин.

Улар қуйидагилар:

Моноэтаноламин (МЭА) $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

Диэтаноламин (ДЭА) $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

Дигликоламин (ДГА) $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

Диизопропаноламин (ДИПА)

$\text{HO—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—OH}$

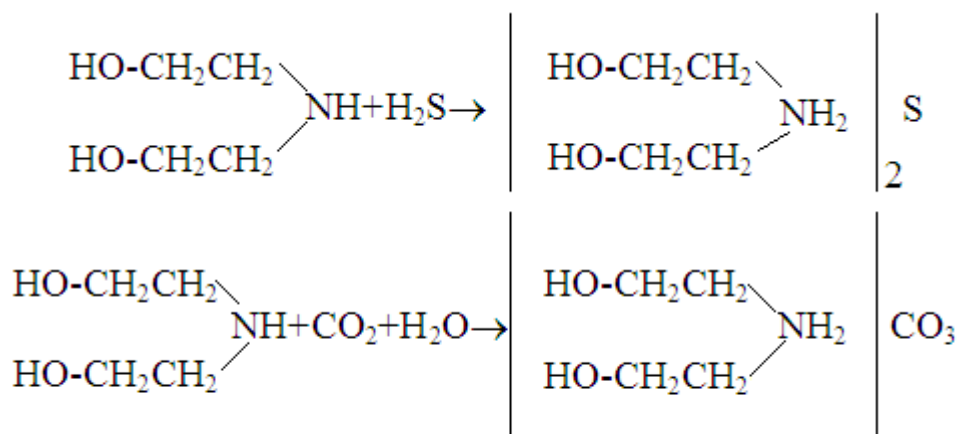
Триэтаноламин (ТЭА) $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

Метилдиэтаноламин(МДЭА) $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

Алколаминлар таркибида камида битта гидросил(—OH) ва битта аминогурӯх (—N—) мавжуд, чунки гидроксил гурӯх моддани тўйинган бўғ босимини пасайтириб, аминни сувда эрувчанлигини оширади, аминогурӯх эса сувли эритмаларни ишқорийлигини ошириб H_2S ва CO_2 лар билан таъсирлашишни кучайтиради.

Алколаминлар — сув ва қуйи молекулали спиртлар билан яхши аралашадиган, лекин қутбсиз эритувчиларда деярли эримайдиган, рангсиз, қовушқоқ, гигроскопик суюқликлардир ва газ тозалаш жараёнида уларнинг сувли эритмаси ишлатилади.

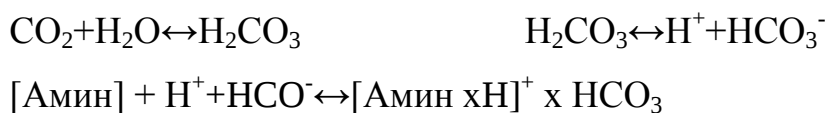
Алколаминлар асослар бўлганлиги учун H_2S ва CO_2 газлари билан осон реакцияга киришиб сувда эрийдиган тузларни ҳосил қилади.



H_2S билан барча аминлар тез суръатларда гидросульфид ёки сульфидлар ҳосил қилади.

Бирламчи ва иккиламчи аминлар CO_2 билан тезда карбонатлар ҳосил қилиб реакцияга киришади.

Учламчи алканоламинда ҳаракатчан водород бўлмаганлиги учун у CO_2 билан карбонат ҳосил қилиши суст кечади, таъсирлашиши секин ҳосил бўладиган карбонат кислотаси билан содир бўлади:

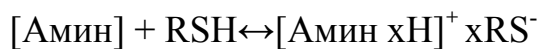


Реакциянинг охириги маҳсулотлари карбонат ва бикарбонат бўлади. Учламчи аминлар билан H_2S ва CO_2 таъсирлашиш тезлигида бирламчи ва иккиламчи аминларга нисбатан фарк H_2S ва CO_2 учун каттароқ бўлганлини сабабли, учламчи аминларни H_2S ни унинг CO_2 билан аралашмасидан ажратиб олишда қўллаш мумкин.

Алканоламинларнинг реакция қобилияти қўйидаги кетма-кетликда ўзгаради: бирламчи > иккиламчи > учламчи аминлар ва бу ҳолат уларнинг асослиги билан мос келади. Алканоламинлар CO_2 билан ҳар хил қўшимча маҳсулотлар ҳосил қилади. Уларнинг бир қисми абсорбентнинг регенерацияси вақтида парчаланиб яна алканоламин чиқади, бир қисми эса

кайта тикланмаганлиги учун йўқолади. Бу кўпроқ бирламчи алканоламинлар учун хос.

Меркаптанлар кислота бўлганлини учун алканоламинлар билан сувда эрийдиган меркаптидлар ҳосил қилади.



R- углеводород радикали

Меркантанларнинг кислоталиги H_2S ва CO_2 никидан пастрок, шунинг учун H_2S ва CO_2 меркантанларни аминли бирикмалардан сиқиб чиқаради. Демак, H_2S ва CO_2 бор бўлган газдан меркантанларни тўлиқ ажратиш мумкин бўлмайди.

Газларда яна COS (углерод сулфоксид) яъни углеродни олтингугуртли оксиди ҳам бўлиши мумкин. У ҳам алканоламинлар билан реакцияга киришиб тиокарбонатлар ҳосил қилиши мумкин.

2. Табиий газни куритиш. Метан, этан, пропан, бутанни ажратиш.

Нордон газлардан тозаланган табиий газдан этанни ажратиш олиш жараёни газларнинг суюқланиш харорати бир биридан фарқланишига асосланган. Қуйида босим 1 атмга тенг булганда газларни қайнаш харорати келтирилган.

$$T_{\text{к}} \text{H}_2 = -252,8^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{N}_2 = -195,7^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{Хаво} = -192,0^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{O}_2 = -183,0^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{CO} = -191,5^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{CH}_4 = -161,4^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{C}_2\text{H}_6 = -88,3^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{C}_2\text{H}_4 = -103,8^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{C}_3\text{H}_6 = -47,0^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{C}_3\text{H}_8 = -44,5^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{н-C}_4\text{H}_{10} = -0,5^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{C}_3\text{H}_8 = -44,5^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}} \text{н-C}_4\text{H}_{10} = -0,5^\circ\text{C}$$

Аввало тозаланган газни куритиш керак. Бунинг учун у цеолит тўлдирилган курилмалар ичидан ўтади. Сўнгра у совитилиб метандан ташқари газлар суюқлангандан кейин дегидратизатор орқали ўтказилади ва тепасидан чиққан метан газни истемолчиларга қувур орқали 40,0 °С ва 56 кПа босим остида жўнатилади.

Дегидратизаторнинг остки қисмидан чиққан суюқ фаза дегидратизаторга берилади ва ундаги иш зайли туфайли ускунанинг юқори қисмидан этан чиқариб олинади ва пиролиз печига берилади.

Қолган газлардан бутанлар ҳам ажратиб олинади ва истемолчиларга жўнатишга қадар омборхоналарда сақланади. Чизмада Шўртан ГКМда жорий қилинган тизм келтирилган.

Ундан ташқари табиий газдан олтингугурт ажратиб олинади ва у ҳам қимматли маҳсулот ҳисобланади.

3. Пиролиз жараёни.

Дегидратизатордан чиққан этан газни иссиқлик алмаштиргичлардан ўтиб, ҳарорати 60 °С га келганда сатураторда сув буғларига тўинтирилади.

Сатураторнинг юқорисидан чиққан газга (124 °С) диметилдисулфид қўшилади. Унинг ёрдамида пиролиз вақтида кокс ҳосил бўлишини олди олинади. Пиролиз жараёни икки босқичда бориб, печнинг 1-конвекцион қисмида 600-650 °С гача қизиб, печнинг 2-қисми-радиан қисмига келади, 840 °С гача қизийди ва парчаланади:



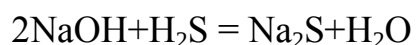
Пиролиз газни печдан чиқиб тобловчи буғлатиш минора кўринишидаги ускунадан ўтади ва тезда совийди, йўқса иккиламчи реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиши мумкин. Кейинги иккинчи шундай минорадан ўтиб 210 °С да

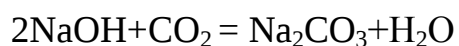
келаётган газ оқими 39°C гача совийди. Бунда газнинг таркибидаги сув олиб қолинади, газ тобланади.

Бу минорада асосий суюлтирилган буғ ва оғир бензинлар совутиш суви ёрдамида конденсация қилинади. Совутилган газ пастки секциядан совутишни давом эттириш учун юқори секцияга ўтади ва оғир бензин сувдан ажратиб бензин сақлагичга тушади ҳамда насос ёрдамида буғ қозонхонанинг ёнилғи тизимига юборилади.

Тобловчи миноранинг пастки қисмидаги техник сув сув тозалаш иншоотига, кейин сатураторга берилади. Тобловчи сувнинг водород кўрсаткичи (рН) ни диққатлик билан кузатиш керак. Сувнинг мухити унда минорада нордон газлар эриганлиги туфайли нордон бўлади, шунинг учун тобловчи сувнинг чиқиш йўлига 2% ли ишқор эритмаси берилади ва рН 6,0-6,5 атрофида ушланади. Ишқорли минорада оз миқдорда полимер мойи (сарик мойлар) ҳосил бўлади. Полимер мойи миноранинг тагидан дегазация қилиниб махсус идишларга солинади ва комплекс ташкарасига чиқариб ташланади. Агар сарик мой тизимда кўп қолиб кетса, қўшимча реакциялар,масалан полимерланиш реакциялари, давом этиб қизил мой ҳосил бўлади .

Тобловчи минорасининг тепасидан чиққан пирогаз ажратгичга тушади (38°C, Р=33кПа) ва конденсатдан ажратилади. Ажратгичнинг юқори қисмидан чиққан пирогаз компрессор ёрдамида босими 134кПа гача оширилади. Босими оширилиши муносабати билан газнинг ҳарорати кескин кўтарилади, шу сабабли газни совутиш мақсадида улар иссиқлик алмаштиргичлардан ўтказилади. 37С гача совиган ва Р=825кПа бўлган газ иссиқлик алмаштиргич орқали ишқорли миноранинг тўлдиргичлари остидан берилади. Бу минорада газ 10% ли натрий гидроксид ёрдамида қолган нордон газлардан тозаланади.





Миноранинг юқори кисмидан чиккан газ (пирогаз) ажратгичга берилади. Унинг юқорисидан чиккан пирогазнинг босимини ошириш учун компрессорга берилади. Компрессорга ўтган газнинг босими 17кг га ошади, лекин харорат эса 100 С гача кўтарилади. Хароратни тушириш учун махсулот яна совитилади ва нихоят газнинг босими 34кг га етказилиб, харорат эса -59С булган газ кейинги ажратгичларни юқори кисмидан чикиб иссиқлик алмаштиргичлардан -98С гача совитилиб кейинги ажратгичга узатилади. Сунг яна -135С гача совитилади ва яна ажратгичга берилади. Бу хароратда Н₂ газ ҳолатида ажратгичнинг юқори кисмидан чикиб тозалаш қурилмасига юборилади. Тозаланган водороднинг бир кисми ацетиленни гидрогенлаш, бир кисми эса ПЭ заводида полимерланиш реакциясида телалар сифатида ишлатиш учун юборилади.

Ажратгичларнинг остки кисмидан чиккан суюк фазалар деметанизаторга берилади. Унинг юқорисидан чиккан тоза метан ёкиш учун машъал (машъал)га жунатилади. Деметанизаторнинг остидан чиккан суюк фаза деэтанизаторга берилади.

Деэтанизатор 44 ликобчадан иборат булиб, вазифаси ацетилен, этилен, этанларни ажратишдан иборат. Деэтанизаторнинг остки кисмидан чиккан суюқликлар (пропан 30,3%, бутадиеен 26%, оз микдорда бутан аралашмаси) ёкилги сифатида машъалга жўнатилади.

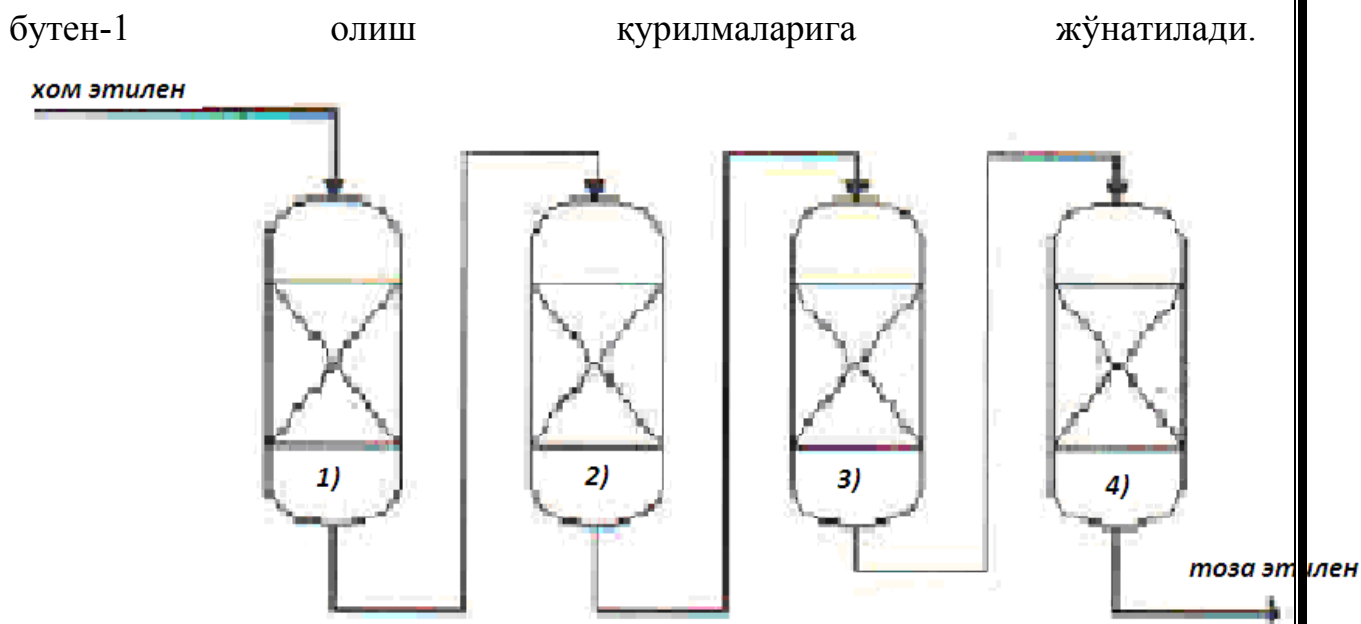
Деэтанизаторнинг юқори кисмидан чиккан газ (СН₄-0,04%, С₂Н₆-41,71%, С₂Н₄-57,72%, С₂Н₂-,34%) иссиқлик алмаштиргичдан ўтиб харорати -14С га тушиб, ажратгичга берилади. Ажратгичнинг остидан чиққан суюк фаза пуркатиб суғориш учун минорага қайта берилади. Ажратгичнинг юқорисидан чиққан газ иккига бўлиниб, бир кисми иссиқлик алмаштиргичлар орқали харорати 38Сга кутарилиб ацетилен конвертерига берилади. У ерга яна 99,95% тозалигида водород берилади ва ацетилен билан

бирикиб этиленга айланади. Конвертер ичида катализатор сифатида палладий (Pd) ва алюминий оксиди Al_2O_3 ишлатилади. Бу ерда ис газ CO бўлмаслиги керак, акс холда у реакцияни тўхтатиб қўяди. Харорат $38-80^\circ\text{C}$ бўлиши керак, чунки хароратнинг ошиб кетиши этиленнинг этанга айланиб кетишига олиб келади.

Конвертернинг остки кисмидан чикаётган газ (C_2H_4 -58,9%, C_2H_6 -40,88%) иссиқлик алмаштиргичдан -12°C гача совитилиб аралаштиргичда суюк этан ва этиленлар билан аралаштирилиб ажратгичга берилади. Ажратгичда суюк холдаги этилен, яшил мой ажратилади. Ажратгичнинг остки кисмидан чиққан суюқликлар дезтанизаторга қайта берилади.

Ажратгичнинг юқори қисмидан чиққан этилен ва этан цеолит билан тулдирилган курутувчи мосламаларда намликдан тозаланади, акс холда гидратлар хосил булиб қолиши мумкин. Курутилган газ (C_2H_4 -58,92%, C_2H_6 -41,39%) ректификацион минорага берилади ва унинг махсус туйнигидан чиққан газ иккига булинади ва бир қисми яна ректификацион минорага пуркатиб суғориш учун қайта берилади.

Миноранинг юқорисидан чиққан этилен (99,38%) иссиқлик алмаштиргичга берилиб харорати $32,7^\circ\text{C}$ га туширилиб яна нордон газлардан тозалаш учун жўнатилади. Шундай йул билан олинган ва тозаланган этилен 99,99% тозаликка эга ва у саклаш сферасига йиғилиб у ердан полиэтилен ва



1-расм Этиленни C_2H_2 (1), CO (2), O_2 (3), H_2O (4) дан тозалаш миноралари

1-Палладий билан тўлдирилган минора

2-Мис (II) оксиди билан тўлдирилган минора

3-Мис (I) оксиди билан тўлдирилган минора

4-Молекуляр элақлар билан тўлдирилган минора

Шундай қилиб Шуртан газидан этанни ажратиб олиш, ундан этилен хосил қилиш, қушимча газлардан тозалаш мураккаб жараён бўлиб, унинг соддалаштириш, қискартириш янги технологияларни талаб қилади ва ушбу йўналишда бутун дунё полимерчилари доимий изланишдадирлар. Олинган этилендан эса нафакат асосий махсулот-полиэтилен, балки катор керакли моддалар олиш мумкинки, қуйудаги мисоллар уни тасдиқлайди.

Полиэтилен ишлаб чиқариш

1. Юкори босимда полиэтиленни ишлаб чиқариш.

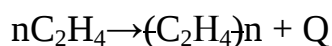
Аввало полиолефинлар ишлаб чиқариладиган қурилмалардан фойдаланиш вақтида уларнинг хомашёлари ва ёрдамчи материаллари ёнувчан ва портловчи эканлигини ёддан чиқармаслик керак. Ёнғинга ҳафлилиги билан бу ишлаб чиқариш А категорияга тааллуқли. Уларнинг ҳаво билан маълум таркибдаги аралашмалари (ҳажмий %) портлайди.

Чунончи:

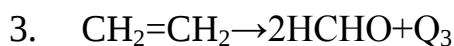
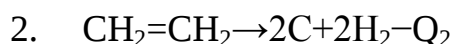
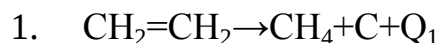
Этилен	3,0-32,0	Бензин буғлари	1,2-7,0
Пропилен	2,0-11,0	Гептан буғлари	1,1-6,7
Бутен-1	1,7-9,6		
Изопропилен спиртлари буғлари		2,0-12,0	
Водород	4,0-75,0	Углерод оксиди	12,5-75,0

Шу билан бир каторда этилен, пропилен ва бутен-1 кучли наркотиклар, водород ва углерод оксиди-бўғувчи газлардир. Шунинг учун курилмани ишга туширишдан аввал хар бир ускунани, қувурлар ва арматурани зич ёпилишига ишонч ҳосил қилиш учун юқори босимда азот бериб текширилади. Иш вақтида газлар сизиб чиқа бошласа, ускуналарни дархол тўхтатиб, шамоллатиш тизимларини жадаллик билан ишга тушириш керак. Албатта бу ишлаб чиқариш бошқаларга ўхшаб авария ҳолатлари тўғрисида дархол хабар берувчи тизим билан жихозланган бўлиши керак.

Юқори босимда этиленни полимерланиши радикал механизм бўйича иссиқлик чиқиши билан содир бўладиган жараён.



Полимерланиш реакцияси учун инициатор сифатида кислород (0,05-0,1%) ёки пероксидлар қўлланилади. Жараёнда ёнаки реакциялар ҳам кетиши мумкин. Улар қуйидагича реакциялар бўйича содир бўлади:



1 ва 2 - реакциялар бўйича чиқадиган газлар реактордаги босимни ошириши мумкин, лекин 3-реакция бўйича чиқадиган формальдегид полимерланишни сусайтириб қўяди. Жараён тўғри йўналиши учун хароратни кузатиб чиқаётган иссиқликни чиқариб туриш лозим.

Жараён тезлиги ва полимернинг унуми этиленнинг тозалик даражасига (99,9% бўлиши керак), инициатор миқдори, харорат ва босимга боғлиқ.

Юқори босимда полиэтилен (ПЕЮБ) олиш жараёни узлуксиз зайлди кечади ва қуйидаги асосий боскичлардан ташкил топган: инициаторни тайёрлаш; янги ва кайтма этиленни инициатор билан аралаштириш; газни сиқиш; этиленни полимерланиши; полиэтиленни реакцияга киришмаган этилендан ажратиш; полиэтиленга қўшимчалар қўшиш ва гранулалаш.

Полимерланиш жараёни аралаштиргичли автоклавларда ёки илонсимон найли реакторларда олиб борилади. Аралаштиргичли реакторнинг унумдорлиги юқорироқ, этилен ва инициатор реакторнинг хар хил жойларига киритилиб турилади. Инициаторлар: учламчи бутил пероксиди $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - сариқ рангли суюқлик, додецил пероксиди $\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ оқ рангли кукун ва учламчи бутилпербензоат $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ - тиниқ рангсиз суюқлик. Уларни жараёнга киргизишдан аввал парафин мойида эритилади. Мономер ва инициаторлар реактор ҳажмида бир текисда тарқалганлиги учун хосил бўлган полимернинг молекуляр массаси бир жинсли. Бу реакторга этилен 30-40°C да киритилади, сўнг полимерланиш жараёни иссиқлиги билан қизийди. Аралаштириш туфайли маҳаллий қизиб кетишлари кузатилмайди, аксинча харорат реактор ҳажми бўйича бир хил. Автоклалда полимерлаштириш 155-280°C харорат ва 110-155 МПа босимда 0,2-0,5%(ҳажмий) пероксидлар иштирокида олиб борилади. Бу кўрсаткичлар олинадиган ПЭнинг маркасига мос равишда ўзгартирилиб турилади. Агар суюкланиш индекси юқори бўлиши керак бўлса, жараён харорати ва

инициатор миқдори камайтиради. Маълумки суюқланиш индекси ёки суюқланманинг оқувчанлик кўрсаткичи (СОК) полимерларнинг молекуляр массасига боғлиқ бўлади. Уни аниқлаш учун диаметри 2,095 мм, узунлиги 8 мм булган стандарт капилляр орқали 190⁰С да 10 минут давомида 21,6 Н (2,16 кгк) юклама остида ўтадиган полимер массаси ўлчанади. Полимерланиш жараён параметрларини узгартириб ушбу кўрсаткич 0,2-20/10 мин ва зичлиги 913-928 кг/м³ бўлган маркаларини олиш мумкин.

Ушбу жараёнда қўлланиладиган органик пероксидлардан бири учламчи бутил пероксиди бўлиб, у қуйидагича парчаланади:

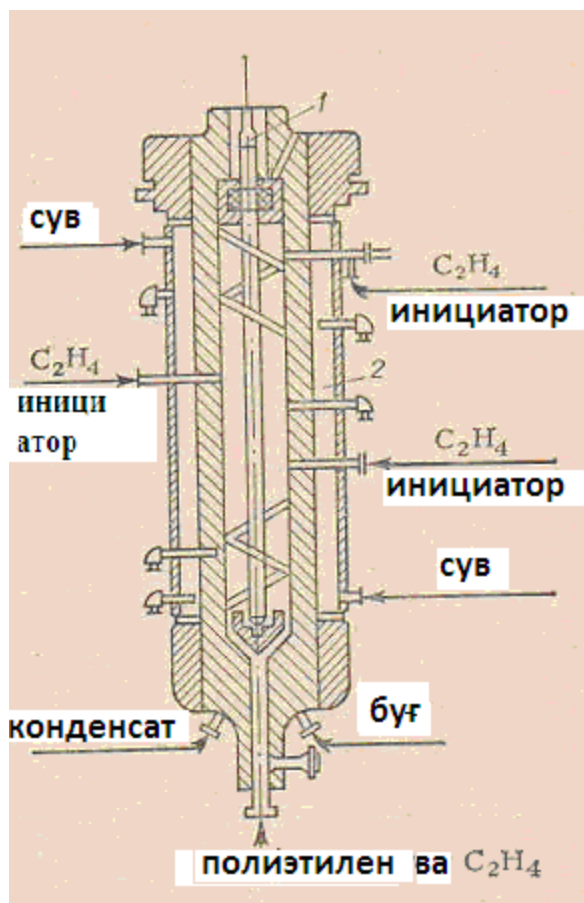


Занжир ўсиши ва узилиши одатий механизмлар бўйича кечади. Занжирни кўчиши туфайли полимернинг молекуляр массасини бошқариш мумкин. Бу мақсадда водород ёки пропан ишлатилади:



Хосил бўлган радикалнинг фаоллиги кам бўлганлиги учун полимерланиш жараёни сусайиб қолади. Занжир полимерга ҳам кўчиши мумкин. Бунда макромолекулада фаол марказ хосил бўлиб, ёнаки метил, этил, бутил ва ундан узунроқ гурухлар хосил бўлиб, тармоқланган, демак зичлиги паст полиэтилен хосил бўлишига олиб келади.

Автоклав типидagi реакторнинг тузилиши__расмда келтирилган.

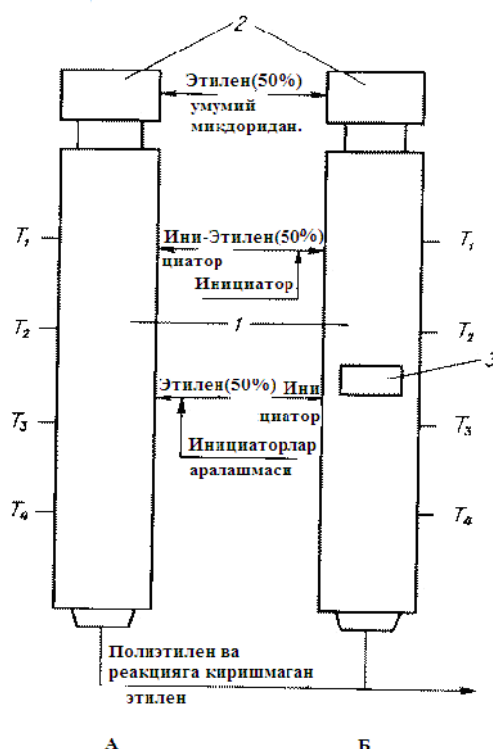


6-расм Полиэтиленни юқори босим остида ишлаб чиқарадиган реактор.

Аралаштиргичли автоклав баландлиги 6-7м,ички диаметри 0.3-0,4 м бўлган пўлатдан қалин деворли қилиб ишланган вертикал цилиндрсимон идиш. Реактор 2 секция(бўлим)дан иборат. Юқоридаги бўлимда аралаштиргични электр юритувчиси жойлашган,пасидаги бўлимда эса аралаштиргични жадал харакати остида полимерланиш жараёни содир бўлади. Буларни харакатга келтирувчи шарнир ва подшикниклар этилен-полиэтилен аралашмаси билан суркалган. Реакторни иккита бўлимини иссиқлик алмаштирувчи ғилофлари бор, бири реакторни ишга тушириш вақтида иссиқҳаво билан иситади,иккинчиси реактор ишлаб турганида ҳаво билан совутади.

ПЭ нинг суюқланмасы узатиладиган ҳамма найлар иситувчиси ғилофларга эга.

Аралаштиргичли автоклав бир ёки икки зонали реакторда ишлаши мумкин. (. . .-расм). Жараён икки зонали реакторда ўтказилса, аралаштиргичга махсус тусиқўрнатилади. Унинг ёрдамида реактор ичидаги босим бир хил, лекин ҳарорат ҳар хил бўлиши мумкин. Бу парчаланиш ҳарорати билан фарқланадиган турли инициаторларни қўллаш имкониятини беради ва натижада ҳосил бўлган полимерларнинг дисперслик даражаси кам ораликда ўзгаради, лекин бунда реакторнинг унумдорлиги бироз пасаяди.



7- расм. Икки зонали зайлда ишлайдиган автоклав типидagi реактор.

А) бир зонали зайл; Б) икки зонали зайл. Автоклав 2- аралаштиргич 3- тусиқ T_1 - T_4 -термопаралар.

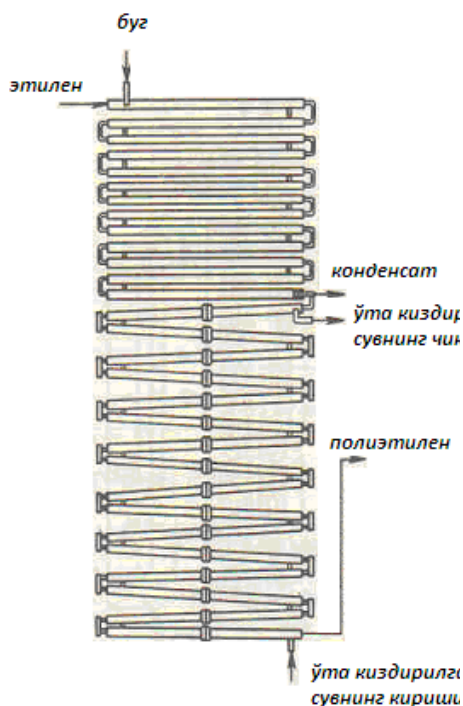
Автоклав реакторлардан чиқариладиган ПЭЮБнинг айланиш даражаси маркасига қараб 14-16% ни ташкил қилади. Айланиш даражасини ҳисоблаш учун қуйидаги эмперик формуладан фойдаланса бўлади:

$$K = (T_{\text{чик}} - T_{\text{кир}}) / 100 \cdot 7$$

К-айланиш даражаси%, $T_{\text{чик}}$ -реактордан чиқаётган суюқланмани харорати, °C; $T_{\text{кир}}$ -кираётган этиленни харорати, Масалан, $T_{\text{кир}} = 35^{\circ}\text{C}$ ва $T_{\text{чик}} = 250^{\circ}\text{C}$ бўлса

$$K = \frac{250 - 35}{100} \cdot 7 = 15\%$$

ПЭЮБни найсимон реакторларда ишлаб чиқаришда автоклав типидagi реакторларга нисбатан баъзи афзалликларга эга. Булар қурилманинг соддалиги, бошқаришни осонлиги, ишқаланувчи қисмлари бўлмаганлиги учун полимернинг тозаллиги ва сополимерлар (масалан этилен винилацетатнинг) олиш мумкинлиги.” Най ичида най” типидagi найсимон реактор қалин деворли тўғри кесимли (30 зона) найлардан ретурбенд (тизза)лар билан бирлашган ташкил топган қурилмадир.



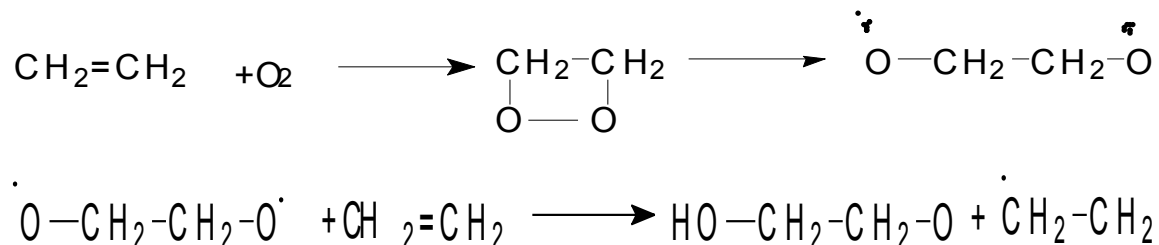
8-расм “Най ичида най”
типидagi реакторчизмаси

Най ва ретурбендлар иссиққа чидамли махсус пўлатлардан ишланган бўлиб, сувнинг айланиши учун ғилофлар билан ўралган. Улар бир бири билан кетма-кет уланган. Реакторнинг узунлиги 1000м, ички диаметри эса 0,017 метрдан 0,049 метргача ўзгариб туради. Девор калинлиги учун иссиқликни девор орқали чиқариб туриш қийин. Шунинг учун реакторнинг узунаси бўйича ҳар хил нуқталарга совуқ этиленни киргазиб иссиқликни олиб туриш мақсадга мувофиқ.

Умуман олганда найсимон реактор идеал сиқиб чиқариш реакторларнинг яққол намунасидир ва унинг ичидаги оқим зайли жараён унумдорлигига таъсир қилади. Реактор бўйича ҳаракат қилаётган реагентларнинг аралашishi жуда суст, фақатгина ёнидаги зарралар билан ўрин алмашиши мумкин, яъни аралашish маҳаллий ҳаракатга эга. Силлик деворли ингичка найларда ҳаракат зайли ламинар бўлса ундаги ҳаракат тезлиги тақсимооти параболик кесмани ҳосил қилади, яъни девор яқинида тезлик кам, ўрта қисмида тезлик баланд. Турбулент зайлида тезлик тақсимооти бироз текисроқ. Демак оқимнинг ҳамма зарралари учун реакторда бўлиш вақти турличадир.

Ушбу ҳолатнинг полимерланиш жараёнида инобатга олиш керак. Чунки най бўйича этилендан ҳосил бўлаётган полимер- ПЭ нинг қовушқоқлиги ортиб боради, ундан ташқари иссиқлик алмашиниш жараёни девор орқали суст боргани учун кесимнинг ўрта қисми юқори ҳароратда бўлиб, унинг қовушқоқлиги юқороироқ ва натижада ўрта қисмидан реакцияга киришмаган этилен ўтиб кетиши осонлашади, ҳосил бўлган полимерни молекуляр массаси полидисперс бўлиб қолади. ҳароратни най бўйича бир текисда ушлаш мақсадида реакторнинг узунасига ҳар хил нуқталардан янги совуқ этилен қўшиб турилади. Ундан ташқари найлар диаметри кенгайиб бориши уларда полимер тикилиб қолмаслиги ва деворда ҳосил бўлиши мумкин бўлган ПЭ қатламидан қутулиш йўлидир.

Этиленни найсимон реакторда полимерланиш жараёни масса(блок)да радикал механизми бўйича полимерланиш қонуниятларига бўйсунди. Ундаги инициатор кислород бўлиб полимер занжирини ҳосил қилиш механизми қуйидагича;



Бу усулда этиленни полимерланиши қуйидаги шароитда кечади:

Ҳарорат, 275-300⁰С

Босим, 160-300 мПа (ПЭ маркасига караб)

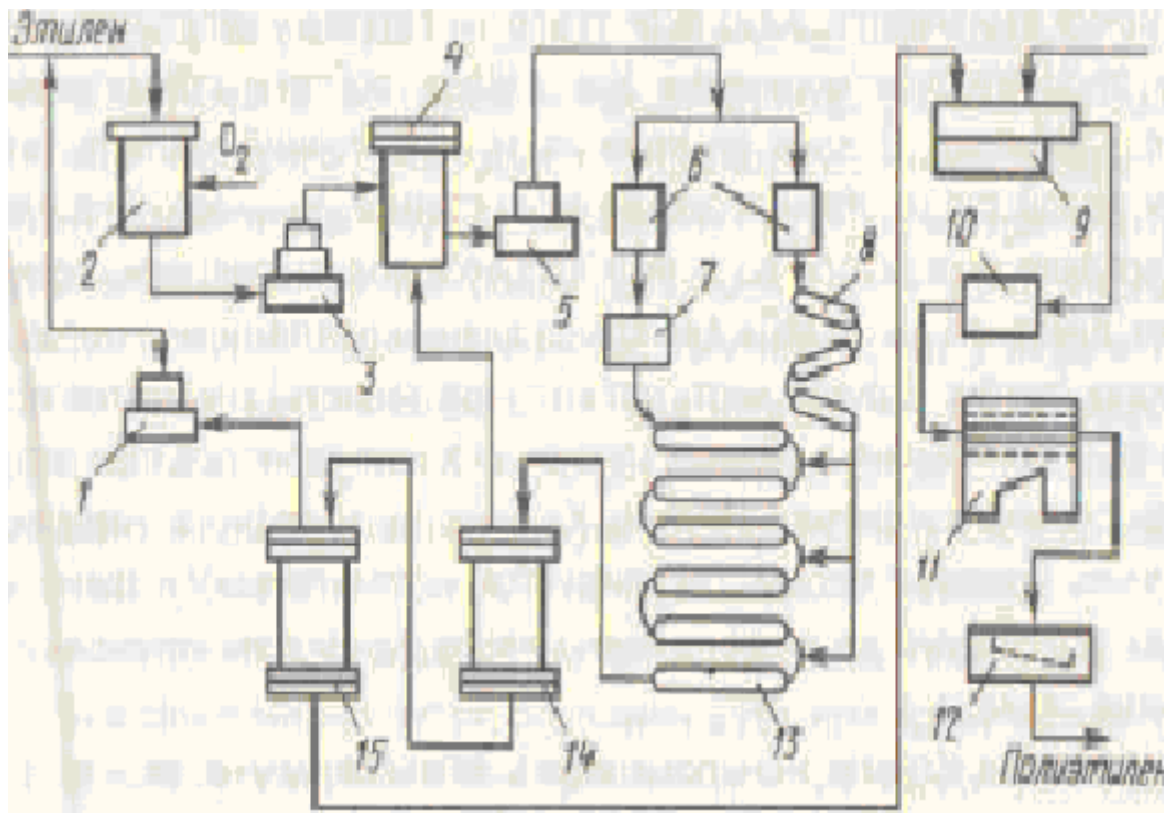
Пропан концентрацияси 0,2-8,5 %масс.

Кислород концентрацияси 006 %ҳажм,

Тозалик даражаси 99,9%(ҳаж) бўлган этилен газ ажратгич цехларидан 1,4-2,8 МПа босим остида келиб реакторга киради. Киришмай қолган этиленни янги этиленни босимигача бустерли компрессорлар ёрдамида сиқилиб берилган этилен билан аралаштирилади. Янги этиленни бир қисми кислород билан аралашиб, сўнг реакторга берилади. Шунинг алоҳида айтиш керакки, кислородни миқдори қаттиқ назоратланиши керак, чунки керагидан ортиқ кислород этиленни углерод,водород ва метангача парчалаб портлашга олиб келади. Масалан босим 200 МПа ва 165⁰С да кислороднинг миқдори 0,075% ни ташкил қилса, портлаш содир бўлади. Аралашма ресивер(2)га киради, у ерга маълум дозаларда инициатор берилади. Ресивердан газ биринчи каскад уч босқичли плунжерли компрессор(3)га берилиб 27 МПа босимгача сиқилади. Сиқилишнинг ҳар бир босқичидан сўнг газ совутилади ва поршендаги зичлагичлардан ўтган мойлардан тозаланиш учун совуткич ва мой ажратгичлардан ўтказилади. 27 МПа гача сиқилган ва 20-40⁰С гача совитилган этилен аралаштиргич (4)га

киритилиб, кайтма этилен ва модификатор пропан аралаштириб иккинчи каскад поршенли икки босқичли компрессор(5)га берилади. Босим 300 МПа гача кўтарилади, сиқилган газ яна 100⁰ гача совутилади ва мойлардан ажратилиб реакторга иккита оқим бўлиб киради. Бири иситкич(7) дан ўтиб 150-180⁰С гача қизитилиб реакторнинг бошига киритилса, иккинчи оқим 8-совутгичда 25-40⁰гача совутилиб реакторнинг бўйи бўйича бир неча нуқталардан берилиб, жараённинг ҳароратини мўтадиллаштиради.

Найсимон реактордан этилен бир марта ўтганда унинг 13-22% и полимерга айланиши мумкин. Кўп маротаба этиленни реактор орқали циркуляцияси натижасида жаъми 85-97% этилен полиэтиленга айланади.



9-расм. Найсимон реакторда полиэтиленни ишлаб чиқариш технологик схемаси.

1.Бустерли компрессор 2. Ресивер 3. Биринчи каскад компрессори; 4.Аралаштиргич 5. Иккинчи каскад компрессори 6.Буфер идишлар; 7. Иситкич 8. Совуткич 9. Гранулловчи экструдер

10.Конденсатни ажраткичи 11. Центрифуга. 12.Харакатланувчи элак
13. Найсимон реактор; 14. Юқори босимли ажраткич 15. Паст босимли ажраткич.

Полиэтилен суюқланмаси ва реакцияга киришмаган этилен реактор (13)дан чиқарилишидан аввал реакторнинг махсулот совуткичида совитилади, “Фишер клапани”орқали босими 22-32 МПа гача пасайтирилади ва сўнг юқори босим ажраткичи(14) га берилади. У ерда реакцияга киришмаган этиленнинг бир қисми суюқланмадан ажратилади. Ажраткич (14)дан юқори босимдаги этилен циклон, фильтр ва совуткич орқали аралаштиргич(4)га узатилади, полиэтилен суюқланмаси эса паст босимли ажраткич (15)га ва босим 0,05-1,1 МПа гача пасайтирилади. Бу ердан ажраб чиққан этилен ҳам рецикл қилиб жараён бошига боради ва янги этилен билан қўшилади. Полимер бўлса ажраткич(15)дан гранулловчи экструдерга ўтади ва унга турли қўшимчалар қўшилади. Экструдернинг фильераси олдида полиэтилендан намуналар олиниб турилади ва унинг зичлиги, суюқланмани оқувчанлиги ўлчанади. Бу полимерни маркасини белгилаш учун керак. Экструдер фильерасидан чиқаётган полимер юқори босимли буғ ёрдамида ҳарорати бир хил ушланиб турилади ва тирқишлар полимер қотишмаси билан беркитилиб қолмайди. Чиқаётган турли хил кўндаланг кесимли бойламлар ёпишиб қолмаслиги учун сув остига туширилади ва кўп қиррали пичоқлар ёрдамида бўлакчаларга бўлинади. Бўлакчалар қуририлади ва конфекция цехига узатилади. Конфекция цехига полиэтиленнинг асосий маркаларидан талабга мувофиқ маркалар тайёрланади. Керак бўлса, уларга тўлдирувчилар,бўёвчилар,стабилизаторлар ва бошқа қўшимчалар қўшилади.

Юқори босимли полиэтиленни олишнинг ўзига яраша хусусиятлари мавжуд. Улар қуйидагича:

-Газларни юқори босимга сиқиш учун катта миқдордаги энергия сарфланади.

-Қурилмалар пўлатнинг махсус навларидан тайёрланиши жараёни қимматлаштиради.

-Юқори босимли ПЭ учун ускуналар ва узутувчилар юқори даражада зич бўлиши керак, акс холда катта микдорларда газларнинг йуқолиши мумкин.

-Этиленнинг токсиклиги ва ёнувчанлиги, ҳаво билан кенг концентрациялар оралиғида аралашмаларининг портловчи хусусиятлари юқори босим остида турган газлар сизиб чиққанда хавфли ҳолатларни ҳосил қилиши мумкин.

Ушбу камчиликлар кимёгарлар олдига янги вазифа-паст босимли ПЭни синтез қилиш йўллари қидиришни қўйди ва маълум вақтдан сўнг бу вазифа муваффақиятли ечилди.

2. Ўрта босимли полиэтилен олиш.

Ўрта босимли полиэтиленни (ПЭУБ) саноат миқёсида олиш биринчи бор 1956 й. АҚШнинг “Djilluus” фирмаси томонидан амалга оширилган.

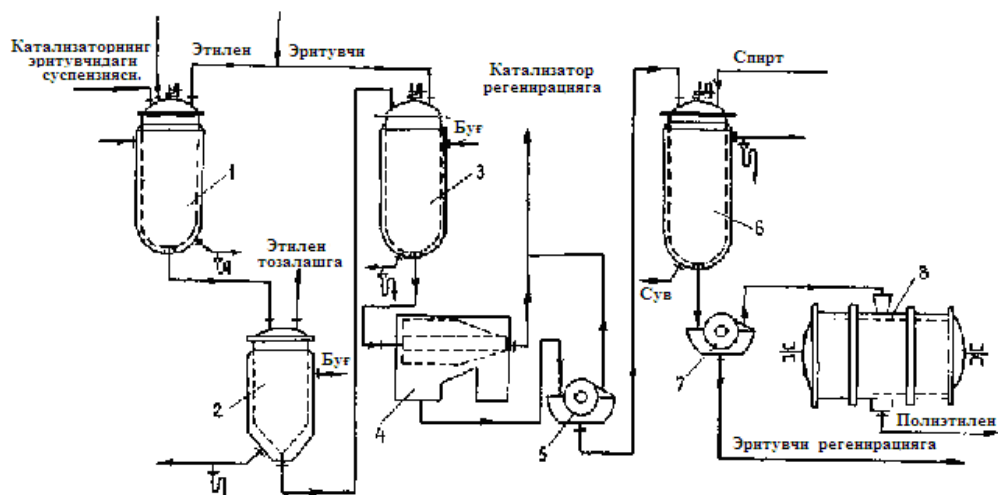
Ушбу усулда учун этилен сув буғларидан, кислород ва карбонат ангидридлардан яхши тозаланган бўлиши керак, акс холда катализатор захарланиб қолиши мумкин. Шунинг учун жараёнга киритилаётган этиленни махсус тозалаш тизимларида кислороддан ажратиш учун киздирилган мис, намликни йўқотиш учун сувсиз натрий сульфат ва карбонат ангидриддан қутилиш учун қаттиқ ташувчиларга сингдирилган натрий ишқори қўлланилади. Тозаланган этилен абсорберда 30⁰С ва 35 атм га яқин босимларда ксилолга ютилади ва 5-7% эритма тайёрланади .

150⁰С гача иситилган этилен эритмаси реакторга киритилиб оксидли катализатор-алюминатга сингдирилган хром ёки молибден оксиди билан тўкнашади . Эритувчига нисбатан олинган катализатор миқдори канчалик юқори бўлса , полимернинг уними шунчалик ошади. Эритувчи реакция механизмига ҳеч қандай таъсир қилмайди, хизмати қуюдагилардан иборат:

- 1)Полимер занжирини парчаланишдан химоя килади;
- 2)Эритманинг ковушкоклигини бошқариб туради;
- 3)Хосил бўлган полимерни катализатор тирқишларидан чиқариб олиб,катализаторнинг фаоллигини камайишини олдини олади;
- 4) Полимер занжирини тугри ўсишини таъминлайди;
- 5) Реакция иссиқлигини узатиш учун самарадор воситадир.

Агар жараён эритувчисиз борса, хосил бўлган реакция маҳсулотлари куйи молекулали (м-н бутилен)бўлиб колар эди. Полимер билан қўшилиб чиқиб кетадиган катализаторнинг ўрнини тўлдириш учун реакторга мунтазам равишда янги катализатор қўшиб турилади.

Маҳсулот реактордан 150-200⁰С ларда ажратгичга тушади ва у ерда босим 7 атм гача пасаяди. Реакцияга киришмаган этилен абсорберга жўнатилиб, иссиқ эритма эса катализатордан тозаланади . Катализатор кайнок ксилол ёрдамида полимер колдикларидан тозаланиб, регенераторга берилади. Ксилолдаги полимернинг кайнок эритмаси асосий оқим билан бирлашиб совуткичларда тезда 20-60⁰С гача совутилади. Бу температура полиэтилен эритмадан кукун кўринишида чўқади. Чўктиришни тезлаштириш учун эритмага турли чўктирувчи, масалан спиртлар қўшилади. Полиэтиленни ксилолдаги кукунини филтирлаб, ксилолни паст молекулали полимер ва реакциянинг катализатор иштирокидаги ёнаки маҳсулоти бўлган алкилланган ксилолдан тозалаш учун ректификациялаш минорасига жўнатилади. Алкилланган ксилол жараёндан чиқарилиб ташланиши ёки ушбу жараёнда эритувчи сифатида ишлатилиши мумкин. Сўнг полиэтилен куритилади, суюклантирилиб грануланалади.



10-расм. Полиэтиленни ўрта босимда ишлаб чиқариш технологик тизими.

- | | |
|----------------------|------------------------|
| 1-Реактор | 5,7-Барабанли филтрлар |
| 2-Газ ажратгичи | 6-Ўқтириш ускунаси |
| 3-Суюлтириш ускунаси | 8-Қуриткич |
| 4-Центрифуга | |

Ўрта босимда олинган полиэтилен уз хоссалари бўйича металлоорганик катализаторлар иштирокида паст босимда олинган полиэтиленга ўхшаш. Унинг зичлиги юқори бўлиб $0,97 \text{ г/см}^3$ га етади. Тузилиши юқори тартибли, кристалл фазасининг микдори 95% га якин. Усулнинг яхши жихатидан бири -этиленнини полиэитленга тўлиқ айланишидир. Камчиликлари эса тизимни мураккаблаштириб кимматлаштирадиган полимерни ажратиб тозалаш билан боғлиқ бўлган қўшимча тадбирларга мухтожлигидир.

3.Паст босимда полиэтилен олиш.

Юқори босимда полиэтилен ишлаб чиқариш жараёнида этилен полимерланишдан ташқари ўзи ва хосил бўлган полиэтиленни парчаланиш жараёнлари ҳам содир бўлиши ва натижада босим кескин ошиб кетиши мумкин. Бу ҳолатни олдини олиш учун реакторлар алоҳида берк хоналарда ўрнатилиб ишлатилади. Полимерланишнинг инициаторлари бўлган

пероксидлар портловчи моддалардир. Узоқ вақт терига таъсир этганда улар дерматит касаллигини чақириши мумкин.

ПЭПБни олишда ышлланиладиган Циглер-Натта комплексларнинг таркибий қисми бўлган металлорганик бирикмалар ҳам ёнғинга хавfli ва портловчи хусусиятига эга. Шунинг учун улар тайёрланадиган идишларда ортиқча босимда азот ва водород бўлиб уларни ҳаво кислороди ва нами билан тўкнашишдан сақлайди. Лекин кўп миқдордаги азот буғувчи газдир, шунинг учун ускуналар таъминланишидан аввал уларда азотнинг йўқлигига ишонч ҳосил қилиш керак. Триэтиллалюминий токсик модда, нафасга тушса ўпкага таъсир қилади, терига тушса куйдиради. Хроморганик бирикмалари бор бўлган ҳаводан нафас олинса силикоз касаллиги вужудга келади. Полиолефинлар кукуни ҳаво билан портловчи аралашмаларни ҳосил қилади, Масалан полиэтилен кукунининг ҳаво билан портловчи аралашма ҳосил қилишида унинг қуйи чегаравий миқдори 12 г/м^3 . Полиолефинлар ишқаланишда осон электрланади, шунинг учун уларни кувурлар орқали инерт газлар билан аралашмаси узатилади, металл кувурлар эса статик электрдан ерга туташтирилади. Полиолефинлар ишлаб чиқаришда ёнғинларни одатий усуллар билан ўчириб бўлмайди. Бу мақсад учун азот, кум ва бошка махсус воситалар талаб этилади.

Атроф муҳитни муҳофаза қилиш масалалари ушбу ишлаб чиқаришда ҳам долзарб. Ёнг куп ифлос чиқитларни ҳосил қилувчи усул этиленни паст босимли суспензион полимерланишидир, ёнг ками газ фазадаги кайнар қатламли технологиядир. Хамма оқава сувлар нейтралланади, махсус ускуналарда тозаланади, чиққан суюқ ва қаттиқ чиқитлар термик зарарсизлантириш қурилмаларида ёндирилади.

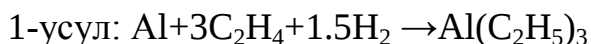
Этиленни паст босимда (1-4 атм)полимерланиши биринчи бор олмон олими К.Циглер томонидан 1953 йилда кашф этилган. Реакция триэтиленалюминий билан титан тетраҳлориди ҳосил қилган катализатор комплекси иштирокида утказилган. Шунга ўхшаш ишларни итальян олими

Натта ҳам олиб борганлиги учун бу ва шунга ўхшаш катализаторлар Циглер-Натта катализатори деб номланади. Паст босимли полиэтилен (ПЭПБ) суюқ углеводородлар, масалан, паст ҳароратда қайнайдиган бензинда олиб борилади. Этилен эрийди, лекин ҳосил бўлган полиэтилен заррачалари эримагани учун унда муаллақ ҳолатда таксимланиб суспензия ҳосил қилади.

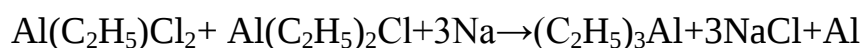
Олинган полиэтиленни катализатор қолдиқларидан тозалаб олиш қийин, шунинг учун унинг баъзи хоссалари, масалан диэлектрик сингувчанлиги ва кимёвий барқарорлиги пасайиши мумкин. Катализатор қолдиқларидан метил, изопропил спирт ёки сув билан ювиб тозаланади. Бензин ва спиртлар қайта тозаланиб яна тизимга қайтарилади.

Катализаторларни тайёрлаш. Полиэтилен ишлаб чиқариш тизимида катализатор олиш бўлмаси мавжуд. Унда алкилалюминий ёки алкилалюминий галогенид синтез қилинади. Саноат шароитида триэтилалюминийни синтези икки усул билан амалга оширилади:

1) Алюминий ва этилендан ва 2) Сексвигалогенидлар оркали синтез қилинади:

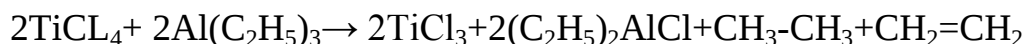


2-усулда алюминийни майдаланган кукуни этилхлорид ёки этилбромид билан таъсирлашиб диэтилалюминийгалогенид ва моноэтилалюминийгалогенид (сексвигалогенидлар) аралашмаси ҳосил қилади. Сўнгра улар натрий ёрдамида ишланиб керакли маҳсулот ҳосил қилинади:

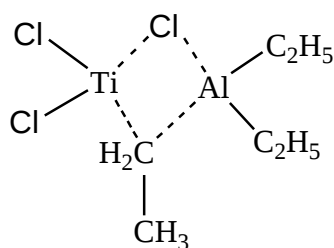


Юкоридаги реакциялар углеводород эритувчи, масалан бензинда, кислород ва намдан тозаланган азот окимида амалга оширилади, чунки учэтилалюминий ва алюминийгалогенидлар-пирофор суюкликлар булиб, хавода осон аланга олади, сув тасирида эса портлайди.

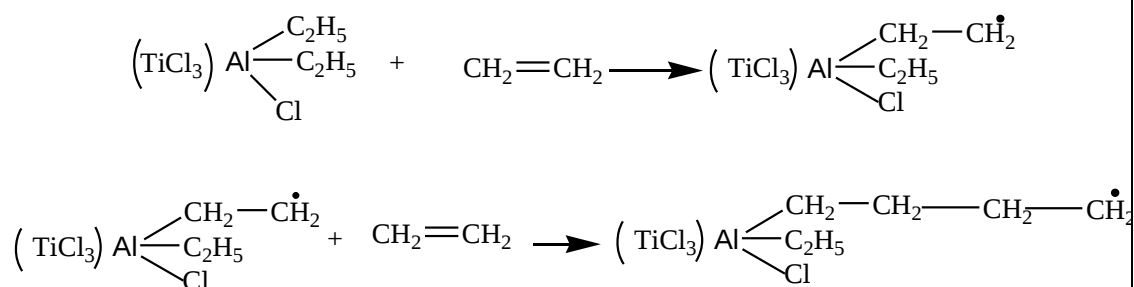
Олинган моддаларни титан тетрахлориди билан реакцияга киритилса у $TiCl_3$ гача кайтарилади.



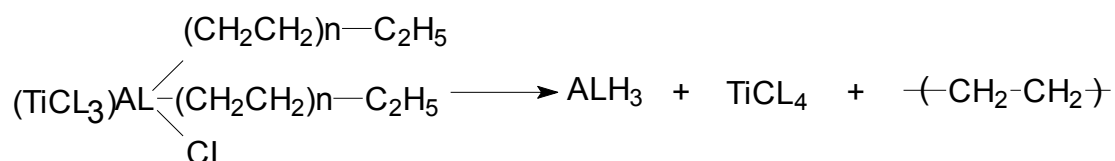
Натижада метан –алкил боғ тутган биметаллик комплексида ташкил топганкоординацион бирикма юқори фаол тўқ рангли катализатор хосилбўлади:



Ушбу катализатор комплекси иштирокида этилен ион-координацион механизм бўйича полимерланади . Ўсаётган занжир катион билан мувозанатда бўлган манфий зарядланган зарралардан иборат. Хосил бўлган полиэтилен занжирида тармоқланган ёнаки гурухлари кам бўлади. Бу занжирда фаол марказ манфий зарядланган углерод атомидир. Дастлабки мономер катализатор билан координация қилинади. Кейинги мономер молекулалари металл ва манфий зарядланган углерод радикали орасидаги кучли кутубланган боғ бўйича бирикади. Занжир ўсиши $Ti-C$ боғ бўйича содир бўлиб,фаол марказ занжир учиде кайта тикланади.

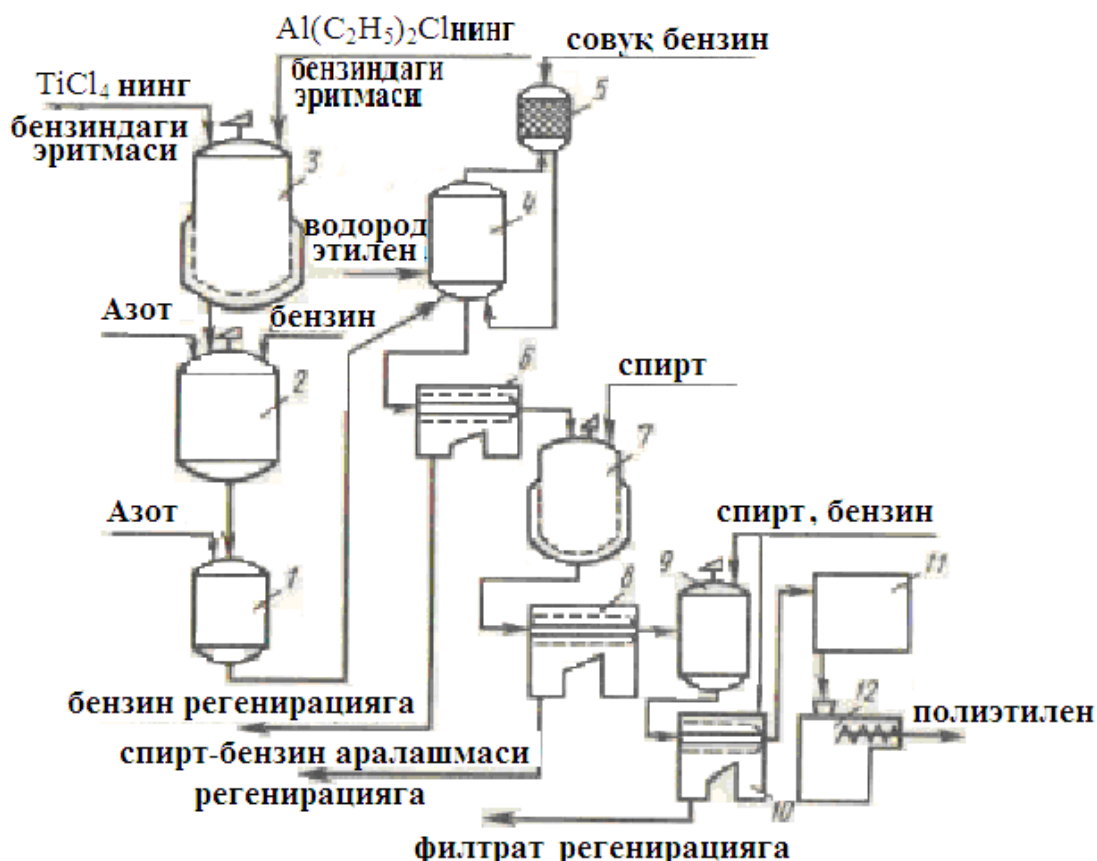


Занжир узайган сари уни ўсишининг чекланиш эҳтимоллиги ошади. Макромалекула узунлиги катта ўлчамларга етмагунча катализаторнинг ундан ажралиши қийин. Занжир узилиши мономер ёки водородга кўчиши билан содир бўлади. Натижада қуйидаги модда ҳосил бўлиб, у парчаланиб полимер молекулалари, алюминий гидриди ва титан титрохлоридларни беради.



Жараён технологияси. Полиэтиленни паст босимда, бензин муҳитида ишлаб чиқариш узлуксиз равишда амалга оширилади ва қуйидаги босқичлардан иборат; 1) катализатор комплексини тайёрлаш 2) этиленни полимерлаш 3) полиэтиленни бензиндан сиқиб олиш 4) катализаторни спирт билан парчалаш 5) полиэтиленни сиқиб олиш 6) полимерни катализаторнинг парчаланиш маҳсулотларидан ювиш 7) ювувчи суюқликдан полиэтиленни сиқиб олиш 8) полиэтиленни қуритиш 9) полиэтиленга ишлов бериш (гомогенлаш, стабилизатор ва бошқа қўшимчалар билан аралаштириш

ва қадоқлаш). 10) бензин ва спиртни қайта ишлашга тайёрлаш. –



11-расм Паст босимда этилен полимерланишининг технологик тизими.

Жараён бошида $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ ва TiCl_4 ларни бензиндаги эритмасини 3-аралаштиргичда аралаштириб 2-идишга узатилади. Унга бензин берилиб, катализаторнинг концентрацияси 1 кг/м^3 гача етказилади. Катализатор суспензияси 1-оралиқ идишдан полимерлаштириш реакторига маълум миқдорларда доимий берилиб турилади. 4-реакторга этилен ва олиниши керак бўлган полиэтиленнинг суёқланмасини оқувчанлик кўрсаткичига биноан 0.5-2% (ҳажм бўйича) водород киритилади.

Этиленни полимерланиши $70-80^\circ\text{C}$ ва 0.15-0.2 мПа босимда амалга оширилиб, этилен бўйича унум 98% га етади. 4-реакторда суспензияни аралаштиришга эритувчи бензинда газ пуфлагичлар орқали реакторнинг остидан этиленни барботажи орқали эришилади.

1т полиэтиленни ишлаб чиқариш учун ≈ 1.1 тэтилен, 2.4кг $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ва 4.8 кг гача TiCl_4 сарфланади.

Жараённинг афзалликлари:

- 1)Атмосфера ёки паст босимларда жараённи олиб бориш асбоб-ускуналарнинг таннарҳини ва энергия сарфларини камайиши;
- 2)ПЭЮБ га нисбатан ПЭПБ ни молекуляр массаси юқорилиги унинг мустахкамлигини ва иссиққа чидамлилигини ошириши.

Камчиликлари:

- 1) Эритувчи ишлатилиши ва унинг регенерацияси ишлаб чиқариш тизимини мураккаблаштириши;
- 2) Катализаторнинг юқларидан тозалаш бир неча босқичларда амалга оширилиши ;
- 3) ПЭПБ нинг суюқланмаси юқори қовушқоқ бўлганлиги сабабли уни қайта ишлаш учун катта қувватли ускуналарни талаб қилиши;
- 4) Катализаторнинг сув ва ҳаво билан ёнғинга олиб келиши мумкинлиги.

4.Этиленни γ –нурлар таъсирида полимерлаштириш

Ушбу усул саноатда кенг тарқалмаган. Полиэтилен олиш учун тадқиқотчилар радиактив элемент Co^{60} дан чиқадиган γ -нурларидан фойдаланишади. Бунда суюк ҳолатдан каттик полимергача бўлган турли молекуляр массали полимер ҳосил булади.

Полимерланиш жараёнида катализатор бўлмагани учун ҳосил бўладиган полимер юқори даражада тоза .Ундан электротехника ва тоза реактивлар олишда фойдаланса бўлади.

5.Этиленни эмульсияда полимерланиши

Этиленни ионли ёки ионли бўлмаган эмульгатор иштирокида полимерлаштирилганда полиэтиленнинг баркарор сувли эмульсияси ҳосил бўлади. Ионли эмульгаторлар каторига органик сульфокислоталар ва улар ҳосилалари (масалан, натрий алектро-н-анизидинсульфонати ёки диоктилсульфоҳаҳрабо кислотани натрийли тузи) ионли бўлмаганларга – молекуласида турттадан кам бўлмаган эфир ёки гидроксил гуруҳи сувда эрийдиган органик бирикмалар (масалан, поливинил спиртлар, целлюлозани сувда эрийдиган ҳосилалари, полиэтиленгликолнинг моноэфирлари ва ҳ.)

Эмульсияларни турғинлигини ошириш учун сақлашдан аввал уларга қуюқлаштирувчи модда масалан, аммоний полиметилакрилат қўшилади. Эмульсиялар 3 кун давомида ажралмасдан туради. Полимерланиш $150-250^{\circ}\text{C}$ ва $800-2000$ атм босимда пероксидлар, масалан, дитрет-бутилнинг бензолдаги 5% ли эритмаси, ёки азобирикмалар иштирокида олиб борилади.

Эмульсиядан полиэтиленни чўктириш учун унга ацетон қўшилади. Полимер сув ва қайнаб турган спирт билан ювилиб, вакуумда 60°C да қуритилади.

Полиэтилен ишлаб чиқаришда дунёда энг кенг тарқалган технологиялар.

Полиэтилен олиш усулларины такомиллаштириш тадқиқотчилар ва муҳандисларнинг доимий изланишидир. Мақсад полиэтиленнинг тан нарҳини камайтириб, сифатларини эса янада яхшилаб, эҳтиёжларга мос турларини қўплаб чиқаришдир. Агар полиэтиленларнинг ишлаб чиқариш технологияларини умумлаштириб қўриб чиқадиган бўлсак уларни полимерланиш механизми ва реакторнинг тузилмасига қараб асосан 5 турга бўлиш мумкин.

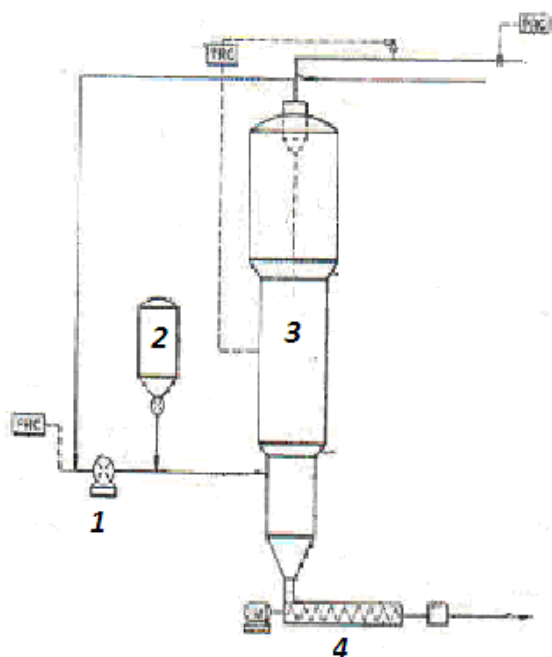
Этиленни полимерланиш жараёнлари ва реакторнинг иш зайили.

Жараён тавсифи	Юқори босимли ПЭ олиш	Юқори босим остида массадаполимерланиш	Эритмада полимерланиш	Суюқ фазада полимерланиш	Газ фазада полимерланиш
Реактор тури	Найсимон	автоклав	CSTR	Халқа ёки CSTR	Кайнар катламли р-р
Босим, атм	200-3000	600-800	100	30-35	30-35
Харорат, °C	30-350	200-300	140-200	25-110	80-100
Полимерланиш механизми	Эркин радикал	Координацион	Координацион	Координацион	Координацион
Полимерланиш жойи	Мономер фазаси	Мономер фазаси	Эритувчи	Қаттиқ Фаза	Қаттиқ фаза
Зичлик, г/см ³	0,910-0,930	0,910-0,955	0,910-0,970	0,930-0,970	0,910-0,970
Суюқланиш индекси г/10мин	0,10-100	0,80-100	0,50-105	0,01-80	0,01-200

Бу усуллар ичидан энг истисқоболлиги газ фазада полимерланиш бўлиб у қайнар қатлам зайилида махсус тузилмага эга реакторларда амалга ошадиган жараёндир. Шу турдаги реакторлар 1950-йилларда кашф қилиниб зичлиги катта ораликда бўлган полиэтилен навларини олишга имкон беради. Газ фазадаги полимерланиш жараёнининг энг катта афзаллиги-катализатронинг фаоллиги юқорилиги туфайли унинг миқдори жуда кам бўлади ва полимерни ундан ажратишнинг хожати йўқ. Полимерланиш қаттиқ катализатор ва жараён мобайнида мономер билан катталашадиган полимер матрицаси оралиғида содир бўлади. Газ фазадаги этилен катализатор-полимер заррачаларни аралаштириш ва иссиқликни чиқариб туриш вазифаларни ҳам ўтайди.

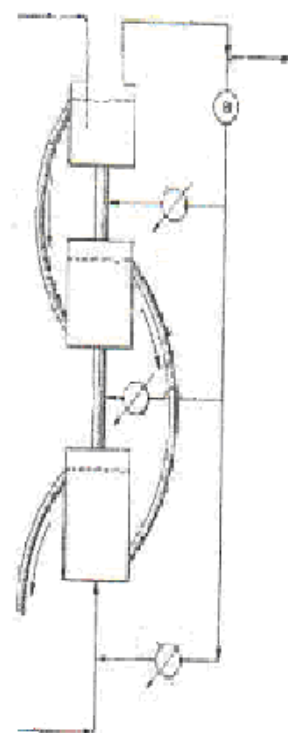
Дуе (1962 йил) энг дастлабки шундай реакторни бири-бири устида жойлашган учта айлана секциядан иборат тузилмасини кашф қилган.

Реактор 30 атм.босим ва 100°C да ишлаган, хосил бўлган полимер эса реактор пастида уланган экструдер орқали гранулалар шаклида чиқиб кетади. Goins(1960) этиленни сополимерини шундай реакторда олишга муваффақ бўлган ва бу иккала ишга патент олиниб Phillips нефть корхонасига берилган, улар саноатда ишлатилмаган бўлсада қайнар қатламли жараённинг асосий ғоясини шакллантириб берди.



12 -расм. Қайнар қатламли реактор (Dye, 1962)

- 1-Компрессор
- 2-Катализатор тайёрлаш учун идиш
- 3-Реактор
- 4-Экструдер



13-расм. Қайнар қатламли халқаси мон реактор.(Goins,1960)

Биринчи бор газ фазада босқичли полимерланишни қайнар қатламли реакторни қўллаб олиб боришни Union Carbide фирмаси 1968 йилда Техас штатида амалга оширди. Аввалига бу жараёнда юқори зичликдаги ПЭ ишлаб чиқарилган, сўнг паст босимда чизикли полимер олишда ҳам қўлланилган ва катор потентлар олинган.(Miller.1977; Levine ва Karol, 1977; Karol ва Wu

1978; Wagner ва б.1981; Jorgensen ва б.1982.Сўнг технология Dow Chemical корхонасига узатилди ва нихоят Univation Texnologiya яъни Dow ва Exxon Mobil қўшма корхонасига берилди. Бу усул 1970 йилларда Naphtachineie томонидан ҳам ривожлантирилди. Усулнинг технологияси икки Америка потенцида (Dormenval ва б.1975: Navas ва Magin 1976 йилда ёзилган ва Naphtachineie BP Chemicals LTD билан бирлашгандан кейин уларга берилган. Лойиха Union Carbide лойихасига ухшаш, фарқи факат бошлангич боскичдадир. Мономер, катализаторлар ва водород аввалига н-гептанда аралаштирилиб фаол марказлар ҳосил қилинади. Сўнг улар филтирланиб Unipol жараёни каби қаттиқ катализатор ўрнига ишлатилган.Basell Polyolefins лойиҳаларига металлоцен катализаторлар ихтиро қилунгунга қадар бу усул мавжуд бўлган.

-жадвалда икки хил патент бўйича олинган ПЭ ларнинг асосий фарқлари келтирилган.

Union Carbide ва Basell Polyolefins технологиялари бўйича олинган ПЭнинг хоссалари

Жадвал.

Хоссалари	Union Carbide	Basell Polyolefins
Реактор типи	Қайнар қатламли	Қайнар қатламли
Катализатор	Ti,V оксидлари ва CrCO ₃	Ti,Vоксидлари ва CrCO ₃
Катализатор бўлақларининг улчами, нм	30-250	Фор полимерлар учун 50
Босим,ат	20-30	15-25

Харорат °C	75-110	70-115
Сомономер	1-бутен ёки 1-гексен	1-бутен ёки 1-гексен
ММкийматини бошқарувчиси	H ₂	H ₂
ММ-ий таксимот $\frac{M_v}{M_n}$	4-30	6-20
Зичлик, г/см ³	0,91-0,97	0,91-0,96
Полимер заррачаларининг улчамлари, нм	500-1300	300-1200

Хозирги кунда полиэтиленни ишлаб чиқариш бўйича дунё бўйича асосий лицензиар(фирма)лар Basell Polyolefins (Буюк Британия) Union Carbide Chemicals and Plasfies(AKSH)Phillips Petroleum (AKSH), Exxon Chemikal Co (AKSH), Mitsui Petrochemical Industries ltd(Япония), EniChem (Италия)лар.

Basell Polyolefins фирмаси этилен ва сомономерлардан газ фазада, юқори самарадор Циглер катализатори асосида юқори, ўрта ва паст зичликка ега полиэтиленни олиш технологиясини ишлаб чикарди. Бу жараёнда этилен сомономерлар билан бирга катализатори кайнаб турган қатламли реакторда юмшоқ шароит, яъни 60-100°C ва 15-30 атм босимда сополимерланади. Полиэтиленнинг хосил булган заррачалари газсимон этилен ва молекуляр массасини бошқариб туриш учун иштилатилаётган водород оқими ёрдамида муаллақ ҳолатда ушлаб турилади.

Basell Polyolefins технологияси бўйича битта катализатор ёрдамида зичлиги 0,916-0,965 г/см³ булган полиэтиленларни олиш мумкин. Basell

Polyolefins лицензияси бўйича Буюк Британия, АКШ, Франция, Хитой, Хиндистон, Тайланд ва Эронда полиэтилен ишлаб чиқарилмоқда .

Union Carbide фирмаси технологияси бўйича юкори зичликдаги (ПЭЮЗ) ва паст зичликдаги чизикли полиэтилен (ЧПЭПЗ) ишлаб чиқарилмоқда.

Дунёнинг турли мамлакатларида “ кайнар қатлам” технологияси бўйича юзга якин реактор тизимлари қурилган бўлиб, уларнинг қуввати йилига 40 дан 220 минг тоннагачадир.

Phillips Petroleum фирмаси технологияси бўйича чизикли полиэтилен олиш ташкил этилган. Ушбу технологияда полимерланиш изобутанда суспензия ҳолатида бўлган катализатор танлаш билан амалга оширилади, унинг зичлиги эса бутен-1, гексен-1,4-метил пентен-1 ёки октен-1 каби сомономерларнинг микдорида боғлиқ. Полимерланиш шароитида парафинлар ёки бошка қушимча маҳсулотлар ҳосил бўлгани учун атроф – муҳит ифлосланиши камаяди. Phillips Petroleum жароёнида этилен, изобутан, сомономер ва катализатор узулуксиз равишда ҳарорати 100°С дан ошмаган , босими 40 атм бўлган реакторда бир соат давомида ўтказилади. Реакция маҳсулотлари ажратгичда қаттиқ полимер тозалангандан сўнг жараёнга рецикл сифатида қайтадиган газсимон чиқитларга ажралади.

Phillips Petroleum технологияси билан дунё бўйича ишлайдиган қурилмалар ёки қурилиб ишга тушиши керак бўлган юзга якин фирмалар бор. Уларнинг қуввати дунё бўйича ишлаб чиқарилаётган ҳамма полиэтиленнинг учдан бир қисмини ташкил қилади .

Mitsui Petrochemical Industries Ltd фирмаси томонидан (СХ жараён) паст босимда суспензия усулида юкори зичликдаги полиэтилен олиш технологияси ишлаб чиқилган. Ушбу СХ жараёнида тор молекуляр-массавий тақсимотга эга полиэтилен олиш мумкин. Молекуляр массавий тақсимотининг параметрлари катализаторни алмаштирмасдан балки реакторнинг тузилмасини ўзгартириб бошқариш мумкин. Жараённи

бошқариш тизимида керакли зайилни ушлаб туриш, полиэтиленни бир навидан бошқасига ўтишни тезда амалга ошириш, махсулотнинг сифатини назорат килиш кўзда тутилган. Бунда этилен, водород, сомономер ва ўта фаол катализатор аралаштиргичли реакторга узатилади, жараёнда ҳосил бўлган суспензия тақсимот тизимига берилиб, полимернинг нами куритилгандан сўнг уни кукуни таблетка (тугмача)ларга қолипланади. Mitsui Petrochemical Industries Ltd технологияси бўйича дунёда бир неча ўнлаб курилмалар ишламоқда ва уларнинг қуввати миллион тонналарни ташкил қилади. Mitsui Petrochemical Industries Ltd корхонаси технологияси бўйича Shell, Rexene, Hoechst ва Nissan фирмалари фаолият юритмоқда.

Exxon Chemikal Co фирмаси томонидан юқори босим остида этиленнинг гомополимерларини ёки винилацетат билан сополимерларини ишлаб чиқариш ташкил қилинган. Уларни амалга ошириш учун найсимон ёки автоклав туридаги реакторлар қўлланилмоқда. Полимернинг суюқланма индекси, зичлиги ва молекуляр–массавий тақсимоли реактор ичидаги ҳароратни, босимни занжир узатувчиларнинг ва сомонамерларнинг концентрациясини ўзгартириб бошқарилади. Аралаштиргичли реакторлар бўлмиш автоклавларда турли мақсадлар учун яроқли полимер, найсимон реакторларда эса кичик молекуляр массавий тақсимотга эга бўлган махсус хоссали полиэтилен олинади. Exxon Chemikal Co фирмаси технологияси бўйича найли реакторларда 300 атм, автоклавларда эса 2000 атм босимда полимерланиш жароёни олиб борилади. Ушбу жараёни паст зичликдаги чизиқли полиэтилен (ЧПЭЮБ) олишга нисбатан афзаллиги бор. У жараёни тезлиги юқорилиги, махсулотнинг навлари кўплиги ва сополимерларни бир реакторда галма гал олиш имкониятидир.

EniChem фирмаси томонидан зичлиги паст булган (ЧПЭЮБ) ва этилен билан винилацетат сополимерларини юқори босим остида автоклав ёки найсимон реакторларда ишлаб чиқариш технологияси юқорида келтирилган технологияга яқин. Бу технология билан полиэтилен олиш

Италияда ва бошқа давлатларда йўлга қўйилган. Италияда яна Technimont корхонаси полиэтилен олиш лицензиясига эга. Олмония фирмаларидан Linde фирмаси паст зичликдаги полиэтилен олишга ихтисослашган. Уларнинг технологияси “Юнипол”жараёнига яқин. Яна бир фирма “Hoechst” (ЧПЭЮБ) ишлаб чиқаришни йўлга қўйган.

Полиолефин эластомерларни ишлаб чиқарувчи “Montell” йирик корхона полиэтиленни ишлаб чиқаришда металлоцен катализаторли технологияни ишлаб чиқарди. Корхона “Spherilene”технологияси бўйича полиэтилен ва “Spheripol” бўйича полипропилен олишда ҳам ушбу катализаторни қўллашни ўз олдига режа қилиб қўйган.

Полиэтилен дунё бўйича яна кўп мамлакатларда ишлаб чиқарилади. Канадада “Nova Chemical Union”, “Carbide”, “Exxon”, “Mobil Petromont”, “Dow Chemical”, Францияда “Atofina”, “Polimeri Europa”, “BP Chemical”, Белгияда, Норвегия, Финландия, Португалия, Швеция, Австрия давлатларида “Borealis”технологиялари билан ишлаб чиқарилмоқда. Полиэтилен ишлаб чиқарувчи европа давлатлар каторига яна Нидерландя, Испания, Туркия, Руминия, Сербия, Болгария, Польша, Хорватия, Словакия, Венгрия, Чехияни қўшиш мумкин. Осиё давлатларидан Япония, Жанубий Корея, Молайзия, Сингапур, Тайланд, Тайванларни шу қаторни давом эттиради.

Шу кунда дунё бозорида бир неча энг мақбул технологиялар ва унлаб патент олмаган лоихалар мавжуд. Улар ичидан энг машхурлари қуйидаги - жадвалда келтирилган.

Полиэтилен ишлаб чиқаришдаги энг кенг тарқалган технологиялар.

Жадвал.

Номи	Эгаси	Полимерланиш тури	Махсулот
UNIPOL PE	Carbide Union	Газ фазасида	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
INNOVENE	BP Chemicals	Газ фазасида	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
EXXPOL	Exxon-Mobil	Газ фазасида	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
COMPACT (STAWULEX)	DSM	Эритмада	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
SPHERILENE	Basell	Газ фазасида	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
HOSTALEN	Basell	Газ фазасида	ПЭПБ
LUPOTECHT	Basell	Массада	ПЭЮБ
ENERGX	Eastmon Chemical	Газ фазасида	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
SCLAIRTECH	Nova Chemical	Газ фазасида	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
BORSTARPE	Barealis	Газ фазасида	ЧПЭЮБ,ПЭПБ
PHILLIPS	phillips	Суспензияда	ЧПЭЮБ,ПЭПБ

Полиолефинларни ишлаб чиқариш бўйича дунёда энг катта корхоналар-DOW ва Carbide. Carbide корхонасининг технологияси “INNOVENE” BP корхонасига тегишли иккала технология бўйича мономер газ фазасида полимерланади.

Паст босимли полиэтилен ишлаб чиқаришда бимодал технологиялар.

Бимодал технологиялар кўпинча паст босимли полиэтилен (ПЭПБ)ни ишлаб чиқариш билан боғлиқ. Лекин бимодал қатронлар (смолалар)ни ишлаб чиқаришда бир неча реакторлар коскадни қўллаш керак. Кетма-кет уланган газ фазали реакторлар суяқ фазали жараёнга нисбатан кам унумдорликка эга. Улардан ишланадиган юқори босимни кўтарадиган най ва қувурлар,

пардалар ҳажми кўпайган сари бу усул тинимсиз ривожланмоқда. ПЭПБ ни ишлаб чиқаришда дунё бозорини 30% ини бимодал қатронлар ташкил қилади. Бу эса ушбу йўналишдаги технологиялар ва янги катализаторларни яратилишини тақозо этади. Univation корхонаси томонидан 2003 йилда Prodigy катализаторларини янги тизимини ишлаб чиқариш натижасида бимодал қатронларни газ фазали реакторларнинг биттасида ҳосил қилиш имкони туғилади. Бошқа корхоналар ҳам бимодал технологияларни ривожлантирмоқдалар.

Бир реакторда бимодал қатронларни олиш жараёнини қуйидаги афзалликлари бор:

- Кам сармоя сарфлаш;
- Ишлаб чиқаришнинг хизматиға сарфлар кам бўлиши;
- Реакторлар каскадиға нисбатан якка реакторли тизим соддарок;
- Сомономерларни камроқ сарфланиши;
- Бошқа компонентларни кам миқдорда ишлатилиши.

Демак бир реакторда олинган қатронларни хоссалари кўп реакторли каскадда олингандан кам эмаслиги, балки яхшироқ ҳам бўлиши янги технологиянинг нақадар фойдали эканлигини кўрсатади.

Univation корхонасининг авваллари таклиф қилган “UNIPOL” II жараёни шунга ўхшаш бўлган. Унда газ фазали икки реактор кетма-кет жойлашган эди.

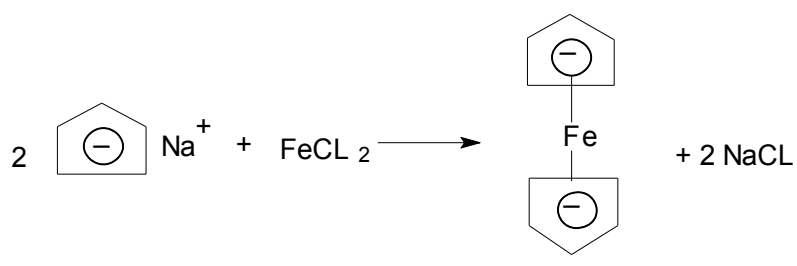
Канада бозорида Nova корхонасининг “Advanced Schairech” жараёни бошқа бимодал технологияни таклиф қилади. Ундаги полиэтилен қатронлари металлоцен катализаторли маҳсулотға ўхшаш бўлсада металлоценлар ишлатилмайди. Полимерланиш иккита кетма кет уланган суяқ фазали реакторларда боради.

Баъзи корхоналар каскад тизимидаги реакторларни маҳсулотнинг унумдорлигини ошириб, турини кўпайтириш йули деб ҳисоблайди. Eastman Chemicals корхонаси сифатли парда ҳосил қила оладиган полиэтилен олишда янги катализатор ишлаб чиқди.

Катализаторлар соҳасидаги сўнгги янгиликлар 1990йилларда пайдо бўлган металлоценлар билан боғлиқ. DOW ва BP корхоналари, Exxon-Mobil эса Carbide корхоналари билан бирга газ фазали реакторларда полимерларни ишлаб чиқариш жараёнига металлоценларни жорий қилиниши тўғрисида шартномаларга қўл қўйишди. 1997 йилда Union Carbide ва Exxon-Mobil Corp металлоцен катализаторлар биров бўлсада ўз қулайликларини кўрсатгандан сўнг бу ишларни давом эттириш учун Univention Technologies LLC(Univention технологияси) корханасини жорий қилишди.

Nova Chemicals ва BP Chemicals корхоналари ўртасида Nova Novacat-T корханасининг газ фазали жараёни учун қўлланиладиган Циглер-Натта катализаторларини такомиллаштириш учун шартнома тузилди. Бу тадбирни металлоцен катализаторларини тадқиқ қилиш ишларига ҳам ижобий таъсири бўлиши мумкин.

Металлоценлар ўзи нима? XX асрнинг 50-йиллардан бошлаб циклопентадиенил анионининг темир группаси металлари катионлари билан ҳосил қилган бирикмалари металлоценларда катта кизиқиш уйғота бошлади. Металлоценлардан биринчиси ва батафсил ўрганилгани ферроциандир. Ферроциан ҳар хил усуллар, чунончи циклопентадиенил-натрийга темир(II)-хлорид таъсир эттириш йўли билан олиниши мумкин:



Ферроциан-заргалдоқ кристалл модда техникада антиденатор сифатида, медицинада эса темирнинг органик препарати сифатида қўлланилади.

Хозирги вақтда турли металллар сақлаган қатор металлоценлар маълум бўлиб, уларга бинафша рангдаги кобалацен $(C_5H_5)_2Co$, қизил рангдаги хромацен $(C_5H_5)_2Cr$ ва бошқаларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Металлоцен катализаторлар одатда “Сендвич” яъни бутерброд типдаги бирикма бўлиб, ўзгарувчи валентли металл (одатда цирконий ёки титан) иккита лиганд(циклопентадиенил, инденил ва б.) орасида сиқилган. Лигандлар этил, силил ва шунга ўхшаш бошқа тартибли кўприк билан боғланган бўлиши мумкин. Ушбу катализаторларнинг энг кўп тарқалган кўриниши-ванадий бис (циклопентадиенил) хлориди хозирги кунда ушбу катализаторларни полимерланишининг тўртала усулида ҳам қўллаш мумкин. Улар ёрдамида этиленни полимерланиш жараёнига сомономерлар: стирол, акрилатлар, углерод монооксиди ва полимер занжирларини тикиш учун ишлатиладиган циклик олефин-карборенни киритиш мумкин.

Олинган этилен сополимерлари қимматбаҳо пластикларни ўрнини боса олади. Ундан ташқари улар ПЭЮЗ ва чизикли полимер- ЧПЭПЗ олишда ишлатиладиган хром оксидлари ва Циглер-Натта каталитик системаларни таъсирини кучайтириш хусусиятига эга. Демак ортиқча харажат қилмасдан керакли хоссали полимер олишга имкон туғилади. Металлоцен катализаторларининг афзаллиги қуйидагича:

- Катализаторнинг юқори фаоллиги унумдорликни оширади;
- Тузилиши бир текис бўлган полимер яхшиланган физикавий ва оптик хоссаларига эга бўлади;
- Катализаторларнинг полимер массасидан кам экстракцияланиши медицинава озик-овкат саноатида қўлланиши учун қулайликлар туғдиради;
- Сомономерларни полимер занжиридаги текис тарқалишини таъминлаши.

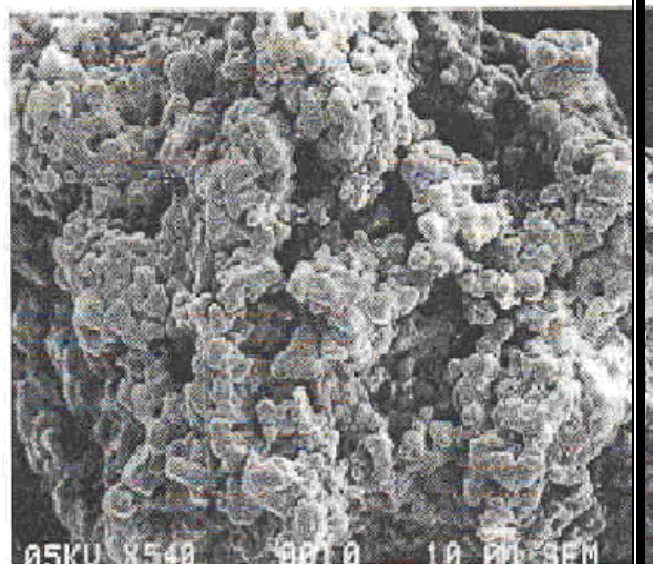
Лекин ишлатилиш соҳасини янада кенгайтириш учун унинг қайта ишланиши ПЭЮБга нисбатан қийинроқ кечиши ва пардаларнинг тиниқлиги юқори бўлмаслиги тўсиқ бўлмоқда. Ундан ташқари катализаторнинг

қимматлиги ва полимерланиш реакциясининг бошка усулларга нисбатан катта иссиқлик чиқариши ўзига яраша қийинчиликлар туғдиради.

Жараён тавсифи Ушбу жараёнларнинг боришини ўрганиш учун турли хил моделлар таклиф этилган. Улардан бири мултидонадор моделидир. У Циглер-Натта ёки Phillips катализатори иштирокида кечадиган жараён учун таъллуқли. Унга кўра этилен газидан ҳосил бўладиган полимер зарраси каттиқ (гетероген) зарра бўлиб мономер юқори ҳароратда масса қаршилигини енгиб катализаторнинг фаол марказида ўсадиган ва ўлган полилимер занжирига айланади. Улар микрозаррачалардир. Мономернинг янги қисми ушбу микрозаррачалар орасига диффузияланиб полимерга айланиши натижасида микрозаррачалар катталашиб макрозаррачаларга айланиб боради. (расм)



14-расм. Диффузия жараёнининг ифодаси (Mc Kenna and Soares, 2001)



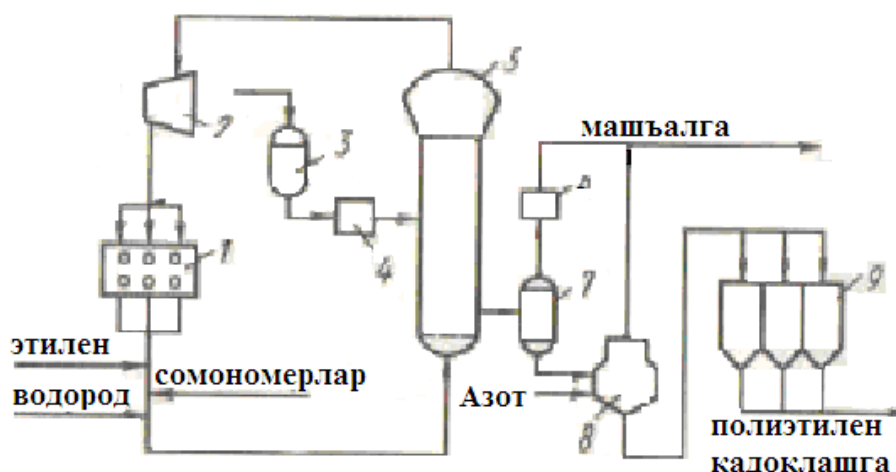
15-расм. Бошланғич полимер юзасининг микро чизмаси. (Mc Kenna and Soares, 2001)

Мултидонадор модел силикагелларга ўтказилган Циглер-Натта катализатори учун энг ўрганилган моделдир. Унинг ёрдамида газ фазадаги ёки суюқ эритмадаги полимерланиш ва сополимерланиш жараёнида ҳароратнинг кўтарилиши ва масса қаршилигини аввалдан билиш мумкин.

Юқорида таклиф қилинган моделдан фойдаланиб янги навдаги полимерларни олиш учун мўжжалланган реакторларни лойихалаш, ундан ташқари саноат миқёсида полимерларни ишлаб чиқаришда қисқа вақт ичида ўлчанадиган катталикларни назорат қилиш мумкин. Шундай катталиклардан бири суюқланманинг оқувчанлиги –оқим индекси ва иккинчиси полимернинг зичлиги. Биринчиси полимер занжирининг узунлигига боғлиқ бўлиб, у реакция тугашини белгилайди. Шунга кўра реакторга мономер ёки водород берилади. Зичликни бошқариш учун сомономер ва мономернинг нисбати ўзгартирилиб турилади. Зичликни камайтириш учун сомономер (бутен-1 ёки гексен-1)ларни кўпроқ қўшиш керак бўлади.

Этиленни газ фазада қайнар қатламда полимерланиши.

Қайнар қатламда полиэтиленни ишлаб чиқариш узлуксиз зайилда ўта фаол катализаторларни қўллаб ўтказилади ва қуйидаги босқичлардан иборат: Катализатор ёки катализатор комплексини тайёрлаш; янги этилен, водород ва сомономерларни айланма газ билан аралаштириш; полимерланиш; полимер кукуни чиқариб олиш; жипслаштириш ёки гранулалаш.



16-расм Этиленни газ фазада қайнар қатламда полимерланишининг технологик тизими.

1- хаво совутгичи, 2-айланма газ компрессори, 3- катализатор тайёрлайдиган ускуна, 4-катализатор учун идиш, 5-реактор, 6-филтр, 7-кабул қилувчи идиш, 8-пуфланувчи идиш, 9-омбор

16-Расмда хроморганик катализаторларни қўллаб юқори зичликдаги полиэитленни қайнар қатламда ишлаб чиқариш жараёнининг технологик тизими келтирилган. Изопентанда тарқалган силикогел SiO_2 ни силилхромат $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2$ ни хромоцен $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ билан аралаштиришни 3-идишда амалга оширилади. Силикагелни аввалига

24 соат мобайнида 800°C да термоишлов берилиб фаоллаштирилади. Аралаштириш натижасида хроморганик бирикма силикагел юзасига ўтириб майда кукуни кўринишида изопентанда суспензия хосил қилади. Уни изопентандан ажратиб, шу идишнинг ўзига иссиқ азот оқимида қуритиб, катализатор учун мўлжалланган резервуар 4га узатилади. У ўз навбатида икки қисмдан иборат: катализаторни элаклаш мосламаси ва катализаторни мисқоллаб берувчи роторли дозатор қисми.

Этиленни полимерлаштириш полимерланиш мажмуасида бажарилади. Унда реактор 5, хаво совуткичи 1 ва айланма газнинг сиқиб берувчи компрессор 2 бор. Реактор 5-пўлатдан ишланган, баландлиги 26,5 м, диаметри 4,4м тепасига диаметри 7,3м гача кенгайиб кетган, пастида тақсимловчи тўрға эга бўлган вертикал цилиндрсимон идиш. Тақсимловчи тўр углеводородли пўлатдан тайёрланади ва диаметри 14,3мм ли 1345 тирқишга эга. Тизимдаги босим айланма компрессор 2 ёрдамида хосил қилинади. У марказдан қочма, бир босқичли, унумдорлиги 143,5 кг/с тенг горизонтал ўрнатилган. Технологик ёки электромеханикавий параметрлар меъёридан ўзгарса, уни ишини автоматик равишда тўхтатиб қўядиган блокировкалар билан жихозланган. Реакторда реакцион газ унинг паст қисмига берилиб, катализатор кукунини юқорига кўтаради, жадаллик билан аралаштиргандан қайнар қатлам хосил бўлади. Газнинг ҳаракат тезлиги шундай бўлиши керакки, қаттиқ зарралар тўрға ўтириб қолиши ёки қатламдан кўтарилиб реактордан ташқарига чиқиб кетиши керак эмас. Газ билан чиқиб кетаётган қаттиқ зарралар реакторнинг юқоридаги кенгайган

қисмидан оқимнинг тезлиги пасайгани учун қайнар қатламга яна қайтиб тушади.

Этиленни полимерланиши қуйидаги шароитларда амалга оширилади:

Харорат, °C 90-105

Босим, мПа 2,1-2,2

Катализатор концентрацияси %(масса) 0,00004 - 0,0008

Айланма газнинг сарфи м³/с 7,5-7,8

Қайнар қатламнинг баландлиги, м 9

Этиленни полимерга айланиш даражаси, % 15-20

Кираётган этилен реакция хароратигача полимерланиш иссиқлигидан фойдаланиб иситилади. Полимерланиш жараёнида харорат доим назорат остида сақланади, чунки қайнар қатламда харорат режалаштирилгандан ошиб кетса полиэтилен зарралари суюқланиб бир-бирига ёпишиб агломерат хосил қилиши мумкин, бу эса реакторни узоқ муддатга ишдан чиқариши мумкин.

Айланма газни совутиш учун компрессор 2дан кейин олти та вентиляторли хаволи совуткич 1ўрнатилган. Хароратни назорат қилиш учун автоматик равишда вентилятор паррақларининг оғиш бурчагини ва жалюзаларни очилиш даражасини ўзгартириб турилади. 50-75⁰Сгача совутилган айланма этилен, водород ва азотдан ташкил топган газ, сополимерланиш жараёнларида уларда бутен-1 ёки пропилен ҳам бўлиши мумкин, яна этилен билан аралаштирилиб, унга яна керакли миқдорда водород ва сомономерлар қўшилиб реактор 5га киритилади. Бир вақтнинг ўзида резервуар 4дан реакторга катализатор узатилиб турилади.

Катализатор зарралари шундай ўлчамда бўлиши керакки, улар қайнар қатламдан юқорига чиқиб кетиб реакторни тарк этиши, ёки катталашиб қайнар қатламдан пастга тушиб кетиши керак эмас. Одатда улар ўлчами 40дан 100мкм га бўлиб, полиэтилен хосил бўлганида эса 300-500 мкм га боради. Полимерланиш жараёнида қайнар қатлам баландлиги ошади.

Реактордаги қайнар қатлам баландлиги, ундан полимер кукуни чиқарилиб турилиши автоматик равишда бошқарилиб турилади. Қатламнинг баландлиги ошган сари унинг бир қисми вақти-вақти билан қабул қилиш идиши 7га туширилади. Бунда босим 2,1мПа дан 0,3мПа га камаяди ва ундаги газлар 6-фильтр орқали айланма газ сифатида яна циклга қайтарилади. 7-идишдан қолган этилен азот билан пуфланади ва ёниш учун жўнатилади, полиэтилен кукуни эса 9-силослар (омборлар)га ўтказилади. Уларга ўтказишдан аввал полиэтилендан намуналар олиниб, суюқланманинг оқувчанлик кўрсаткичи аниқланади. 9-силослардан полиэтилен кукуни конфекция бўлимига ўтиб, у ерда унинг суюқланмасига турли қўшимчалар қўшилиб гранулалаштирилади.

Қайнар қатламли реакторда яна бир салбий ходиса рўй бериши мумкин. Бу полимер зарраларини бир-бири билан ишқалаганда статик электр зарядини хосил бўлишидир. Агар қарама-қарши зарядланган заррачалар тўқнашиб қолса улар йириклашиб катта гранулага айланиб қолади ва тез полимерланиши учун марказ бўлиб қолади. Статик электр заряди реакторнинг баландлиги бўйича ёки катализаторнинг турига қараб ўзгариб туриши мумкин. Статик электр зарядини нейтраллаш учун реакторга оз миқдорда сув ёки метанол бериб турилади.

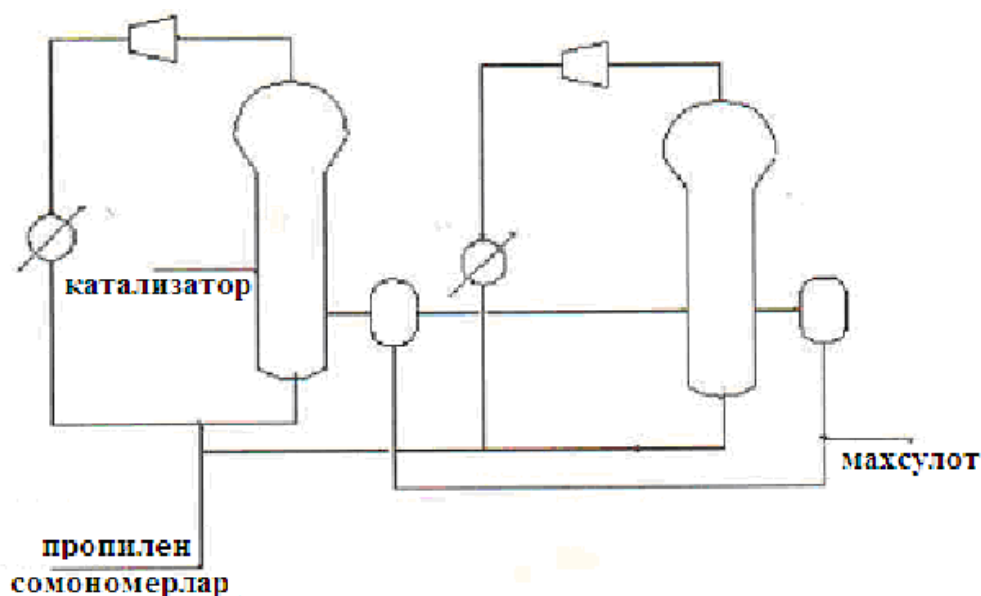
Қайнар қатламда полиэтилен ишлаб чиқариш юқори автоматлаштирилган жараён бўлиб, электрон ҳисоблаш машиналар ёрдамида бошқарилиб керакли хоссаларга эга полимерларни олиш учун технологик параметрларни оптималлашга имкон беради. Агар жараён параметрлари меъёридан оғса, реакцияни тўхтатиш учун мосламалар мавжуд (чизмада кўрсатилган). Масалан, ҳарорат реакция шароитидан атиги 5,5⁰Сга ошса ёки айланма газ келиши тўхтаб қолса полимер кукунлари ёпишиб агломератлар хосил бўлмаслиги учун хроморганик катализаторларининг захари бўлган ис гази тизимга берилади ва х.

Полиэтиленни қайнар қатлам усули билан олиш бошқа усулларга нисбатан қуйидагича афзалликларга эга: юқори босим ва кўп миқдорда

эритувчилар керак эмас, асбоб- ускуналар унчалик мураккаб эмас, юқори фаол катализаторларнинг жуда оз миқдори кифоя, бир тизимда юқори ва паст босимли полиэтиленлар олиш мумкин.

Қайнар қатламли реакторларни ишлатиш қулай. Зарурат бўйича турли хоссали ПЭни ишлаб чиқариш мумкин.

Бу соҳадаги илмий изланишларнинг яна бир йўналиши –бу гибрид (курама)технологияларнинг яратилишидир. Сиртмоқ тузилишидаги реакторлар билан қайнар қатламли реакторлардан ташкил топган қўш тизим.



17-расм Dow Chemical Co. UNIPOL PP технологияси.

Газ фазадаги Spherilene технологияси Ва sell полиолефин корхонасида ўта кичик зичликда ПЭ (VLDPE), LLDPE,шунингдек ПЭПБ ларни ишлаб чиқариш учун ривожланди. Жараёнда титан асосидаги Циглер-Натта катализаторлари қўлланилган. Жараёнда кетма–кет уланган сиртмоқ тузилишдаги ва иккита қайнар қатламли реакторлар ишлайди. Катализатор компонентлари аралаштирилиб бошланғич полимерланиш учун сиртмоқли реакторга берилади. Иккита қайнар қатламли реактордан фойдаланилган бўлгани учун хосил булаётган полимер бимодал навли полиэтилендир.(расм 19)18бетдан

Кетма–кет уланган қайнар қатламли реакторлар Unipol жараёнини такомиллаштириш учун Dow Chemical томонидан полиэтилен полимерларидан ва полипропиленнинг сополимерларини ишлаб чиқариш учун яралди.(расм 20)

Юқоридаги кўриб чиқилган технологиялардан шундай хулоса чиқариш мумкин. Полиэтилен-юқори қамровли, кенг сохада ишлатиладиган термопласт ва уни ишлаб чиқариш учун дунёни кўп мамлакатларида турли технологиялар мавжуд. Қайнар қатламли реакторлар энг сўнги технологиялардан бири бўлиб одатда чизиқли паст зичликдаги (LLDPE) ва юқори зичликдаги (HDPE)полимерларни ишлаб чиқариш учун қўлланилади. Полимерланишнинг янги жараёнлари курама жараён бўлиб қайнар қатламли реакторларни полиэтилен ишлаб чиқариш учун қўлланмоқдалар.