

Х.М.Комилов, Ф.О.Пўлатова

УМУМИЙ КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ

**Ўзбекистон Республикаси Олий ва махсус ўрта таълим вазирлиги
олий ўқув юртларининг талабалари учун дарслик сифатида
тавсия этган**

ТОШКЕНТ 2009

МУАЛЛИФЛАР:

проф. Х.М. Комилов, доц. Ф.О. Пўлатова

ТАҚРИЗЧИЛАР :

проф., к.ф.д. О.С.Мақсумова (Тошкент кимё технология институти)
проф., т.ф.д. Л.Ю. Юнусов (Тошкент енгил саноат ва тўқимачилик институти)
проф., к.ф.д., Ўз.Р.Фан арбоби. С.Н.Аминов (Тошкент фармацевтика институти)

Умумий кимёвий технология. Олий ўқув юрти талабалари учун дарслик

Кимё ва кимё-фармацевтика ва озиқ-овқат саноатлари учун муҳандис технологлар тайёрлашда “Умумий кимёвий технология” фани муҳим аҳамиятга эга. Бу фан мутахассисларда технологик дунё қарашни шакллантиради. Технологик жараёнларни яратиш ва маълум ишлаб чиқаришда уларни қўллаш учун кимёвий жараёнлар ва реакторларнинг назарий асосларини, хом-ашё ва қувватлардан оқилона фойдаланиш асосларини билиш зарур. Бу масалалар ечими атроф-муҳит ҳимояси билан мутаносиб олиб борилмоғи зарур. Ушбу дарсликда юқорида санаб ўтилган мавзулар кўрилган.

Ушбу дарслик муаллифларнинг Тошкент фармацевтика институтида ўқиган кўп йиллик маърузаларига асосланган.

СЎЗ БОШИ

Мустақил Республикамизда ҳозирги кунда кимё саноати кундан кунга ривожланиб бормоқда. Мамлакатимизда қазиб олинаётган табиий хом ашёларни бойитиш, қайта ишлаш, сунъий ва синтетик маҳсулотларни ишлаб чиқариш ва дори препаратларини синтез қилиш борасида бир қатор саноат мажмуалари вужудга келди. Қатор янги кимёвий ва кимё – фармацевтик корхоналар ишга туширилди, ишлаб турган корхоналарнинг аксарияти ҳозирги замон техникаси асосида қайта жихозланди. Кимё саноатининг структураси ўзгарди, унинг техника даражаси юқори даражада ўсди. Саноатнинг синтетик толалар, термопластик полимерлар, шишалар, ўсимликларни химоя қилишда ишлатиладиган фосфор-органик ва хлор-органик бирикмалар, ювишда фойдаланиладиган синтетик воситалар ишлаб чиқариш, синтетик дори воситаларни ишлаб чиқариш ва кимё саноатининг бошқа тармоқлари деярли янгидан барпо этилди. Бизда илгари ишлаб чиқарилмаган синтетик материаллар: полиэтилен, зарб таъсирига чидамли полистирол ва стирол сополимерлари, полиамид ҳамда полиэфир смолалар, стеклопластлар, органик бўёқлар ва бошқалар ишлаб чиқариш ўзлаштирилди. Синтетик каучук ва автомобиль шиналари ишлаб чиқариш саноати янги поғонага кўтарилди.

Кимё саноати ривожланишининг ҳозирги босқичининг ўзига хос хусусияти, аввало, халқ истеъмол буюмлари: кийим-кечак, пойабзал, хўжалик моллари, маданий моллар ва уй-рўзғор буюмлари ишлаб чиқаришда кимёвий маҳсулотлардан янада кенг кўламда фойдаланишдан иборат. Иккинчи хусусияти, хом ашёнинг янги турларига: табиий газлар ва нефть билан бирга чиқадиган газларга ўтганлигидир. Ҳозирги вақтда хом ашёни комплекс қайта ишлайдиган йирик корхоналар барпо этилмоқда, нефть хом ашёсидан ана шундай фойдаланиш кимё саноатининг янги тармоғи – нефт-кимёнинг вужудга келишига сабаб бўлди. Учинчи хусусияти – халқ хўжалигининг барча тармоқлари кенг кўламда кимёлаштирилди. Хўжаликнинг кўпгина соҳаларида синтетик маҳсулотлардан кенг кўламда фойдаланилаётганлиги туфайли техника мақсадларида ишлатилаётган юз минглаб тонна дон ва картошка, овқатга

ишлатиладиган ўн минглаб тонна ёғ ва бошқа маҳсулотларни тежашга имкон туғилди.

Кимё саноати қишлоқ хужалиги ишлаб чиқаришини янада юксалтириш ва мамлакатда озиқ-овқат мўл-кўлчилигини таъминлашда, юқори сифатли халқ истеъмол моллари турларини кўпайтиришда, ишлаб-чиқаришнинг барча тармоқларида меҳнат сарфи ва моддий харажатларни камайитиришда асосий аҳамиятга эга, яъни кимё меҳнаткашларнинг турмуш даражасини кўтаришга бевосита таъсир этади. Кимё саноати халқ хўжалигининг барча тармоқлари ривожланишига самарали таъсир кўрсатади, чунки хом ашё базасини доимо кенгайтириб ва арзонлаштириб боради, янги материалларни қайта ишлашга кетадиган меҳнат сарфини камайтиради, кўпича, кимёвий материаллар ишлатитиладиган соҳаларнинг технологиясини соддалаштиришга имкон беради. Ҳозирги пайтда халқ хўжалигини кенг кўламда кимёлаштириш муносабати билан янги омилнинг таъсири – материалларнинг маънавий жиҳатдан эскириши ҳақидаги масала тобора қатъий муҳокама қилинмоқда. Ҳали бу масалани узил-кесил исбот қилинганлиги ҳақида гапириш қийин. Лекин полиэтилен трубалар ишлаб чиқаришда пўлат трубалар ишлаб чиқаришга қараганда бир неча марта кам меҳнат сарфланишини, полиэтилен трубалар пўлат трубаларга қараганда анча чидамли бўлиши ҳозирги кунда катта аҳамиятга эгадир. Кимё саноати ўзининг хом ашиё баъзасини кенгайтирмоқда ва уни тубдан ўзгартириб бормоқда. Эндиликда органик синтезнинг энг муҳим маҳсулотлари синтетик материаллар, азотли ўғитлар ва бошқа кўпгина химикатлар ишлаб чиқариш кўмири, озиқ-овқат хомашёси ва бошқа ўсимлик хом ашёси ўрнига нефть газлари ва табиий газларни, нефтни ва нефть маҳсулотларини қайта ишлашга асосланади.

Нефтни тобора кўп ишлатилаётганлигига сабаб карбюраторли, дизел ва реактив двигателлар учун нефть ёқилғисининг ажойиб хоссалари борлиги, бу ҳил ёқилғиларнинг юқори калорияли эканлиги ва қаттиқ ёқилғиларга нисбатан жуда арзонлигидир. Нефтнинг таннархи кўмирникига қараганда 5-6 марта кам, нефть қазиб чиқаришдаги меҳнат унумдорлиги кўмир қазиб чиқаришдагига нисбатан 9 марта юқори. Нефть ва газдан кимё саноати учун асосий хом ашёлардан бири

сифатида фойдаланиш имкониятлари чексиздир. Агар 20-асрга қадар нефть асосий ёқилғи манбаи бўлиб ҳисобланган бўлса, кейинги вақтларда у кимё саноати учун қимматли хом ашё бўлиб қолди. Ҳозирнинг ўзидаёқ нефтдан 4мингга яқин турдаги маҳсулотлар олинади.

Техника тараққиётининг кейинги босқичларида ҳам табиий ва сунъий газларнинг аҳамияти асло камаймади. Улар ёқилғининг энг арзон ва қулай тури бўлибгина қолмасдан, шу билан бир вақтда кимё саноати учун энг қимматли хом ашё ҳамдир. 1т табиий газни (ёниш иссиқлиги $29,300\text{кж/кг}$ деб қабул қилинган шартли ёқилғига айлантириб ҳисобланганда) қазиб чиқариш учун 1т кўмир қазиб чиқаришга қараганда 25—30 марта ва 1т нефть қазиб чиқаришга қараганда 5—6 марта кам меҳнат сарфланади.

Ҳозирги замон кимёсининг ривожланиши газлардан табиатда учрамайдиган янгидан —янги материаллар ишлаб чиқаришга имкон беради. Бу материаллар илмий-техника тараққиётини юксалтириш учун зарур бўлиш билан бирга, юзлаб тонна озиқ овқат маҳсулотларини тежаб қолишга имкон беради. Масалан, фақатгина ювиш воситаларини ишлаб чиқаришда синтетик материаллардан фойдаланиш, озуқа сифатида ишлатиладиган ўсимлик мойининг тахминан 600 минг тоннага яқинини тежаб қолишга имкон беради. 1990 йилларга келиб синтетик маҳсулотлар ишлаб чиқариш учун хом ашё сифатида нефть ва газдан фойдаланиш кескин кўпайди. Иқтисодий жihatдан ниҳоятда самарадорлиги ва жуда катта фойда келтиргани сабабли пластик массалар, кимёвий толалар ва минерал ўғитлар ишлаб чиқариш жадал суръатлар билан ривожлантирилди. Пластик массалар ва синтетик смолалар ишлаб чиқаришни икки марта ошириш, шу жумладан термопластик массалар ва биринчи навбатда, поливинилхлорид ҳамда винилхлорид сополимерларни, полиолефинлар, полистирол, шунингдек, тола ҳосил қилувчи смолалар ишлаб чиқариш кўпайтирилди. Бунинг натижасида пластик массалар ишлаб чиқариш тизими тубдан ўзгарди. Синтетик материалар сифатини яхшилаш мақсадида янги пластификаторлар, стабилизаторлар ва бошқа кимёвий қўшимчалар ишлаб чиқариш йўлга қўйилди.

Резина саноати янада ривожлантирилди. Ишлаб чиқаришнинг барча

тармоқларида узлуксиз автоматик тармоқлардан ва автоматлаштирилган агрегатлардан фойдаланиш шина саноатини комплекс механизациялаштириш ва автоматлаштиришга имкон берди. Ҳизмат қилиш муддатини анча узайтиришга имкон берадиган янги тузилишдаги шиналар ишлаб чиқариш кескин ортиди. Резина-техника саноатида қатор буюмлар-ниҳоятда пишиқ ва ёнмайдиган махсус транспортёр ленталари, юқори босимга чидайдиган ва узун шланглар ҳамда бошқа буюмлар ишлаб чиқарилди. Синтетик бўёқлар ишлаб чиқариш анча кенгайтирилди. Сунъий ва синтетик толалар ҳамда дори воситалари, пластмассалар, чарм ўрнида ишлатиладиган материаллар, сунъий мўйна буюмлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш, шунингдек полиграфия, мебел саноати ва саноатнинг бошқа тармоқларини ривожлантириш, эски маҳсулотларнинг асортименти тубдан ўзгартирилиб жуда кўп янги маҳсулотлар ишлаб чиқарила бошланди.

Ҳозирги замон қудратли кимё саноатини барпо этишда фан жуда катта рол ўйнайди. Агар жамиятнинг келажаги ҳақида гапирадиган бўлсак, шунини айтиш керакки, унинг имкониятлари янги, тобора такомиллашган синтез усуллари, реакцияни тезлатувчи янги воситалар-радиоактив изотоплар, лазер нури, юқори частотали тебранишлар ва бошқалардан фойдаланиш билан бойийди. Ниҳоят, синтез қилинадиган моддаларнинг хоссаларини олдиндан айтиб беришга ва мураккаб молекула таркибидаги айрим элементлар унинг хоссаларига қандай таъсир этишини олдиндан билишга имкон берадиган усуллар яратилмоқда. Кимё олдиндан белгиланган хоссали янги моддалар ва турли хоссаларни ўзида мужассамлаштирган моддалар ҳосил қилиш имконига эгадир. Кимёнинг келажаги катта эканлигини олдиндан башорат қилган улуғ рус олими Д.И. Менделеевнинг сўзлари айниқса бизнинг замонамизда ўз ифодасини топмоқда. У шундай деб ёзган эди: “Келажак авлод кимёгарлари ҳозирги кунга қадар эришган илмий муваффақиятларни аста-секин кенгайтириб, ватанга қадим замонларда кўпчилик бошқа усуллар билан қилингандан кўра кўпроқ фойда етказди. Келажакда эришиладиган ютуқлар умуминсониятга фойда келтиради, зулмат ва хурофатгина зарар кўради. Илм куртаклари униб, халқ учун ҳосил беради”.

Мустақил Ўзбекистонимизнинг иқтисодиётини, шу жумладан кимё саноатини янада ривожлантириш борасида ҳозирги кунда аҳамиятга молик ишлар қилинмоқда. Бу борада қилинган тадбирлардан бири бу “Ўзкимёсаноат” ДАК нинг тузилишидир. Кимёвий ишлаб чиқариш корхоналарини бошқариш тузилишини такомиллаштириш ва қишлоқ хўжалигини агрокимёвий таъминлаш борасида 2004 йил 23 январда Вазирлар маҳкамасининг 33-сонли Қарорига кўра “Ўзкимёсаноат” ДАК нинг янги структураси қабул қилинди.

“Ўзкимёсаноат” ДАК ўз таркибида 30 га яқин йирик ишлаб чиқариш корхоналари бўлиб, улар Республикаимизнинг кимё саноати маҳсулотларига бўлган эҳтиёжларини тўла қондириш имкониятига эга. Шулардан 5таси давлат, 21 таси акционерлик жамияти, 2 таси хамкорликдаги ва 1таси чекланган жавобгарликдаги жамиятдир.

Республикаимиз кимё саноатининг асосий йўналишларидан бири қишлоқ хўжалигини етарли миқдорда ўғитлар билан таъминлаш ҳисобланади. Ҳозирда кимё саноати қишлоқ хўжалигининг барча соҳалари учун етарли миқдорда ўғит ишлаб чиқармоқда. Масалан, “Ўзкимёсаноат” ДАК таркибига кирувчи “Навоийазот” ўғит ишлаб чиқариш бўйича етакчи корхона ҳисобланиб, йилига 100 миллиард сўмдан кўп маҳсулот ишлаб чиқармоқда.

2001 йил 13 мартда Вазирлар маҳкамасининг 124-сонли Қарорига кўра компания чет эл инвесторларини жалб этиш мақсадида қатор тадбирлар ва ишни қайта ташкил этишни амалга оширдилар. “Фарғонаазот”, “Навоийазот”, Фарғонадаги фуран ишлаб чиқариш корхоналарига янги қувватлар киритилди. Қўнғирот сода ишлаб чиқариш корхонасини жиҳозлаш ишлари якунланди. Ишлаб чиқариш ҳажми 2004 йилда 2003 йилга қараганда 4,5 % га ошди, бу 423 миллион долларни ташкил этади.

2007 йил 27 июлда Ўзбекистон Республикаси президенти И.А. Каримов “2007-2011 йилларда кимё саноати корхоналарини техник ва технологик қайта тиклаш ҳамда замон талаби асосида янгилаш дастури ҳақида” Қарорига қўл қўйди. Бу дастурнинг мақсади кимё саноатини янада ривожлантиришга, ишлаб чиқариш қувватларидан оқилона фойдаланишга, янги экологик тоза, самарали

технологияни амалиётга қўллашга, рақобатбардор ва импорт ўрнини босадиган маҳсулотларни чиқариш билан бир каторда экспортга йўналтирилган маҳсулотларни ишлаб чиқариш кўламини кенгайтиришга қаратилган.

Юқоридаги тадбирларнинг амалга оширилиши, шу жумладан кимё саноатини юқори малакали мутахассислар, муҳандис-технологлар билан таъминланганлик даражасини оширишга ҳам боғлиқ.

I ҚИСМ

УМУМИЙ КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

КИРИШ

Ҳозирги замон кимё саноатининг вазифалари билан дастлабки танишиб чиқишнинг ўзиёқ, у фақат фан асосидагина муваффақиятли ривожланиши ва такомиллашиши мумкин деган хулосага олиб келади. Бу фан кимёвий технология деб аталади.

«Технология» сўзи қандай келиб чиққан? «Технология» сўзи грекча «технос»- санъат ва «логос» илм деган маънони билдирувчи сўзлардан олинган бўлиб ҳунарлар тўғрисидаги илмдир. Яъни Д.И.Менделеев айтганидек «Технология— табиий маҳсулотларни инсон ҳаётида фойдаланадиган маҳсулотларга айлантиришни ўрганиш» демакдир.

Кимёвий технология қачон пайдо бўлган? Ёниш реакциясини одам биринчи марта қачон билиб олганлигини (бу ҳозирги вақтда кўп олимларнинг эътиборини тортмоқда) аниқ айтиш қийин, лекин инсониятнинг ривожига бу кашфиёт катта бурилиш эканлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин. Инсоннинг оловдан фойдаланиб, лойдан ясалган буюмларни куйдирганлиги, туғма металлларни эритганлиги унча узоқ тарих эмас, бу бизда фақат бир неча минг йил илгари амалга оширилган Қадимги Миср, Хитой, Ҳиндистон, Греция ва Римда бўёқлардан, ошловчи моддалардан, мисдан қилинган буюмлардан қалай, бронза (қалай билан мис қотишмаси), кумуш, қўрғошин ва темирдан кенг фойдаланганлар. Ўрта асрларда хлорид, сульфат ва нитрат кислоталар кашф этилди, кўп минераллар ўрганилди ва энг асосий текшириш усуллари; эритиш,

кристалга тушириш, қуришиш, филтрлаш ва бошқалар ишлаб чиқилди. Бошқа технологик фанлар каби кимёвий технологиянинг ҳам келиб чиқиши саноат революцияси, машинали ишлаб чиқаришнинг вужудга келиши билан боғлиқ. У ҳар хил ҳунарлардан фарқ қилиб, табиий фанларнинг техник татбиқи ҳисобланади. Бу фанларнинг бошланиши механика ва энергетиканинг ютуқлари билан узвий боғлиқдир. Машина билан йиғириш, машина билан тўқиш заруриятини туғдирди, буларнинг ҳар иккиси эса оқартиш, читга гул босиш ва бўйаш корхоналарида механик-кимё революцияни зарур қилиб қўйди.

Кимёвий технология XVIII асрнинг иккинчи ярмида рўёбга чиқди. XIX асрнинг ўрталаридан бошлаб кимё билан қишлоқ хўжалиги ўртасида ўзаро алоқалар ўрнатилди—минерал ўғитлар ишлаб чиқарила бошланди ва у ҳозирги кунда жуда катта масштабларда ўсди ва жуда тез суръатлар билан ривожланмоқда. XIX асрнинг иккинчи ярми кимёвий технологиянинг ажойиб ютуқларини қўлга киритди — бўёқлар ва доривор моддалар саноатда синтез қилинди. XX асрнинг бошлари кимёвий технологияда ҳаммани ўз қўлами билан қойил қолдирадиган порлоқ ютуқлари билан ажралиб турди. Олимлар кўп асрлик муваффақиятсизликлардан сўнг янги технологик ғояларни ривожлантириб, атмосфера азотининг водород билан боғланиш муаммосини ҳал этдилар. Умуман олганда, технология ишлаб чиқариш маҳсулотлари ва хом ашёни қайта ишлаш жараёнларини ўрганади. Бу жараёнларда бошланғич маҳсулотлар хоссаси ва таркиби ўзгаради. Хом ашёни қазиб олиш, уни ташиш, алоқа воситалари ва бошқалар технологияга тегишли эмас. Чўянни эритиш, металл маҳсулотларини тайёрлаш, сульфат кислота синтези, шакар, тери маҳсулотларини, синтетик дори воситаларни ишлаб чиқариш кабилар технологик жараён учун типик мисол бўлади.

Ҳозирги замон технологиясининг афзаллиги шундаки, у кўп тармоқли ишлаб чиқаришни ўрганади. Технология икки хил турга бўлинади: механик ва кимёвий. Механик технология моддаларнинг ташқи кўриниши, ўлчами ўзгаришини ўрганади. Кимёвий технология эса кимёвий реакция натижасида моддаларнинг таркиби ва ички структураси ўзгаришини ўрганади. Аслида механик ва кимёвий

технологияга чегара шартли равишда =ўйилади. Чунки айрим ишлаб чи=аришда механик ва кимёвий технология бир-бирига мос ҳолда олиб борилади. Масалан, металл, =урилиш материаллари, =о\оз ва тў=имачилик маҳсулотларини ишлаб чи=аришда. Технологик жараён ва =айта ишлаш физикавий, кимёвий, физик-кимёвий, механик ва исси=лик техникаси, электротехника ва бош=а бир =атор и=тисодий муҳандислик йўналишидаги усуллардан фойдаланади. Физик ва кимёвий жараёнлар ани= технологик и=тисодий шароитларда, и=тисодий ма=садларни кўзда тутган ҳолда амалга оширилади. Кимёвий технологиянинг вазифаларига =уйидагилар киради: шароитни танлаш ва лойиҳалаш, ишлаб чи=ариш жараёнлари турлари ва схемаси, =ўшимча операциялар, ҳамда конструкцияни ани=лаш, жиҳозлар, машиналар учун материал танлаш. Бундан ташқари, хал= хўжалиги билан турли ишлаб чи=ариш жараёнлари самарадорлигини солиштириш, сарф - харажат, маҳсулот таннархи, турли и=тисодий ҳисоб-китоблар ҳам муҳим вазифалар ҳисобланади.

Жиҳозларга материал танлашда фа=атгина механик чидамлиги эмас, балки кимёвий ва ва термик тур\унлигига эътибор бериш керак. Ҳозирги замон технологияси учун ишлатиладиган материаллар ҳар томонлама талабга жавоб бериши лозим. Йирик масштабни заводларда маҳсулот ишлаб чи=аришнинг вазифаси бу узлуксиз ва механизмлашган, автоматлаштирилган жараёнларни амалга оширишдир. Лаборатория ишидан саноат ишлаб чи=аришга ўтиш кўпинча ми=дордан сифатга ўтиш ҳисобланади: кимёвий тоза реагентлар =ўшимчалар билан ифлосланган табиий хом ашёга, лаборатория жиҳозларига ўхшамаган узлуксиз ишловчи аппаратларга ўтиш. Кимёвий технологияда бир-бирига узвий боғлиқ бўлган бир нечта йўналишлар мавжуд бўлиб, улар кимёвий технологиянинг ривожланишида асосий рольни ўйнайди:

- 1) Ишлаб чиқариш масштабини кенгайтириш, аппаратлар иш унумдорлигини ошириш.
- 2) Аппаратлар ишининг интенсивлигини ошириш.
- 3) Кимёвий реакция иссиқлигидан унумли фойдаланиш ва энергия сарфини камайтириш.

4) Ишлаб чиқариш босқичлари сонини камайтириш ва очик системадан ёпиқ системага ўтиш.

5) Даврий ишловчи жараёндан узлуксиз ишлашга ўтиш.

6) Ишлаб чиқаришни механизациялаш ва автоматлаштириш.

I боб

Умумий тушунчалар

1-§.Технологик жараён классификацияси.

Кимёвий технологик усуллари ва воситаларидан кимёвий ишлаб чи=ариш, металлургия, =урилиш материаллари ишлаб чи=ариш, ё=ил\ини =айта ишлаш, тў=имачилик, теричилик, фармацевтика каби ишлаб чи=ариш тармо=лари кенг кўламда фойдаланилади. +уйида кимё ишлаб чи=аришнинг асосий ва ёнаки тармо=лари берилган. Улар кундалик ҳаёт давомида тарихий ривожланиб келганлар.

Ноорганик моддаларни ишлаб чи=ариш.

- 1.Асосий кимёвий ишлаб чи=ариш (кислота, иш=ор, тузлар, минерал, ўитлар ишлаб чи=ариш).
- 2.Нозик ноорганик преапаратларни ишлаб чи=ариш (кам учрайдиган элементлар, реактивлар, доривор препаратлар)
- 3.Электрокимёвий ишлаб чи=ариш (хлор, водород, иш=орлар, металллар ва бош=алар).
- 4.Металлургия (=ора,рангли, асил ва кам учрайдиган металлларни ишлаб чи=ариш).
- 5.Силикат ва бо\ловчи материалларни ишлаб чи=ариш (шиша, цемент, сопол ва бош=алар).
- 6.Минерал ва пигмент бўё=ларни ишлаб чи=ариш.

Органик моддаларни ишлаб чи=ариш.

- 1.Асосий (о\ир) органик синтез (спирт, кислота, эфирларни ишлаб чи=ариш; метан, углерод оксиди, водород, этеленни =айта ишлаш)

2.Ярим маҳсулот ва бўё=ларни ишлаб чи=ариш.

3.Нозик органик синтез (дори препаратлари, реактивлар, органик, инсектофунгицидларни ва бош=аларни ишлаб чи=ариш)

4.Ю=ори молекуляр бирикмаларни ишлаб чи=ариш (пластмасса,табiiй ва сунъiiй тола, синтетик каучук, пленка ҳосил =илувчилар)

5.Ё=ил\и материалларини ишлаб чи=ариш (нефт, кўмир, ё\оч, торф ва бош=алар)

6.Ози=-ов=ат маҳсулотларини ишлаб чи=ариш (шакар, углеводлар, ё\, о=сил, техник биокимё маҳсулотлари, сирка кислотаси, вино ва бош=алар.)

7.Синтетик дори воситаларни ишлаб чиқариш (антибиотик, антисептик, витамин, гормон, алкалоид ва бошқалар)

Санаб ўтилган тармо=лар ҳамма ишлаб чи=аришнинг турларини тўплаб беролмайди. Масалан, си=илган газларни ишлаб чи=ариш, электротермик ишлаб чи=ариш ва бош=а Уларнинг ривожланиши ўз навбатида янги йўналишларни келтириб чи=аради. Кимё-технологик жараёнларни турли белгиларига =араб классификациялаш мумкин; хом ашёси, чи=азган маҳсулотига, фазовий ёки агрегат ҳолатига, реагентларнинг физик-кимёвий хоссасига, энергия турига, жихозлар турига. Хом ашё турига =араб минерал, ўсимлик ва ҳайвонот, нефт, кўмирни =айта ишлаш кимёвий технологияларга бўлинади. +ўлланилиши ёки товар ҳолати белгиларига =араб ўитлар, бўё=,фармацевтик препаратлар, ози=-ов=ат маҳсулотлари сунъiiй ё=ил\и технологиясига бўлинади. Реакцияга киришаётган моддаларнинг агрегат ҳолатига =араб сую=, газсимон, =атти= ва кўп фазали системали техналогияга бўлинади. Бундай классификациялаш ў=ув адабиётларида кам учрайди. Технология жараёнларининг кимёвий классификациясини элементларнинг даврий системаси группалари бўйича ёки бош=а шунга ўхшаш система ор=али тузиш мумкин. Масалан, иш=орий металллар технологияси, о\ир металллар технологияси, голлоидлар технологияси ва ҳакозо.

Технология яна кимёвий реакция турлари бўйича бўлинади: =айтарилиш, оксидланиш, хлорлаш, сульфолаш, парчаланиш, электролаш ва бош=алар. Д.А.Эпштейн технологияни кимёвий реакциянинг физик-кимёвий хоссаларга =араб классификациялаган: оддий, мураккаб (кетма-кет,параллел реакциялар).

Аппаратлар турига =араб майдалаш, янчиш, фазаларни ажратиш, иситиш, совутиш, умуман олганда технологияни турларга бўлиб ўрганиш шартли равишда =абул =илинган.

2-§.Муҳим технологик тушунчалар ва ани=лашлар.

Кимёвий технология, кимёвий, физикавий, физик-кимёвий тушунчаларга асосланади. Шунинг учун уларда =ўлланиладиган термин ва =онуниятлардан кенг фойдаланади. Улардан таш=ари умумий-мухандислик ва ўзига хос бўлган терминларни ишлатади. Физик-кимёвий =онуниятлардан фойдаланиб =ўлланиш сохалари, тажриба ма=садларини ани=лайди. Айрим ҳолатларда аналоглар бўйича турли константалардан фойдаланади. Физик-хом ашёнинг принциплари, асосий умумлашмалари жараёнларнинг кетиши, технологик масалаларни ечишда =ўлланилади. Кимё-технологик ишлаб чиқаришда жараёнларнинг техник-и=тисодий самарадорлини ифодаловчи =уйидаги асосий кўрсаткичлар мавжуд:

- 1.Моддий баланс.
- 2.Иссиқлик баланси.
- 3.Меҳнат унумдорлиги.
- 4.Жараён интенсивлиги.
- 5.Маҳсулот чиқиши.
- 6.Селективлик.
- 7.Ишлаб чи=аришга сарфланган сарф харажатлар.
8. Маҳсулот сифати.
9. Маҳсулот таннархи.

Ю=ори ва =иёсий техно-и=тисодий таҳлил асосида технология энг оптимал, фойдали шароитни ўргатади. Ишлаб чи=аришни тў\ри йўлга =ўйиш, доимий технологик режимни ўрганиш, технологик жараён назорати, хом ашё ва маҳсулот сифати масалалаларини амалга оширишда меҳнатни ташкил этиш ва ишлаб чи=аришни бош=ариш бўлими ҳал =илувчи ролни ўйнайди. Ҳал= хўжалиги эҳтиёжига мос равишда кимёвий маҳсулотларни ишлаб чи=ариш хажми ўсади. Технологик ҳисоб-китобнинг асосий ва муҳим =исми, бу реакцияга киришаётган массаларнинг ми=дорий нисбатларини моддий ҳисоблашдир. Бунда хом ашёни сарфланган ми=дори, ҳосил бўлаётган асосий, =ўшимча, чи=инди маҳсулотларининг ми=дори ҳисоблаб ани=ланади. Кимё курсида бундай ҳисоблашлар реакция тенгламаси, стехиометрия коэффициентлари ор=али олиб борилади. Кимёвий технологияда ҳам булар ҳисобланалади, лекин улардан

таш=ари бир нечта =атор ўзгартирилган ва =ўшимча ҳисоб-китоб ани=ланади. Ишлаб-чи=ариш технологик ҳисоблашларнинг характерли томонлари =уйидагилар:

1.Олинган хом ашё ва маҳсулот таркибини таҳлил бўйича ани=лаш, реакцияга киришаётган моддалар ми=доридан таш=ари, уларнинг таркибини ани=лаш;

2.Реакция тезлигига таъсир =илувчи физик, физик-кимёвий ва бош=а шароитларнинг таъсирини ўрганиш, жараёнининг давомийлиги, аппарат ўлчови ва унумдорлиги, иш ва=ти. Сменали, суткали иш куни ва унинг сони;

3.Мураккаб, =арама-=арши, узлуксиз жараёнларининг бос=ичларини кўрсатиш;

4.Жадвал, диаграмма, монограмма, формулалардан фойдаланиш;

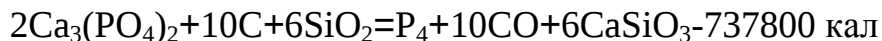
5.Физик-кимёвий ўлчов бирликларидан таш=ари техник, и=тисодий ўлчов бирликлари ҳам ҳисоблашларда ишлатилади.

Масалан, эритма концентрацияси айрим ҳолларда Боме градусида ифодалашган; ёларнинг совунланиш даражаси йод сони билан ани=ланган: сода таркибида Na_2O Гей-Люссак градуси билан, азобўё=лар сифати нитрит сонли ор=али характерланади.

Моддий баланс

Стехиометрик реакция тенгламаси асосида =илинадиган моддий ҳисоб-китоб асосида моддий баланс тузилади. «Баланс» сўзи лотинча *vilanx* сўзидан олинган бўлиб, икки паллали тароз деган маънони билдиради. Хамма моддий баланс массалар са=ланиши =онуни асосида тузилади. Ишлаб чи=ариш жараёнига киритилган хом ашё ми=дори реакция натижасида олинган асосий, =ўшимча ва чи=инди маҳсулотлар ми=дорига тенг бўлиши лозим. Моддий баланс тенглама ёки жадвал кўринишида ифодаланиб, икки =исмдан иборат бўлади: Кирим-киритиётган маҳсулотлар учун, чи=им-чи=аётган маҳсулотлар учун. Айрим ҳолларда моддий баланс хом ашё, маҳсулот бирлиги, ёки аппарат, машинанинг

ва=т бирлиги асосида тузилади. Мисол тари=асида фосфор ишлаб чи=ариш жараёнининг умумий соддалаштирилган моддий балансини кўриб чи=амиз. Фосфор шихтадан (=атти= моддалар аралашмаси) электр печда =айтарилади. Шихта апатит ёки фосфорит, кокс ва =умдан иборат. Жараён =уйидагича боради.



1-жадвалда баланснинг соддалаштирилган схемаси берилган.

1-жадвал

Кирим	кг	%	Чи=им	кг	%
Жами:			Жами:		

Моддий баланс асосида сарфланаётган хом ашё ва чи=аётган асосий, ярим маҳсулот, чи=инди ми=дорлари ани=ланади. Бундан таш=ари, ўлчов, тахлил ва материалларни ҳисобга олиш каби ишларни назорат =илиш мумкин. Балансни цех ва ишлаб чи=ариш корхоналарининг техник, аналитик ва моддий ҳисоботи асосида тузиш мумкин. Агар кирим ва чи=имда катталиклар фар= =илса, у ҳолда (саълдо дейилади) моддий назорат ёки ҳисоб-китоб нотў\ри =илинган бўлади. Моддий балансни фоизда бериш жуда ҳам =улайдир.

Исси=лик баланси.

Энергиянинг са=ланиш =онуни асосида энергетик баланс (исси=лик ва электроэнергетик) тузилади. Исси=ликнинг киримига =уйидагилар киради:

- 1)экзотермик кимёвий реакциядан чи=адиган исси=лик;
- 2)=издирилган таъсирлашаётган моддалар берадиган физик исси=лик;
- 3)жараёнга таш=аридан бериладиган исси=лик.

Исси=ликнинг чи=имига =уйидагилар киради:

- 1)эндотермик жараёнлар учун ютиладиган исси=лик;
- 2)реакция маҳсулоти билан чи=иб кетаётган исси=лик;
- 3)атроф-муҳитга йў=отиладиган исси=лик .

Айрим ҳолларда кирим ва чи=имда санаб кўрсатилган исси=лик турлари иштирок этмаслиги мумкин.

Меҳнат унумдорлиги.

Ва=т бирлиги ичида маҳсулот ишлаб чи=аришга кетган ва=т сарфининг камайиши хал= хўжалигининг асосий вазифасидир. Меҳнат унумдорлиги ўлчови деб ва=т бирлиги ичида битта ишчи томонидан ишлаб чи=арилган маҳсулот ми=дорига айтилади (кг/с ёки т/с):

$$Y = \frac{G}{\tau} \quad (1.1)$$

Меҳнат унумдорлиги меҳнат интенсивлигидан фар= илади. Унда ва=т бирлиги ичида ишчи энергия сарф= илинади. Шундай бўлса ҳам, ишлаб чи=ариладиган маҳсулот ми=дори иккала катталик билан ани=ланади. Кимё ишлаб чи=аришда меҳнат унумдорлиги ишлаб чи=аришни механизациялаш, ташкил этиш, такомиллаштириш ҳисобига оширилади. Ҳозирги замонавий кимё саноатида инсон =ўл меҳнатидан асосан жараённи, аппаратларни бош=ариш, назорат =илиш ва енгил механик операцияларни бажаришда фойдаланилади. Кимё саноатида жараёнлар кўпинча ёпи= системада ва аппаратларда узлуксиз равишда олиб борилади. Шунинг учун ҳам катта ишлаб чиқариш корхоналарига аппарат ўлчови ва сони кўп бўлишига =арамай ишчи сони камчиликини ташкил этади (сульфат кислота,фосфор, ўювчи натрий, органик моддалар олиш корхоналари). Кимё корхонари ишчи ва ходимлари ўз билими ва тажриба савияларини ошириб борадилар. Бу эса кундан-кунга такомиллашиб, бораётган технологик жараённи бош=аришда керак бўлади. Меҳнат унумдорлигининг ўсишига меҳнатни бош=ариш шакллари катта таъсир кўрсатади: ўзаро мусоба=алар, тажриба алмашинув, ишчи, муҳандис –технолог персоналлари ра\батлантириш, меҳнат муҳофазаси. Ўта тў\ри ва ани= ҳисобланган технологик режим параметрларининг кўрсаткичлари, (маҳсулот сарфи, энергия ми=дори, маҳсулот чи=иши охиригача ўрнатилган меъёр бўла олмайдилар. Чунки техник маданият савияси, маҳсулот сифатини яхшилаш, янги технологияларни =ўллаш

натигасида белгиланган меъёрлар ўзгартирилади. Йилдан йилга сульфат кислота, аммиак, хлорид кислота, суперфосфат, синтетик каучук, толалар, органик моддалар, биологик фаол моддалар ва бошқа кўплаб маҳсулотларни ишлаб чиқариш мидори ошиб бормоуда.

Жараён интенсивлиги.

Маҳсулот чиқимининг реагентларнинг аппаратларда бўлиш вақтига нисбати интенсивлик дейилади. Яъни жараён интенсивлиги реакция тезлигига тўғри пропорционал бўлади.

$$I = \frac{Y}{g} = \frac{G}{\tau g} \quad (1.2)$$

ёки

$$I = \frac{Y}{S} = \frac{G}{\tau S} \quad (1.3)$$

Аппарат интенсивлигини топиш учун унумдорликнинг қиймати топилади. Бунда шу аппарат ўлчовини характерлаб берадиган катталиққа (S,V) нисбатан олинади. Вақт τ соат, суткада берилади. Масалан, уритгич интенсивлиги 1 соат мобайнида 1 м² юзадан буғланиб чиқган намликнинг кг даги мидори билан аниқланади. Айрим циклик жараёнда ишлайдиган аппаратлар интенсивлиги реакцияга бирикаётган маҳсулотларнинг аппаратдан тез ўтиши ва яна қайта реакцияга киришмай қолган маҳсулотлар билан аралашиб ўтиши орқали топилади. Масалан, азот ва водороддан олинadиган аммиак сингари қуйидаги реакция орқали амалга оширилади:



Аппарат интенсивлиги X=15-20% бўлганда энг юқори қийматини беради. (газ аралашмаси контакт аппаратдан бир марта ўтганда). Реакцияга киришмай қолган газлар аралашмаси ҳар гал контакт аппаратга қайтариб олиб келинади. Натижада X=98% га ошади. Айрим эритмадан туз олиш жараёни ҳам шундай кўринишда олиб борилади. Жараён интенсивлигининг ошиши чиқадиган маҳсулот мидорининг ошишига эксплуатация, таъмирлаш ва бошқа

харажатларининг камайишига олиб келади. Кимё технологик жараён интенсивлигининг асосий ва охириги критерияси бу меҳнат унумдорлигидир.

Маҳсулот чиқиши

Модда ҳосил бўлиши кўпинча % ҳисобида ифодаланади:

$$X_a = \frac{G_a}{G_m} \cdot 100 \quad (1.5)$$

G_a – амалда ҳосил бўлган маҳсулот миқдори;

G_m – максимал миқдорда маҳсулот чиқиш унуми;

Селективлик

Селективлик тушунчаси мураккаб реакцияларда яъни параллел ва кетма-кет келувчи реакцияларда қўлланилади:

$$S = \frac{X_B}{X_B + X_D + X_E} \quad (1.6)$$

X_B – чиқаётган бутун маҳсулот

Реакция селективлиги деб, керакли моддага айланган модда миқдорининг реакция натижасида ҳосил бўлган барча модда миқдори нисбатига айтилади ёки

$$S = \frac{G_{A \rightarrow B}}{G_A} \quad (1.7)$$

керакли моддага айланган бошланғич модда миқдорининг $G_{A \rightarrow B}$ реакция киришган барча моддалар миқдорига нисбати билан ҳам ифодаланади.

3-§. Касбий гигиена ва техника хавфсизлиги.

Кимё саноатида турли хил захарли, токсик ва портловчи, инсон саломатлиги учун хавфли бўлган моддалар ишлатилади. Табиийки, улар билан ишлашда жуда ҳам эҳтиёткорлик ва гигиеник, хавфсиз меҳнат шароити талаб этилинади. Шунинг учун МДХ давлатлари ошончилиги уйидагиларни ҳимоя этилади: касбий гигиена бўйича нормал меҳнат шароитини яратиб бериш, узо таъсир этувчи моддалар, газ, чанг, юори ва паст температура, захарли моддалар таъсирини

йў=отиш: техника хавфсизлиги бўйича–бахтсиз ходисаларнинг олдини олиш: портлашлар, механик жабр кўриш, нурланиш, захарли моддалар билан захарланиш.

Кимё саноатининг асосий вазифаларидан бири ю=орида санаб ўтилган хавфли томонларни йў=отибгина =олмай, балки инсон саломатлиги ва экология учун зарарсиз бўлган янги технологик ишлаб чи=ариш турларини яратишдир. Чи=инди маҳсулотлар иккиламчи ресурс сифатида =айта ишлатилиши лозим. Яна автоматлаштириш, герметизация, кучли вентеляция, вакуум остида ишлаш, мўрили шкафлардан фойдаланиш, булар ҳаммаси меҳнатни муҳофаза =илиш йўллариغا киради.

4-§. Маҳсулот ишлаб чиқариш режаси

Ҳар бир корхонанинг ишлаб чиқарилиши керак бўлган маҳсулотнинг миқдорини белгилайдиган режаси бўлади. Бизнинг давлатимизда режани бажариш ҳар қандай ишлаб чиқариш корхонасининг асосий қонунидир. Бунинг учун хом ашё, электр энергияси ва жиҳозлардан мумкин қадар тўлароқ ва унумлироқ фойдаланилади, ишлаб чиқариш ходимларининг меҳнати тўғри ташкил этилади. Биздаги корхоналар ривожланаётган фан ютуқларига таяниб, технологик жараёнларни, мукам-маллаштириб, янги техникадан фойдаланиб, режаларини бажарибгина қолмай, балки уларни ошириб ҳам бажарадилар.

5-§. Кимёвий маҳсулотлар сифати

Пойабзал, кийим-кечак, радиоприёмниклар каби минглаб бошқа саноат маҳсулотларини аҳоли бевосита истеъмол этади. Кўпгина саноат маҳсулотлари бошқа корхоналарда хом ашё сифатида ишлатилади; масалан пўлат металлни қайта ишлаш корхоналарида, сульфат кислота — минерал ўғитлар ишлаб чиқариш корхоналарида хом ашё сифатида қўлланилади. Ҳар иккала ҳолда ҳам маҳсулот ундан фойдаланиш талабига жавоб беришига, маълум физикавий ва

кимёвий хоссаларга эга эканлигига ишонч ҳосил қилиш керак. Агар металлни қайта ишлаш - корхонасига бирор буюм ишлаб чиқариш учун ҳар хил сифатли металл келтирилса, қандай қийинчиликлар келиб чиқишини тасаввур этиш мумкин.

Корхона ўзида ишлаб чиқариладиган маҳсулотнинг сифатини ўзи баҳолаш мумкинми? Албатта, мумкин эмас! Маҳсулотнинг сифати давлат органи- Давлат стандартлаш қўмитаси томонидан белгиланади. Масалан, Давлат стандарти 2184-67 бўйича “А” техник марқадаги контакт сульфат кислотада H_2SO_4 миқдори 92,5% дан кам бўлмаслиги керак. Шу билан бир вақтда қўшилмалар миқдори ҳам чегараланади: Fe 0,02% дан кўп бўлмаслиги, куйдирилгандаги қолдиқ 0,05% дан ошмаслиги керак. Шу ДСТ бўйича техник олеумда 18,5% SO_3 бўлади. Ҳар хил келишмовчиликлар бўлмаслиги учун ДСТда фақат маҳсулотнинг таркиби ва хоссаси кўрсатилибгина қолмай, балки уларни аниқлаш усуллари ҳам ёзилади.

6-§. Кимёвий маҳсулотларнинг синфларига қўйиладиган талаблар

Кимё саноатининг ишлаб чиқаришнинг бошқа соҳаларидан фарқи маҳсулот ассортиментининг хилма-хиллигидир; маҳсулот ассортименти бир неча минглаб номда чиқарилади. Илмий лабораторияларда 4 млн. дан зиёд бирикмалар синтез қилинган ва ҳар йили бир неча минглаб янгилари қўшилмоқда. Шунинг учун кимёвий бирикмаларни классификациялаш зарур. Кўпинча улар ишлатилиш соҳаларига қараб классификацияланади. Масалан, қишлоқ хўжалигида, тўқимачилик саноатида, полимерлар ишлаб чиқаришда, тиббиётда ва ҳоказоларда ишлатиладиган маҳсулотлар бор. Бунда ҳар қайси гуруҳ маҳсулотларга умумий талаблар қўйилади. Масалан, минерал ўғитлар иложи борида концентранган ва комплекс бўлиб, улар таркибида маълум тупроқ-иқлим шароитларидаги берилган ўсимлик учун зарур барча озиқ моддалар бўлгани маъқул. Моддаларнинг хоссалари билан улардан фойдаланиш самарадорлиги орасидаги боғлиқлик асосида бўёқлар, доривор моддалар ва ҳоказолар учун ҳам умумий талаблар белгиланади. Бу уларнинг таркиби ҳақида аниқ маълумотлар, нисбатан юқори

даражадаги тозалигидир. Чунки таҳлил учун ҳар хил қўшилмалари бор реактивлар ишлатиб, тўғри натижалар олиш мумкии эмас. Бу ҳол ҳар қандай кимёвий тажриба - энг оддий, яъни мактаб ўқувчиси ўтказаётган тажрибадан бошлаб, илмий лабораториялардаги мураккаб изланишлар учун ҳам тааллуқлидир. Кимё лабораторияларида ишлатилишига кўра тозалик даражаси билан фарқ қилувчи ҳар хил: кимёвий тоза, таҳлил учун тоза, техник маркадаги реактивлардан фойдаланилади. Кейинги вақтларда айниқса тоза (юқори даражада тозаланган) реактивларга зарурат ортиб бормоқда.

Иккинчи тасниф белгиси ишлаб чиқаришнинг умумий хом ашё белгисидир, масалан, кокс-кимёвий маҳсулотлар ҳақида гапирилиб, уларга таркиби ва ишлатилиш соҳаси ҳар хил бўлган ароматик углеводородлар, фенол, олтингугурт, аммоний тузлари ва бошқалар киритилади. Ҳозирги вақтда табиий газ ва нефтни қайта ишлаш маҳсулотлари, нефть - кимё маҳсулотлари жуда катта аҳамият касб этмоқда, кимё маҳсулотларини улар олинган хом ашё асосида таснифлаш, маҳсулот ишлаб чиқарилиш ўзаро боғлиқликда муҳокама қилиш имконини беради, бу эса дастлабки материаллардан тўлароқ фойдаланиш ва ишлаб чиқаришни тўғри ташкил этиш учун зарурдир. Кимёгар, одатда моддаларни уларнинг кимёвий хоссаларига қараб синфларга бўлади: оддий моддалар, минерал кислоталар, ишқорлар, тузлар, спиртлар, альдегидлар, карбон кислоталар ва ҳоказо. Битта кимёвий синфга оид моддаларнинг умумий хоссалари уларни ишлаб чиқаришнинг ўхшаш томонларини, шунингдек уларга истеъмолчиларнинг талабларини белгилайди.

7-§. Қандай материаллардан кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқарилади.

Корхоналарда кимёвий реакциялар ёрдамида қайта ишлаш учун келтириладиган ҳамма материаллар қандай олинганлигидан қатъи назар, кимёвий хом ашё деб аталади. Масалан, водород ишлаб чиқариш учун хом ашё сифатида кўпинча табиий ёнувчи газ, аммиак учун —водород ва азот, нитрат кислота учун - аммиак, сув ва ҳаво кислороди, аммиакли селитра учун — аммиак ва нитрат

кислота ишлатилади. Кимёвий ишлаб чиқаришнинг асоси ер остида жойлашган ва тоғ-кон саноатида қазиб олинадиган қазилма хом ашёдир. Минерал хом ашё рудали, рудасиз ва ёнувчи турларга бўлинади.

Рудали хом ашё металллар ва металл қотишмалар олиш учун, рудасиз хом ашё, асосан кимёвий маҳсулотлар олиш учуи ишлатилади. Бундай классификация шартлидир. Рангли металлларнинг сульфидли рудаларини қайта ишлаб, олтингугурт ва сульфат кислота каби кимёвий маҳсулотлар - олтингугурт ва сульфат кислота ишлаб чиқариш билан бир вақтда металллар ҳосил қилинадиган битта хом ашёдан бир вақтнинг ўзида ҳам металлургияда, ҳам кимёвий мақсадларда фойдаланишга мисол бўла олади. Рудасиз минерал хом ашёларнинг энг муҳим турлари: ош тузи, олтингугурт ва олтингугурт колчедани, оҳактош, апатитлар ва фосфоритлар ҳамда силвинитдир. Бироқ, кўпинча, апатит рудалари деб ҳам аталади.

Қазиб олинадиган хом ашёнинг учинчи гуруҳи —ёнувчи қазилмалардир. У битта умумий хоссаси - ёнувчанлиги билан бирлашган. Яқин вақтларгача ёнувчи хом ашё фақат ёқилғи деб қараларди ва у калориялилиги — ёниш мосламаларида ёнганда ажралиб чиққан иссиқлик миқдорига қараб баҳоланар эди. Аммо улардан ҳозирги вақтда ҳам асосан энергия манбаи сифатида фойдаланилса-да, (унинг анчагина қисми иссиқлик электр станцияларида ҳосил қилинади), унинг кимёвий хом ашё сифатидаги муҳим аҳамияти эътироф этилган. Ундан азотли ўғитлар (водород, асосан метаннинг сув буғи билан ўзаро таъсиридан олинади), бўёқлар, фармацевтик препаратлар, ўсимлик ва ҳайвонларни ҳимоя қилиш воситалари, пластик массалар, кимёвий толалар, каучуклар олинади. Бу қисқача рўйхатдан кўриниб турибдики, ёнувчи қазилмалар кимёвий хом ашёнинг энг муҳимларидан бўлиб, барча кимёвий маҳсулотларнинг ярмидан кўпи шу хом ашёлардан ишлаб чиқарилади. Шу сабабдан ёнувчи қазилмалар, хусусан газ ва суюқ ҳолатдаги қазилма қолдиқлари чексиз эмаслигини эслатиб ўтиш ҳамда келгуси авлодни бундай кимёвий хом ашёсиз қолдирмаслик учун бу борада энергетикани ривожлантириш зарур. Ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган хом ашёлар: ёғоч, тери, жун, ипак, қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқариши чиқиндилари ва бошқалар

ҳам муҳим аҳамиятга эга. Масалан, ёғоч — целлюлоза, қоғоз, сунъий ипак ишлаб чиқариладиган хом ашёдир.

8-§. Хом ашё танлаш муаммоси.

Кимё фанининг ривожланиши билан хом ашё танлаш муаммоси илгари сурилади. У инсониятга ҳар хил хом ашё турларидан керакли маҳсулотлар ҳосил қилиш имконини берди. Сиз кимёнинг саноатда қўлланилиши билан танишар экансиз, ҳамма вақт бу танлаш муаммосига дуч келасиз. Хом ашё танлашда асосий мезон иқтисодий унумдорликдир. Бунга битта мисол келтирамиз. 1932 йилда Ярославль шаҳрида биринчи синтетик каучук заводи ишга туширилди. Бу ва тез орада ишга туширилган бошқа заводларда хом ашё сифатида картошкани қайта ишлашда ҳосил бўладиган маҳсулот - этил спирт ишлатиларди. Ундан каталитик парчалаш йўли билан мономер - 1, 3-бутадиен олинар эди. Тез орада бу спирт ўрнига гидролиз ва синтетик спиртлар қўлланила бошлади, сўнгра эса спирт ишлатишдан умуман воз кечилди.

Бутадиен ва бошқа мономерлар йўлдош газ ва нефть завод газлари компонентлари — бутан, бутилен ва бошқалардан олина бошланди.

Каучук ишлаб чиқаришнинг ривожланишида тўрт йўналишда муваффақиятларга эришилди:

1) каучук ишлаб чиқаришни амалий жиҳатдан қулай бўлган катта хом ашё ресурслари билан таъминлаш;

2) заводларни кўп сонли нефть ва қуврлар қуриш билан истеъмолчиларнинг талабларига мувофиқ жойлаштириш имконияти;

3) турли таркибга, шу жумладан, хусусан қимматли хосса ларга ҳам эга каучуклар ишлаб чиқариш имконияти;

4) каучуклар ва улар асосидаги маҳсулотларнинг кескин арзонлашуви.

Келтирилган мисоллар кимёвий ишлаб чиқаришнинг умумий қонуниятини — энг оддий ва шу билан бирга, энг қулай хом-ашё турларидан: табиий ёнувчи газлар, нефть, сув ва ҳаводан кимёвий ҳар хил ва жуда мураккаб маҳсулотлар

олиш мумкинлигини кўрсатади.

9-§. Ҳаво — энг муҳим кимёвий хом ашё

Қандай маҳсулотлар ишлаб чиқаришда хом ашё сифатида ҳаво ёки ундан ажратиб олинадиган кислород ва азотдан фойдаланилади?

Ҳаво ва сувдан фойдаланишга оид масалалар китобнинг олдинги бўлимида баён этилган; чунки, биринчидан хом ашёнинг бу турлари жуда кўп кимёвий ишлаб чиқаришларда ишлатилиши аниқ. Иккинчидан биз ер юзида ҳаво ва сув қолдиқлари чексиз, у бизнинг деярли иштирокимизсиз табиат томонидан берилаверади ва шунинг учун уни тежамасдан ишлатиш мумкин деб нотўғри ўйлашга ўрганиб қолганмиз. Кейинроқ бу фикрнинг хато эканлигига ишонч ҳосил қиламиз. Ер атмосферасида кислород миқдори чексиз бўлмасада, кўп. У ёқилғи қазилмалари каби фотосинтез маҳсулотидир. Атмосферада кислороднинг миқдори камайиб кетиши эҳтимолдан узоқ бор нарса. Лекин ҳавонинг, ёқилғиларнинг ёниш маҳсулотлари ва кимёвий чиқиндилар билан заҳарланиши — ҳозирги кунда инсониятга муқаррар хавф солмоқда. Ҳавонинг ифлосланиши ундан кимёвий хом ашё сифатида фойдаланишда катта қийинчиликлар туғдирмоқда. Ҳаво умуман олганда, текин хом ашё эмас. Уни яхшилаб тозалаш ва ташиш учун энергия сарфлаш керак. Сульфат, нитрат ва фосфат кислоталар ишлаб чиқаришда оксидловчи реакциялар ўтказишда ҳаво кенг қўлланилади. н - бутанни оксидлаб сирка кислота, н-парафинлардан (C_{10} — C_{20}) — спиртлар - ювувчи моддалар ишлаб чиқариладиган хом ашё, этилендан — этилен оксиди ва ацетальдегид, алкилбензоллардан — осонгина фенол ва ацетон олиш мумкин. Бу реакцияларнинг деярли ҳаммаси каталитикдир. Демак, жараёнда қўлланиладиган ҳаво катализаторларни заҳарловчи моддалардан, жумладан чангдан, намдан тозаланган бўлиши керак. Ҳаво—кислород, азот, неон, аргон ва бошқа газлар олинадиган хом ашё бўлиб, бўлардан кислород билан азот ҳозирги вақтда кимё саноатида жуда муҳим роль ўйнайди. Ҳаво ўрнига кислороддан фойдаланиш ишлаб чиқариш жараёнларини анча тезлаштиради. Ҳаводан кислород ажратиб

олиш жараёнининг назарияси жуда пухта ишлаб чиқилган ва саноатда кислород ҳосил қилишнинг барча усуллари қиёсий баҳолашга ёрдам беради. Такмиллашган аппаратлар яратилган, катта қувватга эга агрегатлар қурилмоқда. Кислород билан бир вақтда азот ва бошқа моддалар ҳам олинмоқда, бу иктисодий жиҳатдан фойдалидир. Шунга қарамасдан ҳавони ажратиш учун энергия анча кўп сарф бўлгани учун саноатда кислород кўп ишлатилмайди. Бироқ, энергия сарфини камайтириш ҳисобига кислороднинг таннархини секин-аста арзонлаштириш ва кислороддан кенг фойдаланиш мумкин.

10-§. Сувнинг кимёвий ишлаб чиқаришдаги аҳамияти.

Сувни тежаш муаммоси.

Сувнинг аҳамияти ҳақидаги саволга сиз, масалан, минерал кислоталарнинг, ишқорларнинг олиниш усуллари, гидратация жараёнлари ва ҳоказоларни эслаб жавоб берасиз.

Ишлаб чиқаришда сув реагент сифатида иштирок этадиган олтита (ёки кўпроқ) реакцияларнинг тенгламаларини ёзинг. Кимёвий реагент сифатида ишлатиладиган сувга қандан талаблар қўйилади?

Агар ишлаб чиқариладиган маҳсулот таркибида қўшилмалар бўлмаслиги керак бўлса, дастлаб бундай маҳсулотларнинг сувини йўқотиш мақсадга мувофиқдир. Бунинг учун кўпинча конденсатлар қўлланилади. Сувнинг кўп миқдоридан эритувчи сифатида фойдаланилади. Чунки сув кўпгина қаттиқ, суюқ ва газ моддаларнинг энг қулай ва арзон эритувчиси ҳисобланади. Унинг бу хусусияти ундан фақат реагентларни эритмага ўтказиш учунгина эмас, балки моддаларни тозалашда, чунончи, газлар аралашмасини "кераксиз қўшилмалардан, масалан углерод (IV)-оксиддан тозалашда ва бошқаларда ҳам ишлатилади.

Қандай ишлаб чиқаришларда сувдан эритувчи сифатида фойдаланилади?

Сувнинг кимёвий ишлаб чиқаришда ишлатиладиган яна бир соҳасини кўриб ўтамиз. Сиз кимёни дастлаб ўргана бошлаганингиздаёқ сувнинг энергетика билан узвий боғлиқлигига эътибор бергансиз. Кимёдан бирор реакция ўтказиладиган

бўлса, сиз дарҳол газ горелкасини ёки спирт лампа ёқиш учун гугурт ахтара бошлайсиз. Дарҳақиқат, жуда кўп кимёвий реакциялар фақат юқори ҳароратлардагина етарли тезликда боради. Кўп реакцияларга кимёвий ўзгариши учун энергия керак. Кимё заводларида сувнинг сарф бўлиш масаласига бу далилларнинг қандай алоқаси бор? Буларнинг бир-бирига боғлиқлигининг икки томонига эътибор бериш керак: 1) реакцияларнинг ҳароратсини берилган даражаларда, иссиқликни чиқариб ёки иссиқлик бериб бошқариш керак; 2) кимёвий реакцияларда ҳосил бўлган иссиқликдан ва реакцияларнинг юқори ҳароратли маҳсулотлари иссиқлигидан фойдаланиш керак. Бунинг учун кўп ҳолларда сувдан — энг арзон ва қулай иссиқлик тарқатувчидан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

Кўриб ўтилганлар асосида сувнинг кимёвий ишлаб чиқаришдаги аҳамияти ҳақида муҳим хулоса чиқариш мумкин. Кимё корхоналари учун одатда жуда кўп миқдорда сув керак, ҳисоблаб чиқилганда бир тонна маҳсулот ишлаб чиқариш учун баъзан минглаб тонна сув сарф бўлади. Сувни тежаб сарфлаш керак, у ишлаб чиқариш (қандай қилиб?) учун тайёрланади, агар у беҳуда сарфланса, етмай қолади. Ҳозирги вақтда жуда кескинлашган бу ҳолдан қутулишнинг бирдан бир йўли — сув сарфини камайтириш ва энг муҳими ундан такрор фойдаланишдир.

11-§. Хом ашёни маҳсулотга айлантириш ва ундан тежамли фойдаланиш.

Хом ашёни тежаб-тергаб сарфлаш кимё саноатида жуда муҳим муаммолар жумласидандир. Хом ашё ҳаражатларнинг салмоғи кимёвий маҳсулотлар таннархи ҳисобида кўп ҳолларда, айниқса агар саноат маҳсулотларидан (масалан, аммиак синтез қилинадиган водород) фойдаланилса, жуда юқори бўлади. Шунинг учун тадқиқотлар, лойиҳаловчилар, кимёвий аппаратларнинг конструкторлари ва ишлаб чиқарувчиларининг асосий эътибори берилган миқдордаги хом ашёдан иложи борица кўпроқ маҳсулот ҳосил қилиш йўлларини топишга ва уни амалга

оширишга қаратилган.

Шундай ҳисоб қилинг: айталик 1 т бирор кимёвий маҳсулотнинг таннархи 1000 сўм бўлсин ва унинг хом ашёсининг баҳоси 800 сўм, ҳамда 200 сўм бошқа харажатлар йиғиндисидир. Фараз қилайлик, ишлаб чиқариш шароитлари ўзгартирилганда 1 т маҳсулот ишлаб чиқариш учун 10% кам хом ашё сарф бўлсин, қолган харажатлар эса (иш ҳақи, энергия сарфи, сув ва бошқалар) ўзгармасин. Бунда маҳсулотнинг таннархи неча фоизга камайган?

Сизнинг кимёни ўрганишдаги дастлабки олган маълумотларингиз берилган миқдордаги дастлабки моддалардан ҳосил бўладиган маҳсулот миқдорини ҳисоблаш билан боғлиқ эди. Кимёвий реакцияларда моддалар массасининг сақланиш қонуни ҳамда моддаларнинг атом-молекуляр тузилиши ҳақидаги таълимот ёрдамида сиз кимёвий реакцияларнинг тенгламаларини тузасиз ва керакли ҳисоблашларни қиласиз. Ҳар қандай муҳандислик-кимёвий ҳисоблашлар ҳам ана шундай бошланади, чунки у маҳсулотнинг стехиометрик чиқимини белгилайди (стехиометрик — кимёвий реакциянинг тенграмаси бўйича ҳисобланган миқдор). Сизга маълумки, кимёвий бирликларда — молларда ва оддий масса ёки ҳажм бирликларида, масалан тонналарда ёки кубометрларда ҳисоблаш мумкин.

Таҳлил натижаларига кўра таркибида 45% олтингугурт бўлган олтингугурт колчеданидан 100% сульфат кислота ҳосил бўлади деб, унинг стехиометрик миқдорини ҳисобланг.

Э С Л А Т М А. Кўпчилик талабалар шу хил масалаларни ечишдан олдин хом ашёдан то тайёр маҳсулот ҳосил бўлгунича содир бўлган барча реакцияларнинг тенгламаларини ёзадилар. Сиз, тенглама тузмасдан ҳамда қандай реакциялар ёрдамида колчедандан сульфат кислота ҳосил бўлишига эътибор бермасдан масалани ечинг.

Ишлаб чиқариш корхоналарида маҳсулот стехиометрик миқдорда эмас, балки кам ҳосил қилинади. У амалий миқдор дейилади ва кўпинча уни кимёвий реакциялар тенграмаси бўйича ҳосил бўладиган маҳсулот миқдорига нисбатан процентларда ҳисобланади. Агар олтингугурт (IV) - оксиднинг олтингугурт

колчеданидан ҳосил бўлиши 98% га, олтингугурт (VI)- оксиднинг олтингугурт (IV) – оксиддан ҳосил бўлиши — 99% га ва сульфат кислотанинг ҳосил бўлиши — 99 % га тенг бўлса, таркибида 45% олтингугурт бўлган 1 т олтингугурт колчеданидан қанча миқдор 100% ли сульфат кислота олиш мумкинлигини ҳисобланг. Бундан олдинги масалани ечганда олинган маълумотлардан ва юқорида келтирилган маслаҳатлардан фойдаланинг.

Агар сиз хом ашёнинг қазиб олиниш жойидан ёки унинг ишлаб чиқаришгача ва ундан тайёр маҳсулотлар сақланадиган омборларгача бўлган жараёнини кузатсангиз ишлаб чиқаришнинг технологик схемасини кўз ўнгингизга келтирасиз ва сизда юкни машинага ортишда, машинадан туширишда, ташишда аппаратлар ва машиналарнинг пухта эмаслиги, натижасида материалларнинг маълум бир қисми йўқолади деган фикр пайдо бўлади, албатта. Бу камчиликлар ҳақиқатда мавжуд, аммо уларни йўқотиш усуллари ҳам аниқ — транспорт ва реакцион аппаратларни герметизациялаш, юклаш-тушириш ишларини механизациялаш ва ҳоказо. Кимёвий реакциялар асосида стехиометрик миқдорда маҳсулот ҳосил бўлишига ҳалал берадиган қанча мураккаб тўсқинлик мавжуд. Айни курсда сизнинг диққатингиз ана шуларга қаратилади. Шулардан учта асосийсини келтирамиз:

1.Кимёвий реакциялар қайтар бўлгани учун мувозанатни реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиш томонига силжитишга ёрдам берадиган қулай шароитлар танланади. Лекин кўпинча буни амалга ошириш қийин, баъзан эса назарий ва амалий жиҳатдан мувозанатни бутунлай силжитишнинг имкони бўлмайди.

2.Кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқ бўлгани учун реакциялар охирлаб қолганда жуда сусайиб, ҳатто реагентлардан тўла фойдаланишдан ҳам воз кечишга тўғри келади.

3.Кўпгина реакциялар, хусусан органик моддалар иштирок этадиган реакциялар, фақат бир йўналишда эмас, балки икки ва ундан ортиқ йўналишда бориб, фақат керакли маҳсулотгина эмас, балки кўшимча ва ҳатто кераксиз маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Кўпинча бундай ортиқча маҳсулотлар

ҳосил бўлишини йўқотиш қийин.

Хом ашёдан тўла фойдаланиш масаласини ҳал этишда физикавий кимёнинг асосий назариялари: кимёвий мувозанат тўғрисидаги таълимот, кимёвий кинетика ва катализ ҳақидаги таълимот, моддаларнинг реакцион хусусиятини уларнинг тузилиши билан боғлайдиган назарияларга асосланади.

12-§. Маҳсулотларнинг амалий ҳосил бўлиш миқдорини ҳисоблаш.

Маҳсулотнинг амалий чиқими ҳақидаги маълумотларнинг аҳамияти ундиккат билан аниқлашни тақозо этади.

Энг аввало хом ашёнинг таркибини: ундаги асосий модда миқдорини (масалан, олтингугурт колчедани таркибидаги темир (II)-сульфид миқдори), қўшилмаларнинг таркиби ва миқдорини билиш керак. Хом ашёнинг таркиби ўзгариб турадиган бўлгани сабабли (стандарт томонидан белгиланган чегараларда) ҳар гуруҳ хом ашё ҳақида маълумотлар керак. Кейинчалик ишлаб чиқаришнинг ҳар қайси босқичида моддаларнинг ўзгаришини кузатиб бориш лозим. Бунинг учун барча оралиқ маҳсулотлар кимёвий таҳлил қилиб турилади. Масалан, олтингугурт колчеданидан сульфат кислота ишлаб чиқаришда печ гази, курум, газдан ажраладиган чанг, контакт аппаратига кираётган ва ундан чиқаётган газлар аралашмаси, шунингдек маҳсулотлар таҳлил қилинади. Бундан ташқари, вақт бирлиги ичида системадан ўтадиган газларнинг ҳажми аниқланади.

Хом ашё, ярим маҳсулот ва маҳсулотларни таҳлил қилиш, уларнинг миқдори ҳамда бошқа маълумотлар асосида моддий баланс тузилади, у жараён давомида модданинг массасида содир бўладиган барча миқдорий ўзгаришларни ифода этади. Баланснинг кириш қисмига қайта ишлаш учун келтирилган барча моддаларнинг массаси киради; сарф қилиш қисмига — барча ҳосил бўладиган моддаларнинг массаси киради. Маҳсулотнинг ёки хом ашёнинг масса бирлигига нисбатан моддий баланс тузилади. Моддий баланс асосида маҳсулотнинг амалий олиниш миқдори назарийга нисбатан процентларда ёки 1 т хом ашёга кўра тонналарда ҳисобланади. Мисол учун корхона маълумотларига кўра 1 соат

давомида колчедан куйдиришнинг моддий балансини кўриб чиқамиз:

2-жадвал

Моддалар	Кирим, кг ҳисобида	Моддалар	Чиким, кг ҳисобида
Колчедан	18768	Олтингугурт (IV)-оксид	15337
Колчедан намлиги	1198	Олтингугурт (VI)- оксид	129
Қурук ҳаво	49400	Кислород	1063
Ҳаво намлиги	358	Азот	37600
		Сув буғи	1556
		Қурум	14038
Жами	69724	Жами	69724

13-§. Кимё заводларида энергия сарфини камайтириш.

Кўп кимёвий маҳсулотлар масалан хлор, фосфор, кальций карбид ишлаб чиқаришда сарф бўладиган энергия, маҳсулотлар таннархининг 50% ига ва ҳатто, ундан ҳам ортиқ бўлади.

Сизга маълумки, кўп кимёвий реакциялар фақат юқори ҳароратлардагина етарли даражада тез боради ва шунинг учун дастлабки моддалар олдиндан қиздирилади. Эндотермик реакциялар ўтказиш учун ҳам энергия талаб этилади. Ҳозирги вақтда энергиянинг солиштира сарфини камайтириш муаммосига катта эътибор берилмоқда. Кимёвий цехларда буг қозонлари, буг турбиналари, иссиқлик алмаштиргичлар курилади, уларда сув ва бошқа моддалар реакция маҳсулотлари билан чиқиб кетаётган иссиқлик ҳисобига исийди — кимёвий цехлар энергокимёвий цехларга айланади. Энергияни тежаб сарфлаб кимёвий реакциялар иссиқлигидан фойдаланиш ҳисобига кўп маҳсулотлар (аммиак, нитрат кислота ва бошқалар) ишлаб чиқариш мумкин.

Энергия сарфини ҳисобга олиш мақсадида энергетик баланслар тузилади; энергетик баланс энергиядан қандай фойдаланилаётганлигини, унинг қаерларда йўқолаётганлигини аниқлашга ҳамда бу исрофни камайтириш йўллари кўрсатишда ёрдам беради. Мисол учун корхона маълумотлари асосида 1 соат давомида колчедан куйдиришнинг иссиқлик балансини кўриб чиқамиз:

3-жадвал

Моддалар	Кирим, минг кж ҳисобида	Моддалар	Чиқим, минг кж ҳисобида
Колчеданнинг ёниш иссиқлиги	100657	Газларнинг иссиқлиги Қурумнинг иссиқлиги	46128 8380
Колчедан ва ҳавонинг иссиқлиги	1307	Атроф муҳитда йўқолган иссиқлик Совутувчи сувдаи сув буғи олиш	1022 46434
Жами	101964	Жами	101964

14-§. Атмосферанинг ва сувнинг захарли моддалар билан ифлосланишига қарши кураш

Чиқиндилардан фойдаланиш соҳасида кимё саноати энг ёрқин мисол бўла олади. Кимё саноати ўз чиқиндилари учун янги соҳалар топиб, уларни қўллаш билан бирга, саноатнинг бошқа хилма-хил тармоқларининг чиқиндиларини ҳам ишлатади ва масалан, илгари деярли фойдаланилмасдан келган тошқўмир қора мойидан анилин бўёқ, ализарин, сўнгги вақтларда эса дори-дармон хом ашёлари ҳам чиқара бошлади.

Ҳозирги вақтда чиқиндилардан фойдаланиш муаммоси айниқса катта аҳамият касб этмоқда, чунки кимёвий реакциялар бизни хилма - хил керакли маҳсулотлар билан таъминлабгина қолмасдан, балки атмосфера ва сувнинг жуда зарарли моддалар билан ифлосланишига ҳам сабаб бўлмоқда. Муҳитнинг ифлосланишига қарши курашнинг асосий йўли — бу зарарли чиқиндилар чиқарилмасдан, хом ашёнинг ҳаммасидан комплекс ва тежамли фойдаланиладиган корхоналар қуришдир. МДХ давлатларида ишлаб чиқилган ва саноатда ўзлаштирилган хибин апатитларини қайта ишлаш усули хом ашёдан комплекс фойдаланишга мисол бўла олади. Апатит-нефелин жинси апатит ва нефелинга бўлинади. Апатитдан фосфорли ўғитлар, фторли тузлар ва гипс олинади. Нефелиндан сода, поташ ва цемент ишлаб чиқарилади.

15-§. Кимё технологик жараён ва реакторларни лойиҳалаш ҳамда моделлаш.

Янги ишлаб чиқариш объектини ташкил этишда бир қанча ҳисоб китобларни амалга ошириш зарур: булар – технологик, конструктив, техник – иқтисодий ҳисоблардир. Лойиҳалаш ишида технологлар, конструкторлар ва иқтисодчилардан ташқари энергетиклар, санитария техниклари, қурувчилар ва бошқалар ҳам иштирок этиши керак. Барча турдаги ҳисоблашлар, чизмалар ва тизимларнинг мажмуаси янги ишлаб чиқариш лойиҳаси ҳисобланади. Лойиҳалаш одатда икки боскичда бажарилади:

1-боскич – лойиҳа топшириғи (у қурилиш майдони учун жой танлаш ва асослаш, шунингдек ишлаб чиқариш усули, хом ашё ҳамда энергия манбааларини танлаш, принципиал технологик тизимларни ишлаб чиқариш, асосий жараён ва ҳисоблаш, ишлаб чиқариш штатлари, қурилиш хажмлари, маҳсулот таннархини белгилаш сингари жиҳатларни ўз ичига олади). Лойиҳа топширигининг асосини технологик ҳисоблар ташкил этади. Технолог ишлаб чиқаришнинг, алоҳида жараёнлар ҳамда аппаратларнинг бир қанча нусхаларини ҳисоблаб чиқаради, танлаб олиш учун энг яхши нусхаларини яратади.

2-боскич – барча бўлимлар бўйича ишчи чизмалари батафсил бажарилади. Ишчи чизмалари, схемалар бевосита қурилиш майдончасига юборилади. Баъзан лойиҳалаш уч боскичда олиб борилади. Бунда 2-боскич техник лойиҳа бўлиб, у лойиҳа топширигига нисбатан тўларок, бироқ техник иқтисодий асослаш вақтида уз аҳамиятини йуқотган айрим жиҳатларини лойиҳа топшириғидан тушириб қолдиради.

Технологик ҳисоблар ишлаб чиқариш усулини танлашдан бошланади. Бунинг учун мавжуд ёки янгитдан тавсия этилган усуллар қиёсланади. Бундай танлашда иқтисодиёт ҳал қилувчи роль ўйнайди. Ишлаб чиқаришнинг технологик схемасини тузиб, ҳамда хом ашё, ярим маҳсулотлар ва тайёр маҳсулотнинг асосий йўналишларини белгилаб, моддий ҳамда иссиқлик балансларини тузишга киришилади.

Моддий баланс моддалар массаси сақланиш қонунининг моддий

ифодасидир: «ҳар қандай берк системада ўзаро таъсирга киришган моддалар массаси ўзаро таъсир натижасида вужудга келган моддалар массасига тенг». Моддий балансга кўра: «технологик жараёнга келиб тушган моддалар массаси (кирим) олинган моддалар массасига (чиқим) тенгдир». Моддий баланс параллел ва қўшимча реакцияларни ҳисобга олган ҳолда асосий йиғинди реакция тенгламаси бўйича тузилади. У қарор топган режим учун тузилиб, бунда муайян вақт мобайнида аппаратга келиб тушган моддаларнинг умумий массаси аппаратдан чиққан моддалар массасига тенг. Аппаратдаги барча моддаларнинг миқдори доимийдир, яъни моддалар жами миқдорининг кўпайиши ёки камайиши бўй бермайди.

$$G + G_c + G_g = G^1 + G_c^1 + G_g^1 \quad (1.8)$$

бу ерда: G_k, G_c, G_g – ишлаб чиқаришга берилаётган мос равишда қаттиқ, суюқ ва газ моддаларнинг массаси; G_k^1, G_c^1, G_g^1 – ишлаб чиқариш маҳсулотлари массаси.

Моддий баланс кўпинча асосий маҳсулот бирлигига (килограмм, тонна, килограмм-моль) тўғри келадиган хом ашё сарфи ҳисобидан тузилади.

Иссиқлик баланси энергиянинг сақланиш қонуни асосида тузилади. («берк системада барча турдаги энергия йиғиндиси доимийдир»).

Кимёвий технологик жараёнларда иссиқлик баланси қуйидагича тузилади (муайян ишлаб чиқариш иссиқлик келиши худди ўша жараёндаги иссиқлик сарфига тенгдир):

$$Q_k + Q_c + Q_g + Q_f + Q_p + Q_b = Q_k^1 + Q_c^1 + Q_g^1 + Q_f^1 + Q_p^1 + Q_{\text{й}}^1 \quad (1.9)$$

бу ерда: Q_k, Q_c, Q_g қаттиқ, суюқ ва газ моддалар орқали жараёнга олиб кирилаётган иссиқлик миқдори; Q_k^1, Q_c^1, Q_g^1 – чиқаётган маҳсулот учун иссиқлик миқдори; Q_f, Q_f^1 – физик жараёнлардаги чиқаётган ва ютилаётган иссиқлик;

Q_p, Q_p^1 – экзотермик ва эндотермик реакциялар иссиқлиги; Q_b – ташқаридан берилаётган иссиқлик миқдори; $Q_{\text{й}}^1$ – атроф муҳитга йўқотилган иссиқлик миқдори.

Материалларнинг иссиқлик сақлаши (физик иссиқлик):

$$Q = Gct \quad (1.10)$$

бу ерда: G – материаллар миқдори; c – ўртача иссиқлик сифими; t – ҳарорат.

c қуйидаги формула бўйича аниқланади [Дж/(моль·К)] :

$$c_p = a_0 + a_1 + a_1 T \pm a_2 T^2 \quad (1.11)$$

a_0, a_1 ва a_2 – коэффициентлар техник адабиётларда келтирилади.

Аралашманинг иссиқлик сифими C_{ap} – аддитивлик қонунини бўйича ҳисобланди. Масалан, уч модда аралашмаси учун:

$$C_{ap} = \frac{G_1 \cdot G_1 + G_2 \cdot G_2 + G_3 \cdot G_3}{G_1 + G_2 + G_3} \quad (1.11)$$

Физик жараёнлар иссиқлигининг йиғиндиси қуйидагича ифодаланади:

$$Q_\phi = G_1 r_1 + G_2 r_2 + G_3 r_3 + \dots \quad (1.12)$$

бу ерда: G_1, G_2, G_3 – муайян аппаратда фазовий ўтишларга учраган аралашма таркибий қисмларининг миқдори; r_1, r_2, r_3 – фазовий ўтишларнинг (конденсация, кристалланиш, эриш ва ҳоказо) тегишли иссиқлиги.

Q_p – экзотермик реакциялар иссиқлиги асосий ва қўшимча реакциялар тенгламаси бўйича ҳисобланади. Масалан:

$$A + B = D + \Delta H \quad (1.13)$$

реакция иссиқлиги реакция иссиқлик эффектнинг ΔH олинган маҳсулот D моль миқдорининг кўпайтмаси сифатида ҳисоблаб чиқилади.

Реакция иссиқлик эффектнини Гесс қонуни бўйича аниқлаш мумкин. Шу усул билан эндотермик реакциялар учун сарф бўлган иссиқликни Q_p^1 ҳисоблаб топиш мумкин.

Берилаётган иссиқлик миқдорини иссиқлик ташувчининг иссиқликни йўқотиш миқдори бўйича ҳисоблаб топиш мумкин:

$$Q_\phi = Gc (t_\phi - t_{ox}) \quad (1.14)$$

Ёки иситилувчи девор орқали иссиқлик узатиш формуласи бўйича аниқланади.

$$Q_\phi = k_{uc,uz} \cdot F(t_{uc} - t_{cov})\tau \quad (1.15)$$

бу ерда $k_{uc,uz}$ - иссиқлик узатиш коэффициентини; F - иссиқлик узатиш юзаси; t_{uc} - иситувчи модданинг ўртача ҳарорати (сув, буғ ва ҳ.к.); t_{cov} - иситилаётган совуқ

модданинг ўртача ҳарорати; τ - вақт.

Бу формула орқали атроф-муҳитга йўқотилаётган иссиқлик Q'_i ни ҳам топиш мумкин.

Кимёвий – технологик жараён ва реакторларни моделлаш.

Моделлаш тадқиқот олиб борилаётганда, ишлаб чиқаришни лойиҳалаш босқичида ва аппарат, қурилмалар ишини оптималлашда (технологик режим оптимал параметрларни белгилаш) амалга оширилади. Бирон – бир физик ҳодисани моделлаш, шу ўринда кимёвий – технологик жараённи моделлаш бу – намунага ўхшаш ҳолатларнинг (катталиклари доимий бўлган нисбатлар) ифодаланишидир. Моделлашни асосий вазифаси-жараён тезлиги θ , ёки тезлик константаси k , ёки маҳсулот чиқиши X нинг уларни аниқловчи катталиклар билан функционал боғлиқлигини математик аниқлашдан иборат. Кимё технологик жараёнларни тезлигини ифодаловчи асосий ўлчамлар:

а) дастлабки моддалар в ўзаро таъсирлашувчи маҳсулотларнинг реакция ҳажмидаги концентрацияси C_1, C_2, C_3

б) диффузия коэффицентлари D_1, D_2, D_3 ,

в) реакция ҳажмидаги ҳарорат t

г) босим P

д) фазалар ҳаракатининг чизиқли тезлигига нисбатан аниқланиши мумкин бўлган фазаларнинг ўзаро таъсирлашуви, аралашув даражаси $W_r, W_{ж}, W_T$

е) катализатор фаоллиги A_k

ж) система таркибининг зичлиги $\rho_r, \rho_{ж}, \rho_T$

з) қовушқоқлик коэффицентлари-динамик (n) ёки кинематик (v).

и) сирт таранглик (ёки фаза чегарасидаги адгезия кучлари) - δ

к) системага ўзаро таъсир кўрсатувчи геометрик ифодалар L, H, D ва ҳоказо.

Моделлашнинг учта усули мавжуд:

- 1) математик моделлаш;
- 2) физик моделлаш;

3) хусусий нисбатлар асосида куламли утиш усули буйича моделлаш.

Математик моделлаш

Математик моделлаш ҳисоблаш машинасида амалга оширилади. Моделлашда ўхшаш (аналог) машиналардан фойдаланиш турли синфга мансуб дифференциал тенгламалар ўхшашлиги принципига асослангандир. Кимёвий – технологик жараёни тўла ифодаловчи дифференциал тенгламалар системаси ЭХМ билан биргаликда жараённинг математик моделини ташкил этади ҳамда лаборатория тажрибалари асосида ишлаб чиқаришдаги жараённинг оптимал параметрларни аниқлаш имконини беради. Математик моделлаш бир неча босқичлардан иборат. Булар:

а) Математик моделлашнинг биринчи босқичи чегара шароитларни ҳисобга олган ҳолда жараёнга таъсир кўрсатувчи асосий параметрларни боғловчи математик белгилар (ифодалар) тарзида жараёни ифодалаш ва сўнгра уларнинг параметрлари ўртасидаги алоқанинг якуний тенгламаларини олиш учун зарур бўлган алгоритмни тузишдир.

б) математик моделлашнинг иккинчи босқичи алгоритм ёрдамида жараёнларнинг турли параметрлари керакли йўсинда ўзгаради, оптимал шароитлар танланади ва моделнинг ўрнатилаётган намунага мувофиқлиги (адекватлиги) белгиланади.

в) учинчи босқичида моделлаш реакторнинг элементар ҳажми учун тайёрланади. Моделлашнинг таркибий қисмига элементар ҳажмда (катализатор заррачасининг ғовагида) масса, иссиқлик узатиш босқичлари киради.

г) тўртинчи босқичда берилган реакцион ҳажмда ёки катализатор қатламида масса ва иссиқлик ўтиши моделланади.

д) контакт аппарат тўлалигича моделланади. Бу модел моҳиятига кўра барча кимё технологик система (КТС) элементларининг моделидир.

Математик моделнинг характерли томони шундаки, бунда турли физик ҳолатлар бир хил математик ифодалар орқали топилади (изоморф қоидаси). Масалан, иссиқликни Q , масса G ва электр токи i ни узатишнинг дифференциал

тенгламалари кўриниш жиҳатдан бир хилдир:

$$\begin{aligned} Q &= -\lambda \frac{dt}{dl} \quad (\text{Фурье қонуни}) \\ G &= -D \frac{dC}{dl} \quad (\text{Фик қонуни}) \\ i &= -\frac{1}{\rho} \frac{dv}{dl} \quad (\text{Ом қонуни}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

бу ерда: турли аниқловчи катталиклар λ - иссиқлик узатиш коэффициент; D - диффузия коэффициент; ρ - Ом қаршилиқ коэффициент.

Тенгламалар бир-биридан градиентлари: ҳарорат, концентрация ва қаршилиқ билан фарқ қилади:

$$\frac{dt}{dl}; \quad \frac{dC}{dl}; \quad \frac{dv}{dl}. \quad (1.17)$$

Кимё-технологик системаларнинг кўп қисми математик ифодалаш учун тўлиқ ўрганилмаган. Шунинг учун бундай системаларни математик моделлаш физик моделлаш билан биргаликда амалга оширилади.

Физик моделлаш

Моделларда тажрибалар асосида ўхшашлиқ критерийлари ўртасидаги аниқ боғлиқлик топилади. Олинган боғлиқликларни бошқа ўхшаш жараёнларни ҳисоблашда ишлатиш мумкин.

Жараёнларни ҳисоблашда бир қатор ўхшашлиқ критерийларидан фойдаланилади. Ўхшашлиқ критерийлари ўлчамсиз катталиклар бўлиб, текшириладиган жараённи характерлайдиган физик катталиклардан тузилади. Бу критерийлар олимлар номлари билан юритилади. Ўхшашлиқ критерийлари учта гуруҳга бўлинади:

1. Гидромеханик ўхшашлиқ критерийлари.
2. Иссиқлик ўхшашлиқ критерийлари.
3. Диффузион ўхшашлиқ критерийлари.

Биринчи гуруҳга Рейнольдс, Эйлер, Фруд, Галилей ва бошқа критерийлар киради. Рейнольдс критерийси:

$$\text{Re} = \frac{\omega \ell \rho}{\mu} \quad (1.18)$$

бу ерда: ω - суюқлик ва газ оқимининг тезлиги, м/с; l - оқимнинг характерли ўлчами, м; ρ - суюқлик ёки газнинг зичлиги кг/м³ ; μ - муҳитнинг динамик қовушқоқлиги, Н. с/м².

Рейнольдс критерийси ўхшаш оқимлардаги инерция кучларининг ишқаланиш кучларига нисбатини ва ҳаракатининг режимини характерлайди.

Эйлер критерийси:

$$Eu = \frac{\Delta \rho}{\rho \omega^2} \quad (1.19)$$

бу ерда: $\Delta \rho$ - суюқлик оқимидаги босимнинг йўқолиши, Н/м².

Бу критерий ўхшаш оқимлардаги босимлар фарқини, динамик босимга бўлган нисбатини характерлайди ёки суюқликнинг гидростатик босими ва инерция кучлари орасидаги ўзаро боғланишини ифодалайди.

Фруд критерийси:

$$Fr = \frac{\omega^2}{gl} \quad (1.20)$$

бу ерда: g - эркин тушиш тезланиши, м/с².

Фруд критерийси оғирлик кучи таъсирини характерлайди ва ўхшаш оқимлардаги инерция кучининг оғирлик кучига нисбатини ифодалайди.

Галилей критерийси:

$$Ga = \frac{gl^3}{\nu^2} \quad (1.21)$$

бу ерда: ν – муҳитнинг кинематик қовушқоқлиги, м²/с.

Бу критерий ўхшаш оқимлардаги молекуляр кучларнинг оғирлик кучларига нисбатини белгилайди.

Гомохрон критерийси:

$$Ho = \frac{\omega \tau}{l} \quad (1.22)$$

бу ерда: τ – вақт, с.

Гомохрон критерийси ўхшаш оқимлардаги ҳаракатнинг турғунмалигини аниқлайди.

Иккинчи гуруҳга Нусельт, Фурье, Пекле, Прандтл ва бошқа критерийлар киради.

Нусельт критерийси:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} \quad (1.23)$$

бу ерда: α - исиклик бериш коэффициенти, Вт/(м²·К); λ – мухитнинг исиклик ўтказувчанлиги, Вт/(м·К)

Нусельт критерийси ўхшаш оқимлардаги девор ва суюқлик чегарасидаги бораётган исиклик ўтказиш жараёнининг тезлигини характерлайди.

Фурье критерийси:

$$Fo = \frac{a \cdot \tau}{l^2} \quad (1.24)$$

бу ерда: a – ҳарорат ўтказувчанлик коэффициент, м²/с.

Фурье критерийи исиклик оқимларидаги турғунмас жараёнларнинг ўхшашлигини характерлайди.

Пекле критерийси:

$$Pe = \frac{\omega \cdot l}{a} \quad (1.25)$$

Пекле критерийси процессининг гидродинамик шароитини ва мухитнинг исиклик хоссаларини белгилайди. Бу критерий конвектив исиклик бериш пайтида конвекция ва исиклик ўтказувчанлик усуллари ёрдамида ўтказилган микдорлар ўртасидаги нисбатини характерлайди.

Прандтл критерийси:

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{c\mu}{\lambda} \quad (1.26)$$

бу ерда: c - суюқлик ёки газнинг исиклик сифими, Ж/(кг·К).

Прандтл критерийси конвектив исиклик бериш жараёнидаги мухитнинг физик хоссаларининг ўхшашлигини характерлайди.

Учинчи гуруҳга Нусельт, Фурье, Пекле, Прандтл критерийлари киради.

$$Nu' = \frac{\beta \cdot l}{D} \quad (1.27)$$

$$Fo' = \frac{\tau D}{l^2} \quad (1.28)$$

$$Pe' = \frac{\omega \ell}{D} \quad (1.29)$$

$$\text{Pr}' = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (1.30)$$

бу ерда: β - моддалар алмашилиш коэффициенти, м/с; D - диффузия коэффициенти, м²/с.

Нусельт критерийси ўхшаш системалардаги фазалар чегарасида моддалар алмашилиш жараёнининг интенсификациясини характерлайди.

Чет эл адабиётларида кўпинча Нусельт критерийси ўрнига Шмидт критерийси ишлатилади.

Фурье критерийи ўхшаш системалардаги турғунмас моддалар алмашилиш жараёнининг ўхшашлигини ифода қилади.

Пекле критерийси ўхшаш системаларда конвектив ва молекуляр диффузиялар ёрдамида ўтказилган моддалар миқдорининг нисбатини белгилайди.

Прандтл критерийси оқимнинг фақат физик катталикларидан ташкил топган. Бу критерий ўхшаш системаларнинг ўхшаш нуқталарида суюқликнинг (ёки газнинг) физик хусусиятлари нисбатининг ўзгармаслигини характерлайди.

Ўхшашлик назарияси катта амалий аҳамиятга эга. Ушбу назария ёрдамида катта ўлчамли саноат қурилмаларида ташкил этадиган мураккаб (юқори ҳарорат, юқори босим остида зарарли ва ҳавфли моддалар иштирокида борадиган) жараёнлар ўрнига кичик ўлчамли моделларда тажрибалар ўтказиш имкони туғилади. Бунда текширилатган жараёнларни олиб бориш шароити бирмунча ўзгартирилади: ҳарорат ва босим пасайтирилади, иш муҳитлари алмаштирилади. Аммо процесснинг физик моҳияти ўзгартирилмайди. Шундай қилиб, ўхшашлик назариясининг усуллари кимёвий технология жараёнларининг ўлчамларини ўзгартириш ва уларни моделлаштириш ишларига асос бўлиб хизмат қилади.

Кўламли ўтиш услуби билан моделлаш.

Ушбу услуб жараённинг тўлиқ математик ифодаси, критериялар тенгламалар бўлмаган ҳолларда хусусий нисбатлар асосида қўлланади. Моделлаш учун бир қатор ишлаб чиқаришларнинг тегишли технологик параметрлари лаборатория тадқиқотларининг жадвал ёки чизма натижалари билан уйғунликда бўлган маълумотларидан фойдаланилади. Бунда модел ҳамда намуна билан бир хил

бўлиши зарур бўлган алоҳида (хусусий) нисбатлар қўлланади: $\frac{V_M}{V_H}$ - реакцияга

киришаётган модел ва намуна массанинг ҳажмий тезликлари нисбати; $\frac{w}{w_{кр}}$ -

ҳақиқий чизиқли ва критериал (бошланғич) тезликлар нисбати.

Умуман, жараёнларни математик ифодалаш ва моделлаш янги ишлаб чиқариш харажатларини ва маҳсулот тан нархини камайтириб беришда муҳим роль ўйнайди.

Савол ва топшириқлар

1. Кимёвий корхона фаолиятида асосий техник-иқтисодий кўрсаткичлар қандай?

Ж а в о б. Корхона унга маҳсулот миқдори ва ассортименти бўйича топширилган планни қатъий бажариши шарт. Маҳсулот сифати давлат стандартларининг талабларига жавоб бериши, хом ашёни қолдирмасдан ишлатиш керак: уни комплекс қайта ишлаш, чиқинди ва ташландиларни йўқотиш, улардан фойдаланиш лозим.

Маҳсулот бирлигига сарфланадиган энергия сарфи (солиштира сарф) мумкин қадар кам бўлиши лозим, буннинг учун кимёвий реакциялар иссиқлигидан ва реакция маҳсулотлари билан чиқиб кетадиган иссиқликдан фойдаланиш керак. Кимё корхоналари инсонни қуршаб олган муҳитни ифлослантириш манбаи бўлмаслиги керак.

2. Умумий кимёвий технология фанининг мазмуни ва вазифаси қандай?

3. Кимёвий технологиянинг ривожланиш босқичлари қандай?

4. Кимёвий технология саноат тармоқларининг ривожланишига қандай таъсир кўрсатади?

5. Замонавий кимёвий технологиянинг асосий ривожланиш йўналишларини сананг.

6. Ишлаб чиқариш қувватини ошириш қандай натижаларни беради?

7. Усукуналар жадаллигини оширишнинг қандай усуллари мавжуд?

8. Ишлаб чиқаришни механизациялаш ва автоматлаштириш натижасида нимага эришилади?

9. Чиқиндисиз ёпиқ циклик технологияни яратишнинг ижобий таъсирлари қандай?
10. Кимёвий ишлаб чиқаришнинг иқтисодий кўрсаткичлари қайсилар?
11. Меҳнат унумдорлиги қандай аниқланади?
12. Маҳсулот таннархига қандай сарфлар киради?
13. Кимёвий маҳсулотлар сифатини белгиловчи кўрсаткичларни кўрсатинг.
14. Ҳавони кимёвий хом ашё деб ҳисоблаш мумкинми? Мисоллар келтиринг. Бу мақсадларда ишлатиладиган ҳавога қандай зарурий талаблар қўйилади?
15. Кимё заводларида сув қандай мақсадларда ишлатилади. Ҳозирги замон кимё корхоналарида сувдан фойдаланишнинг асосий принциплари нимадан иборат?
16. Маҳсулотнинг амалий ҳосил бўлиши унинг стехиометрик миқдоридан нима билан фарқ қилади? Стехиометрик ва амалий ҳосил бўлиш миқдорлар қандай ҳисобланади? Нима учун корхоналарда 100% миқдорида маҳсулот ҳосил қилиб бўлмайди?
17. Ишлаб чиқаришнинг моддий ва иссиқлик баланслари нима? Улар корхонада қандай маълумотлар асосида тузилади? Бу балансларни таҳлил қилишнинг аҳамияти нимада?
18. Кимё-технологик жараёнларни моделлашнинг қандай усуллари мавжуд?

II БОБ

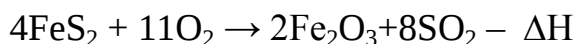
Кимёвий технологиянинг асосий қонуниятлари

1-§. Технологик жараёнларда мувозанат.

Кимёвий жараёнлар қайтар ва қайтмасга бўлинади. Қайтмас жараёнлар фақат бир йўналишда боради. Қайтар кимёвий реакциялар тўғри ва тескари йўналишда боради. Бироқ типик ишлаб чиқариш шароитида кўпгина кимёвий реакциялар амалда қайтмасдир. Масалан,



Реакция газ аралашмаларини CO_2 дан тозалаш шароитида уларни оҳакли сутда ювилади ва у амалда қайтмасдир. Кўпгина мураккаб реакциялар ҳам қайтмасдир. Масалан, пиритни куйдириш реакцияси:



Гетероген системаларда қайтар жараёнлар деб шундай жараёнларга айтиладики, уларда модда ёки иссиқлик бир фазадан иккинчи фазага ўтиши мумкин ва аксинча.

Ҳамма қайтар кимёвий технологик жараёнлар мувозанатга интилади, уларда туғри ва тескари жараённинг тезликлари тенглашади, натижада ўзаро таъсир этувчи тизимда уларнинг компонентлари ташқи шароит ўзгармагунча ўзгармасдан қолади. Компонентлардан бирининг (ёки моляр ҳажм, тескари концентрация) ҳарорат, босим ва концентрациялари ўзгаришида мувозанат бузилади ва янги шароитда мувозанат тикланиши учун системада ўз-ўзидан диффузион ва кимёвий жараёнлар содир бўлади. Кимёвий мувозанатга термодинамиканинг иккинчи қонунининг умумий кўринишини тадбиқ этамиз, яъни алоҳида олинган системада кимёвий мувозанатнинг шартларидан бирида энтропия S максимум ҳисобланади. Энтропиянинг кейинги ўзгаришида ҳамма ўз-ўзидан содир бўладиган жараёнлар учун мувозанат ҳолати содир бўлмайди, яъни $dS = 0$.

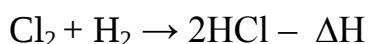
Гомоген ва гетероген системаларда технологик шароит параметрларининг мувозанатга таъсири термодинамиканинг иккинчи қонунини ифодаловчи Ле Шателье принципи орқали аниқланади. Мисол учун экзотермик реакция синтезига Ле Шателье принципининг тадбиқ этилишини кўриб чиқамиз:



бу ерда: m , n ва p – A , B ва D моддаларининг моль миқдори; ΔH – энтальпия ўзгариши, яъни реакциянинг иссиқлик эффекти. Кимёвий технологияга оид кўп қўлланмаларда реакциянинг иссиқлик эффекти q_p жоулларда белгиланади; $q_p = -\Delta H$. Моддалар ҳажмини V орқали белгилаб $V_A + V_B > V_D$ ҳосил қиламиз, яъни реакция ҳажмнинг камайишига қараб боради.

Чиқаётган маҳсулотнинг миқдорига таъсир қиладиган асосий шароитлар –

ҳарорат t , босим p ва таъсирлашаётган моддалар концентрацияси C_A , C_B , ва C_D . Мувозанатни ўнг тарафга силжитиш учун, яъни маҳсулот миқдорини ошириш (мувозанатли чиқишни ошириш) учун Ле Шателье принципига биноан ҳарорат t ва маҳсулот концентрацияси C_D ни камайтириш керак, яъни реакцион зонадан маҳсулотни чиқариш ҳамда босим p ва реакцион зонада дастлабки моддалар концентрацияси C_A ва C_B ни ошириш керак. Шунингдек, C_A нинг ошиши B модданинг тўлиқроқ ўзгаришига ёрдам беради ва аксинча. Бу ҳол саноатда кўп ишлатилади. Масалан, водород хлориднинг синтезида:



Мувозанат константаси – ҳаракатчан мувозанатнинг миқдорий ўлчами учун хизмат қилади. Физик кимёда мувозанат константаси термодинамик катталики каби аниқланади, фақат уни массалар таъсири қонунидан чиқариш мумкин. Кимёвий реакция тезлиги реакцияга киришаётган моддаларнинг моляр концентрациялари кўпайтмасига тўғри пропорционал. (2.1) реакция учун тўғри реакция тезлиги

$$\bar{g}_1 = k_1[A]^m[B]^n \quad (2.2)$$

тескари реакция учун реакция тезлиги

$$\bar{g}_2 = k_2[D]^p \quad (2.3)$$

бу ерда k_1 ва k_2 – тўғри ва тескари реакциянинг тезлик константаси; $[A]$, $[B]$ ва $[D]$ – айни пайтда реакцияга киришаётган компонентларнинг моляр концентрацияси (ёки парциал босим), яъни вақт бўйича ўзгарувчан катталиклар. Мувозанат константаси K мувозанатда турган тўғри ва тескари реакциянинг тезлик константаларининг нисбати орқали ҳисобланади, яъни $\bar{g}_1 = \bar{g}_2$ тенг бўлганда

$$k_1[A^*]^m[B^*]^n = k_2[D^*]^p \quad (2.4)$$

бу ердан

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D^*]^p}{[A^*]^m[B^*]^n} \quad (2.5)$$

бу ерда: $[A^*]$, $[B^*]$ ва $[D^*]$ – мувозанат ҳолатдаги реакцияга киришаётган компонентларнинг концентрацияси ёки парциал босими. Газлар учун K ни реакцияга киришаётган компонентларнинг парциал босими p , компонентлар

концентрацияси C ва нихоят уларнинг моляр улуши N орқали ифодалаш мумкин. Мос равишда тегишли мувозанат константалари K_p , K_c , K_N ҳосил қилинади. Улар ўзаро қуйидаги тенгламалар билан боғлиқ:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta N} \quad (2.6)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta N} \quad (2.6a)$$

бу ерда: P – газ аралашмасининг умумий босими; ΔN – реакция натижасидаги газ моллари сони фарқи. Модель реакциялар (2.1) учун:

$$\Delta N = p - (m + n) \quad (2.7)$$

Эритмалар учун моляр концентрация ёки ион концентрациясидан фойдаланилади. (2.5) формула техник ҳисоблашларда мувозанат константасини ифодалаш учун қўлланилмайди, чунки, мувозанат концентрациялари одатда номаълум бўлади ва дастлабки маълум концентрациялар орқали K катталик аниқланади. Мувозанат константаси қиймати қўлланма ва маълумотномалардаги жадвалларда кўрсатилган бўлади. Тажриба асосида K ни аниқлаш учун уни маҳсулот чиқиши орқали ифодаланади.

Маҳсулотнинг чиқиши деб, ҳақиқий олинган маҳсулот миқдорининг G_x дастлабки моддадан маҳсулотни максимал олиш мумкин бўлган G_m миқдорига нисбатига айтилади:

$$X = G_x / G_m \quad (2.8)$$

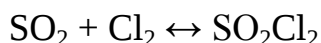
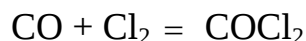
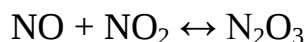
Кимёвий реакциялар учун маҳсулотнинг максимал миқдори асосий дастлабки модданинг реакция тенгламаси орқали аниқланади. Асосий модда сифатида одатда стехиометрик нисбатда кам миқдорда катнашадиган реакцион аралашманинг энг муҳим компонентлари қабул қилинади. Яъни саноат реакцияси ҳисобланган $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ учун асосий реагент олтингурут икки оксид ҳисобланади, шунингдек иккинчи реагент кислород ҳаво таркибига киради ва камроқ муҳим ҳисобланади. Этилен гидратациясида $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ этилен асосий реагент ҳисобланади. Сув эса, табиийки, асосий реагент ҳисобланмайди. Фазалараро масса алмашилиш жараёнлари учун (адсорбция, десорбция, буғлатиш ва б.) максимал қилиб берувчи фазада бўлган

(масалан, газлар адсорбцияда) ҳамма моддалар миқдори қабул қилинади. Кимёвий реакцияда маҳсулотларнинг бундай чиқиши одатда **айланиш даражаси** дейилади. Масса алмашилиш жараёнларида бундай чиқиш фазалараро ўтиш даражаси дейилади, масалан адсорбция даражаси, десорбция даражаси. Айланиш ёки фазалараро ўтиш даражасини асосий сарфланган модда миқдорининг жараён бошланишидаги G_0 умумий миқдорига нисбати орқали ифодалаш мумкин.

$$x = (G_0 - G_{ox})/G_0 \quad (2.9.)$$

бу ерда: G_{ox} – жараённинг охирида қолган дастлабки модда миқдори. (2.9.) формула (2.8.) формула каби гомоген реакцияларда исталган дастлабки модданинг айланиш даражасини ҳисоблаш учун қўлланилади. Агар (2.8.) формулага мувозанат ҳолатида олинган маҳсулот миқдори қўйилса, бундай чиқиш мувозанатли чиқиш x_m дейилади. Бир фазадан бошқасига тўлиқ кимёвий ўзгариши ёки моддаларнинг тўлиқ ўтиши мумкин бўлган қайтмас жараёнлар учун $x_p = 1$. Бундай чиқиш одатда назарий чиқиш дейилади ва x_n деб белгиланади. Қайтар жараёнлар учун айланишнинг мувозанатли даражасига тўғри келадиган мувозанатли чиқиш доим бирдан кичик бўлади ($x_m < 1$), чунки мувозанат дастлабки модда маҳсулотга тўлиқ айланмаганда юзага келади.

Мувозанатли чиқиш x_m махсус қўлланмаларда келтирилган K орқали жадваллардан фойдаланиб аниқланади. Жадвалда келтирилган K маҳсулотнинг мувозанатли чиқиш формуласидан тажриба йўли билан аниқланган. Маҳсулотнинг мувозанатли чиқиши орқали константаларни аниқлаш формуласи реакция турига қараб аниқланади. $A + B \leftrightarrow D$ турдаги газли реакция учун формула келтириб чиқаришни кўрамиз. Бу турда саноатда қатор реакциялар кетади. Масалан, азот оксиди ва диоксидининг ассоциацияси, этил спирти, фосген, сулфурил хлорид синтези:



Агар газли аралашмада D маҳсулотнинг мувозанатли чиқишини x_m орқали,

дастлабки А, В моддаларнинг ва маҳсулот D нинг парциал босимини p_A^* , p_B^* , ва p_D^* орқали белгиласак, у ҳолда дастлабки моддаларнинг стехиометрик нисбатида тоза газли аралашмада мувозанат ҳолатда ёзиш мумкин:

$$P = p_A^* + p_B^* + p_D^* \quad (2.10.)$$

бу ерда p – умумий босим. (2.8.) тенгламага мувофиқ

$$x_p = G_D / G_M = p_D^* / P \quad (2.11.)$$

$$\frac{p_A^*}{P} + \frac{p_B^*}{P} = 1 - x_p \text{ ва } \frac{p_D^*}{P} = \frac{p_B^*}{P} = \frac{1 - x_p}{2} \quad (2.12.)$$

мувозанат константаси (2.5.) га мувофиқ

$$K = p_D^* / p_A^* p_B^* \quad (2.13.)$$

(2.11.) ва (2.12.) формуладаги парциал босимларни (1.13.) га қўямиз ва қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$K = \frac{x_p P}{\left(\frac{1 - x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p}{(1 - x_p)^2 P} \quad (2.14.)$$

$A + B \rightarrow 2D$ модель реакциялар учун, масалан, водород хлорид, азот оксиди димери оксидланиши $N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$ учун тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$x_p = \frac{p_D^*}{P}, \quad \frac{1 - x_p}{2} = \frac{p_A^*}{P}, \quad \frac{1 - x_p}{2} = \frac{p_B^*}{P},$$

$$K = \frac{(p_D^*)^2}{p_A^* p_B^*} = \frac{x_p^2 P^2}{\left(\frac{1 - x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p^2}{(1 - x_p)^2} \quad (2.15.)$$

Шу тариқа исталган қайтар реакциялар учун x_m ва K боғлиқлик тенгламасини ҳосил қилиш мумкин. (2.14.) ва (2.15.) тенгламани x_m га нисбатан ечиб, Ле Шателье принципига мувофиқ аниқлаш мумкин, биринчи ҳолатда босим ошиши билан чиқиш ҳам ошади, иккинчи ҳолатда у босимга боғлиқ эмас.

Қоидага кўра жараённинг моддий балансини тузиш учун керак бўладиган ва маҳсулотларнинг фақат миқдорий нисбатини ифодаладиган кимёвий реакциялар

тенгламасидаги стехиометрик коэффициентларни бошқариш мумкин эмас. Жараённинг ҳақиқий механизмини очиб бериш учун унинг энг секин борадиган босқичи ва реакция тартибини аниқлаш керак. Яна (2.2.) ва (2.3.) тенгламаларда даража кўрсаткичи ёзилган бўлиши керак. Масалан,



Бу реакцияда тўғри оксидланиш жараёнининг тезлигини учинчи тартибли тенглама каби ёзиш мумкин, яъни даража кўрсаткичи 3 га тенг.

$$\vec{u} = k_2 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} \quad (2.16.)$$

бу ерда: C_{NO} ва C_{O_2} - аралашмада азот оксидининг концентрациялари.

(a) реакциянинг мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

$$K = \frac{(C_D^*)^p}{(G_A^*)^m (C_B^*)^n} = \frac{(C_{\text{NO}_2}^*)^2}{(C_{\text{NO}}^*)^2 C_{\text{O}_2}^*} \quad (2.17.)$$

Амалда эса жараён иккита кетма-кет келувчи реакциядан иборат:



Уларнинг ҳар бири иккинчи тартибли тезлик тенгламаси билан ифодаланади, жараённинг умумий тезлиги ҳам иккинчи тартибли тенглама каби ёзилади. Ишлаб чиқаришда бутун жараённинг мувозанати (2.17.) формула билан эмас, қуйидаги формула билан характерланади:

$$K = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_2}^*}{(C_{\text{NO}}^*)^2} \quad (2.18.)$$

Каталитик жараёнлар учун реакция тартиби деярли ҳар доим уларнинг кимёвий тенгламаси бўйича стехиометриясидан паст бўлади. Масалан, олтингугурт (II) оксидининг нокаталитик оксидланишида $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ реакция тартиби $p=3$, унинг каталитик оксидланишида эса катализатор активлигига қараб реакция тартиби n катализатор активлиги ошиши билан камаяди. Г.К. Боресков маълумотларига кўра активлиги паст бўлган темир оксиди катализаторининг $p=2,5$; активроқ ванадийли катализатор учун $p=1,8$ ва энг актив платинали катализатор учун $p=1$ бўлади. Фақат катализаторлар мувозанат

ҳолатига таъсир қилмайди ва каталитик жараённинг мувозанат константаси гомоген нокаталитик реакциясининг стехиометриясига мос келади. Шунинг учун

$$K = \frac{(C_{SO_3}^*)^2}{(C_{SO_2}^*)^2 C_{O_2}^*} \quad (2.19.)$$

Агар реакция мураккаб бўлмаса, кимёвий реакциянинг коэффицентлари реакция тартибига мувофиқ бўлади. Модел реакция учун

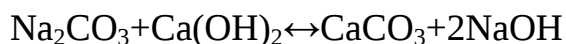


$C_B \rightarrow 1$ да (моляр нисбатда) кинетик тенгламасини қуйидагича ёзиш ва қабул қилиш мақсадга мувофиқ:

$$\vec{u}_1 = k_1' C_A^m, \vec{u}_2 = k_2 C_D^p \quad (2.20.)$$

$$K = \frac{k_1'}{k_2} = \frac{(C_D^*)^p}{(C_A^*)^m} \quad (2.21.)$$

Бу йўл билан гидролиз, гидратация, кристаллогидратлар ҳосил бўлиш жараёнлари тезлик ва мувозанат константаси аниқланади. Агар реакция суюқ фазада кетса, лекин реагентлардан бири кам эрувчан ва суюқ қаттиқ фазада сақланса, у ҳолда унинг сарфланиши ҳисобига эриш содир бўлади, суюқликда кам эрийдиган модда концентрацияси амалда доимий бўлиб қолади. Масалан, саноатда қўлланиладиган содали эритмани оҳакли усул билан каустификациялаш. Реакция қуйидагича кетади:



Жараён $80^\circ C$ ҳарорат атрофида ва арзонроқ реагент –мўл миқдордаги оҳак иштирокида олиб борилади. Оҳак оҳакли сут кўринишида бўлади. Расмий кинетик тенгламага биноан қуйидаги формула орқали суюқ фазадаги мувозанат константасини аниқлаш мумкин:

$$K = \frac{[CaCO_3^*][NaOH^*]^2}{[(CaOH)_2^*][Na_2CO_3^*]} \quad (2.22.)$$

Бироқ Na_2CO_3 ва $NaOH$ концентрациялари кучли ўзгариши ва эритмада $CaCO_3$ ва $Ca(OH)_2$ концентрацияларининг кам ўзгаришини ҳисобга олиб айна ҳарорат учун реакция мувозанат константаси

$$K' = \frac{[NaOH^*]^2}{[Na_2CO_3^*]}$$

бу ерда

$$K' = K \frac{[Ca(OH)_2^*]}{[CaCO_3^*]} = const \quad (2.23.)$$

Шунингдек газ-қаттиқ системада K ни аниқлаш формулалари соддалашади.

K ни ҳисоблаш учун техник маълумотномалардан ва физик кимё қўлланмаларидаги стандарт жадваллардан кўп фойдаланилади. Уларда одатда стандарт ҳолатда, яъни 25^0C ва 10^5 Па (1 атм.) да иссиқлик ҳосил қилиш (иссиқлик сақлашнинг ўзгариши) q_p ёки ΔH (Ж/моль), изобар-изотермик потенциаллар ҳосил бўлиши ΔZ ва абсолют энтропия S келтирилган бўлади.

$$\lg K_p = -\frac{\Delta Z}{2,3RT} \quad (2.24.)$$

Шунингдек, $2,3R = 19,1$, $\Delta Z = \Delta N - T\Delta S$, у ҳолда

$$\lg K_p = \frac{(T\Delta S - \Delta H)}{19,1T} \quad (2.25.)$$

Фақат (2.24.) ва (2.25.) формулаларни ҳисоблаш учун жараён механизмини аниқлаш керак, яъни реакциянинг йиғинди эмас, ҳақиқий тенгламасини аниқлаш керак. Мувозанат константаси K нинг ҳароратга боғлиқлиги изобар тенгламаси орқали ифодаланади:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{q_p}{RT^2} \quad (2.26.)$$

Бундан T_1 ҳароратда ва маълум K_{p1} да T_2 ҳароратдаги номаълум мувозанат константаси K_{p2} ни аниқлаш мумкин ва доимий босимда реакциянинг иссиқлик эффекти маълум бўлса, тенглик қуйидагича ёзилади:

$$\lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{q_p}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.27.)$$

бу ерда $R = 8,32$ Ж/(моль*К) – универсал газ доимийси. Унинг қийматини (1.27.) га қўйиб қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\lg \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{q_p(T_2 - T_1)}{19,1T_1T_2} \quad (2.28.)$$

(2.27.) ва (2.28.) тенгламалари q_p нинг доимий қийматида (1.26.) тенгламани интеграллашдан ҳосил бўлган. Ҳароратлар ўзгариши сезиларли равишда бўлганда K ни ҳисоблаш учун қуйидаги тенглама қўлланади:

$$\lg K_p = \frac{q_p^0}{2,3RT} \pm \frac{\Delta a_0}{R} \lg T \pm \frac{\Delta a_1}{4,6R} T \pm \frac{\Delta a_2}{13,8R} T^2 \pm K_1 \quad (2.29.)$$

бу ерда: Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 – Нернстнинг иссиқлик тенгламасидаги коэффициентлар; бу қийматлар жадваллардан олинади. Δa_i коэффициентнинг қиймати техник ҳисоблаш учун кам бўлганлиги сабабли, кўпинча соддалаштирилган формулалар қўлланилади:

$$\lg K_p = \frac{a}{T} \pm K_1 \quad (2.30.)$$

бу ерда: $a = \pm q_p^0 / 2,3R$ («+» экзотермик реакциялар учун, «-» эндотермик реакциялар учун).

Маҳсулотнинг мувозанатли чиқишини аниқлайдиган гетероген жараёнлардаги мувозанат ҳарорат, босим ва ўзаро таъсирлашувчи моддалар концентрациясига боғлиқ бўлади. Гетероген системаларда ҳар қайси фазада кимёвий мувозанат константаси (2.5. – 2.30.) формулаларидан топилади. Фазалар аро мувозанат эса моддалар тақсимланиши қонуни ва фазалар қоидаси асосида аниқланади.

2-§. Мувозанат қоидаси. Фазалар қоидаси.

Бу қоида модда алмашиниш процессларидаги мувозанат қоидаларининг асосини ташкил этади. Фазалар қоидаси қуйидагича ифодаланади:

$$\Phi + C = K + 2 \quad (8.1)$$

бу ерда Φ -фазалар они; C -эркинлик даражаси сони.; K - системадаги компонентлар мони.

Фазалар қоидаси модда алмашиниш процессларининг мувозанат ҳолатларини ҳисоблашда параметрларининг қанчасини ўзгартириш мумкунлигини белгилаб беради. Бу қоидадан модда алмашиниш

процессларининг икки ҳолатида ҳам фойдаланиш мумкин; 1) ўзаро таъсир қилувчи иккала фаза таркибида тарқалувчи моддадан ташқари инерт компонент-ташувчи бўлади (масалан абсорбция, суюқликларни экстракциялаш); 2) иккала фазада ҳам инерт компонент қатнашмайди (ректификация).

Модда алмашилиш процессининг биринчи турига мисол: икки фазали ($\Phi=2$) ва уч компонентли, иккала фаза бўйича тарқалувчи модда ва иккала фазадаги ташувчи инерт компонентлардан иборат система учта эркинлик даражасига эга бўлади:

$$C = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 2 = 3 .$$

Бундай шароитда исталган учта параметрни, яъни умумий босим (P), ҳарорат (t) ва фазалардан бирининг тарқалувчи модда бўйича концентрацияси X_A ёки Y_A ни ўзгартириш умкин. Демак, берилган ҳарорат ва босим қийматида ($t=\text{const}$, $P=\text{const}$) битта фазанинг айрим концентрациясига иккинчи фазанинг тегишли аниқ концентрация қиймати тўғри келади.

Модда алмашилиш процессининг иккинчи турига мисол: иккита фазадан ($\Phi=2$) ва иккита тарқалувчи компонентдан ($K=2$) иборат система иккита эркинлик даражасига эга бўлади:

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2 .$$

Агар модда алмашилиш процеслари одатда бир хил босимда ўтказилиши ҳисобга олинса, у ҳолда фазанинг концентрацияси ўзгариши билан ҳарорат t ўзгаради. Агарда бундай процесс ўзгармас ҳароратда ($t=\text{const}$) олиб борилса, фазанинг турли концентрацияларига турли босим қийматлари тўғри келади.

Ўзгарувчи параметрлар ўртасидаги боғлиқликлар фазавий диаграмма ёрдамида ифодаланади . модда алмашилиш процессларини ҳисоб лашда қуйидаги диаграммадан фойдаланилади:

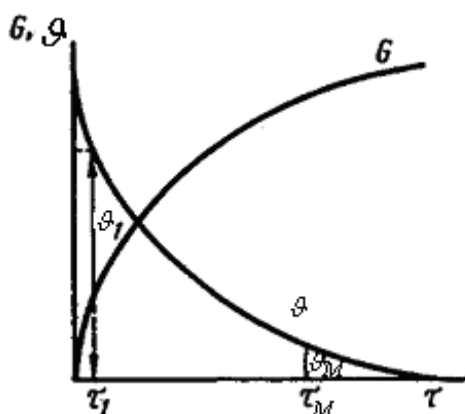
- 1) босимнинг концентрацияга боғлиқлиги ($t=\text{const}$);
- 2) ҳароратнинг концентрацияга боғлиқлиги ($p=\text{const}$);
- 3) фазаларнинг мувозанат концентрациялари орасидаги боғлиқлик.

3-§. Технологик жараёнлар тезлиги

Бутун маҳсулот бўйича технологик жараён тезлиги бу – тўғри, тескари ва қўшимча реакциялар, ҳамда дастлабки реагентларнинг реакция майдонига ва маҳсулотнинг шу майдондан ташқарига диффузияланиши тезликларининг йиғинди (умумий) тезлигидир. Кўриб чиқилган мувозанат қонуниятларидан фақат максимал ҳолатдаги (назарий) маҳсулот чиқишини (X) аниқлаш мумкин. Аммо ишлаб чиқаришда назарий маҳсулот чиқишига тўғри $\bar{g}_1$ ва тескари $\bar{g}_2$ реакциялар йиғиндиси тезликларнинг пасайиши туфайли одатда эришиб бўлмайди.

Қайтмас жараёнларда, яъни $\bar{g}_2 = 0$ да дастлабки реагентлардан бири реакция учун тўлиқ сарфланганда умумий реакция тезлиги (g) нолга интилади ($g \rightarrow 0$). Қайтар реакцияларда эса $\bar{g}_1 = \bar{g}_2$ бўлганда, яъни мувозанат ҳолатда $g \rightarrow 0$ бўлади.

Массалар таъсирлашув қонунига кўра ёпиқ системада ҳосил бўлаётган



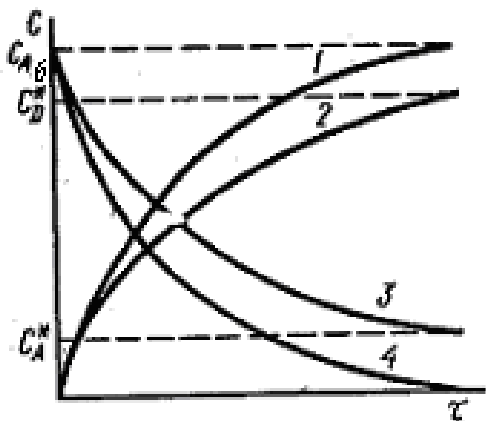
1 - расм. Массалар таъсирлашуви қонуни бўйича қайтмас жараёнлар кинетикаси; $P, t = \text{const.}$

маҳсулот миқдори (G) вақт бирлиги (τ) ичида логарифмик эгри чизик кўринишида ортиб боради. Маҳсулот чиқиши (айланиш даражаси) X эгри чизиги ҳам шу кўринишда ўзгаради (1 – расм).

Реакция тезлиги вақт бирлиги ичида мувозанат ҳолатга яқинлашиши ёки дастлабки моддалар концентрациясининг камайиб бориши билан нолга интилади. 1 – расмдан эгри чизиклар кимёвий реакция учун вақт бирлиги ичида жараён кинетикасини ифодалайди.

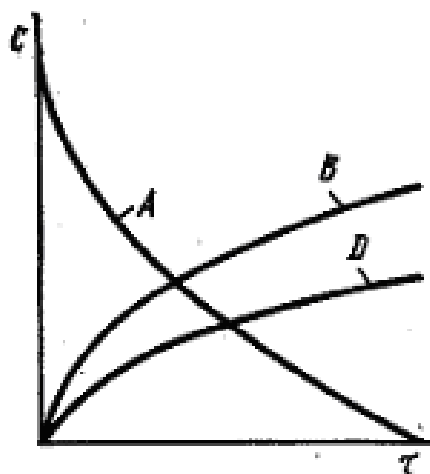
Оддий ва мураккаб реакцияларда асосий дастлабки моддалар ва маҳсулот концентрациясининг ўзгариши эгри чизиклари турли кўринишда бўлади. Идеал сиқиб чиқариш режимида ҳажм ўзгармасдан кетадиган $A \rightarrow D$ схема кўринишдаги оддий реакцияларда дастлабки моддалар концентрацияси C_A вақт бирлиги ичида қайтмас жараёнлар учун бошланғич C_{A0} қийматдан нолга, қайтар жараёнлар учун эса мувозанатли C_A^* қийматгача камайиб боради (2 – расм). Мос равишда

чиқаётган маҳсулот концентрацияси C_D қайтар реакцияда нол қийматдан C_D^* гача ортиб боради. C_D^* қиймат мувозанатли айланиш даражаси X_M қийматига мос келади, қайтмас жараёнларда $X=1$ гача бўлади.

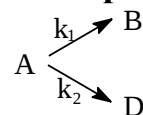


2 - расм. Сиқиб чиқазувчи реакторларда $A \rightarrow D$ кўринишдаги оддий реакциялар учун реагентлар концентрациясининг вақт бўйича ўзгариш эгри чизиқлари:

1, 2 – қайтар ва қайтмас жараёнлар учун D маҳсулот концентрациясининг ўсиши; 3, 4 – дастлабки моддалар концентрациясининг камайиши.



3 - расм. Бинар параллел

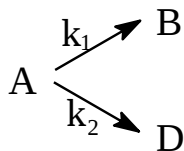


қайтмас реакцияларда $k_1 > k_2$ бўлганда концентрациянинг ўзгариши.

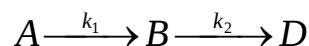
Кўпинча кимёвий реакциялар мураккаб реакциялар турига киради. Улар элементар босқичлардан иборат бўлиб, ўз навбатда параллел ва кетма-кет келувчи мураккаб реакция турига бўлинади.

Параллел реакцияларда концентрациянинг ўзгариши 3 – расмда берилган.

Параллел реакция схемаси:

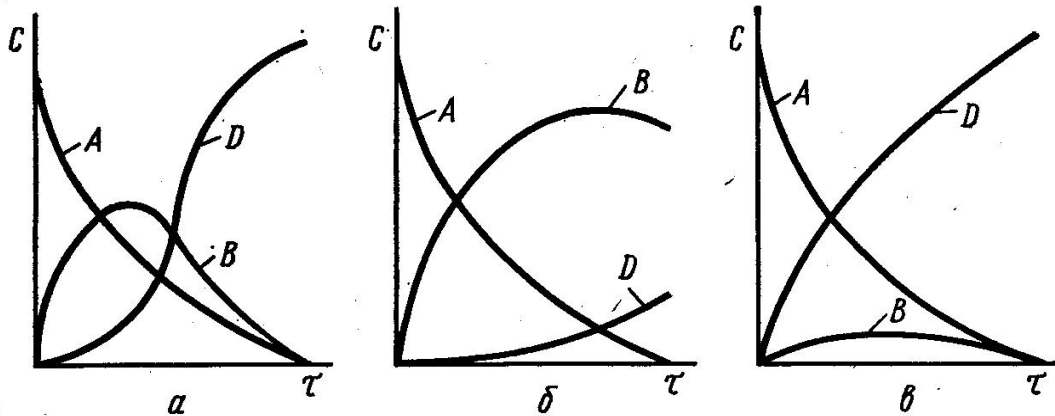


Кетма –кет келувчи реакция схемаси :



$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$ кўринишдаги кетма-кет келувчи реакцияларда концентрациянинг ўзгариши 4 – расмда эгри чизиқлар орқали ифода этилган. Кўп органик моддаларни синтез қилишда оралиқ маҳмулот B асосий бутун маҳсулот

ҳисобланади. Расмдан кўриниб турибдики, В маҳсулотнинг оптимал чиқиши фақатгина k_1/k_2 нисбатига боғлиқ бўлмай, балки оптимал вақтга ҳам боғлиқ экан. Вақтнинг ортиб бориши В маҳсулотнинг D маҳсулотга айланиб кетишига олиб келади. Кўп сонли оксидланиш жараёнлари, гидроланиш реакциялари бунга мисол бўла олади.



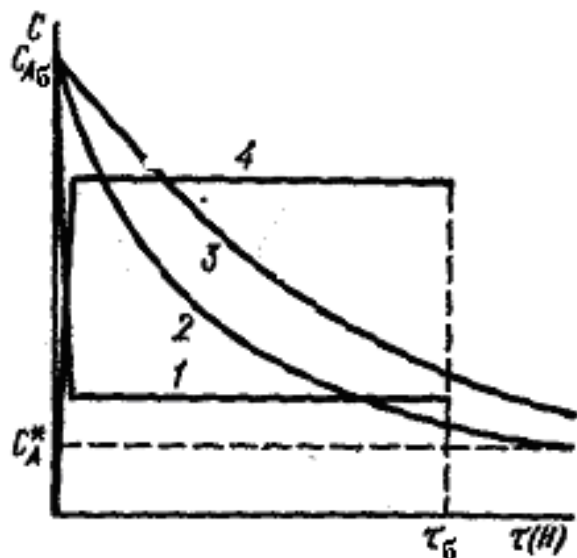
4 - расм. $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$ кўринишдаги қайтмас кетма-кет реакцияларда концентрациянинг ўзгариши:

$$a - k_1 \cong k_2; \quad б - k_1 \gg k_2; \quad в - k_1 \ll k_2;$$

Оқимли реакторларда жараён вақти реакцион ҳажм баландлигининг H реагентлар оқими чизиқли тезлиги w нисбатига тенг, яна реакцион ҳажм v билан реагентлар аралашмаси сарфи V_{ap} нисбати орқали ифодаланади:

$$\tau = \frac{H}{w} = \frac{v}{V_{ap}} \quad (2.31)$$

1 – 4 – расмдаги кинетик эгри чизиқлар оқимли реакторлардаги даврий ва идеал сиқиб чиқарувчи жараёнлар учун характерлидир. Тўлиқ аралаштирувчи режимида кетувчи жараёнлар учун кинетик эгри чизиқлар улардан фарқ қилади (5- расм).



**5 - расм. Оддий қайтар реакциялар учун
концентрациянинг вақт бўйича ўзгариши:**

1- берилган вақтда τ_δ тўлиқ аралаштириш режимидаги дастлабки C_A модданинг концентрацияси; 2- кинетик майдонда сиқиб чиқариш режимида C_A концентрациясининг ўзгариши; 3- диффузион майдонда сиқиб чиқариш режимида C_A концентрациясининг ўзгариши; 4- тўлиқ аралаштириш режимидаги C_D маҳсулот концентрацияси.

5-расмдан кўриниб турибдики, ҳарорат T , босим P ва бошланғич концентрация C_δ доимий бўлганда асосий дастлабки маҳсулотнинг бутун маҳсулотга айланиш даражаси тўлиқ аралаштириш режимида сиқиб чиқариш режимида қараганда юқори бўлади:

$$X = \frac{C_{A\delta} - C_{Aox}}{C_{A\delta}} \quad (2.32)$$

Ҳажм ўзгариши билан кетадиган жараёнлар учун:

$$X = \frac{(C_{A\delta} - \beta C_{Aox})}{C_{A\delta}} \quad (2.33)$$

бу ерда: β -концентрациянинг бошланғич аралашма ҳажмига қайта ҳисоблаш коэффициенти.

Жараён тезлиги вақт бирлиги ичида маҳсулот чиқиши X ёки тезлик константаси k орқали топилади. Маҳсулот чиқиши шароитга қараб айланиш даражаси, мувозанатли ва назарий чиқиш номи билан аталади. Маҳсулот чиқиши X деб назарий чиққан маҳсулот миқдорининг (G_H) максимал ҳосил бўлган

махсулот миқдори (G_M) нисбатига айтилади:

$$X = \frac{G_H}{G_M} \quad (2.34)$$

Назарий чиқиш X_H қуйидаги формула орқали топилади:

$$X_H = \frac{G_H}{G_M} 100 \quad (2.35)$$

бу ерда:

G_H - назарий ҳосил бўлган маҳсулот миқдори ; G_M - мувозанат ҳолатдаги маҳсулот миқдори.

Умуман , маҳсулот чиқиши бир нечта параметрларга боғлиқ:

$$x = \varphi(T, P, \tau, C_A, C_B, C_D, n...) \quad (2.36)$$

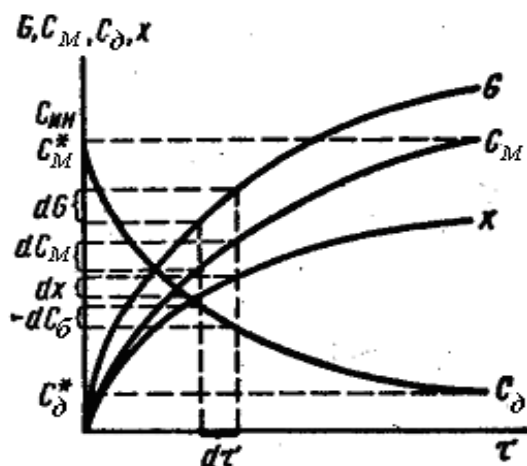
бу ерда: φ - функционал боғлиқлик; T - ҳарорат; p - босим; τ - вақт; C_A, C_B, C_D дастлабки ва реакция маҳсулотлари концентрацияси; n - реакция тартиби.

4-§. Жараён тезлигининг асосий формулалари.

Кимёвий – технологик жараён тезлигини турли катталикларнинг вақтга нисбати орқали ифодалаш мумкин.

Идеал сиқиб чиқариш режимида оддий қайтар жараёнлар учун чиқаётган маҳсулот миқдори G реакцион аралашмадаги маҳсулот концентрацияси C_M , дастлабки моддалар концентрацияси C_g ва айланиш даражаси X нинг вақт бирлиги ичида ўзгариши б– расмдаги эгри чизиқлар орқали ифодаланган. Кичик вақт бирлиги dt ичида барча катталикларлар мос равишда dG , dC_M , dC_g , dx га ўзгаради, яъни жараён тезлиги ϑ ни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\vartheta = \frac{dG}{d\tau}; \quad \frac{dC_M}{d\tau}; \quad \frac{dC_g}{d\tau}; \quad \frac{dx}{d\tau} \quad (2.37)$$



6 - расм. Идеал сиқиб чиқариш режимидаги оддий қайтар реакциялар учун вақт бўйича кинетик катталикларнинг ўзгариши.

Оқимли реакторларда жараён вақти маълум бир реакцион аралашманинг сарфланишида $V_{ap} (м^3 / с)$ реактор ҳажмига v пропорционалдир:

$$\tau = \frac{v}{V_{ap}} \quad (2.38)$$

Шунинг учун (2.37) ифодани қуйдагича ўзгартириб ёзиш мумкин:

$$G = V_{ap} \frac{dG}{dv}; \quad V_{ap} \frac{dC_M}{dv}; \quad -V_{ap} \frac{dC_D}{dv}; \quad V_{ap} \frac{dx}{dv} \quad (2.39)$$

Ўрнатилган оқимда кўпинча (2.39) даги V_{ap} тушириб қолдирилади.

Агар реагентлар оқимининг чизиқли тезлиги w доимий бўлса, вертикал цилиндр кўринишидаги реакторларда жараён вақти реактор баландлигига H пропорционал бўлади.

$$\tau = \frac{H}{w} \quad (2.40)$$

Натижада жараён тезлиги формуласини қуйдагича ифодалаш мумкин:

$$G = w \frac{dG}{dH}; \quad w \frac{dC_M}{dH} \quad (2.41)$$

ва ҳ.к.

Турғун шароит учун w тушуриб қолдирилади.

Жараён тезлигининг тенгламаларида асосий аниқловчи катталиклар бу- тезлик константаси, жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ва яна реакцион ҳажм. ($k \Delta C v$)

Юқорида келтирилган тенгламалардаги катталиклар қуйидаги бирликларда

ифодаланади: τ - секунд ёки соат; k - c^{-1} ёки соат $^{-1}$; G -кг; v -м 3 ; ΔC ва C^M –кг/м 3 .

Масса узатиш билан кетадиган гетероген жараёнлар учун тезлик формуласи Ньютоннинг иссиқлик узатиш тенгламасига монанд ёзилади.

$$\vartheta = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C; \quad (2.42)$$

бу ерда: k -масса узатиш коэффиценти; F -фазалар таъсирлашув юзаси; ΔC - жараённинг харакатлантирувчи кучи.

Тўлиқ аралаштириш режимида кетадиган жараёнларда барча реагентларнинг концентрацияси ва айланиш даражаси бутун реакцион хажмда доимий бўлади, яъни v, τ, H бўйича ўзгармасдир (6-расмга қаранг). Шунинг учун тезлик константаси k доимий бўлганда жараён тезлиги алгебраик нисбатлар орқали ифодаланади:

$$\vartheta = \frac{G}{\tau}; \frac{C_m}{\tau}; -\frac{C_g}{\tau}; \frac{X}{\tau}; V_{ap}(G/v); V_{ap}(C_m/v) \quad \text{ва бошқалар.} \quad (2.43)$$

Тўлиқ аралаштиришда кўп босқичли ва ёпиқ жараёнлар учун:

$$\vartheta = \frac{G_{ox.m.} - G_{b.m.}}{\tau}; \quad \text{ёки} \quad \vartheta = \frac{C_{ox.m.} - C_{b.m.}\beta}{\tau}; \quad \text{ёки} \quad \vartheta = \frac{X_{ox.m.} - X_{b.m.}}{\tau}; \quad (2.44)$$

бу ерда: β –бошланғич концентрацияни $C_{b.m.}$ охирги аралашма хажмига қайта хисоблаш коэффиценти.

6-расмдан кўриниб турибдики, реагентларнинг ўртача концентрацияси аралаштириш режимида охирги концентрацияга тенг бўлади: $C_b = C_{ox}$

Бундан келиб чиққан ҳолда ўртача ΔC охирги ΔC га тенг бўлади: $\Delta C_b = \Delta C_{ox}$

Шундай қилиб, аралаштириш режими учун жараён тезлигининг тўлиқ тенгламаси қуйидаги кўринишга келади:

$$G/\tau = kv\Delta C_{ox}; \quad (2.45)$$

$$X/\tau = k\Delta C_{ox} \quad \text{ва} \quad x.k.$$

Бу формулалар асосан k - ни хисоблашда қўлланилади.

Энди жараён тезлигини ифодаловчи k , ΔC , F катталикларнинг моҳияти билан танишиб чиқамиз.

Константа ёки жараён тезлиги коэффиценти k - мураккаб катталиқ бўлиб, реакцияга киришувчи реагентларнинг кимёвий, физикавий хоссаларига, аппарат ёки реактор тузилишига, оқим тезлиги ёки гомоген муҳитда компонентларнинг аралашув даражасига боғлиқ бўлади.

Гидродинамик каби системаларда k тўғри реакция тезлик константаси k_1 , тескари реакция k_2 , қўшимча реакциялар k'_k, k''_k , ҳамда ўтиш коэффиценти (диффузия) D_1, D_2 сифатида намоён бўлади:

$$k = f(k_1, k_2, k'_k, k''_k \dots D_1, D_2 \dots) \quad (2.46.)$$

Бундан ташқари реакторнинг режимига ва конструктив параметрларига боғлиқ бўлади.

Гомоген жараёнларда яхши аралашув натижасида реакцияга киришувчи компонентларнинг бир-бирига диффузияланиши тез содир бўлади ва шу сабабли D роль ўйнамайди:

$$k = f(k_1, k_2, k'_k, k''_k \dots) \quad (2.47.)$$

Жараён кинетик майдонда кетади.

Гетероген жараёнларда айнан диффузия жараён тезлигини лимитлайди ва масса узатиш коэффиценти аниқланади:

$$k = f(D_1, D_2 \dots D', D'' \dots) \quad (2.48.)$$

яъни жараён диффузия майдонида кетади.

Ниҳоят, масса узатиш коэффиценти етарли даражада технологик ҳисоб китоб учун тўлиқ бўлганда диффузия коэффицентининг биттаси D_1 орқали топилади:

$$k = D_1 / \delta \quad (2.49)$$

бу ерда δ -диффузион қатлам қалинлиги.

Қайтмас кинетик майдонда боровчи жараёнларда $k = k_1$ бўлади.

Юқоридаги тенгламалардан келиб чиқиб, k ни кинетик майдондан диффузион майдонга ўтиш майдони учун аниқлаш формуласи тавсия этилади:

$$k = k_1 D / (k \delta + D) \quad (2.50)$$

Реакцияга киришувчи моддаларнинг таъсирлашув юзаси F - гетероген

системаларда жараённинг гидродинамик шароитлари орқали аниқланади. Кучли аралаштиришда F Г-Қ ва С-Қ системаларда газ ёки суюқлик билан тўлиқ ювилган каттик заррачалар юзасига тенг бўлади. Ғовакли заррачаларда (адсорбент, катализатор) ички ғоваклари ҳам ҳисобга олинади. Насадка, катализатор доначалари учун фазалар контакт юзаси қуйидагича ифодаланади:

$$F = S_{\text{сол}} \nu \quad (2.51)$$

бу ерда $S_{\text{сол}}$ – насадка (заррача) нинг солиштирма юзаси, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ν - насадка хажми.

Г-С ва С-С (ўзаро аралашмайдиган) системаларда ҳақиқий F ни фазалар ўзаро пуфак, томчи, плёнка, сачровчи оқим кўринишида таъсирлашуви сабабли аниқлаш мумкин эмас. Бундай ҳолатларда

$$\vartheta = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C \quad \text{тенгламадаги } F \text{ ўрнига шартли катталиклар, масалан,}$$

аппарат кесимининг юзаси, барча токчалар майдони, насадка юзаси ва бошқалар қўйиб ҳисобланади. F ни ошириш учун фазаларни аралаштириш бир вақтнинг ўзида k нинг ошишига ҳам олиб келади.

Яна F ни аниқлаш қийин бўлганда ҳисоб китоб реакцияон хажм ν учун

$$\text{қилинади: } \vartheta = \frac{dG}{d\tau} = k\nu\Delta C; \quad (2.52)$$

Шундай қилиб, k , ν , F реакцияга киришувчи реагентларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмас экан.

Жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ΔC - гомоген реакцияларда массалар таъсирлашув қонунига биноан айни ҳолатда реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг ҳосиласи сифатида аниқланади.

Қайтмас оддий реакция $nA \rightarrow pD$ учун $\Delta C = C_A''$ га тенг ва идеал сиқиб чиқаришда тезлик қуйидагича ёзилади:

$$\vartheta = \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A''; \quad (2.53)$$

Модель реакция учун $mA + nB = pD - \Delta H$ ҳаракатланувчи куч тўғри k_1 ва

тескари k_2 реакция тезлик константалари нисбатига қараб турлича ифодаланади.

Агар реакция қайтмас бўлса, у ҳолда реакция тезлиги $\mathcal{G}$ нокаталитик жараёнлар учун идеал сиқиб чиқариш режимида қуйидагига тенг бўлади:

$$\mathcal{G} = \frac{dC_D}{d\tau} = k\Delta C = \underbrace{kC_A^m C_B^n}_{\Delta C} \quad (2.54)$$

Агар реакция қайтар бўлса, у ҳолда умумий тезлик дастлабки моддаларнинг мувозанат концентрациялари орқали ифодаланади:

$$\mathcal{G} = \frac{dC_D}{d\tau} = k\Delta C = \underbrace{k(C_A - C_A^*)^m (C_B - C_B^*)^n}_{\Delta C} \quad (2.55)$$

Худди шу шароит учун умумий реакция тезлигини тўғри ва тескари реакция тезликларининг фарқи орқали ифодалаш ҳам мумкин:

$$\mathcal{G} = \bar{\mathcal{G}}_1 - \bar{\mathcal{G}}_2 \frac{dC_D}{d\tau} = \underbrace{k_1 C_A^m C_B^n - k_2 C_D^p}_{\Delta C_1 \text{ va } \Delta C_2} \quad (2.56)$$

бу ерда: C_A, C_B, C_D – оддий ҳолдаги концентрациялар; C_A^*, C_B^* – А, В моддаларнинг мувозанат концентрациялари.

Масса узатишда ҳаракатлантирувчи куч айни ҳолатда:

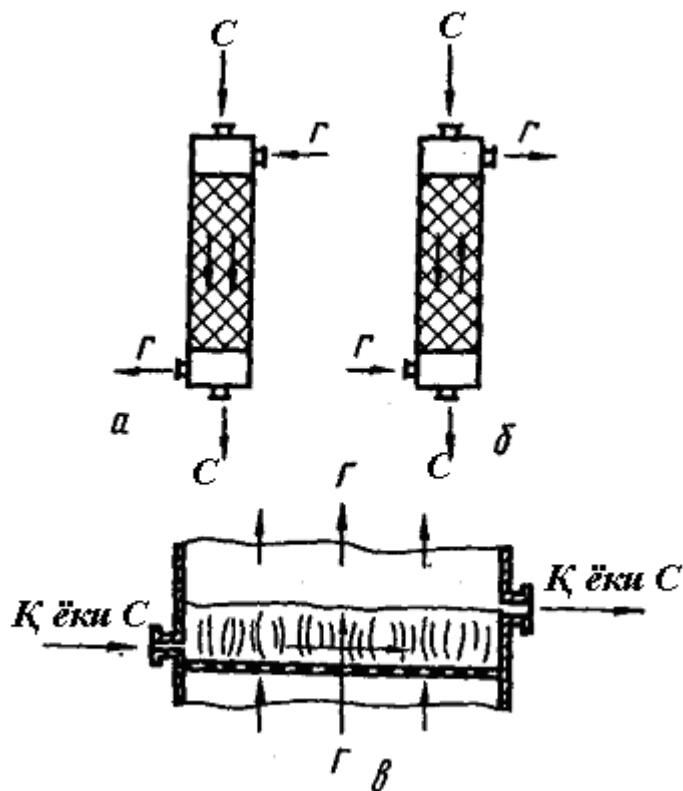
$$\Delta C = (C_{\text{од}} - C^*)^n \quad (2.57)$$

$$\Delta C = C_{\text{од}} - C^* \quad (2.58)$$

бу ерда: $C_{\text{од}}$ – узатувчи фазада компонентларнинг оддий ҳолдаги концентрацияси; C^* – узатувчи фазадаги мувозанатли концентрация; n – реакция тартиби.

Даврий ҳамда оқимли реакторларда идеал сиқиб чиқариш режимида яқин бўлганда (2.56) ва (2.57) тенгламалар ҳаракатлантирувчи кучни фақат сифат жиҳатдан аниқлашда қўлланади.

Гетероген масса узатма жараёнлар учун компонентлар концентрациясининг ўзгариши тўғри, қарама – қарши ва кесишган оқимларда турличадир. Мос равишда ўртага ҳаракатлантирувчи куч учун қўлланадиган формулалар ҳам фарқ қилади. 7-расмда Г-С системада оқим йўналишлари тасвирланган. Тўғри оқимда реакцияга киришувчи фазалар бир томонлама, қарама – қаршида, бир – бирига қараб, кесишганда – бир – бирига бурчак остида ҳаракат қилади.



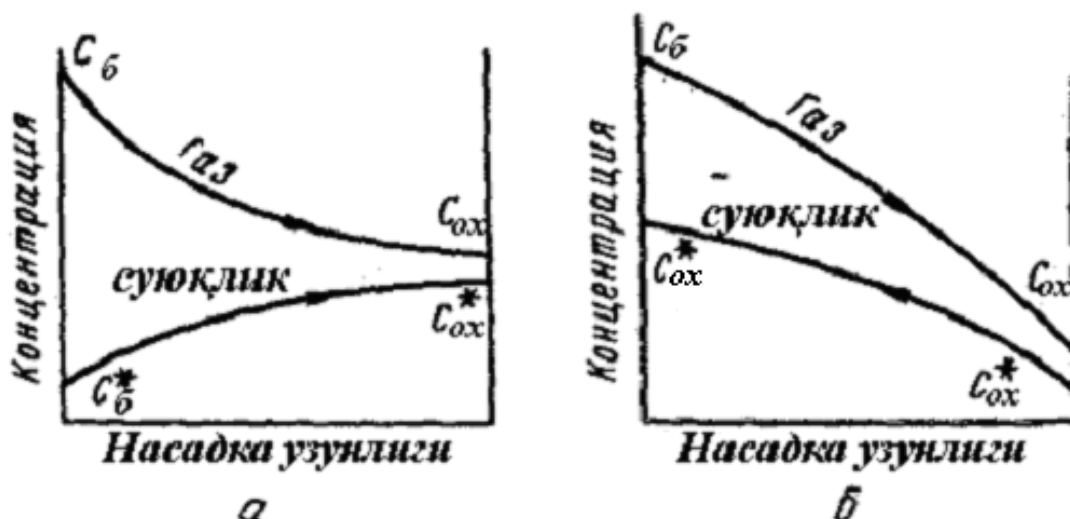
7 - расм. Газ-суюқ системада оқим ҳаракатининг йўналиши:

а-насадкали минорада тўғри оқим; б-насадкали минорада қарама-қарши оқим; в-мавҳум қайнаш қатламида кесишган оқим.

Идеал сиқиб чиқазиш режимида ҳаракатлантирувчи буғнинг тўғри ва қарама-қарши оқимларда хусусияти 8-расмда келтирилган. Бу ерда C_6 ва C_{ox} – газдан абсорбцияланувчи компонентнинг бошланғич ва охириги концентрацияси; C_6 ва C_{ox}^* – суюқликлардаги адсорбцияланувчи компонентнинг бошланғич ва охириги мувозанат концентрацияси. Бу концентрация ва парциал босимлар турли бирликларда ифодаланади: $г/м^3$; $моль/м^3$ ва ҳ.к.

Жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ΔC тўғри оқимда вақт бўйича нотекис ўзгаради. Қарама-қарши оқимда эса кам ўзгаради. 8-расмдан кўриниб турибдики, концентрация жараён давомида логарифмик эгри чизик кўринишида ўзгаради. Шунинг учун ўртача ΔC бошланғич ΔC_6 ва охириги ΔC_{ox} ҳаракатланувчи кучнинг ўртача логарифми бўлиб ҳисобланади:

$$\Delta C_{\text{ўр}} = \frac{\Delta C_6 - \Delta C_{ox}}{2,3 \lg \frac{\Delta C_6}{\Delta C_{ox}}} \quad (2.59.)$$



8 - расм. Насадкали минорада газ аралашмаси компонентларининг абсорбцияда концентрациясининг ўзгариши:

а - тўғри оқим; б - қарама-қарши оқим

Абсорбция жараёни учун (2.59.) формула қуйидаги кўринишга келади:

Тўғри оқимда

$$\downarrow \Delta C_{\text{ўр}} = \frac{(C_{\text{б}} - C_{\text{б}}^*) - (C_{\text{ох}} - C_{\text{ох}}^*)}{2,3 \lg \frac{C_{\text{б}} - C_{\text{б}}^*}{C_{\text{ох}} - C_{\text{ох}}^*}} \quad (2.60.)$$

Қарама-қарши оқимда

$$\downarrow \uparrow \Delta C_{\text{ўр}} = \frac{(C_{\text{б}} - C_{\text{б}}^*) - (C_{\text{ох}} - C_{\text{ох}}^*)}{2,3 \lg \frac{C_{\text{б}} - C_{\text{б}}^*}{C_{\text{ох}} - C_{\text{ох}}^*}} \quad (2.61.)$$

Кесишган оқимда

$$\downarrow \rightarrow \Delta C_{\text{ўр}} = \frac{(C_{\text{б}} - C_{\text{б}}^*) - (C_{\text{ох}} - C_{\text{ох}}^*)}{2,3 \lg \frac{C_{\text{б}} - C_{\text{б}}^*}{C_{\text{ох}} - C_{\text{ох}}^*}} - \frac{C_{\text{б}} - C_{\text{ох}}}{2} \quad (2.62.)$$

Десорбция жараёнида албатта $C^* > C$ бўлади. Шунинг учун юқоридаги (2.60.), (2.61.), (2.62.) формулалардаги $C - C^*$ ўрнига $C^* - C$ айирмаси қўйиб ёзилади.

Умуман, жараён тезлиги ёки маҳсулот миқдорини (2.42) формула бўйича ҳисоблаш ва лойиҳалашда олинган натижалар (2.60.), (2.61.), (2.62.)

формулалардан топилган натижалар билан бир хил чиқади. Тажриба натижалари бўйича $\Delta C_{\text{ўр}}$ ни аниқлаш ва лойиҳалашда юқоридаги формулалардан моси танлаб олинади.

5-§. Жараён тезлигини ошириш усуллари.

Технологиянинг муҳим масалаларидан бири бу технологик жараён тезлигини турли хил йўллар билан оширишдир. Кимёвий технологик жараёнлар йўналишининг таҳлили тезлик жараёнининг асосий формулалари билан топилади. Шунда жараён интенсивлигини оширадиган ва ишлаб чиқаришда камроқ ҳаражат талаб қилинадиган усул танланади.

Жараённинг ҳаракатлантирувчи кучини ошириш (ΔC) учун ўзаро таъсирлашаётган компонентларнинг бошланғич концентрацияларини ошириш, босимни кўтариш, жараён ҳароратсини бошқариш ва ҳосил бўлаётган маҳсулотни реакцион зонадан чиқариб туриш керак. Абсорбция, адсорбция ва конденсация жараёнларининг ҳаракатлантирувчи кучи ҳақиқий (C) ва мувозанат концентрациялари (C^*) фарқи билан белгиланади ($C-C^*$). Шунинг учун жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ҳақиқий (C) концентрациянинг ошиши ёки мувозанат (C^*) концентрациясининг камайиши билан ортади.

А. Таъсирлашувчи компонентлар концентрациясининг оширилиши C ни оширади ва жараён тезлигига пропорционал тарзда таъсир кўрсатади. Таъсирлашувчи моддалар концентрациясини ошириш усули маҳсулотнинг агрегат ҳолатига боғлиқ. Қаттиқ моддаларни концентрациясини ошириш тўйинтириш, суюқ ва газ моддаларда эса концентрлаш дейилади. Жараёнини интенсивлашда кенг қўлланиладиган усул бу таъсирлашувчи моддалар концентрациясини оширишдир.

Б. Босимни оширилиши жараён тезлигига ва мувозанатга таъсир кўрсатади. Босимни ошириш эффективлиги таъсирлашаётган моддаларнинг агрегат ҳолатига боғлиқ. Босимнинг оширилиши асосан газ фазаларида ёки газ – суюқ, газ – қаттиқ системалар таъсирлашаётганда кўпроқ таъсир кўрсатади. Қаттиқ ва суюқ фазанинг жараёнларда босим таъсири камроқ. Гомоген ёки газ фазада борувчи,

газ иштирок этадиган гетероген жараёнларда фаза босимнинг оширилиши газ фазасини ҳажмининг камайишига ва таъсирлашувчи моддалар концентрациясининг ошишига олиб келади. Босимнинг таъсири кинетик тенгламалари билан аниқланади. Қуйидаги реакция учун



гомоген жараённинг газ фазасидаги тезлик формуласи:

$$g = \frac{dp_n}{d\tau} = k\Delta p \quad (2.63.)$$

бу ерда: p_n – газ аралашмасининг парциал босими; Δp – жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи.

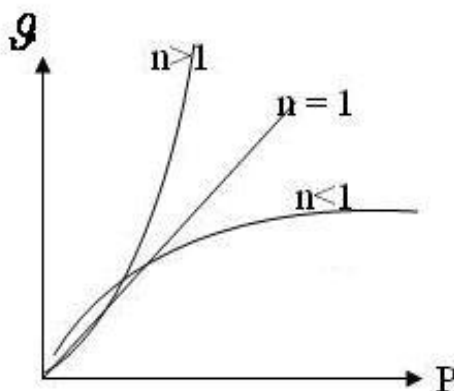
Агар реакция қайтмас ва мувозанат ҳолатида бўлмаса, формула қуйидагича бўлади:

$$\Delta p = p_A^{m_1} p_B^{n_1} \quad (2.64.)$$

Бу ерда: умумий реакция тартиби: $n = m_1 + n_1$ бўлади. Ҳар бир компонентнинг парциал босими унинг умумий босимига p тўғри пропорционал: $p_A = aP$ ва $p_B = bP$, яъни

$$g = \frac{dp_n}{d\tau} = \beta P^n \quad (2.65.)$$

бу ерда: β – жараённинг ҳаракатлантирувчи кучига ва тезлик константасига боғлиқ бўлган коэффициент; P – ўлчамсиз босим, яъни амалдаги босимнинг нормал босимига нисбати.



9-расм. Турли тартибдаги газ реакциялари тезлигига босимнинг таъсири

Газ компонентлар реакция тезлигининг босимга тўғри пропорционалиги 9-расмда берилган. Лекин босимнинг кўтарилиши реакция тартибининг (n) ўзгариши ва κ ни камайишига олиб келиши мумкин. Адсорбция, абсорбция, конвекция ва бошқа жараёнларда компонентларнинг газ фазасидан қаттиқ ёки суюқ фазага ўтиши (2.42) га ўхшаш ифодаланади:

$$\mathcal{G} = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta p \quad (2.66.)$$

Агар жараён қайтмас ва мувозанатда бўлмаса, $\Delta p = p_2$ бўлади. Бу ерда p_2 – газ фазасидаги компонентларнинг ҳақиқий концентрацияси. Шунда $n = 1$ бўлади. (2.66.) формула қуйидагича ўзгаради:

$$\mathcal{G} = \frac{dG}{d\tau} = k_1 F P \quad (2.67.)$$

яъни бу жараён тезлиги босимга тўғри пропорционалдир.

Шунинг учун ишлаб чиқаришда суюқликларнинг концентрациясини ошириш ва абсорбцияни тезлаштириш учун юқори босим ишлатилади. Газларни десорбция қилиш жараёнида ёки суюқликларни тезроқ буғлатиш мақсадида босим вакуум ёрдамида камайтирилади. Мувозанатда турган қайтар жараёнлар учун ҳаракатлантирувчи куч қуйидаги формула билан белгиланади:

$$\Delta p = (p_A - p_A^*)^{m_1} (p_B - p_B^*)^{n_1} \quad (2.68.)$$

Компонентларнинг p_A^* ва p_B^* парциал босими (концентрацияси) берилган ҳар бир газ аралашмаси учун мувозанат константалари билан ҳисобланади. Мувозанат константаларининг босимга боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$K_N = K_p P^{-\Delta N} \quad (2.69.)$$

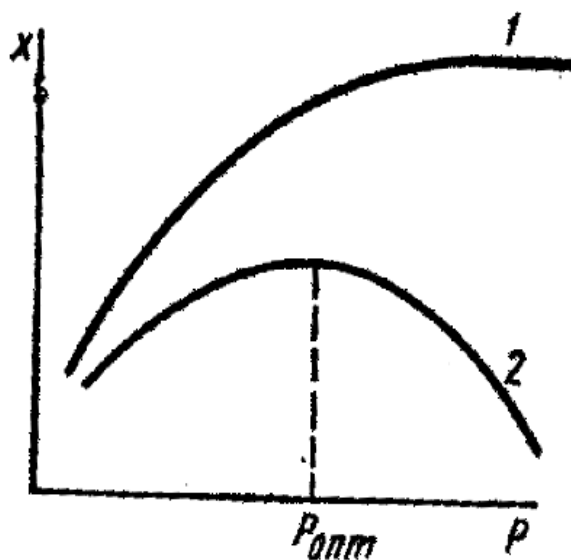
$mA + nB \leftrightarrow pD - \Delta H$ модель реакция учун қуйидагича:

$$\Delta N = p_1 - (m_1 + n_1) \quad (2.70.)$$

(2.69.) формула миқдоран Ле Шателье принципига асосланади, яъни ҳажм камайиши билан кетаётган реакциянинг (ΔN манфий), босимининг P оширилса,

мувозанат константаси ошади, шу билан бирга дастлабки компонентларнинг мувозанат концентрациялари камаяди (p_A^* ва p_B^*). Хажм камайиши билан борадиган жараёнларда босим оширилса, тескари ҳолат кузатилади. (2.63.) – (2.69.) тенгламалар шуни кўрсатадики, ҳажмнинг камайиши билан борадиган газли қайтар реакцияларда маҳсулот чиқиши ва тезлиги босимнинг ошиши билан кўпаяди, бу компонентларнинг ҳақиқий концентрацияларини p_A ва p_B (парциал босими) ошириш ва мувозанатли парциал босимларнинг p_A^* ва p_B^* камайиши, яъни мувозанатли маҳсулот чиқиш тарафига силжитиш ҳисобига бўлади. (10-расм). Маҳсулот чиқиши босим ошиши билан кўпаяди. Лекин таркибида инерт моддаларни сақлаган газ аралашмаларининг босимини интенсив ошираверсак, маҳсулот чиқиш градиенти камаяди.

Ҳар хил жараёнлар учун рационал босим ўн ва ўндан кўпроқ мегапаскаль оралиғида бўлади. Кўпчилик асосий ишлаб чиқариш жараёнлари, яъни аммиак, метанол синтези, бензиннинг олиниши бошқа газ компонентларини сақлаган реакциялар юқори босимни (10 МПа дан юқори) қўллаш билан амалга оширилади.



10 - расм. Газ қайтар реакциялар учун маҳсулот чиқишининг босимга боғлиқлиги ($\tau, t, C_A, C_B = const$):

1- $\Delta N < 0$; 2- $\Delta N > 0$

Мувозанат ҳолатида бўлмаган газ реакциялари учун босим яхши таъсир кўрсатади, бу маҳсулотнинг ҳақиқий концентрациялари p_A ва p_B ҳисобига содир бўлади. Лекин мувозанат ҳолатига келганда маҳсулотнинг чиқиши максимумга

етиб камая бошлайди. (10-расм). Бу K_N камайиши ва дастлабки компонентлар мувозанат концентрацияларининг ошиши билан боғлиқ. Реакция хусусият, таркиби n га қараб оптимал босим 10 – 100 МПа оралиғида бўлади. Ишлаб чиқаришда ҳажмнинг ошиши билан борадиган газли реакцияларда юқори босимнинг қўлланилиши асосан олинадиган фойда билан боғлиқ. Масалан, метаннинг сувли буғи билан конверсияси ёки аммиак оксидланиши тежамкорлик билан юқори босим остида ошириш олиб борилади. Юқори босимда газларнинг сиқилиши камаяди, натижада босимни оширавериш фойдасиз бўлиб қолади. Шунинг учун газ фазали жараёнлар 10 ва ундан ортиқ МПа босимда олиб борилади. Полимерланиш жараёни ва бошқа суюқ фазалардаги синтезлар учун 1000 МПа самарали ҳисобланади. Этилен полимеризацияси 200 МПа гача олиб борилади, бунда полимерланиш натижасида газ фазадан суюқ, кейин эса қаттиқ фазага ўтиш содир бўлади. Газларнинг сиқилиши компрессорларда амалга оширилади. Қаттиқ фазали жараёнларда фақат ўта юқори босим самарадорли ҳисобланади, бунда электрон қобикчаларнинг қайта қурилиши, кристалларнинг деформацияси, фазалар мувозанатининг сурилиши рўй беради. Шу усулдан фойдаланиб, углероддан 10 минг МПа ва ҳарорат 2400°C остида сунбий олмослар ҳосил қилинади.

В. Сорбцион ва десорбцион жараёнларнинг ҳаракатлантирувчи кучини ошириш учун жараён ҳароратлари бошқарилади. Абсорбция, адсорбция ва конденсация жараёнларининг ҳаракатлантирувчи кучи қуйидагича ифодаланади: $\Delta C = C - C^*$. Суюқ фаза ҳароратси пасайтирилиб, газ компонентларининг парциал босими камайтирилади, яъни C^* ва шу билан бирга жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ΔC ва умумий тезлик $\mathcal{J}$ оширилади. Десорбция ва буклатиш жараёнининг ҳаракатлантирувчи кучи $\Delta C = C^* - C$ кўринишида ифодаланади. Бу жараёнларда иситиш аппаратлари ёки иссиқ газли аппаратлар ёрдамида суюқликнинг ҳароратси кўтарилади. Натижада мувозанат сурилади ва тезлик ошади. Ҳароратнинг бошқарилиши ва босимнинг ошиши бир вақтда ҳаракатлантирувчи кучнинг ошишига олиб келади.

Г. Реакцион зонадан реакция маҳсулотларини чиқариш. $\mathcal{J}_2$ - ни камайиши

ҳисобига қайтар реакциянинг умумий тезлигини оширади. $v = F_1 - F_2$ гетероген жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ошади, $\Delta C = C - C^*$. Агар реакция газ фазада берса, маҳсулотни суюқ (ёки қаттиқ) фазага ўтказиш C^* нинг нолгача камайишини билдиради. Газли аралашмадан маҳсулотни конденсация, адсорбция ва абсорбциялаб ажратиш олиш мумкин. Ишлаб чиқаришда бунинг учун аввалам бор газ аралашмасини реакцион аппаратдан чиқарилади (конденсация, абсорбция) ва яна қайта жараёнига киритилади. Шунда циклик, айланма жараён содир бўлади. Масалан: аммиак, спирт ва бошқа синтезлар. Бундай ҳолатларда газ фазасида босқичли реакция кетади. Хар бир босқичда маҳсулот концентрацияси C^* максимал ҳолатга келади сўнгра адсорбция жараёнида ноль қийматгача пасаяди. Бунда цикл бир неча маротаба қайтарилиши мумкин.

Суюқ аралашмалардан реакция маҳсулотини ажратишда унинг хоссаларига аҳамият берилади, кристал ҳолатида бўлса – чўктириш, қаттиқ аралашмаларда эса – десорбция ёки адсорбциядан фойдаланилади.

Жараённинг тезлик константасини (k) таъсирлашувчи моддаларнинг ҳароратсини ошириш, катализаторларни қўллаш, моддаларнинг аралашини даражасини ошириш билан амалга оширилади.

А. Ҳароратнинг ошиши диффузия коэффицентларининг камайиб, реакция тезлик константаларининг кучли ошишига олиб келади. Кўпчилик жараёнлар учун таъсирлашувчи моддалар ҳароратсининг тезлик константасига таъсири Аррениус формуласи билан аниқланади:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.71)$$

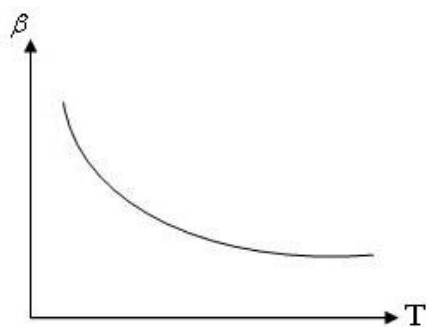
бу формула ҳисоблаш учун логарифмланади.

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.72)$$

бу ерда: k_0 , k_1 , k_2 – мос абсолют ҳароратдаги реакция тезлик константалари; e -натурал логарифм асоси. E -таъсир этувчи моддаларнинг активланиш энергияси, Дж/моль. R - моляр газ доимийси 8,3 Дж/(моль*К) га тенг. (2, 72) тенгламадан фойдаланиб E , k_1 ва T_1 маълум бўлганда T_2 учун k_2 ни ҳисоблаб топиш, кейин эса реакция тезлигини ҳарорат коэффицентини топишимиз мумкин.

$$\beta = k_{T+10} / k_T \quad (2.73)$$

Вант-Гофф қонундасига асосан ҳарорат коэффициентлари 2-4га тенг, яъни ҳароратни ҳар 10°C га кўтарсак реакция тезлиги 2-4 барабар ошади. Лекин бу қонун активланиш энергияси 60000-120000 (Дж/моль), ўртача ҳароратлар ($10-400^\circ\text{C}$) бўлган ҳолатларда қўлланади. **11-расмда** кўрсатилишича E тушиши билан β камаяди, ҳарорат эса ошади. Юқори ҳароратлар ҳолатида β бирга яқинлашади.

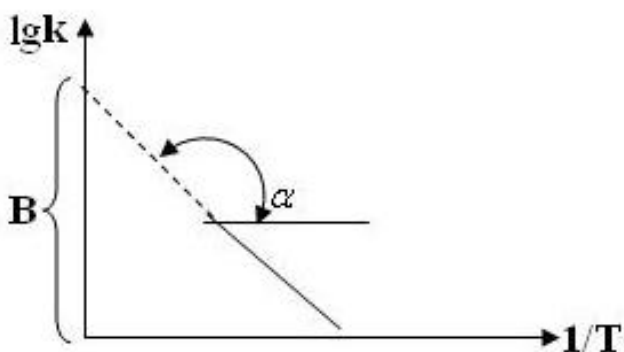


11-расм. β_T – нинг ҳароратга боғлиқлиги.

Ҳарорат коэффициентлари маълум бўлганда активланиш энергиясини ҳисоблашда (2.72) тенгламадан фойдаланилади. Бунда ҳарорат коэффициентлари доимий эмас, ҳарорат кўтарилиши билан камаяди. A ва B коэффициентлари доимий бўлганда Аррениус формуласини қуйидагича ёзиш мумкин.

$$\lg k = B - \frac{A}{T} \quad (2.74)$$

Коэффициент $B = \lg k_0$ тажриба йўли билан аниқланади. Коэффициент $A = E/2,3R$ эса ҳисоблаб топилади ёки у ҳам тажрибадан аниқланади. $\tan \alpha = -E/2,3R$ бўлганда активланиш энергияси $\lg k = f(1/T)$ графигининг тажриба натижалари билан аниқланади (**12-расм**).



12-расм. Тезлик константаси $\lg k$ нинг ҳароратга боғлиқлиги.

Жараён тезлигининг ҳароратга таъсири диффузион қатламида кинетик қатламга нисбатан камрок бўлади. Газлар диффузион коэффициентининг ҳароратга таъсири қуйидаги формула билан ҳисоблаб топилади.

$$D_r = B \frac{T^\alpha}{P} \quad (2.75)$$

Бу ерда: В-диффузияланаётган моддаларнинг молекуляр массасига боғлиқ бўлган коэффициент; Р-газнинг умумий босими.

α -1,5-2,5 соҳаларда ўзгаради. Газлар учун диффузия коэффициенти 0,1-1 см²/с га тенг. Суюқликларнинг қовушқоқлиги юқори бўлгани учун газларникига нисбатан диффузия секин кечади. Эритмаларнинг диффузия коэффициенти **10⁴-10⁵ см²/с**, газларники эса **10⁻⁴-10⁻⁵ см²/с** га тенг.

Суюқликлар учун диффузия коэффициенти қуйидаги формула билан топилади.

$$D_c = B' \frac{T}{\mu} \quad (2.76)$$

бу ерда: В'-коэффициент; μ -эритманинг динамик қовушқоқлик коэффициенти.

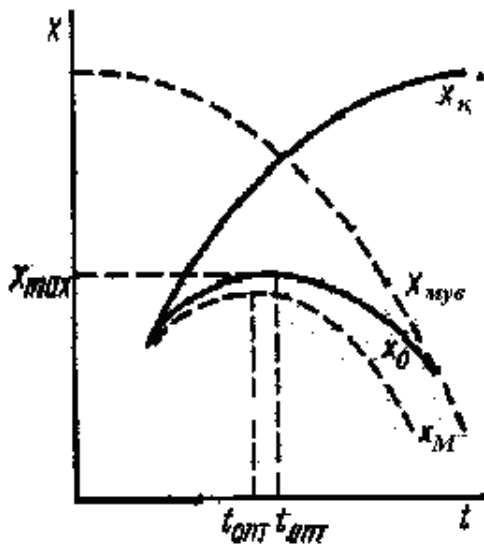
Ҳарорат ошганда қовушқоқлик камаёди, диффузион коэффициент Дс эса ошади.

Ҳароратни кўтариб, кристаллдаги ва атомларнинг тебраниш амплитудаси ва тезлигини оширсак, диффузия тезлиги кескин ошади. Масалан: 900-1000°С да углероднинг темирга диффузияси бир неча соатда кечади.

(2.71 ва 2.76) тенгламаларга асосан тўғри реакция тезлиги ҳарорат кўтарилиши билан ошиши керак. Лекин ишлаб чиқаришда бир неча сабабларга кўра ҳароратнинг ошиши мақсадга мувофиқ бўлмайди. Ҳамма қайтар, иссиқлик чиқиши билан борадиган **(-ΔН)** жараёнларда ҳароратнинг кўтарилиши натижасида мувозанат константаси камайди. Бунда маҳсулот мувозанатли чиқиши камайди, ҳарорат кўтарилиши жараён кинетикаси унинг термодинамикасига қарши боради. Тўғри жараён тезлигининг ошиши мувозанат билан чегараланади (13-расм). Паст ҳароратда маҳсулот чиқиши (**х**) тўғри реакция тезлиги ϑ (k_1) билан аниқланади, ҳарорат кўтарилиши билан ошади. Юқори ҳароратда қайтар жараён тезлиги ϑ_2 (k_2) ϑ_1 га нисбатан кўпроқ ошади.

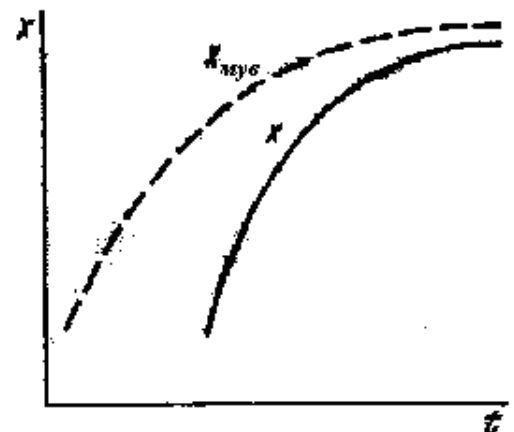
Шунда маҳсулот чиқиши x_0 , ҳарорат ошиши билан камаяди. Бу жараён учун: τ , P , C_{A0} , $C_{B0} = \text{const}$. (C_{A0} , C_{B0} – маҳсулотни бошланғич концентрацияси) бўлганда тонтга эришилади. тонтда реакция тезлиги энг юқори ва маҳсулот чиқиши таксимал бўлади.

Экзотермик жараёнларга нисбатан эндотермик жараёнларда ҳароратнинг оширилиши мақсадга мувофиқдир. Чунки ҳарорат оширилганда мувозанат ва тезлик константалари ошади, лекин бу ҳолатда ҳам маҳсулот чиқиши 13-расмда эгик эгри чизик билан кўрсатилган. Бунда ҳароратнинг чексиз кўтарилиши мақсадга мувофиқ эмас. Чунки органик моддалар технологиясида жараёнлар ҳароратсининг оширилавериши асосий реакцияга нисбатан қўшимча реакциянинг кетишига сабаб бўлади. Бу эса маҳсулот чиқишининг камайишига олиб келади (14-расмда эгри чизик билан кўрсатилган). Жараёнларнинг оптимал ҳароратси реагентлар табиатига, концентрациясига, бошланғич модданинг маҳсулотга айланиш тезлигига, босимга, аралаштириш интенсивлигига ва қўлланиладиган катализаторларга боғлиқ.



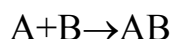
13 - расм. Экзотермик жараёнлар учун маҳсулот чиқишининг ҳароратга боғлиқлиги ($T, P, C_{A0}, C_{B0} = \text{const}$):

$X_{\text{мув}}$ – маҳсулотнинг мувозанатли чиқиши; X_0 – қўшимча реакциялар кетмаганда маҳсулот чиқиши; X_M – қўшимча реакциялар кетганда маҳсулот чиқиши; X_k – қайтмас реакциялар учун маҳсулот чиқиши.

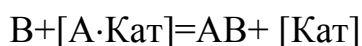
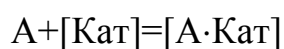


14 – расм. Эндотермик қайтар реакциялар учун маҳсулот чиқишининг ҳароратга боғлиқлиги ($T, P, C_{A0}, C_{B0} = \text{const}$):

Б.Катализатор қўлланилиши жараённинг ҳаракатлантирувчи кучига таъсир қилмай тезлик константасини тез оширади. Катализаторлар катта активланиш энергиясини талаб қиладиган бир босқичли жараёнларни бир нечта жараёнларга бўлиб камроқ активланиш энергиясини сарф қилади. Каталитик синтезни қуйидаги тенгликлар билан тушунтириш мумкин. Катализаторсиз катта активланиш энергиясини (E) талаб этадиган реакция қуйидагича боради.



Катализатор билан эса:



Агар катализатор таъсирлашувчи модда билан бир фазада бўлса, унда $[A \cdot Kat]$ оралиқ бирикма алоҳида кимёвий компонент ҳолатида бўлиб, бир-бири билан кимёвий боғ орқали боғланган бўлади. Каталитик активланиш энергиясини Аррениус формуласи билан ҳисоблаб топиш мумкин.

Ишлаб чиқаришда қўлланиладиган катализаторларнинг қуйидаги камчаликлари мавжуд: яъни технологик режим шароитида турғун эмаслиги, ҳарорат оширилганда ёки камайтирилганда фаоллигини йўқотиши, ҳар хил аралашмалар билан таъсирлашиши.

В.Таъсирлашувчи моддаларни аралаштириш натижасида уларнинг молекуляр диффузияси конвектив диффузияга алмашилишини содир бўлиши ҳисобига жараён тезлик константаси ошади, яъни компонентларни таъсирлашувига ҳалақит берувчи диффузион қаршилик камайтирилади.

Гомоген жараёнларда аралаштирилиш моддаларни бутун ҳажм бўйича концентрацияни текис тақсимланишига ва таъсирлашувчи моддаларнинг кўпайишига ижобий таъсир кўрсатади. Гетероген жараёнларда (Г-С, Г-Қ, Қ-С, С-С) системаларда фазалар аралашуви бўлмаганда масса алмашинув молекуляр диффузия билан белгиланади. Кўриб чиқилган усуллар, асосан жараённинг секин борадиган босқичи тезлик константасини ошириш учун қўлланилади.

Фазалар таъсирлашув юзасини (F) ошириш гетероген системаларда

фазаларнинг агрегат ҳолатига, яъни: Г-С, Г-Қ, Қ-С, С-С (ўзаро аралашмайдиган) ва Қ-Қ системаларда жараён олиб бориладиган шароитга яъни: босим, ҳарорат реагентлар концентрацияси, катализаторлар ва бошқаларга боғлиқ.

А. Газ-суёқ системада таъсирлашувчи юзани ҳосил қилиш усуллари ва аппаратларнинг ишлаш принципини тўрт хил синфга бўлиш мумкин:

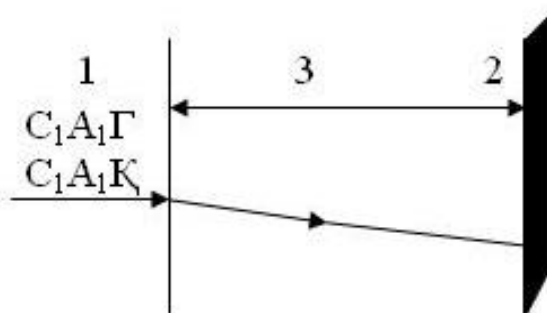
1. Аппарат насадкасида суёқликни юпқа кават қилиб ёйиш бериш. Бу аппарат насадкали минора дейилади. Суёқликнинг газ билан таъсирлашув юзасини ҳисоблаш учун насадканинг суёқлик билан қопланган юзаси ҳисобланади.

2. Аппарат камерасига бутун ҳажм бўйича пневматик ёки механик усул билан суёқликни сачратиб бериш. Бу аппаратлар суёқликни сачратиб берувчи миноралар ёки сочувчи камералар деб номланади. Таъсирлашув юзаси ҳар бир томчи юзасига тенг.

3. Фазалар таъсирлашув юзасида суёқлик ҳажмида газнинг дисперсланиши барботаж йўли билан, яъни минорадаги суёқлик қатлаидан газ пуфакчаларини ўтказиш. Таъсирлашувчи фазалар юзаси пуфакчалар юзасига тенг. Қиздириш ва абсорбция учун бир поғонали барботерлар ва миноралар қўлланади.

4. Ҳаракатчан кўпикнинг мавҳум қайнаш қатламини ҳосил қилиш. Бунинг учун аппаратнинг пастки панжара қисмидан газ юқорига қараб катта тезликда суёқликдан ўтказилади. Натижада мавҳум қайнаш қатлами ҳосил бўлади. Кўпикли аппаратларда таъсирлашув юзаси катта бўлади.

В. Газ-қаттиқ (Г-Қ) ва суёқ-қаттиқ (С-Қ) системаларда юқори фазалар таъсирлашув юзасига қаттиқ моддаларни майдалаш ёки грануллаш билан эришилади. Таъсирлашувчи юзани ошириш учун: биринчидан модданинг дисперслигини ошириш, иккинчидан аппаратда қаттиқ заррачаларни газ ёки суёқлик билан таъсирлашуви учун махсус шароит яратиш керак (15-расм).



15-расм. Қатлам қалинлиги бўйича концентрациянинг ўзгариши.

1-газ; 2-қаттиқ реагент; 3-газнинг чегара қатлами;

Юзани кенгайтириш усуллари тўртта синфга бўлиш мумкин:

1. Аппарат токчаларидаги қаттиқ заррачаларни механик аралаштиргичлар билан аралаштириб туриб газ ёки суяқлик билан ювиш. Аралаштирилганда юза янгиланади ва таъсирлашув яхшиланади.

2. Майдаланган қаттиқ заррачаларни суяқлик ёки газнинг умумий ҳажмида (оқимида) бўйича аралаштириш. Газ-қаттиқ, суяқ-қаттиқ системалар учун майда дисперсликка эга бўлган заррачалар турбулент оқимга ёки суяқлик билан бирга узатилади.

3. Газ ёки суяқлик оқимини панжара устига жойлаштирилган қаттиқ материал бўлакчалари ёки гранулалари орқали ўтказиш. Бунда газ ёки суяқлик оқими гранула ёки қаттиқ материал бўлакчаларини ювади. Ювувчи қатлам газ ёки суяқлик оқими таркибидаги қаттиқ заррачаларни ўзида ушлаб қолади.

4. Мавҳум қайнаш қатламида аралаштириш. Мавҳум қайнаш қатлами майдаланган заррачалар қаватидан газ ёки суяқликни пастдан тепага жуда катта тезлик билан берилаётган пайтда ҳосил бўлади. Бунда заррачалар суяқлик ёки газда сакраб, сузиб ўша қатламни тарк этмайди. Гидродинамик таъсирлашувга кўра қайнаш қатлами Г-Қ системада худди кўпик қатламига ўхшайди. С-Қ система учун суяқликнинг чизиқлик тезлиги бўлгани сабабли (секундига бир неча мм дан 10-30 см гача) бу системада мавҳум қайнаш қатлами ишлаб чиқиришда кам қўлланади.

III БОБ

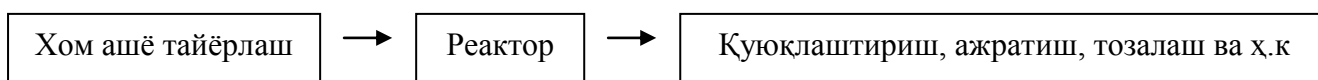
КИМЁВИЙ РЕАКТОРЛАР

Реакторнинг иш режимига ундаги реакцияга киришаётган маҳсулотларнинг аралашиш даражаси таъсир этади. Тўлиқ аралашиш параметрларнинг ўзгармаслигини таъминлайди. Идеал сиқиб чиқаришда ҳарорат реакцион ҳажмнинг баландлиги бўйича ўзгаради.

Натижада тезлик константаси k ва реакция тезлиги ρ ўзгаради. Идеал сиқиб чиқарувчи ва тўлиқ аралаштирувчи реакторлар моделини ўзаро таққосланганда шартли равишда ҳарорат ва мос равишда тезлик константаси ҳамма турдаги реакторлар учун доимий қабул қилинган. Ҳароратнинг таъсири алоҳида кўриб чиқилади.

1 -§. Кимёвий реакторларга қўйиладиган талаблар

Кимёвий реакторлар – бу кимё технологик жараёнлар содир бўладиган аппарат бўлиб, унда кимёвий реакциялар модда алмашуви билан боради.



Реакторнинг тўғри танланиши бу бутун технологик жараённинг самарадорлигини белгилайди.

Реакторларга қуйидаги асосий талаблар қўйилади:

1. Юқори унумдорлик ва интенсивлик

$$I = V_{ox} C_{mk}; \quad (3.1)$$

бу ерда: V_{ox} - охирги ҳажмий тезлик, с^{-1} ; C_{mk} - реактодан чиқаётган маҳсулот концентрацияси, кг/м^3 .

- 2.Юқори селективлик ва тайёр маҳсулот ҳосил бўлиши.
- 3.Минимал (энг кам) энергия сарфи (аралаштириш ва ташиш).
- 4.Жараёни бошқариш ҳавфсизлиги
- 5.Таннарх пастлиги (таъмирлаш, тайёрлаш)
- 6.Асосий параметрлар (C, T, P, w) ўзгарганда ҳам реакторнинг тўғри ишлаши, яъни реактор ишининг турғунлиги.

Умуман олганда бу талабалар аксарият ҳолда ўзаро қарама-қаршидир.

Масалан: унумдорлик ва маҳсулот ҳосил бўлиши; иссиқдан тўла фойдаланиш, бу иссиқлик алмаштиргичларни қимматлаштиради, яъни реакторлар таннархи қимматлашади.

Маълумки, турли типдаги реакторлар учун технологик ҳисоблар ва параметрлар турлича бўлгани учун ҳар конкрет жараён учун мос реактор танлаш керак.

Реактор турлари

Реакторлар тузилиши жиҳатидан кўп турли бўлишига қарамасдан умумий бўлган таснифлари мавжуд. Ана шулар бўйича уларни турли гуруҳларга бўлиш мумкин:

- А) реагентлар ва тайёр моддаларнинг оқими;
- Б) моддаларнинг реактор ичидаги аралаштириш ва ҳаракат режими;
- В) ҳарорат шароити ва иссиқлик алмашиш шартлари;
- Г) моддаларнинг агрегат ҳолати ва фазалар таркиби;

Умуман олганда жараёнлар классификациясига қараб мос реактор танлаш керак.

А) Реагентларнинг оқими гуруҳидаги реакторларга узлуксиз, даврий, ярим узлуксиз реакторлар киради. Даврий ишловчи реакторларда асосий параметрлар (концентрация, босим, ҳарорат ва ҳ.з) вақт бўйича ўзгариб туради. Табиyki, тезлик ҳам даврий ўзгаради. Одатда бундай реакторларда жараён доимий аралаштиришда ва бутун ҳажмда бир хил ҳароратда олиб борилади. Узлуксиз

реакторларда дастлабки моддалар киритилиши ва маҳсулот чиқиши узлуксиз равишда бўлади. Бундай реакторларда тезлик аппарат унумдорлиги билан характерланади. Узлуксиз реакторларда ҳажмий тезлик ϑ_x қуйидагича ифодаланади:

$$\vartheta_x = V_c \nu \quad (3.2)$$

бу ерда: V_c – материалларнинг сарфланиш ҳажми; ν - реакцион ҳажм.

Б) Моддалар аралашishi ва ҳаракатига қараб реакторлар қуйидаги турларга бўлинади: идеал сиқиб чиқарувчи реакторлар, тўлиқ аралаштирувчи реакторлар, тўлиқ аралаштирувчи оқимли реакторлар ва тўлиқ аралаштирувчи реакторлар каскади.

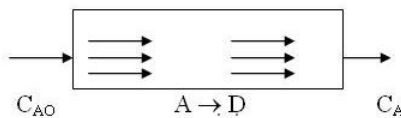
В) Ҳарорат режимига қараб реакторлар адиабатик, изотермик ва политермик реакторларга бўлинади.

Г) Агрегат ҳолатига қараб гомоген ва гетероген реакторлар турига бўлинади.

2-§. Турли режимда ишлайдиган реакторлар.

Идеал сиқиб чиқарувчи реакторлар(ИСР)

Бу гуруҳ реакторларда, модда (трубали реактор) заррачалари берилган йўналишда ҳаракатланади. Бунда оқим аралашмасдан оқиб ўтади (24-расм).



24-расм. Идеал сиқиб чиқарувчи реактор (ИСР) модели.

Барча заррачаларнинг реакторга келиб кетиш вақти бир хилдир, яъни:

$$\tau' = \tau = \nu / V_{ap} \quad (3.3)$$

яна:

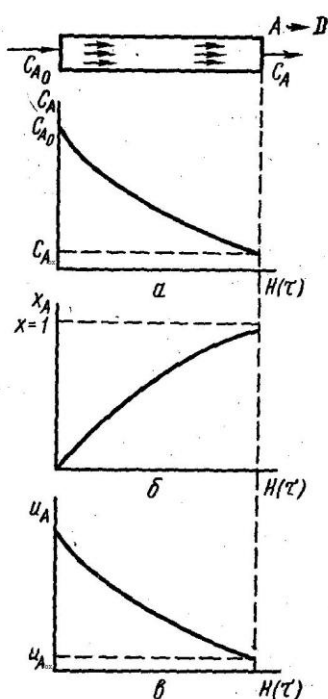
$$Pe = \omega H / D \varepsilon = \infty \quad (3.4)$$

(3.4) формула Пекле критерийсининг диффузион қийматини ифодалайди.

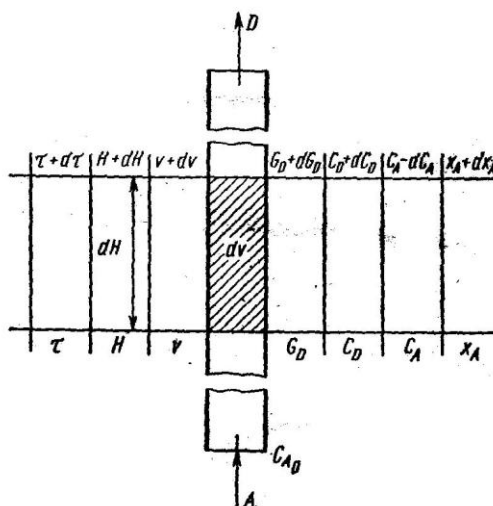
$Re = \infty$ бўлгани учун $D_э = 0$ бўлади.

бу ерда: τ' - реакторга элементар заррачанинг келиш вақти; τ - ўртача келиш вақти; ν - реакцион ҳажм, m^3 ; $V_{ар}$ - аралашма сарфи. $D_э$ - диффузиянинг эффектив коэффициенти; H - реакцион ҳажм баландлиги.

Концентрациянинг ўзгариши ҳажм ўзгармас бўлганда вақт бўйича (реактор баландлиги ёки узунлиги бўйича) $A \rightarrow D$ реакцияда C_{A0} дан C_A гача ўзгаради. Айланиш даражаси ошади, тезлик камаяди (25 - расм).



25-расм. ИСР да реагентлар концентрацияси (а), айланиш даражаси (б) ва реакция тезлиги (в) нинг вақт бўйича ўзгариши.



26-расм. Сиқиб чиқарувчи реакторнинг элементар ҳажмида кўрсаткичларнинг ўзгариши

Реагентлар таркиби идеал сиқиб чиқарувчи реакторларда унинг узунлиги бўйича ўзгаришини олиб қарайдиган бўлсак, у ҳолда ундаги жараён дифференциал моддий баланси орқали ифодаланади:

$$\omega \frac{\partial C_A}{\partial H} = -g_A \quad (3.5)$$

бу ерда: ω -оқимнинг чизиқли тезлиги; g_A -А модданинг сафланиш тезлиги; Н-реактор баландлиги.

Реакторнинг элементар ҳажмини олиб қарайдиган бўлсак, реакторга киритилаётган реагентларнинг параметрлари τ , v , X_A , C_A , G_D , Н ва x . бўлса, у ҳолда маълум бир элементар ҳажмдан кейин $\tau+d\tau, v+dv$, $X_A + dX_A$, C_A+dC_A , G_0+dC_0 га тенг бўлади (26-расм).

Агар жараён реакторнинг элементар ҳажмида кетаётган бўлса, у ҳолда бу ҳажмга реакторларнинг келиши қуйидагига тенг:

$$G_K = V_{ap} C_{A_0} (1 - X_A) \quad (3.6)$$

бу ерда: V_{ap} – вақт бирлиги ичида реакторга тушаётган дастлабки аралашма ҳажми; m^3/c ; C_{A_0} - реакция учун олинган асосий реагентнинг бошланғич концентрацияси, $кмоль/м^3$; X_A – элементар ҳажмга кираётган вақтдаги айланиш даражаси.

$$\text{Чиқиш эса: } G_{\eta} = V_{ap} C_{A_0} [1 - (X_A + dX_A)] \quad (3.7)$$

га тенг бўлади.

Кимёвий реакцияга сарфланган реагент миқдори:

$$G_{к.р.} = g_A dv \quad (3.8)$$

бу ерда: g_A – ҳажм бирлигидаги реакция тезлиги; dv - реакторнинг элементар ҳажми.

Шундай қилиб, реакторнинг элементар ҳажми учун моддий баланс тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$V_{ap} C_{A_0} dX_A = g_A dv \quad (3.9)$$

Демак, энди бутун реактор учун моддий баланс тенгламасини олиш учун (3.9) ни интеграллаймиз:

$$\int_0^{X_A} \frac{d g_A}{V_{ap} C_{A_0}} = \int_0^{X_A} C_{A_0} \frac{dX_A}{g_A} \quad (3.10)$$

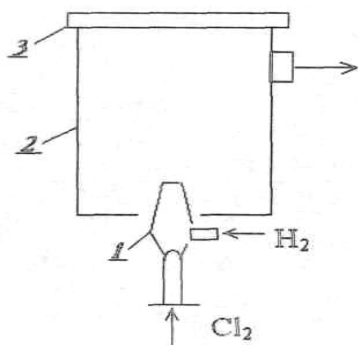
(3.3) формулани ҳисобга олган ҳолда:

$$\tau = \frac{\vartheta}{V_{ap}} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{\vartheta_A} \quad (3.11)$$

ни келтириб чиқарамиз.

(3.11) тенглама идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг харакатеристик тенгламаси дейилади.

Умуман (3.11) тенгламадан, агар жараённинг кинетикаси маълум бўлса, реагентларнинг реакторга келиб тушиш вақти, реактор ўлчами, айланиш даражаси, реактор унумдорлигини ва ҳ.к. ни аниқлаш имконини беради. Яъни бу тенгламадан реакциянинг кинетик параметрлари билан иш кўрсаткичлари ўртасидаги боғлиқликни кўриш мумкин.



27- расм. Водород хлоридни синтез қилувчи камерали печь.

1-горелка; 2-печнинг қобиғи; 3-асбест қатлам

Сиқиб чиқарувчи режимда ишловчи реакторларга (газ фазада бўлганда) камерали (27-расм), фильтрловчи қатламли катализатори бўлган полкали контактли аппаратлар, шахтали печьлар, конвекторлар киради.

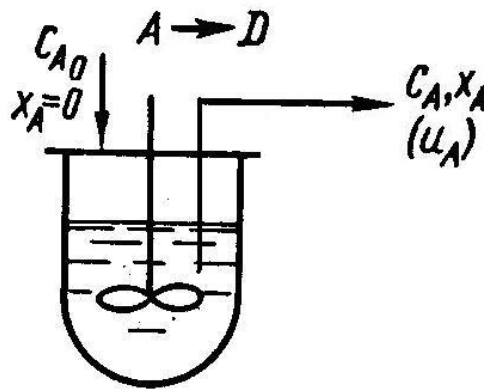
3-§.Даврий ишловчи реакторлар.

Тўлиқ аралаштирувчи реакторлар (ТАР)

Даврий ишловчи реакторларда солинган дастлабки маҳсулотлар керак бўладиган ҳосил бўлиш даражасига эришгунга қадар солиб қўйилади. Мақсадга эришилгач, реакторни бўшатиб, яна жараён қайтарилади (28-расм). Концентрация, айланиш даражаси ва тезликнинг вақт бўйича тақсимланиши идеал сиқиб чиқарувчи реактордаги каби бўлади (29-расм). Бу катталикларнинг реактор ҳажми бўйича тақсимланиши тўлиқ аралаштирувчи оқимли реакторлардаги каби бўлади (30-расм). Агар даврий ишловчи реактор тўлиқ

аралаштириш режимида ишласа, у ҳолда реакторга моддаларнинг тўпланиши қуйидагига тенг бўлади:

$$G_{m\dot{y}n} = \frac{d\nu C_A}{d\tau} = \frac{d[\nu C_{A_0}(1 - X_A)]}{d\tau} = -\nu C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} \quad (3.12)$$



28- расм. ТАР модели.

Дастлабки А модданинг вақт бирлиги ичида реакцияга киришиш миқдори эса қуйидагича бўлади:

$$G_{кр} = g_A \nu \quad (3.13)$$

Бундан моддий баланс тенгламаси келиб чиқади:

$$\nu C_{A_0} \cdot \frac{dX_A}{d\tau} = \nu g_A \quad (3.14)$$

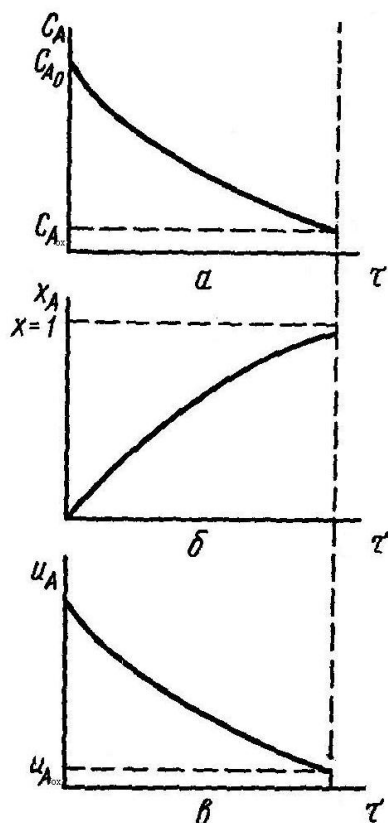
Ўзгарувчиларни бўлиб юборсак:

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{g_A} = d\tau \quad (3.15)$$

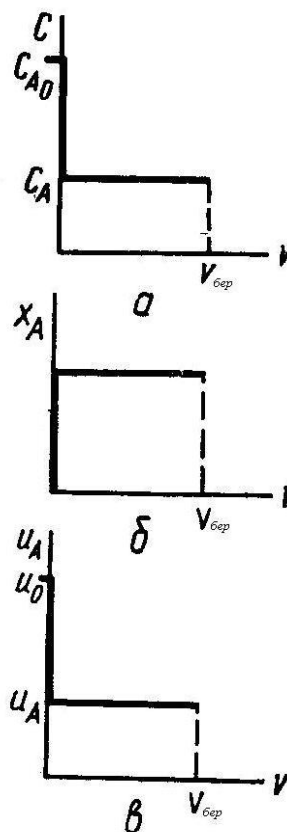
Интерграллаш натижасида даврий ишловчи реакторнинг характеристик тенгламасини топамиз.

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{g_A} \quad (3.16)$$

(3.16) тенгламадан биз берилган айланиш даражасига эришиш учун керак бўладиган вақтни топишимиз мумкин. Айланиш даражаси ёки асосий маҳсулот концентрациясининг вақт бўйича ўзгаришини ифодаловчи (3.16) тенгламаси худди идеал сиқиб чиқарувчи реактор тенгламаси каби экан.



29-расм. ТАР да реагентлар концентрацияси (а), айланиш даражаси (б) ва реакция тезлиги (в) нинг вақт бўйича ўзгариши.



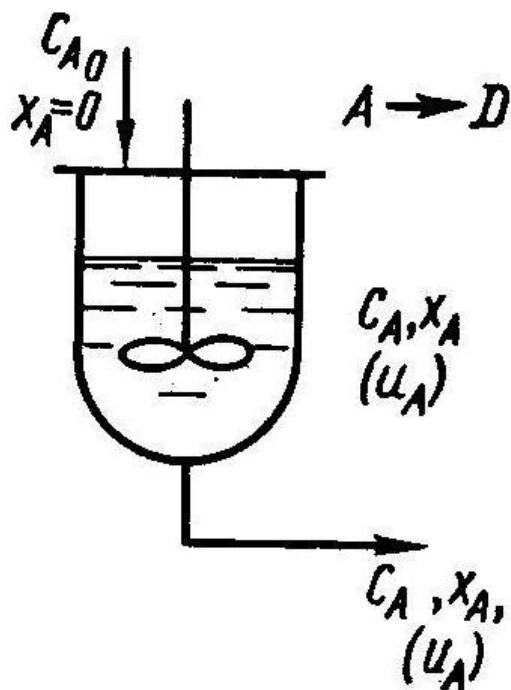
30-расм. ТАР да реагентлар концентрацияси (а), айланиш даражаси (б) ва реакция тезлиги (в) нинг реактор ҳажми бўйича ўзгариши.

4-§. Тўлиқ аралаштиргичли оқимли реакторлар (ТАОР)

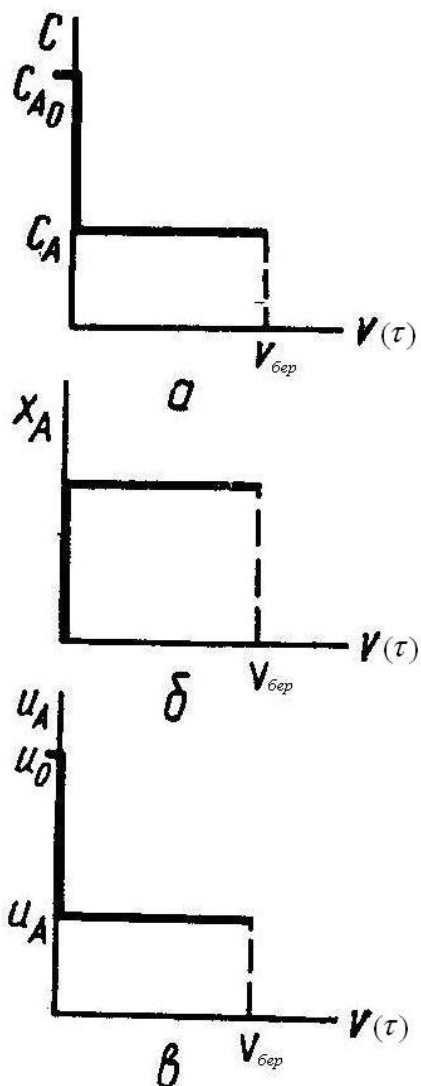
Тўлиқ аралаштиргичли оқимли реакторларда аппаратларда реагентлар интенсив равишда аралаштириб турилади. Бунда аралаштиргичлардан фойдаланилади. Реакторга реагентлар узулксиз равишда киритилиб турилади ва узлуксиз равишда маҳсулот реактордан чиқариб турилади (31-расм). Реагентлар аппарат ичида бир текисда тақсимланади. Натижада жараён параметрлари (C_0 , X_A ,

$v, T^0 \dots$) реакцион ҳажмда, ҳамма нуқталарида бир хил бўлиб қолади (32-расм а,б,в).

Бу турдаги реакторлар учун характеристик тенгламани моддий баланс асосида келтириб чиқариш мумкин. Реагентлар концентрацияси аппарат ҳажмининг ҳамма нуқталарида бир хил бўлгани учун моддий баланс бутун реактор ҳажми учун тузилади.



31-расм. ТАОР модели.



32-расм. ТАОР да реагентлар концентрацияси (а), айланиш даражаси (б) ва реакция тезлиги (в) нинг реактор ҳажми ҳамда вақт бўйича ўзгариши.

Моддаларнинг реакторга кириши ва чиқиши қуйидагига тенг:

$$G_{кир} = V_{ар} C_{A_0} \quad (3.17)$$

$$G_{\text{чик}} = V_{ap} C_{A_0} (1 - X_A) \quad (3.18)$$

Реакцияга киришадиган дастлабки маҳсулот миқдори:

$$G_{\kappa.p.} = \mathcal{G} \nu \quad (3.19)$$

Моддий баланс тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$V_c C_{A_0} = V_{ap} C_{A_0} (1 - X_A) + \mathcal{G}_A \nu \quad (3.20)$$

ёки ихчамлаштирсак,

$$V_c C_{A_0} X_A = \mathcal{G}_A \nu \quad (3.21)$$

Бу ердан:

$$\tau = \frac{\nu}{V_{ap}} C_{A_0} X_A / \mathcal{G}_A \quad (3.22)$$

яъни, тўлиқ аралаштирувчи оқимли реакторлар учун характеристик тенглама келиб чиқади:

$$\tau = \frac{C_{A_0} X_A}{\mathcal{G}_A} \quad (3.23)$$

Ҳажм ўзгармасдан борадиган реакциялар учун айланиш даражаси қуйидагича топилади:

$$X_A = (C_{A_{\text{бош}}} - C_{A_{\text{ох}}}) / C_{A_{\text{бош}}} \quad (3.24)$$

(3.24) ни характеристик тенгламадаги X_A ўрнига қўйсак, (3.22) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\tau = (C_{A_0} - C_{A_{\text{ох}}}) / \mathcal{G}_A \quad (3.25)$$

Худди ИСР каби ТАОР да жараённинг кинетикаси маълум бўлсагина реактор ўлчови, айланиш даражаси, реагентлар сарфи, бошланғич ва охириги концентрацияларни аниқлаш мумкин. Исталган реакция тартибли қайтмас реакциялар учун ТАОРнинг характеристик тенгламасини (3.18) дан топиш мумкин:

$$\tau = \frac{C_{A_0} X_A}{k C_A^n} = \frac{C_{A_0} X_A}{k C_{A_0}^n (1 - X_A)^n} = \frac{1}{k C_{A_0}^{n-1}} \cdot \frac{X_A}{(1 - X_A)^n} \quad (3.26)$$

Реакция тартиби нолга тенг бўлган қайтмас реакциялар учун характеристик тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\vartheta = kC_A \text{ бўлгани учун} \quad \tau = C_{A_0} X_A / k \quad n = 0 \quad (3.27)$$

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A} \quad n = 1 \quad (3.28, 3.29)$$

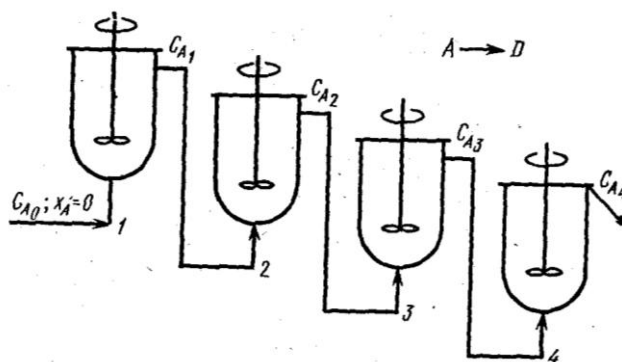
$$\tau = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1}} \cdot \frac{X_A}{(1 - X_A)^n} \quad n = 1 <$$

га тенг бўлади.

Тўлиқ аралаштиргичли оқимли реакторлар асосан гомоген – С-С системалар учун, яна гетероген С-Г, С-С (эмульсия) ва С-Қ (суспензия) системалар учун қўлланилади.

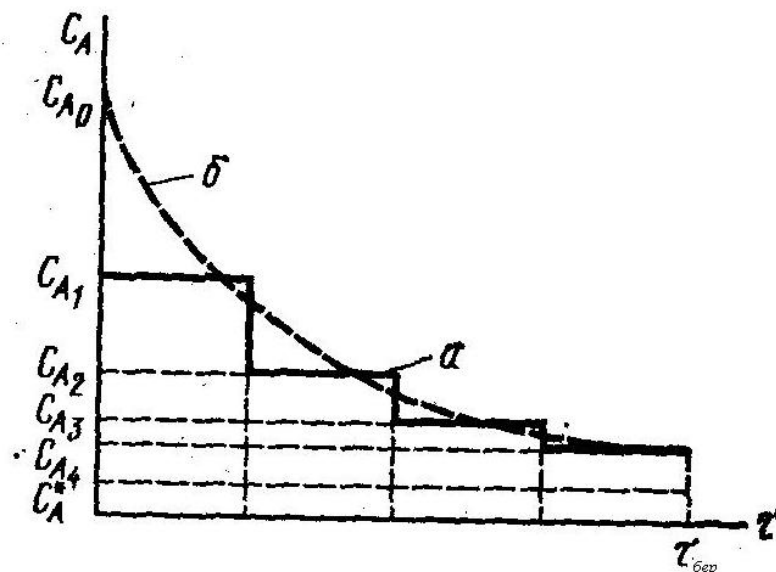
5-§. Тўлиқ аралаштирувчи реакторлар каскади (ТАРК).

Моддаларнинг реакцияга киришиш даражасининг қийматига эришиш учун катта ҳажмдаги реактор керак бўлади. Бунинг учун кетма-кет ўрнатилган бир нечта реакторлардан фойдаланиш яхши натижани беради. Бунга худди ТАР каби барча параметрлар реактор ҳажм бўйича ҳар бир босқичда ўзгармас бўлиб қолади. Реакторларнинг кетма-кет ўрнатилиши реакторлар каскади деб аталади. (33-расм).



33-расм. ТАРК схемаси.

Реакторлар каскадида реакцион аралашманинг таркиби бир аппаратдан иккичисига ўтганда ўзгариб боради (34-расм). Каскад сонини топиш учун кўпинча алгебраик ва график усулдан фойдаланилади.



34-расм. Дастлабки моддалар концентрациясининг ТАРК босқичида (а) ва ИСР да (б) ўзгариши.

Ҳисоблашнинг алгебраик усули ҳар бир каскад босқичи учун тузилган моддий баланс тенгламасидан келтириб чиқарилади. Қайтмас биринчи тартибли реакция учун биринчи босқич тенгламаси қуйидагича:

$$C_{A_0} V_{ap} = C_{A_1} V_{ap} + k C_{A_1} \nu = C_{A_1} (V_{ap} + k \nu) \quad (3.30)$$

бундан:

$$C_{A_1} = \frac{C_{A_0} V_{ap}}{V_{ap} + k \nu} = \frac{C_{A_0} V_{ap}}{V_{ap} (1 + k \frac{\nu}{V_{ap}})} = \frac{C_{A_0}}{1 + k \tau} \quad (3.31)$$

тенглама келиб чиқади.

Бу ерда: ν -реакцион ҳажм; V_{ap} -аралашма сарфи.

Иккинчи босқичнинг моддий баланс тенгламаси:

$$C_{A_1} V_{ap} = C_{A_2} V_{ap} + k C_{A_2} \nu \quad (3.32)$$

бундан:

$$C_{A_2} = \frac{C_{A_1}}{1 + k \tau} = \frac{C_{A_0}}{(1 + k \tau)^2} \quad (3.33)$$

тенглама келиб чиқади.

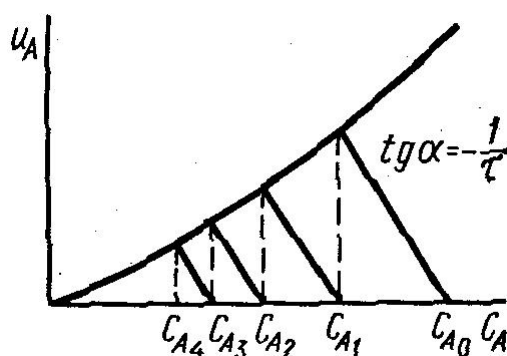
Шундай қилиб, ҳар бир босқичнинг моддий баланс тенгламаси реакцион ҳажм бир хил ва ҳарорат доимий бўлганда қуйидагича топилади:

$$C_{Am} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau)^m} \quad (3.34)$$

Бу тенгламадан кетма-кет уланган реакторлар сонини топиш мумкин:

$$m = \frac{\lg(C_{A0} / C_{Am})}{\lg(1 + k\tau)} \quad (3.35)$$

Агар реакция таркиби юқори бўлса, у ҳолда C_{Am} ни C_{A0} орқали топиш учун график усулидан фойдаланади. График усул 35-расмда ифодаланган.



35-расм. ТАРК ни график усулида ҳисоблаш.

График усул (3.25) формула $\tau = (C_{A0} - C_A) / \vartheta_A$ ни қайта мослаштиришга асосланган:

$$\vartheta_{Am} = -\frac{C_{Am}}{\tau} + \frac{C_{Am-1}}{\tau} = -\frac{1}{\tau} C_{Am} + \frac{C_{Am-1}}{\tau} \quad (3.36)$$

Бу тенглама m - реактордаги реакция тезлигини кўрсатади.

Агар реактор ҳажми бир хил, яъни каскадга келиб тушиш вақти ҳам бир хил бўлса, у ҳолда C_{Am-1}/τ катталиқ доимий бўлади. Бунда тўғри чизик абсцисса ўқидаги C_{Am} нуктадан кесишиб ўтади ва $(-1/\tau) \text{ tg}$ бурчагини ҳосил қилади. (3.36) даги ϑ_{Am} ва C_{Am} нинг ҳамма қийматлари ҳам керак бўлмайди. Бунда фақат $\vartheta_{Am} = k f(C_{Am})$ тенгламага мос келгани тўғри келади.

Шундай қилиб, тезликнинг концентрацияга боғлиқлик эгри чизигининг

$\text{tg} \alpha = (-1/\tau)$ бурчагидан m босқичдаги C_{Am} концентрация қийматини топиш мумкин.

ТАРК нинг характеристик тенгламаси қуйидаги формула орқали ифодаланади:

$$\tau_m = \frac{C_{Am-1} - C_{Am}}{g_m} m \quad (3.37)$$

6-§. Реакторларни қиёслаш.

Реакторларни қиёслаш ва танлашда реакторнинг унумдорлигига, концентрациянинг, аниқроғи жараённинг ҳаракатлантирувчи кучининг таъсирини ўрганишга эътибор берилади. Бунда шартли равишда параметрларни ўзгармас қилиб қабул қилинади.

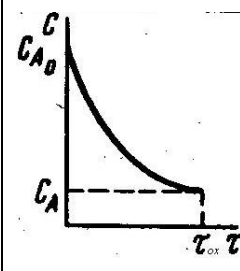
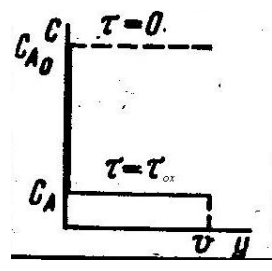
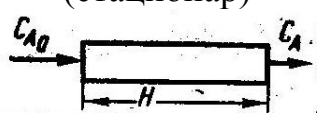
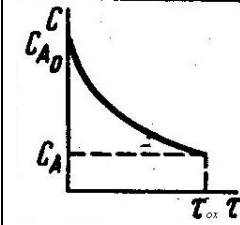
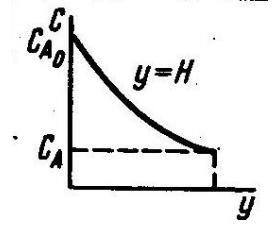
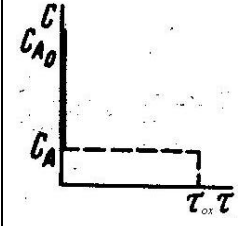
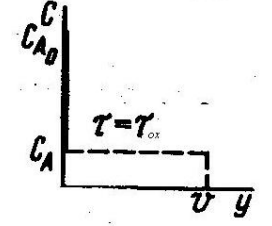
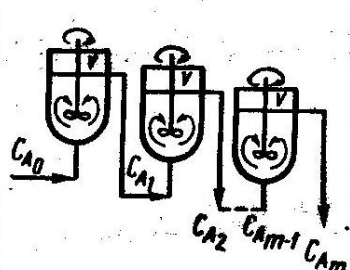
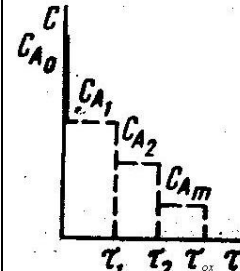
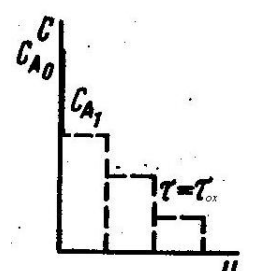
1) Идеал сиқиб чиқарувчи ва тўлиқ аралаштиргичли реакторлар.

Идеал сиқиб чиқарувчи реакторларда дастлабки реагентларнинг концентрацияси реактор узунлиги (ёки баландлиги) бўйича камайиб боради. Натижада мос равишда жараёнинг ҳаракатлантирувчи кучи ΔC ҳам камаяди, бошқа параметрлар доимий бўлганда ҳажми ҳам камайиб боради. Бу кўриниш даврий ишловчи реакторда ҳам кузатилади. Дастлабки моддаларнинг ўртача концентрацияси, яъни ўртача ҳаракатлантирувчи куч даврий ишловчи реакторда ҳам қуйидаги формуладан топилади.

$$C_{\text{ўр}} = \frac{C_{A\delta} - C_{A0X}}{2.3 \lg(C_{A\delta} / C_{A.ox})} \quad (3.38)$$

Тўлиқ аралаштирувчи реакторларда эса $C_{A\delta} = C_{Aox}$ бўлади. Натижада жараённинг ўртача ҳаракатлантирувчи кучи ΔC оқимли аралаштирувчи реакторларда ҳар доим идеал сиқиб чиқарувчи ва даврий ишловчи реакторларга қараганда паст бўлади. Бу фарқ айланиш даражаси ва реакция тартиби қанчалик юқори бўлса, шунчалик катта бўлади. 4- жадвалдаги графикларни ўзаро солиштириш шуни кўрсатадики, айрим шароитлар бир хил бўлганда керакли айланиш даражасига эришиш учун ТАОР қўлланилганда кўп вақт талаб этилади.

Турли турдаги реакторларда дастлабки модда концентрациясининг ўзгариши.

Реактор	Концентрациянинг тақсимланиши		Характеристик тенглама
	вақт бўйича	реактор ҳажми бўйича	
Даврий ишловчи тўлиқ аралаштиргичли (нестационар) 			$\tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A}$
Идеал сиқиб чиқарувчи (стационар) 			$\tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A}$
Оқимли тўлиқ аралаштиргичли (стационар) 			$\tau = \frac{C_{A0} x_A}{u_A}$
Тўлиқ аралаштиргичли реактор каскади 			$\tau_m = \frac{C_{Am-1} - C_{Am}}{u_m} m$

Аслида эса ундай эмас, чунки изотермик режимда ишлагани ва диффузион қаршилиқ йўқ бўлгани учун идеал сиқиб чиқарувчига қараганда тўлиқ

аралаштирувчи реакторларда тезлик констанцияси k катта бўлади. Аралаштирилиш натижасида гетероген системада фазалар таъсирлашув юзаси (F) ҳам катта қийматга эга бўлади.

$$\vartheta_A = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C \quad (3.39)$$

Реакция тезлиги формуласидан шуни кўриш мумкинки k ва F аралаштиргичли реакторларда, ΔC эса сиқиб чиқарувчи реакторларда катта бўлар экан. Умуман реакторларни фақат тезлиги бўйича солиштириш аниқмасдир. Ишлаб чиқаришда тўлиқ аралаштирувчи реакторлар кўпроқ қулайликларга эгадир. Булар: 1) Полимеризация реакциялари олиб борилганда концентрациянинг бир текисда тақсимланиши натижасида катта C_{ox} ва X га эришилади. 2) Каталитик жараёнлар ҳам бу реакторларда осон ва қулай олиб борилади. Масалан, метанол синтези, юқори спиртларни олиш (ҳарорат $10-20^{\circ}\text{C}$ дан ошганда қўшимча реакциялар бориши тезлашади) паст ҳароратда олиб борилади. 3) Аралаштиргичли реакторларда катта концентрациядаги реагентлар билан реакцияларни олиб бориш мумкин. 4) Юқори иссиқлик эффектига эга бўлган реакцияларни олиб бориш мумкин. 5) Иссиқлик узатилиши бир текисда бўлади. 6) Иссиқлик алмашинувчи аппаратларнинг кам миқдорда ишлатилиши.

Камчилиги: 1) Қаттиқ реагентларнинг майдаланиб кетишини юзага келтириши мумкин. 2) Аппаратлар эрозияси, коррозияси. 3) Керак бўлмайдиган қаттиқ заррачалар ва суюқлик томчиларининг реакторлардан чиқариб юборилиши қийин бўлади. 4) Энергиянинг сарф бўлиши идеал сиқиб чиқарувчи реакторларга қараганда кўпроқ бўлади.

Шунинг учун реактор моделини танлашда ҳар доим уни ҳар томонлама таҳлил этиб, ўрганиб танлаш лозимдир.

2) Тўлиқ аралаштиргичли битталиқ ва реакторлар каскади.

Жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ΔC реакторлар каскадида битталиқ реакторга кўра юқори бўлади. Қанчалик каскадлар сони ортиб борса ΔC фарқи ҳам шунчалик ортиб боради. Агар каскадлар сонини чексиз десак, у ҳолда реакторлар каскадининг ΔC идеал сиқиб чиқарувчи реакторлар ΔC га тенглашиб

қолади. Каскадлар сони кам бўлганда жараён кинетикаси қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\vartheta = \frac{G}{\tau} = KV_{\Delta} C_{ox} \quad (3.40)$$

Каскадлар сони кўп бўлганда: $m > 4$

$$\vartheta = \frac{dG}{d\tau} kmV_{\Delta} C_{\bar{y}p} \quad (3.41)$$

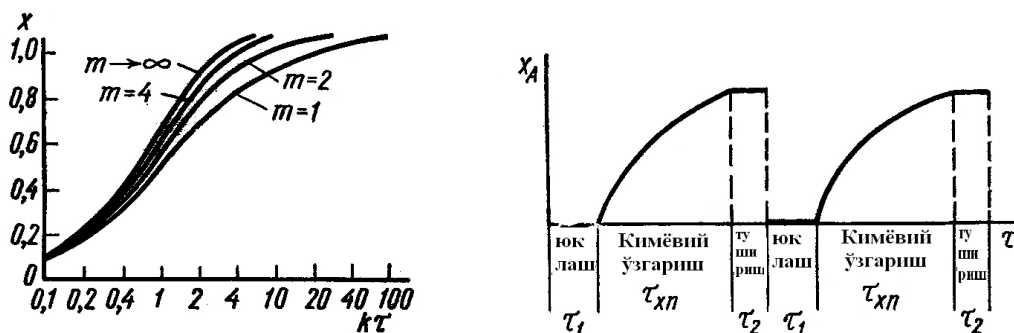
Бу ерда: v - битта босқичнинг реакцион ҳажми; ΔC_{ox} -берилган босқичдаги жараённинг охирги ҳаракатлантирувчи кучи (аралаштиргичли реактор модели учун); $\Delta C_{\bar{y}p}$ - барча босқичлардаги жараённинг ўртача ҳаракатлантирувчи кучи (сиқиб чиқарувчи реактор модели учун); m – босқичлар (реактор) сони.

32-расмда қайтмас жараёнлар учун айланиш даражасининг каскаддаги реакторлар сони учун kt га боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики реакторлар сони қанчалик кўп бўлса берилган айланиш даражасида kt катталик кичкина бўлади, яъни системанинг реакцион ҳажми ҳам кам бўлади.

3) Даврий (узлукли ва узлуксиз) ишлайдиган реакторлар.

Даврий ишловчи реакторларда ҳар доим аралаштириш даражасига боғлиқ бўлмаган ҳолда вақт бўйича реагентлар концентрацияси, ҳарорат, босим ва тезлик константаси ўзгариб туради. Агар даврий ишловчи реактор тўлиқ аралаштириш режимида ишласа, у ҳолда керакли айланиш даражасига эришиш учун керак бўладиган вақт (τ) характеристик тенгламадан топилади.

Чунки даврий реакторда реагентларни киритиш ва чиқариш учун вақт сарфи катта. Юклаш-кимёвий жараён-маҳсулот олиш цикли даврий ишловчи реакторнинг ишлаш режими ҳисобланади. (32-расм).



32-расм. Айланиш даражасининг

Даврий ишловчи реакторларда унумдорлик жараённинг тўлиқ бажарилишига боғлиқ бўлади:

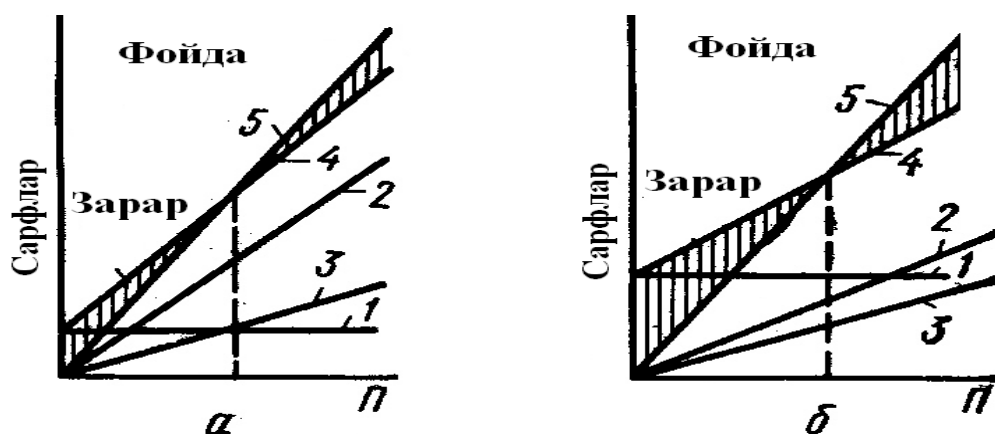
$$Y = \frac{G}{\tau} = \frac{G}{\tau_{\text{к.ай}} + \tau_{\text{кўш}}} \quad (3.43)$$

Бу ерда: G – маҳслот массаси; τ – циклниң тўлиқ вақти $\tau_{\text{кўш}} = \tau_1 + \tau_2$ -кўшимча операцияларнинг вақти; $\tau_{\text{к.ай}}$ – кимёвий айланиш вақти; τ_1 – киритиш вақти; τ_2 – чиқариш вақти.

Даврий ишловчи реакторлар самарадорлигини фойдали иш коэффиценти орқали характерлаш мумкин:

$$\eta = \tau_{\text{к.ай}} / (\tau_{\text{к.ай}} + \tau_{\text{кўш}}) \quad (3.44)$$

Узлуксиз ва даврий реакторлар солиштирганда иқтисодий диаграммалардан фойдаланади. (34-расм).



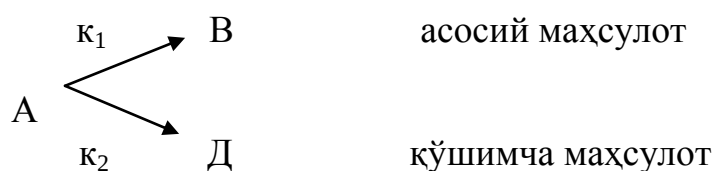
34-расм. Даврий (а) ва узлуксиз (б) жараёнларнинг иқтисодий диаграммаси.

Маҳсулот таннарни доимий, ўзгарувчан ва хом ашё нархига боғлиқ бўлади. 34 – расмдаги иқтисодий диаграмма чизиқлари қуйидагича: 1) Доимий харажатлар (амортизация, эксплуатация, текширув, маош) Y унумдорликка

боғлиқ бўлмайди. Даврийга қараганда узлуксиз жараёнларда бир мунча юқори бўлади. 2) Ўзгарувчан ҳаражатлар (электроэнергия буғ, сув) унумдорликка тўғри пропорционалдир ва даврий реакторларда юқори бўлади. 3) Хом ашёнинг нархи У унумдорликка тўғри пропорционалдир ва иккала жараён учун бир хилдир. 4) Ишлаб чиқаришнинг умумий ҳаражатлари – доимий, ўзгарувчан ва хом ашё нархининг йиғиндисига тенг. 5) Маҳсулотнинг баҳоси. Даврий ва нодаврий жараёнлар учун бир хил бўлади. Маҳсулот баҳоси билан умумий ишлаб чиқариш ҳаражатларининг фарқи бизга реактор ишининг фойдасини ёки зарарини кўрсатади. Демак, расмда кўриниб турибдики, даврий ишловчи реакторларда унумдорлик қиймати кам бўлар экан. Шундай қилиб, кам унумдорликда даврий ишловчи реакторлар, юқори унумдорликда эса узлуксиз ишловчи реакторлар иқтисодий жihatдан фойдали бўлади. Даврий ишловчи реакторлар асосан кам миқдорда реактив ишлатиладиган ишлаб чиқаришда қўлланилади. Масалан, каталитик жараёнларда, дори воситалари ва лак, бўёқ материалларни ишлаб чиқаришда.

7-§. Реакторларни танлаш ва селективлик.

Мураккаб реакциялар кетаётган пайтда шундай реактор ва жараён моделини танлаш керакки, бунда асосий маҳсулот миқдори максимал қийматда чиқиб, қўшимча маҳсулот миқдори эса минимал ҳолда бўлиши керак. Натижада жараён юқори кўрсаткич билан боради. Бундай мураккаб жараёнларни ҳарактерлаш учун ва асосий маҳсулотнинг қийматини аниқлаш учун селективлик тушунчаси киритилган. Селективлик – бу бутун маҳсулот миқдорининг умумий ҳосил бўлган маҳсулотлар миқдори нисбатига айтилади. Яъни, агар параллел реакция кетаётган бўлса:



у ҳолда шу жараённинг селективлиги қуйидагича топилади

$$S_B = \frac{G_B}{G_B + G_D} \quad (3.45)$$

ёки

$$G_B + G_D = G_{AO} - G_A \quad (3.46)$$

га тенглигини ҳисобга олсак S_B қуйидагича топилади.

$$S_B = \frac{G_B}{G_{AO} - G_A} \quad (3.47)$$

$G_{AO} - G_A$ - реакцияга киришаётган А модданинг миқдори.

Селективлик яна асосий ва қўшимча реакциялар тезлигининг нисбатлари орқали ҳам топилади.

$$S_B = \frac{V_B}{V_D} \quad (3.48)$$

бу ерда:

$$\mathcal{G}_B = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A^{n_1} \quad (3.49)$$

$$\mathcal{G}_D = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A^{n_2} \quad (3.50)$$

$$S_B = \frac{\mathcal{G}_B}{\mathcal{G}_D} = -\frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_2 C_A^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1 - n_2} \quad (3.51)$$

n_1 ва n_2 – реакция тартиби.

(3.51) тенгламадан кўриниб турибдики, реакция тезлиги нисбатига дастлабки реагент концентрацияси бевосита боғлиқ бўлар экан. Гидродинамик шароит, яъни реактор модели тезликлар нисбатига реагентлар концентрацияси орқали таъсир кўрсатади.

Тассавур қилайлик, асосий реакциянинг тартиби n_1 қўшимча реакциянинг тартиби n_2 дан катта бўлсин, яъни $n_1 > n_2$. Уларнинг фарқи $n_1 - n_2 = m$. У ҳолда (3.51) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{g_B}{g_D} = \frac{k_1}{k_2} C_A^m \quad (3.52)$$

(3.52) тенгламадан кўриниб турибдики, В маҳсулот бўйича селективликни ошириш учун C_A қиймати катта бўлиши керак экан. Бунинг учун даврий ишловчи ТАР ёки идеал сиқиб чиқарувчи реактор қўлланилиши керак бўлади. Агар ТАР қўлланилса, у ҳолда реакторлар каскадидан фойдаланилса, янада яхши натижага эришиши мумкин. Дастлабки А модда концентрациясини ошириш учун унинг таркибидаги инерт моддаларни йўқотиш лозим. Газ фазали системаларда C_A ни ошириш учун системанинг умумий босими оширилади. Агар $n_1 < n_2$ ҳолат бўлса, у ҳолда $n_1 - n_2 = -m$ бўлади. (3.51) тенглама эса қуйидагича ёзилади:

$$\frac{g_B}{g_D} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{1}{C_A^m} \quad (3.53)$$

Тенгламадан кўриниб турибдики, В маҳсулот бўйича селективликка эришиш учун C_A қиймати кичик бўлиши керак. Бунинг учун оқимли тўлиқ аралаштирувчи реакторлар (ОТАР) қўлланилади. Яна C_A нинг қийматини камайтириш учун реакторга кираётган оқимга инерт моддалар қўшиб киритилади. Ёки рецикл система қўлланади, яъни чиқаётган реагентларнинг бир қисми қайтадан реакторга кираётган оқимга қўшиб киритилади. Газ системаларда эса босим камайтирилади. Энди $n_1 = n_2$ ҳолат бўлса, унда (3.52) тенглама қуйидаги кўринишга келади.

$$\frac{g_B}{g_D} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.54)$$

(3.54) тенгламадан кўриниб турибдики, асосий ва қўшимча маҳсулотлар тақсимланиши реактор моделига боғлиқ бўлмас экан. Селективликка моддалар концентрациясидан ташқари ҳарорат ҳам реактор модели орқали боғлиқ бўлади. Чунки ТАР доимо изотермик режимда ишлайди, сиқиб чиқарувчи реакторлар эса

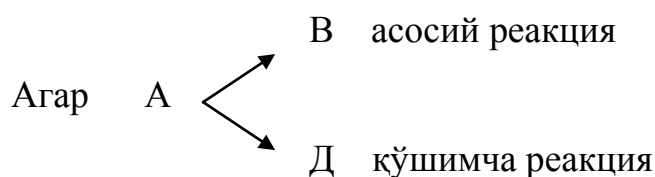
адиабатик ёки политермик режимда ишлайди.

Кинетик областда ҳароратнинг таъсири Аррениус тенгламаси орқали ифодаланади:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0' e^{-E_1/RT}}{k_0'' e^{-E_2/RT}} = \frac{k_0'}{k_0''} e^{-(E_1-E_2)/RT} = \frac{k_0'}{k_0''} e^{-\Delta E/RT} \quad (3.55)$$

бу ерда: k_0^1 , k_0^2 – предэкспоненциаль кўпайтирувчилар;

E_1 ва E_2 – асосий ва қўшимча реакцияларнинг активланиш энергияси.



ва $E_1 > E_2$ бўлса у ҳолда, паст ҳароратда қўшимча реакция тезлиги асосий реакция тезлигидан катта бўлади. Шунинг учун паст ҳароратда B маҳсулот бўйича селективлик юқори бўлмайди. Селективликни ва реакция тезлигини ошириш учун ҳароратни кўтариш керак.

Агар $E_1 < E_2$ бўлса, у ҳолда паст ҳароратда B маҳсулот бўйича селективлик ва асосий реакция тезлиги юқори бўлади. Ҳароратнинг оширилиши $E_1 < E_2$ да мақсадга мувофиқ эмас.

Юқоридагилар шуни кўрсатадики, асосий ва қўшимча реакцияларнинг активланиш энергиялари нисбати S ва ҳароратга турлича боғлиқ бўлади. Нисбатни ўзгартириш учун танланган катализаторларни қўллаш мумкин. Улар асосий реакция тезлигини тезлаштириб қўшимча реакцияни ингибирлайдилар. Шу йўл билан паст ҳароратда юқори қийматда асосий маҳсулотни олиш мумкин.

Кетма – кет кетувчи реакциялар селективлиги ҳам реакция тезлигининг нисбатларига боғлиқ бўлади. Масалан, реакция ҳажм ўзгармасдан $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$ кетсин. k_1 ва k_2 – реакциянинг тезлик константалари.

Бу жараённинг кинетик тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$\vartheta_A = -\frac{vC_A}{d\tau} = k_1 C_A \quad (3.56)$$

$$g_B = \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (3.57)$$

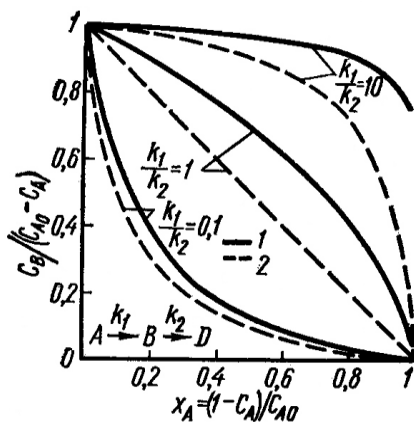
$$g_B = \frac{dC_D}{d\tau} = k_2 C_B \quad (3.58)$$

Агар В ҳосил бўлиш реакциясини асосий реакция деб олсак, у ҳолда селективлик қуйидагича топилади:

$$\frac{g_B}{g_D} = \frac{dC_B}{dC_D} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_B}{k_2 C_B} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_A}{C_B} - 1 \quad (3.59)$$

(3.59) тенгласидан кўриниб турибдики, C_A концентрация ва k_1 / k_2 нисбат қиймати қанчалик юқори бўлса, шунчалик S_B ҳам катта бўлади. Бундай жараёнлар учун ИСР ва даврий ишловчи ТАР қўлланади.

36 – расмда селективликнинг k_1 / k_2 га боғлиқлиги ифодаланган.



36-расм. Кетма-кет келувчи реакцияларда оралик маҳсулот бўйича жараён селективлиги: 1- идеал сиқиб чиқарувчи реакторда; 2-оқимли тўлиқ аралаштиргичли реакторда.

Агар иккинчи реакциянинг k_2 тезлик константаси биринчи реакциянинг k_1 тезлик константасидан анча катта бўлса, ($k_1 \gg k_2$), у ҳолда юқори селективликка кичик айланиш даражасида эришиш мумкин. Айланиш даражаси ошиши билан S_B кескин камайиб кетади. Бундай жараёнлар учун юқори селективликка эришиш учун циклик схемадан фойдаланиш керак. Масалан, метанол ёки аммиак синтезида маҳсулотлар реактордан бир марта ўтганда айланиш даражаси жуда кичик бўлади ($x = 4\%$, $x = 14\%$). Жараён циклик ҳолатга ўтказилганда

реакцияга киришмаган маҳсулотлар қайтадан бошланғич оқимга қўшиб реакторга киритилади. Агар $k_1 \gg k_2$ ҳолат бўлса, унда бир вақтнинг ўзида циклсиз юқори селективлик ва айланиш даражасига эришиш мумкин. Маҳсулот чиқиши (X) ва селективлик (S) реактор моделига боғлиқ. ИСР нинг элементар хажми учун (dv)

модель реакция $nA + \dots \rightarrow mB + \dots \rightarrow qD + \dots$ хажм ўзгармасдан кетса ($n = m = q$), селективлик қуйидагича ифодаланади:

$$S_B = - \frac{dC_B}{-dC_A} \quad (3.60)$$

Бу ердан

$$C_B = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} S_B dC_A \quad (3.61)$$

ни топиш мумкин. В маҳсулотнинг чиқиши қуйидагича аниқланади:

$$\begin{aligned} \chi_B = \frac{C_B}{C_{A_0}} &= - \frac{1}{C_{A_0}} \int_{C_{A_0}}^{C_A} S_B dC_A = - \frac{1}{C_{A_0}} \int_0^{\chi_A} S_B d [C_{A_0} (1 - \chi_A)] = \\ &= - \frac{1}{C_{A_0}} \int_0^{\chi_A} S_B (-C_{A_0} d\chi_A) = \int_0^{\chi_A} S_B d\chi_A \end{aligned} \quad (3.62)$$

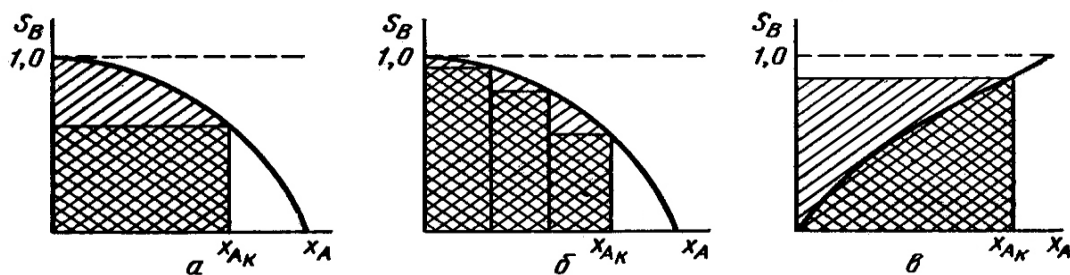
Бундай боғлиқлик даврий ишловчи реакторларда ҳам амал қилинади. ОТАР да реагентлар концентрацияси қисқа вақт ичида доимий бўлиб қолиши сабабли $X_A = X_{A_{ox}}$ га тенг бўлади. Шунинг учун маҳсулот чиқиши, селективлик ва айланиш даражаси ўртасидаги (боғланиш) боғлиқлик қуйидаги тенглама кўринишида ифодаланади:

$$X_B = S_B \cdot X_A \quad (3.63)$$

Бу тенглама аралаштирувчи реакторнинг ҳоҳлаган элементар хажми учун мос келади. Селективликнинг айланиш даражасига боғлиқлиги В маҳсулотни максимал чиқиши учун оптимал реакторни танлаш имконини беради (36-расм).

ИСР ёки даврий ишловчи ТАР дан маҳсулот чиқиши S_B нинг X_A га боғлиқлик эгри чизиқ юзаси орқали топилади. Узлуксиз ишловчи ТАР да эса

$S_B \cdot X_A$ га тенг бўлган тўғри тўртбурчак юзаси орқали аниқланади.



37-расм. Қайтмас реакциялар учун селективликнинг айланиш даражасига боғлиқлиги: а, в – идеал сиқиб чиқазувчи реакторлар учун; б – идеал сиқиб чиқазувчи реактор ва тўлиқ аралаштирувчи реакторлар каскади учун.

Агар селективлик айланиш даражаси ортиши билан камайса (37-расм, а,б), у ҳолда маҳсулот чиқиши ҳам камаяди. Бунда эгри чизик юзаси учбурчак юзасидан катта бўлади. Шундан маълум бўладики, ИСР ёки даврий ишловчи реактор қўлланилгани маъқулдир.

ТАРК (37 – расм, б) битталиқ ТАР га қараганда юқори маҳсулот чиқишини (X) беради. Агар айланиш даражаси ортиши билан селективлик ортса, (37 – расм, в) унда расмдан кўриниб турганидек, ТАР да маҳсулот чиқиши ИСР га қараганда юқори бўлади. Бундай ҳолда реакторлар каскадидан фойдаланиш ярамайди. Чунки маҳсулот чиқиши битталиқ ТАР га қараганда кичик қийматга эга бўлади. Жараённинг юқори селективлигини таъминловчи реактор модели танлаб олингандан сўнг, мураккаб жараёнлар учун реакторлар ўлчови уларнинг характеристик тенгламаларидан топилади.

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{g_A} \quad (3.64)$$

ва

$$\tau = C_{A_0} \frac{X_A}{g_A} \quad (3.65)$$

IV боб

1 -§. Реакторларнинг ҳарорат режими

Ҳарорат режимига қараб реакторлар адиабатик, изотермик ва политермик (программали бошқарилувчи) турларга бўлинади:

Адиабатик реакторлар деб ташқи муҳит билан турғун реагентлар оқими ҳолатида иссиқлик бермайдиган ва иссиқлик олмайдиган реакторларга айтилади, яъни улар иссиқлик изоляцияси билан таъминланган бўлади. Реакциядан чиқаётган барча иссиқлик реакцияга киришаётган моддалар оқими орқали йиғилади. Жараённинг ҳарорат режими реакторнинг ҳохлаган баландлик нуқтасида қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$t_{ox} = t_{\sigma} \pm \frac{\sum q_p}{G \bar{c}} \quad x = t_{\sigma} \pm \frac{C_{\sigma}^0 q_p}{\bar{c}} \quad (3.66)$$

бу ерда: t_{ox} , t_{σ} - системанинг бошланғич ва охирги ҳароратси; q_p - реакциянинг иссиқлик эффекти; G - реакцион аралашманинг умумий миқдори, кг; $\bar{c}$ - ҳарорат интервалидаги ўртача иссиқлик сифими, кДж (моль-К) x - айланиш даражаси.

Юқоридаги формулани қуйидагича ихчам ҳолатда ўзгартириб ёзиш мумкин:

$$t_{ox} = t_{\sigma} \pm \lambda x \quad (3.67)$$

$$\lambda = \frac{\sum q_p}{G \bar{c}} \quad x = \frac{C_{\sigma}^0 q_p}{\bar{c}} \quad (3.68)$$

бу ерда: λ - жараённинг адиабатик коэффициенти.

Изотермик реакторлар деб, реактор ва реакцион ҳажмнинг барча нуқталарида ҳарорат доимий бўлган ҳолатга айтилади.

$$t_{ox} = t_{yp} = const \quad (3.68)$$

Изотермик ҳолат реагентларни аралаштиргичлар ёрдамида тўхтовсиз аралаштириш натижасида ҳосил қилинади.

Политермик реакторлар деб аппаратларга иссиқлик қисман девор орқали ва қисман реагентлар оқими орқали узатиловчи реакторларга айтилади. Қисман узатиловчи иссиқликни бошқариб туриш мумкин. Шунинг учун бундай реакторларни программали-бошқариловчи реакторлар деб ҳам аталади. Реактор баландлиги бўйича барча элементар хажми учун ҳароратнинг ўзгариши қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$t_{ox} - t_{\sigma} = \Delta t = \pm \frac{\Delta H^0 p C_{\sigma_{oш}}^0 x}{\bar{c}} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G \bar{c}} \quad (3.69)$$

айланиш даражаси эса қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$x = \pm \frac{\bar{c} \Delta t}{\Delta H_p C_{\sigma_{oш}}^0} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G \Delta H_p C_{\sigma_{oш}}^0} \quad (3.70)$$

Кўплаб шахтали печлар – домна, оҳак куйдирувчи ва насадкали миноралар политермик режимда ишловчи реакторлар ҳисобланади.

2-§. Реакторлар ишининг турғунлиги

Параметрик сезувчанлик

Таъкидлаб ўтилганидек, кимёвий реакторлар турғун бўлиши лозим. Турғун система бўлиши учун, ташқаридан берилаётган таъсир тўхтатилганда система бошланғич ҳолатига қайтиб кела олиши керак. Аппарат ишининг турғун ҳолатида барча параметрлар вақт ва аппаратнинг фазовий ҳолати бўйича ўзгармас бўлиб қолади. Реактор ишининг турғунлигини унинг у ёки бу ҳолат параметрларига нисбатан сезгирлиги билан ифодалаш мумкин.

Турғунсизлик ҳолатда технологик жараённинг қандайдир параметри (ҳарорат, босим, концентрация) биров ўзгарса, реактордаги турғун ҳолат ҳам ўзгаради, бу ўзгаришлар вақт ичида чуқурлашиб боради ва ўзгарувчи кучларнинг таъсири тугагач ҳам реакторлардаги шароит ўз ҳолатига қайтиб келмайди.

Турғун ишлайдиган реакторни таҳлил қилиб чиқамиз. Масалан: адиабатик

шароитда узлуксиз идеал аралаштирувчи реакторнинг ишини кўриб чиқамиз.

Агар бундай реакторда оддий қайтмас реакция борса, $A \rightarrow R + Q$ унинг иссиқлик баланс тенгламаси реакторнинг турғун шароитида:

$$Q_{к.р} = Q_{конв}$$

$$Q_{х.р} = \Delta X H_A;$$

$$Q_{конв} = C_p (T - T_0)$$

га тенг бўлади.

Узлуксиз ишлайдиган идеал аралаштирувчи реактордаги ўзгариш даражаси қуйидаги тенглама орқали аниқланади:

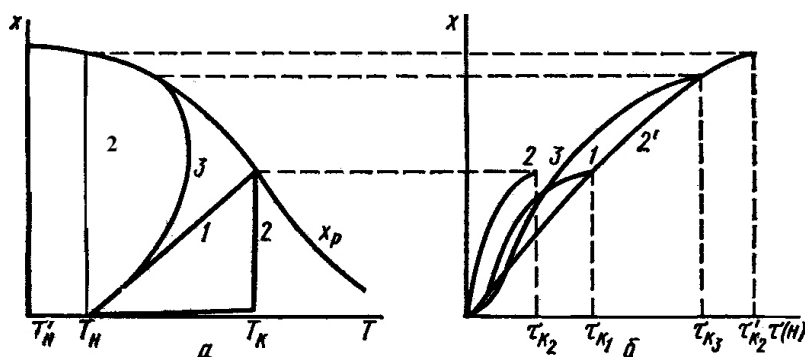
$$X_A = \frac{1}{\frac{e^{E/RT}}{k_0} + 1} \quad (4.6)$$

X_A ни қийматини юқоридаги тенгламага қўйиб, кимёвий реакциянинг иссиқлиги қуйидагича тенглиги аниқланади:

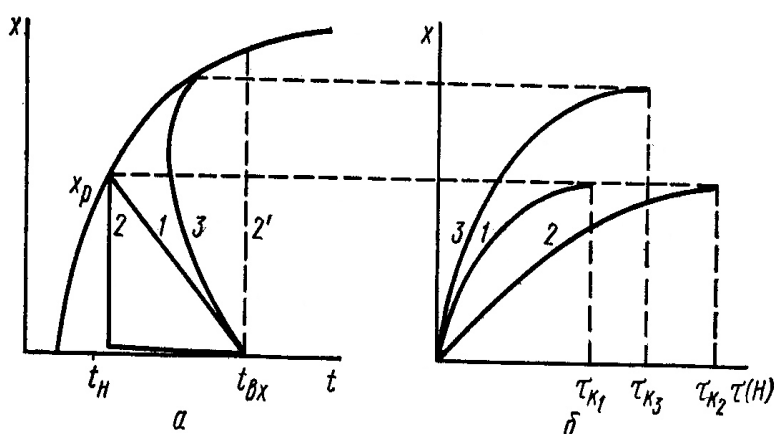
$$Q_{кр} = \frac{\Delta H}{\frac{e^{E/RT}}{k_0} + 1}$$

(4.7)

Бу тенгламадан кўринадики, ҳарорат кўтарилганда $Q_{к.р}$ – кимёвий реакциянинг иссиқлиги ΔH нинг доимий бўлган натижасига интилади. Ҳарорат пасайганда эса $Q_{к.р}$ – нолга интилади (38-39-расмлар).



38-Расм. Қайтар экзотермик реакция учун айланиш даражасининг ҳароратга (а) ва вақтга (б) боғлиқлиги. 1-Сиқиб чиқарувчи адиабатик реактор; 2, 2^I– Аралаштириш шароитидаги изотермик реактор. 3 – Сиқиб чиқарувчи политермик реактор.



39-Расм. Қайтар эндотермик реакция учун айланиш даражасининг хароратга (а) ва вақтга (б) боғлиқлиги. 1-Сиқиб чиқарувчи адиабатик реактор; 2, 2¹ – Аралаштириш шароитидаги изотермик реактор. 3 – Сиқиб чиқарувчи политермик реактор.

38-39 - расмларда берилган чизмадаги эгри ва тўғри чизиклар кесишган нуқталар иссиқлик мувозанатини белгилайди: келган иссиқликнинг тезлиги сарфланган иссиқликнинг тезлигига тенг. Лекин чизмадаги кўрсатилган, ҳамма шароитларни саноатга тавсия қилиш мумкин, эмас. Масалан: а – чизмадаги К нуқта, юқори даражали ўзгариш шароитини белгилайди ва саноатга тавсия қилиш мумкин, чунки бу нуқтада система турғунликка эга. Агар хароратни T_K дан T_1 гача пасайтирсак, унда $Q_{к.р} > Q_{конв}$ ва хароратни ўзгаришига сабаб бўлган кучлар таъсири йўқолгач, жараён ўз ҳолатига, яъни К нуқтага, қайтади. Бу ҳолат иссиқликни келиши сарфланишидан кўпроқлиги билан тушинтирилади. Агар харорат T_2 гача кўтарилса, унда $Q_{к.р} < Q_{конв}$ ва жараён яна мувозанат ҳолатига, К нуқтага қайтади, чунки бу шароитда иссиқликни сарфланиши келишидан кўпроқ. (б) чизмадаги L нуқта бу паст ўзгариш даражасини белгилайдиган ҳолат бўлиб ва амалиётда фойдага эга эмас. (в) чизмада иссиқлик мувозанат учта нуқта К, М, L ларда эришилади, аммо бу нуқталардаги шароитлар ҳам амалиётда фойдага эга эмас: L – нуқтада паст ўзгариш даража; М нуқтада – нотурғун шароит. Хароратни кўтариб ёки пасайтириб бўлгандан сўнг жараён М нуқтага қайтиб келмайди. Масалан: агар хароратни $T_{ох}$ дан T_1 гача пасайтирсак, $Q_{к.р} < Q_{конв}$ бўлади ва хароратни пасайтирган кучларнинг таъсири тугагандан кейин ҳам жараён М нуқтага қайтиб келмайди. У стационар ҳолатга, яъни L нуқтага ўтади.

Агар ҳарорат $T_{\text{ох}}$ гача ўзгартирилса $Q_{\text{к.р}} < Q_{\text{конв}}$ бўлади ва ҳароратни кўтарган кучларнинг таъсири тугагандан кейин ҳам жараён M нуқтага қайтмайди – у K нуқтага ўтиб кетади. K нуқтада ўзгариш даража юқори бўлса ҳам, унинг турғунлиги жуда кам ва жараён жуда тез нотурғун томонга силжийди, яъни L нуқтага.

Шундай қилиб, жараёни оптимал шароитда олиб бориш учун (бу а графикда K нуқтага тўғри келади) технологик жараёнинг параметрларини ўзгартириш керак ва шунинг билан эгри ва тўғри чизикларни бир – бирига бўлган жойлашиши ҳам ўзгаради. Масалан (б) графикдаги шароитларни сақлаб қолиб, лекин реагентларни реакторда бўлиш вақти τ ни кўпайтирсак, унда $Q_{\text{к.р}}$ – кимёвий реакция натижасида чиққан иссиқлик кўпаяди ва S шаклидаги эгри чизик ҳосил бўлади: тўғри ва эгри чизиклар K нуқтада кесиб чиқишади. Одатда юқори даражали ўзгариш томонга жараёни силжиш учун реакцион аралашманинг ҳароратсини реакторга кириш пайтида T_0 дан T гача кўтариш керак ёки ҳарорат T_0 тенг бўлганда қиялик бурчагини α ни камайтириш керак.

Умуман олганда, ҳар бир ҳолатнинг ўзига хос оптимал шароити бор. Бу оптимал шароит ҳар бир факторни инобатга олиб ва технологик жараёнинг бир бирига мос келган параметрларини ҳисоблангандан сўнг оптимал шароит аниқланади.

Параметрик сезувчанлик. Жараёнинг бошланғич кўрсаткичлари ўзгарса, реакторга кираётган ва реактордан чиқаётган параметрларнинг кўрсаткичлари ҳам ўзгаради. Тажриба ва синовлар шуни кўрсатадики, маълум бир шароитда реакторнинг иш режими параметрик сезувчанликка эга бўлади.

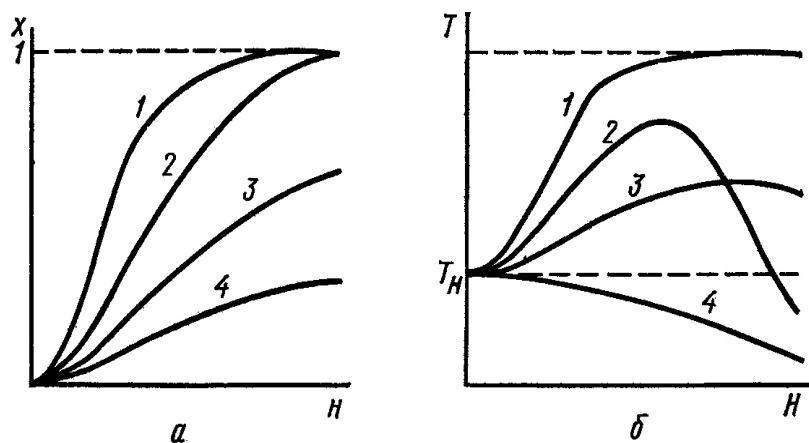
Жараёнинг қайсидир параметрининг бошланғич миқдорини ўзгартириб, шу жараёни қайсидир параметрларининг охириги миқдорини ўзгартиришига олиб келган катталик параметрик сезувчанлик деб аталади. Кимё жараёнларини ҳисоблаганда бу кўрсаткич катта аҳамиятга эга.

Реактор ишини баҳолашда унинг ташқи таъсирга сезгирлиги, барқарорлиги қандай даражада эканлиги ҳисобга олинади. Шунинг учун реактор ишининг турғунлиги бу ёки у параметр ўзгартирилганда унинг сезгирлиги қандай

ўзгариши билан характерланади. Параметрик сезувчанлик - P дастлабки таъсирнинг (y) охириги параметр (x) га нисбати орқали топилади:

$$P = dy / dx \quad (4.8)$$

Дастлабки таъсир бу ҳароратнинг, реагентлар концентрациясининг, оқим тезлигининг ўзгариши бўлиши мумкин. Параметрик сезувчанлик дастлабки параметрларнинг охириги параметрларга таъсирини кўрсатади. P қанчалик юқори бўлса, реактор ишининг турғунлиги шунчалик паст бўлади. Масалан, идеал сиқиб чиқарувчи реакторлар учун ҳарорат бўйича параметрик сезувчанлиги (бунда биринчи тартибли экзотермик реакция кетади) иссиқлик чиқариш тезлиги билан иссиқлик узатиш тезлиги нисбати орқали аниқланади. Бунда ҳарорат ўзгариши Δt ва реактор баландлиги бўйича айланиш даражаси реакторнинг ҳарорат режимига боғлиқ бўлади (40–расм).



40 - расм. Идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг параметрик сезувчанлиги.

а) X нинг реактор баландлиги бўйича ўзгариши.

б) жараён ҳароратсининг H га боғлиқлиги.

X нинг реактор баландлиги бўйича ўзгариши.

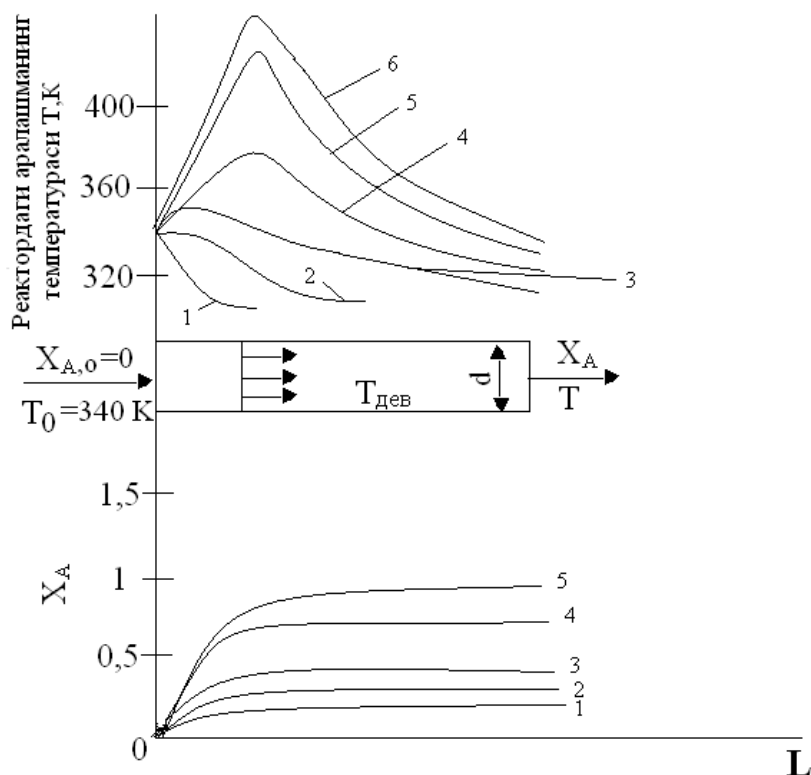
1 – адиабатик режими; 2 – қисман иссиқлик узатиш

Адиабатик режимда юпқа қатламда айланиш даражаси мувозанат ҳолатга яқинлашади (41-расм. 1- эгри чизик), ҳарорат эса охириги қийматга эритади. Кучсиз иссиқлик узатишда, масалан трубкали реакторда айланиш даражаси реакция тезлиги пасайиши билан камайиб боради. Фақат реактор бўшлиқ баландлиги катта бўлганда $X_{\text{мув-т}}$ ортади (41-расм. 2 – эгри чизик). Айланиш даражасини ошириб жараён тезлиги пасайганда, иссиқлик узатиш иссиқлик

чиқишдан орта бошлайди ва реактор баландлиги бўйича ҳарорат камаяди. Натижада ҳарорат эгри чизиғи экстремаль ҳолатга келади. Бундай ҳолда реакторда “иссиқ нуқта” $t_{ис}$ ҳосил бўлади. Бу реакторнинг максимал ҳароратси ҳисобланиб, кўпинча кўнгилсиз ҳолатларни юзага келтиради. “Иссиқ нуқта” натижасида реакцион массанинг хоссаси бузилади, пишиб қолиш ҳолати кузатилади. Дастлабки ёки охириги маҳсулот термик парчаланиб кетиши мумкин. Деворларнинг куйиши юзага келади. Натижада буларнинг ҳаммаси турғун ҳолатининг бузилишига олиб келади. Ҳароратнинг ўсиши тезлик константасининг экспотещиал ортиб боришига, реакциянинг умумий тезлигининг ошиб боришига олиб келади. Экзотермик реакцияда иссиқлик чиқиши реакция тезлигига тўғри пропорционалдир.

$$Q = f(v)$$

Шундай қилиб, экзотермик жараёнларда реакторнинг ҳарорат режими турғун бўлиши учун иссиқлик узатиш тезлиги иссиқлик ажратиш тезлигидан юқори бўлиши керак. 41-расмда экзотермик реакцияларда турли ҳарорат режимида ишловчи реакторлар учун реактор баландлиги бўйича айланиш даражаси ва ҳароратнинг ўзгариши кўрсатилган.



41-расм. Реактор узунлиги бўйича девор ҳарорати ва айланиш даражаси таъсирининг параметрик сезувчанлиги.

- | | |
|--|--|
| 1. - $T_{\text{дев}} = 270 \text{ K};$ | 4. - $T_{\text{дев}} = 0 \text{ K};$ |
| 2. - $T_{\text{дев}} = 280 \text{ K};$ | 5. - $T_{\text{дев}} = 310 \text{ K};$ |
| 3. - $T_{\text{дев}} = 290 \text{ K};$ | 6. - $T_{\text{дев}} = 320 \text{ K};$ |

Адиабатик жараёнда реакторда ҳарорат кескин равишда кўтарилади (6) ва реакторнинг маълум узунлигида ΔL бошланғич моддалар юқори ўзгариш даражага эга бўлади. Политермик реакторда иссиқлик турли тезлик билан четлантирилади ва шунга муносиб реакторнинг узунасида ҳарорат ва ўзгариш даража ҳам ўзгаради.

Реакцион аралашмани биров совутсак (5), ҳарорат реактор узунаси бошида кўтарилади. $Q_{\text{к.р}} > Q_{\text{сарф}}$ бўлгани учун реакциянинг тезлиги пасайгани сабабли айланиш даражаси ўсиб боради. Натижада шундай ҳолат ўрнатиладики, бунда реакторнинг деворларидан бериладиган иссиқлик тезлиги ажралиб чиқадиган иссиқлик тезлигидан юқори бўлади ва реакторнинг узунаси бўйлаб ҳарорат пасая бошлайди. Шундай қилиб, ҳароратнинг эгри чизиғи экстремал характерга эга, яъни реакторнинг “иссиқ нуқтаси” реакторнинг максимал ҳароратсига тўғри келади.

V боб

Гомоген ва гетероген жараёнлар

1-§. Гомоген жараёнлар ва реакторлар.

Бир хил фазада кетувчи жараёнлар гомоген жараёнлар дейилади. Буларга: газ-газ (Г-Г), суюқ-суюқ (С-С) ва қаттиқ-қаттиқ (қ-қ) системалар кирази. Саноатда гомоген жараёнлар кам қўлланади. Чунки ўта гомоген системаларни олиш қийиндир. Масалан, 1 мл дистирланган сувда 20 000 дан 30 000 гача чанг заррачалари бўлади. Шунинг учун шартли равишда газ ёки суюқ фазада борувчи реакцияларга гомоген жараёнлар деб қаралади.

Гомоген жараёнларни олиб боришда барча турдаги реакторлар қўлланилади. Булар реакторларнинг аралаштириш режимига қараб сиқиб чиқарувчи реакторлар, тўлиқ аралаштирувчи, тўлиқ аралаштирувчи оқимли ва реакторлар каскади. Яна ҳарорат режимига қараб адиабатик, политермик, ва изотермик реакторлар. Гомоген жараёнларини олиб борувчи реакторлар гетероген реакторларга қараганда тузилиши, ишлаш принципи соддароқ ва қулайроқ бўлади. Барча реал аппаратлар идеал сиқиб чиқарувчи билан тўлиқ аралаштирувчи аппаратларнинг ўртасидаги оралиқ ҳолатини эгаллайди. Реал реакторларда жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи ΔC идеал реакторларга қараганда кичик бўлади. Гомоген реакторларда аралаштириш фақатгина жараённинг бошланишида яхши самара беради. Кинетик областда эса аралаштириш реакция тезлигини камайтиради. Айрим ҳолларда қайта иситиш пайтида, иситувчи мосламадан чиқаётган иссиқликни реакцион аралашмага тўлиқ етказиб беришда аралаштириш кинетик областда ҳам яхши самара беради. Реактор тузилиши муҳитнинг ҳолатига (газ, суюқ), жараён параметрига, моддалар хоссасига боғлиқдир. Деярли барча реакторларда озми, кўпми аралаштириш бўлади. У ΔC ни ва жараённинг умумий тезлигини камайтиради. Шунинг учун, идеаль аралаштирувчи модель формулаларида тўғриловчи коэффициентлар киритилади ва чегаравий шароит кўрсатилади. Бу коэффициентлар тажриба асосида топилади. Тезликка кўпроқ таъсир этадиган аралаштириш бу реактор узунлиги ёки баландлиги бўйича аралаштиришдир. Оқим бўйича ва перпендикуляр аралаштириш эса кам таъсир этади. Агар аралаштириш ΔC ни кескин камайтирса ва миқдорий таҳлил қилиш учун маълумот йўқ бўлса, у ҳолда аппаратнинг ҳисоб – китоби тўлиқ аралаштирувчи учун қўлланиладиган формуладан топилади. Суюқ фазада ҳажм бирлигига нисбатан жараён тезлиги газ фазага қараганда минг марта кўп бўлади. Молекуляр диффузия коэффициенти эса минг марта кичик бўлади. Шунинг учун суюқ фазада жараён кўпинча диффузия областида кетади. Суюқ жараёнларни интенсивлашда аралаштириш ҳал қилувчи аҳамиятга эга. Аралаштириш яна бир жинсли физик аралашмани ҳосил қилиб, иссиқлик алмашилишини тезлаштириб беради. Г – Г гомоген жараёнлар учун асосан камерали ва трубали реакторлар

қўлланилади (5- жадвал).

Газларни аралаштириш учун нисбатан соддароқ қурилмалар ишлатилади: сопло, эжектор, лабиринтли марказга қочма каскадли аралаштиргич ва бошқалар. Газ фазада қўлланадиган типик аппаратлар қуйидагилар:

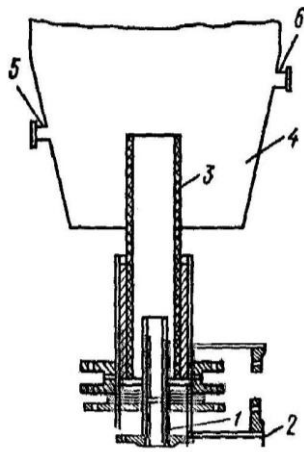
1. Газ ва буғларни аралаштирувчи эжектор аралаштиргичли камерали реактор. Масалан, водород хлоридни синтезлашда қўлланиладиган, (42–расм); олтингугуртни ёндириш учун ишлатиладиган форсункали, ва метаннинг термооксидли крекинги учун қўлланадиган печлар.

5- жадвал.

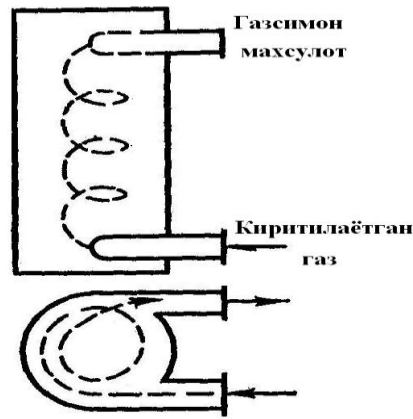
Газли гомоген жараёнлар ва реакторларнинг айрим турлари.

Бутун маҳсулотни олиш учун кетадиган реакциялар схемаси.	Реактор	
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{CHCl}_3$	—	Камера типиди
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	—	» »
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$	—	» »
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \dots$	—	» »
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	Труба типиди	
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$		» »
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$		» »
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$		» »
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCl}$		» »
$\text{RH} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R-SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	» »	» »
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	—	» »
$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	—	» »
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$	—	» »
$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	—	» »

2. Тўлиқ аралаштириш режимида яқин ва изотермик типда ишловчи газларни марказга қочма ҳолда аралаштириб берувчи камерали реактор (43 – расм).



42 - расм. Водород хлоридни синтез қилиш печи горелкасининг схемаси: 1-хлорни киритиш қувури; 2-водородни киритиш қувури; 3-горелканинг уч қисми; 4- печ камераси; 5- кавшарланган қопқоқ; 6- кварц шишали кўриш мосламаси.

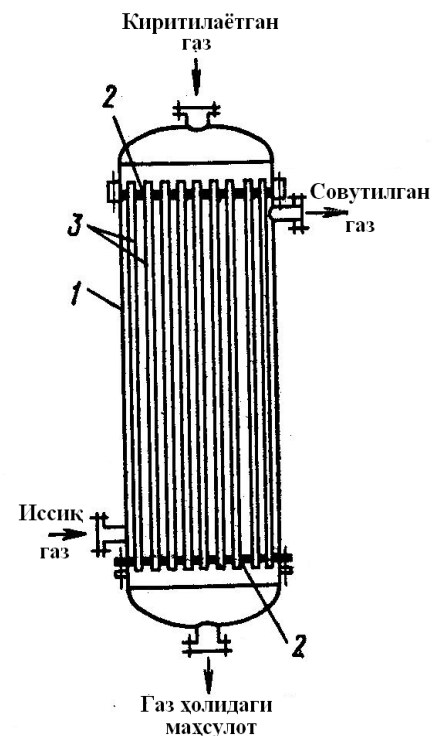


43 -расм. Газлар аралашмасини марказга қочма холда аралаштирувчи камерали реактор

3.Сиқиб чиқарувчи режимда ишловчи иккита газ оралиғига иссиқлик алмашгич ўрнатилган трубали реактор. Бундай реактор политермик ҳисобланади. (44 - расм).

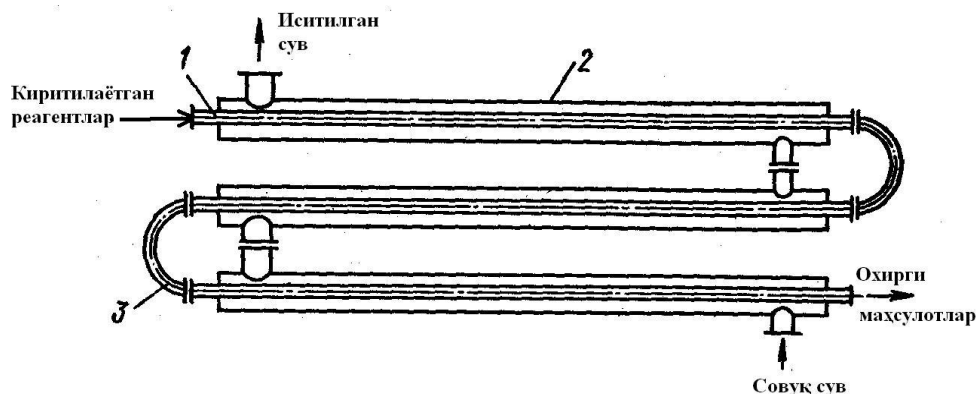
4.Сув ёки бошқа суюқлик билан иситувчи ёки совутувчи «труба ичида труба» туридаги реакторлар (45 - расм). Бундай реакторлар идеал сиқиб чиқазиш режимида ишлаб, политермик ҳисобланади ва катта иссиқлик эффекти билан борувчи жараёнлар учун қўлланилади. Устма – уст жойлашган ва тирсак билан уланган трубалар сони 15 ва ундан ортиқ

бўлиши мумкин. Улар секция ҳосил қиладилар. Катта қувватли реакторларда параллел ишловчи ва коллектор билан бирлашган ўнлаб секциялар ўрнатилган бўлади.



44-расм. Иссиқлик алмаштиргичли қувурғилофли реактор: 1-икки тубли ғилоф; 2- қувурли панжара; 3- қувурлар.

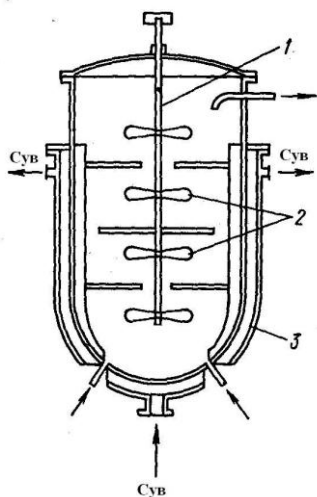
C–C гомоген жараёнлар учун турли механик ва пневматик аралаштиргичли реакторлар қўлланилади. Маҳсулот чиқишини ва унумдорликни ошириш учун тўғри оқимли катта узунликдаги аппаратлар, бир нечта реакторлардан иборат батареялар қўлланилади.



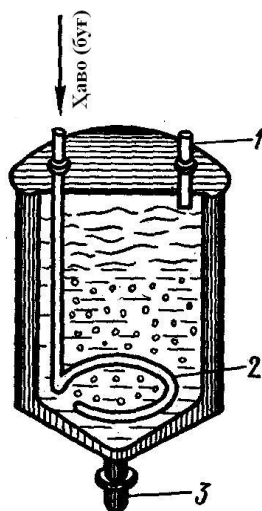
45-расм. “Қувур ичида қувур” типдаги трубкали реактор
схемаси: 1-ички қувур; 2-ташқи қувур (ғилоф); 3-тирсак.

Яна кўп секцияли аппаратлар ишлатилади. Секция сони ошиши билан айланиш даражаси ҳам ортади. Реакцион аппаратлар иссиқлик алмаштиргичлар (ғилофли, змеевикли) билан иссиқликни бериш ёки олиш мақсадида таъминланган.

Механик ва бошқа турдаги аралаштиргичи бўлган реакторлар жуда кўп қўлланилади ва улар тўлиқ аралаштириш режимида ишлайдилар. Мисол тариқасида пропеллерли (46- расм), пневматик (47- расм) ва оқимли – циркуляцион (айланма) аралаштиргичли (48- расм) реакторларни келтириш мумкин. Оқимли – циркуляцион (айланма) аралаштиргичли аппаратда иссиқлик алмаштиргич совитгич ёки иситгич сифатида хизмат қилади.

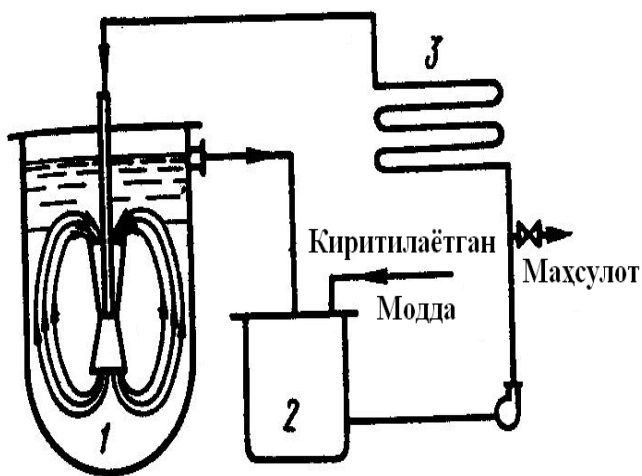


46-рasm. Пропеллерли аралаштиргичли реактор: 1-вал; 2-аралаштиргич; 3-сувли ғилоф.

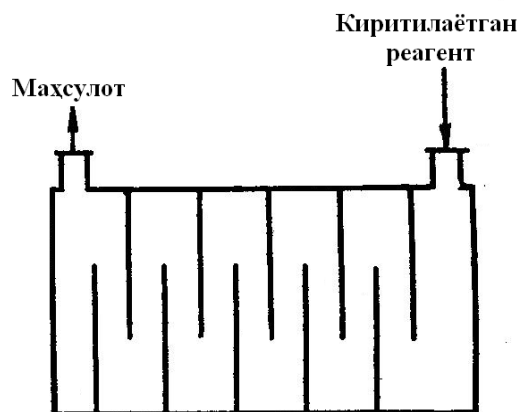


47-рasm. Пневматик аралаштиргичли реактор: 1-суюқликни кириши ва хавонинг чиқиши; 2-барботер; 3- маҳсулотнинг чиқиши.

Маҳсулот чиқишини ошириш учун аралаштиргичли реакторлар каскади ёки секцияли реакторлар қўлланилади. Минорали реакторлар кўринишидан цилиндрсимон бўлади ва унга иссиқлик алмаштиргичлар ўрнатилган бўлиши мумкин. Бундай миноралар идеал сиқиб чиқариш режимида ишлайди. Реакцион аралашмаларни аралаштириш учун ва ҳароратини тенглаштириш учун кўпинча насадкалардан фойдаланилади. Минорали реакторлар, панжаралар билан ёки тўсиқлар билан секцияланади. (49- рasm).



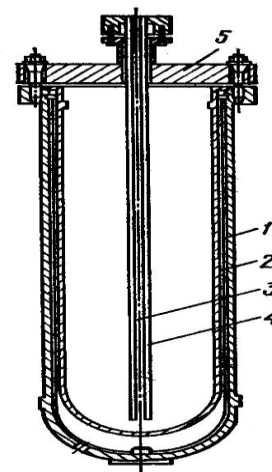
48-рasm. Оқимли циркуляцион аралаштиргичли мослама: 1-оқимли-эжектор аралаштиргичли реактор; 2-йиғгич; 3-иссиқлик алмаштиргич.



49-рasm. Тўсиқли реактор

Узлуксиз ишловчи реакторлар гомоген газли жараён учун қўлланиладиган реакторлар каби идеал сиқиб чиқариш режимида ишлайдилар (45–расм). Масалан дихлорэтан гидролизи учун ишлатиладиган реактор узунлиги тахминан 1 км га тенг. Фақат шундай узунликдагина реакция аралашмада таъсирлашув бўлади ва керакли иссиқлик берилади.

Босим остида боровчи жараёнлар учун даврий ишловчи автоклавлар қўлланади. (50 – расм). 6 – жадвалда суюқ фазада кетувчи реакциялар ва улар учун қўлланидиган реактор турлари мисол қилиб келтирилган.



50-расм. Даврий ишловчи автоклав:

1-корпус; 2-реакцион идиш;
3 - 4-қувурлар; 5-қопқок

6 – жадвал.

Суюқ фазада кетувчи гомоген реакциялар ва реакторларнинг айрим турлари.

Тайёр маҳсулотни олиш реакциясининг схемаси	Реактор		
$KCl + Na NO_3 \rightarrow$	—	Камерали	Аралаштириш
$CH_2 Cl_2 + Cl_2 (h\nu) \rightarrow CCl_4$	—	тури	билан
$CH_2 — O — CH_2 + H_2O \rightarrow$	—	» »	Бунда ҳам
$HOCH_2 — CH_2 OH$	—	» »	—
$C_2H_5OSO_2OH + H_2O \rightarrow C_2H_5OH +$	—	—	—
H_2SO_4	—	—	—
$nCH_2O + (n + 1) C_6H_5OH \rightarrow$	Труба тури	Камерали	Аралаштириш
$H[C_6H_3 (OH) CH_2] n C_6H_4 OH +$		тури	билан
NH_2O		—	Аралаштириш

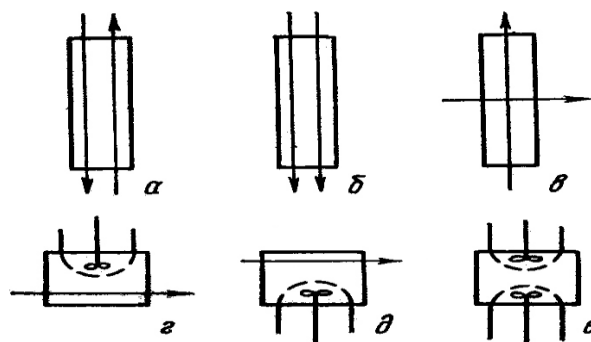
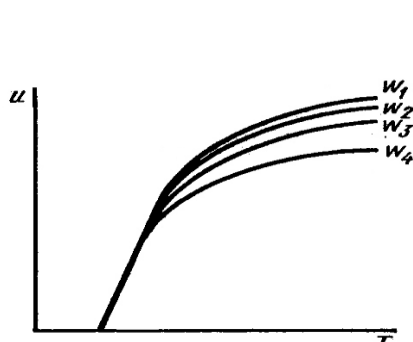
$\begin{aligned} &\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} \\ &\text{COOH} \quad \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ &+ \text{CH}_3\text{COOH}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KHSO}_4 \\ &\rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 \end{aligned}$	—	—	билан Бунда ҳам
--	---	---	--------------------

2-§. Гетероген жараёнлар ва реакторлар.

Ҳар хил фазада (муҳитда) бўлган реакцияларга киришадиган моддалар орасида бўладиган реакцияларга гетероген кимё – технологик жараёнлар деб аталади. Гетероген жараёнлар механизми гомогенга қараганда мураккабдир. Чунки ҳар хил муҳитда бўлган моддалар ўзаро таъсир қиладилар. Реакция фазалар орасидаги боғлиқда боради. Гетероген жараёнлар реакцияси масса алмашинуви кинетикасига (диффузия жараёнига) ва гетероген системасига (С–Қ, Г – Қ, Г – С,) бўлади. Кўпчилик гетероген жараёнлар кимёвий реакция билан боғлиқ бўлмай, фақат физик – кимёвий ҳодисаларга асосланган. Бу жараёнларга парланиш, ҳайдаш, экстракция ва бошқалар киради.

Асосий технологик кўрсаткич саноат жараёнларида маҳсулотни технологияда асосий мақсад гетероген кимёвий жараёнларда мувозанатни ўрганиш ва асосий маҳсулот чиқишини кўпайтириш йўллари, турларини ахтаришдир. Гетероген мувозанатга ҳарорат, босим, концентрация таъсир қиладди. Гетероген жараёнлар мувозанати кимёвий реакция мувозанат константаси, компонентларнинг фазалари орасида тарқалиши ва фазалар қонуни билан аниқланади. Кимёвий реакциядаги маҳсулот ва хом ашё орасидаги мувозанат бирор бир фазада боради ва мувозанат константаси билан аниқланади. Гетероген жараёнлар учун диффузион майдон характерли ҳисобланади. Аммо замонавий оқимларни тўхтовсиз равишда аралаштириб туриш ва фазаларнинг таъсирлашув юзасини ошириш кўпинча жараённи диффузиондан кинетик майдонга ўтишига олиб келади. Иккинчи томондан, гетероген жараёнларда ҳарорат кўтарилиши билан кинетикдан ташқи диффузион майдонга ўтиш ходисаси рўй беради. 50-расмда ёниш, куйдириш ва бошқа жараёнлар учун қаттиқ ва суюқ реагентларнинг ўзаро таъсирлашув тезлигига ҳарорат ва аралаштириш даражаси таъсири

берилган. Гомоген жараёнлар учун кинетик тенгламалар ва ректорларни ҳисоблашда ўзаро аралаштирилатган фазалар оқимининг йўналиши ҳам ҳисобга олинади. Икки фазали гетероген системаларда оқим йўналиши бир томонлама, қарама – қарши ва кесишган бўлади (51-расм).



51 -расм. Ҳарорат ва газ тезлигининг жараён умумий тезлигига таъсири и: $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3 > \omega_4$	52 – расм. Идеал режимда иккала фазанинг таъсирлашув ва ҳаракат кўринишлари: а,б,в-иккала фаза идеал сиқиб чиқариш режимида; а-қарама-қарши оқим; б- бир томонлама оқим; в- кесишган оқим; г,д-биринчи фаза идеал сиқиб чиқариш режимида, иккинчиси- тўлиқ аралаштириш режимида; е- иккала фаза тўлиқ аралаштириш режимида,
--	---

Гетероген жараёнларни ҳисоблашда, моделлашда мувозанатга яқинлашиш кўрсаткичи мувозанат критерияси билан баҳоланади;

$$Pa = \frac{1}{(1 - X_{амал})} \quad X_{амал} = \frac{C_{амал}}{C_{мув}} \quad (5.1)$$

бу ерда: $X_{амал}$ - масса узатиш қайтар реакцияларда амалий маҳсулот чиқиши;
 $C_{амал}, C_{мув}$ – амалдаги ва мувозанат ҳолатдаги компонентлар концентрацияси.

Гетероген жараён тезлиги маҳсулотнинг асосий миқдори ёки жараён тезлиги коэффиценти билан характерланади. Маҳсулотнинг асосий (хақиқий) миқдори бир қанча сабабларга боғлиқ:

- а) кимёвий реакция тезлигига;
- б) модда алмашинув тезлигига;
- в) аппарат ўлчовига.

Кимёвий реакция билан боғлиқ бўлган гетероген жараёнлар уч хил бўлиши мумкин:

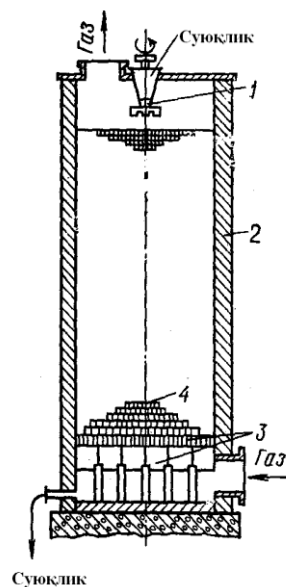
1. Реакция сиртлар ажралиши фазасида бориши мумкин (Қ – С, Қ – Г, Г – С,);
2. Реакция бирор фаза хажмида, бошқа фазадан модда ўтгандан кейин бориши мумкин (Г – С, С – С, К – С ва бошқа);
3. Реакция янги пайдо бўлган фазада бориши мумкин;

Умумий ҳолда гетероген жараён тезлиги ушбу тенглама билан ифодаланади;

$$\vartheta = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C \quad k = \frac{\vartheta}{F\Delta C} \quad (5.2)$$

Мухитга қараб (Қ – Г, Г – С) ҳаракатдаги куч (С), F – тўқнашиш сирти характери ўзгаради. С ни кўпайтириш реакцияга кирувчи моддалар концентрациясини ошириш билан амалга оширилади.

Фазалар орасидаги сиртини кўпайтириш, аппаратни такомиллаштириш орқали эришилади ҳамда суюқлик ҳаракати шароитини ўзгартириб эришиш мумкин. Константани кўпайтириш учун таъсир қилувчи фазалар ҳаракатини ошириш, ҳамда ҳароратни оптимал қийматига ошириб эришилади. Катализатор қўллаб ҳам ошириш мумкин. Реакция тезлиги реакцияга кирувчи фазаларнинг аралашуш характериға ҳам боғлиқ.



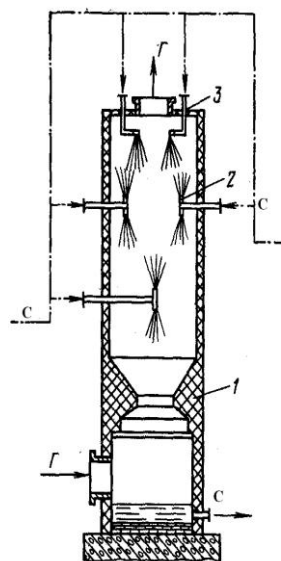
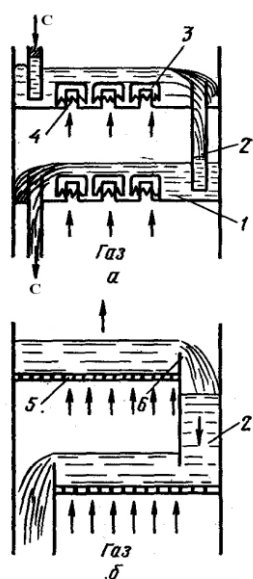
Икки фазали гетероген системаларда, ҳар бир фаза идеал шароитда аралаштирилаётган бўлиши мумкин-идеал сиқиб чиқариш ва тўлиқ аралаштириш. Реакцияга кирувчи моддаларнинг ҳаракат йўналиши ҳар хил бўлиши мумкин. Реакцияга киришувчи моддалар идеал сиқиб чиқариш режимида бир томонлама (параллел), қарама – қарши(антипараллел) ва бир – бири билан кесишган ҳолда ҳаракат қилиши мумкин.

53-расм.

Насадкали минора:

- 1- суюқликни сочиб берувчи; 2-бино; 3-колосник панжараси; 4-насадка (ҳалқалар)

Энди $G - C$ ва $G - K$ системаларини кўриб чиқамиз. Гетероген система газ суюқ бўлганда $G - C$ ҳолдаги моддалар ўзаро таъсири кимё саноатида кўп ишлатилади. Бундай жараёнларга газларнинг абсорбцияси, десорбцияси, ҳайдаш, газ фазасида полимерланиш ва уларни суюқликка айланиш каби ҳолатлар киради. Гетероген $G - C$ жараёнларда реакция асосан суюқ фазада $G - C$ системасида мувозанат фаза қонуни билан фазаларда компонентларнинг тақсимланиш қонуни, кимёвий реакция мувозанат константаси билан ҳаракатланади. Абсорбция ва десорбция жараёнларини жадаллаштириш усуллари жараённи қайси майдонда диффузия ёки кинетик чегарада боришига боғлиқ бўлади. Агарда абсорбция кинетик областда борса, яъни кимёвий реакция билан боғлиқ бўлса, тезликни жадаллаштиришнинг асосий йўли, кимёвий реакциянинг тезлигини ошириш оддий усуллар орқали амалга оширилади, ҳароратни ошириш, босим, концентрация, катализатор ишлатиш.



54-расм. Барботажли реактор қурилмасининг схемаси: (а) қалпоқчали тарелка ва ички оқими бўлган; (б) элаксимон тарелкаси бўлган 1- қалпоқчали тарелка; 2-қуюлувчи қувур; 3-қалпоқча; 4-газ учун қувур; 5-элаксимон тарелка(панжара); 6-оқим қуюлувчи тўсин	55 – Расм. Суюқликни сочиб берувчи минора. 1-бино; 2-суюқликни икки томонлама сочувчи; 3-суюқликни бир томонлама сочувчи
---	--

$G-C$ системалар учун қўлланиладиган реакторларга газ ва суюқ фазаларнинг

ўзаро юза бўйича таъсирлашувини ошириш мақсадида насадкалар ўрнатилади (52- расм). Насадкалар ўлчови, кўриниши турлича бўлади: пўлат ёки сополдан тайёрланган халқачалар (узунлиги ва диаметри тенг бўлади: $h \times d = 100 \times 100$; 50×50 ; 25×25), спиралсимон, тақасимон, яссипараллель.

Газ суюқ системалар учун яна барботажли, суюқликни сачратиб берувчи, кўпикли ва бошқа реакторлар қўлланилади (53, 54, 55-расмлар).

Гетероген жараёнлар тезлигини кўпинча физик диффузион босқичлар аниқлайди. Диффузион майдондаги жараёнлар учун кинетик тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$\mathcal{Q} = k_{газ} F (P - P^*) \quad (5.3)$$

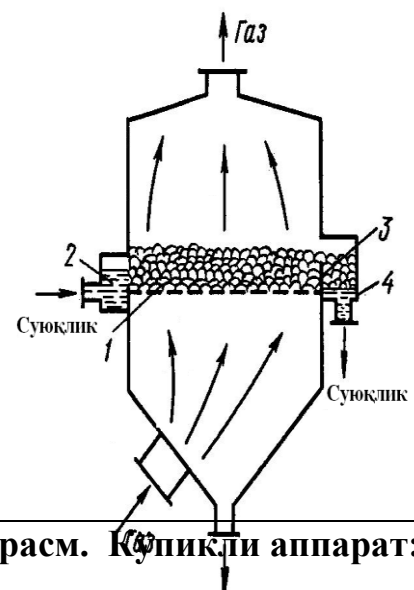
P – ютилган буғнинг порциал босими.

$$\text{ёки} \quad \mathcal{Q} = k_c F (C - C^*) \quad (5.4)$$

бу ерда: P – ютилатган компонентнинг пар парциал босими ; Па; P^* - суюқлик билан мувозанатда бўлган парнинг парциал босими; C – эриган газ концентрацияси; C^* - мувозанатдаги эриган газ концентрацияси; $k_{газ}$, k_c - масса узатиш коэффициентлари.

Диффузия ва ўтиш майдонларида абсорбция жараёнининг тезланиши учун сирт тўқнашув фазаси оширилади. Суюқ ва газ оқимларини жадал аралаштирилади, ҳарорат пасайтирилади, юзаси катта бўлган аппаратлар ишлатилади. Десорбция тезлиги ҳароратни ошириб, босимини камайтириб кўпайтирилади. Аппаратлар қурилмасини барпо қилиш $C - \Gamma$ системаси учун уларнинг тўқнашиши юзасини ошириш йўли билан амалга оширилади. Аппарат колоннадан, насадка ва пуркагичлардан ташкил топган.

Гетероген система $\Gamma - K$ бўлганда, бу системалар ҳам кимё саноатида кенг қўлланилади. Мисол тариқасида, газларни қаттиқ моддаларда ютилиши ва десорбцияланиши, газларнинг қаттиқ катализатор юзасидаги реакциялари,



56-рasm. Кўпикли аппарат:

1-панжара; 2-ййгич кути;

3-куюлувчи тўсин;

4-кўпикни йўкотувчи кути

каттик ёқилғиларни курук ҳайдаш, ёқилғини газга айлантириш киради. Ютилиш ютувчи модда-нинг солиштирма юзаси, адсорбент – газ чегарасидаги сирт таранглиги, молекуларнинг ҳаракат йўналиши билан боғлиқ.

Физик ва кимёвий ютилиш содир бўлиши мумкин. Адсорбция жараёнлари газларни заҳарли чиқиндилардан тозалашда экологик муаммоларни ечишда катта аҳамиятга эга. Газ ва каттик фазалар ўзаро таъсирида жараён каттик модда юзасида боради.

Шу муносабат билан мувозанат каттик юза ва газ фаза орасидаги тарқалиш қонуни билан ҳарактерланади, ҳамда каттик модданинг ютиш қобилятига ҳам боғлиқдир. Агарда физикавий ютилишда мувозанат паст ҳароратда тез борса, хемосорбция кўпроқ энергия активлигини талаб қилади. Аррениус қонунига биноан:

$$G_a = f(P^*) \quad (5.5)$$

$$\text{Люнгмер изотермаси: } G_a = \frac{ABp^*}{1 + Ap^*} \quad (5.6)$$

бу ерда: G_a - адсорбент ютган модда миқдори. P^* – мувозанат босими; A , B – ютувчи ва ютиладиган моддалар хоссасига боғлиқ бўлган константалар.

Физикавий ютилишдаги мувозанатли ва амалдаги (ҳақиқий) маҳсулот чиқишини ютиладиган модданинг концентратциясини ёки босимини ошириб, кўпайтириш мумкин, бунда нисбатан паст ҳарорат бўлиши лозим. Кимёвий ютилишда (хемосорбция) ҳақиқий маҳсулот миқдорини кўпайтириш учун ҳароратни кўтариш керак бўлади. Жараённинг умумий тезлиги энг кичик тезликка эга бўлган босқич билан белгиланади. Газ - каттик моддалар орасидаги ўзаро таъсир қуйидаги босқичлардан иборат:

1. Газсимон реагентнинг газ оқимидан каттик модда юзасига диффузияси.;
2. Газсимон реагентнинг каттик ҳолдаги реакция маҳсулотлари қатлами

орқали диффузияси;

3. Қаттиқ реагент юзасида кимёвий реакция ;
4. Газсимон маҳсулотнинг қаттиқ ҳолдаги реакция маҳсулотлари қатлами орқали диффузияси;
5. Газсимон маҳсулотнинг газ оқими ядросига диффузияси.

Жараён босқичларини таҳлил қилиб, уни тезлатувчи шароитлар яратиб маҳсулот чиқаришни ошириш мумкин. Агар реакция қайтмас бўлса 4 - ва 5 - босқич бўлмайди. Г – Қ система учун аппарат яратишда қуйидаги маълумотлар зарур:

- А) Кинетика қонуниятлари, яъни қаттиқ модда сиртидаги реакция тезлиги тенгламаси.
- Б) Аппаратдаги иккала фазанинг ҳаракат (гидродинамик) шароити.
- В) Ҳароратнинг тақсимланиш маълумотлари.

Кўпчилик катализаторсиз жараёнлар Г – Қ системада юқори ҳароратда кетади.

Гетероген система С – Қ саноатда кўп қўлланадиган система ҳисобланади.. Бундай жараёнларга қаттиқ моддаларнинг эриши, суюқликдан кристаллга тушиши, полимерланиши киради. Қаттиқ моддаларнинг эриши – бу физик ҳамда кимёвий жараёндир. С– Қ системаларда мувозанат фазалар қоидасига асосланган ва фазовий ҳолат диаграммаси ёрдамида ифодаланади. Мувозанат ҳолатидаги маҳсулот миқдорини кўпайтиришга эритмадан қаттиқ эриган модданинг концентрациясини ошириб, эритувчини буғлатиб ёки эритмани совутиб эришиш мумкин. Физикавий эриш тезлиги диффузия қонуни, фазалар тўқнашуви сирти орқали аниқланади.

$$g = k \cdot F(C_{\text{тўйин}} - C) \quad (5.7)$$

бу ерда: k – эриш тезлиги коэффиценти бўлиб, кристал панжаранинг бузилиши ва диффузия тезлигига боғлиқ. Физик эриш тезлиги коэффиценти айрим ҳолларда қуйидагича ифодаланади:

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (5.8)$$

бу ерда: D – эриган модданинг диффузия коэффиценти; δ - чегаравий

диффузион қатламнинг шартли қалинлиги.

Эриш тезлиги эриган модда концентрациясининг ошиши билан камаяди.

С-Қ системалар учун саноатда физик ва кимёвий жараёнлар амалга ошириладиган реакторлар қўлланади. Кўпчилик кимёвий реакциялар С-Қ системада диффузион майдонда кетади. Шунинг учун турли кўринишдаги аралаштиргичлардан фойдаланилади. Саноатда бундай системалар учун фильтрловчи қатламли, мавҳум қайновчи, аралаштиргичли, циркуляцион – оқимли, қувурли ва бошқа реакторлар ишлатилади.

VI боб

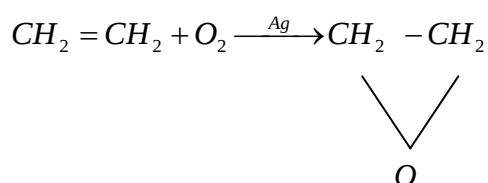
САНОАТ КАТАЛИЗИ

1-§. КАТАЛИЗНИНГ АҲАМИЯТИ ВА ҚЎЛЛАНИШ ДОИРАСИ

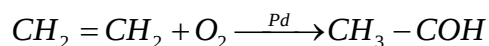
Кимёвий реакцияларни тезлатувчи қулай йўллардан бири катализатор қўллашдир. Шунинг учун охириги йилларда ўзлаштирилаётган кимё саноатдаги кўпгина янги ишлаб чиқаришлар (90%) катализатор иштирокида боради. Катализатор иштирокида кимёвий реакциялар минг ва миллион марта тезлашади, анча паст ҳароратда кетади ва иқтисодий фойдалидир. Бир қатор саноат жараёнларни катализаторни қўллаш оқибатида амалга оширишга муяссар бўлинди. Водородни, аммиакни, азод ва сульфат кислоталарни ва бошқа бирикмаларни олишда катализ қўлланилади. Катализаторлар иштирокида юқори бирикмали моддалар олинади, нефть маҳсулотлари парчаланади (крекинг). Катализаторларнинг моҳияти шуки, у кимёвий реакциялар тезлигини оширади, реакцияда қатнашади, моддалар билан оралиқ кимёвий ўзаро муносабати бўлади. Лекин реакция охирида ўзининг кимёвий структурасини тиклайди. Ҳар хил моддалар катализатор бўлиши мумкин, масалан: газлар (NO), суюқликлар, қаттиқ моддалар. Катализаторлар моддалар ва катализатор фазовий шароитига қараб гомоген ва гетероген ёки микрогетероген бўлиши мумкин. Суюқ муҳитда коллоид заррачалар микрогетероген катализатор бўлиб хизмат қилади.

Катализаторларнинг реакцияга таъсири бошқа сабаблар таъсиридан ўлароқ фарқ қилади (ҳарорат, босим).

Мисол: Ҳароратнинг ошиши ўзаро таъсир қилувчи моддаларнинг молекуляр активлиги ошиши натижасида реакцияни тезлатади, яъни энергетик сатҳи ошади. Катализатор қўллаш натижасида асосий реакциялар тезлашиб, бошқа реакцияларнинг кетишига тўсқинлик қилади. Олинадиган маҳсулот қўлланиладиган катализаторлар турига ҳам боғлиқ бўлади. Агарда этиленни кумуш катализатор иштирокида оксидласак этилен оксиди ҳосил бўлади:



Агарда оксидланиш палладий иштирокида борса ацетат альдегиди ҳосил бўлади.



Реакция тезлигига катализаторларнинг таъсири шундаки, у реакция тезлигининг константасини оширади.

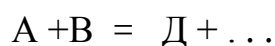
$$g = k \cdot \Delta C \quad (6.1)$$

Катализаторнинг реакция тезлигини оширишининг сабаби шундаки, у кимёвий реакциянинг активланиш энергиясини камайтиради. Катализатор қатнашганда реакция йўналиши ўзгаради. Бунда реакция бир қатор элементар босқичларда боради ва кам энергия активлигини талаб қилади (катализаторсиз борадиган тўғри реакцияга қараганда). Шундай қилиб, биз кўрдикки, активланиш энергияси қанча кам бўлса, реакция тезлиги шунча кўп бўлади.

$$k = k_0 e^{-(E/RT)} \quad (6.2)$$

Умумий ҳолда катализаторсиз ва катализатор иштирокида борадиган реакцияларни кўриб чиқамиз.

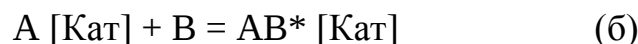
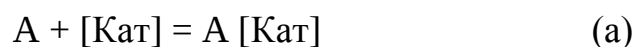
Катализаторсиз:





Маҳсулот ҳосил бўлиши актив комплекс орқали амалга ошади.

Катализатор иштирокида реакция бир нечта элементар босқичда боради :



57-расмда каталитик (I) ва нокаталитик (II) реакцияда система энергиясининг ўзгариши ифодаланган. E_K ва E реакциянинг энергия активацияси, e_1 ва e_2 оралик босқичлар (a) ва (б) нинг энергия активацияси бўлиб, агар $E_K < E$ бўлса катализ жараёни ижобий хисобланади.

Катализатор активлиги реакция катализатор иштирокидаги тезлик константасининг $k_{кат}$ катализаторсиз k га нисбати билан аниқланади.

$$A = \frac{k_{кат}}{k} = \frac{e^{-(E_{кат}/RT)}}{e^{-(E/RT)}} = e^{\Delta E/RT} \quad (6.3)$$

бу ерда: A – катализатор фаоллиги;

$k_{кат}$, k – катализатор иштирокида

ва катализаторсиз реакциянинг

тезлик константаси; ΔE – каталитик

жараёнда активланиш энергиясининг

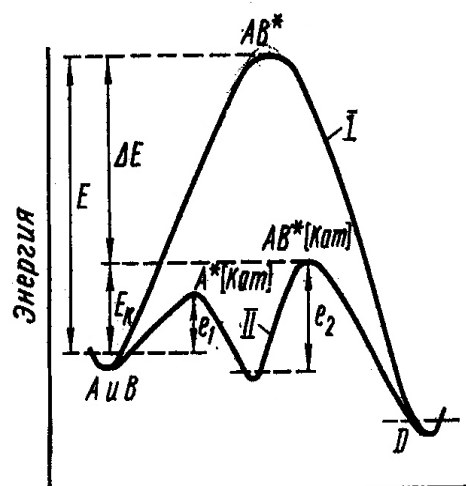
пасайиш қуввати ёки каталитик реакциянинг

активланиш энергиясининг нокаталитик

реакцияга нисбатан камайиши; $E_{кат}$, E –

катализаторли ва катализаторсиз реакциянинг

активланиш энергияси.



Реакция йўналиши

57-расм. Нокаталитик (I) ва каталитик(II) реакцияларда таъсирлашувчи системалар энергиясининг ўзгариши.

$$\Delta E = E - E_{кат} \quad (6.4)$$

Агарда $\Delta E = 41800$ Дж/моль, $T = 600$ К бўлса, у ҳолда катализли реакция тезлиги катализаторсиз реакция тезлигидан неча марта кўплигини билиш мумкин.

$$A = e^{\frac{41800}{8,3 \cdot 600}} = 4 \cdot 10^3 \text{ мартаба.}$$

Саноат катализаторлари қуйидаги технологик хусусиятга эга: фаоллик (активлик), ёндириш ҳарорати, танлаш таъсири, заҳарланиш, ишқаланишга чидамлиги ва бошқ. Катализаторларнинг асосий хусусиятларидан бири бу унинг фаоллигидир (A). Жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи доимий бўлганда катализатор фаоллиги қуйидаги формула орқали топилади:

$$A = \mathcal{G}_{кат} - \mathcal{G}(1 - \varphi_{кат}) \quad (6.5)$$

$\mathcal{G}_{кат}$ ва $\mathcal{G}$ - катализаторли ва катализаторсиз кимёвий реакция тезлиги.

$\varphi_{кат}$ - катализатор эгаллаган реакцион ҳажм қисми.

Катализатор фаоллигини солиштириш учун фаолликни каталитик жараён интенсивлиги орқали ифодалаш мумкин:

$$A = G_{max} / v\tau \quad (6.6)$$

G_{max} - вақт бирлигидаги маҳсулот миқдори.

Умумий ҳолда, катализатор активлиги бир нечта технологик режим параметрларининг функцияси бўла олади:

$$A = f(C_{кат}, C_a, C_{бош}, C_{max}, C_{ар}, T, P, S_{сол}, d_{зар}, \chi_{эговак}, M_{бош}, M_{max}...) \quad (6.7)$$

Катализатор қанча актив бўлса, шунча паст ҳароратда жараён кетиши мумкин, бу иқтисодий ва технологик авзалликка олиб келади.

Гомоген ва гетероген катализда борадиган каталитик реакциялар катализатор ва модданинг таъсирига қараб 2 та асосий синфга бўлинади: 1) оксидланиш ва қайтарилиш (гомолитик); 2) кислота-асосли (гетеролитик). Катализнинг оксидланиш-қайтарилиш электронли механизми катализатор билан реагент орасидаги электронлар алмашилиши билан ифодаланади. Бу реакцияга кирувчи молекулада электронлар ўтишини енгиллаштиради. Кислота-асосли катализ механизм-реакцияга кирувчи молекула ва катализатор орасида протон

ёки ион алмашинуви билан белгиланади. Ҳосил бўлган оралиқ зарядланган комплекс барқарор бўлмай, парчаланади ва бошқа молекула билан реакцияга киришади. Оксидланиш ва қайтарилиш реакциясида катализаторлар сифатида ўзгарувчан металллар қўлланилади (уларнинг оксидлари, сульфатлари ҳам). Кислота ва асосли каталитик реакцияларда – кислота ва асос катализаторлар қўлланилади.

Танланган (селективли) катализ - бу катализ бир нечта реакциялардан фақат битта реакцияни тезлаштиради у органик маҳсулотлар саноати учун жуда катта аҳамиятга эга. Катализаторни танлаш $T_{кат}$ катталиги бутун маҳсулот чиқиш тезлигининг асосий дастлабки реагентларнинг барча йўналиш бўйича айланиши тезлигининг йиғиндисига нисбатан топилади:

$$T_{кат} = \frac{G_б}{G_б + G_{қўш}} \quad (6.8)$$

бу ерда: $G_б$ - бутун маҳсулотга айланувчи дастлабки хом ашё, моль; $G_{қўш}$ - қўшимча маҳсулотга айланувчи дастлабки хом ашё .

Катализатор сифатида реакция давомида бирор оралиқ маҳсулот хизмат қилса, бундай реакция автокаталитик реакция дейилади.

2-§. Қаттиқ катализаторларнинг хоссалари ва уларни тайёрлаш.

Саноат қаттиқ катализаторлари индивидуаль моддалар эмас, яъни битта моддадан иборат эмас. Катализаторлар алоҳида қўлланилмайди. Таъсир қилувчи уюшма таркибида бўлади. Бу уюшма катализатор, активатор ва кўтариб юрувчилар (ташувчи)дан иборат бўлади. Улар мураккаб арлашмадан иборат бўлиб, контакли масса деб аталади. Контакли массада катализатор асосий реагент ҳисобланиб, қолгани активатор (модификаторлар) ва ташувчилардан иборат. Активатор катализатор активлигини оширади. Мисол: $V_2 O_5$ га ишқорий металллар оксиди қўшилади. Ташувчи бўлиб, иссиққа чидамли, шиша, ғовак модда хизмат қилади. Алюминий оксиди, силикатъ, каолин, асбест, активланган кўмир ва ҳ.к.

Катализатор куйидаги усулларда тайёрланади:

1. Гидроксид ёки корбанатларни ташувчи ёки (ташувчисиз) уларнинг туз эритмаларидан чўкмага туширилиши. Чўкмага туширилган контакт масса формага

келтирилиб, тобланади. Кислота –асосли реакция катализаторлари юқорида айтиб ўтилганидек компонентлари чўкмага биргаликда туширилиб тайёрланади, масалан геллар (алюмосиликаторлар, силикагеллар) билан биргаликда коагуляцияланади. Контакт масса таблетка, гранула, донсимон шаклда формаланади.

2. Катализаторлар активатор ва ташувчилар билан боғловчи моддалар қўшилиб аралаштирилади. Ҳосил бўлган порошок прессланади.

3. Бир неча моддаларнинг (металлар, оксидлар) суюқлантирилиши, сўнгра водород билан қайтарилиши (масалан амиак синтезида темир катализатори), айрим ҳолларда металлларнинг бири ишқорсизлантирилиши. Масалан: гидролизлашда қўлланадиган скелетли никель катализаторини тайёрлаш учун аввал алюминий ишқорсизлантирилади, сўнг никель билан суюлтирилиб тайёрланади. Айрим пайтларда турли металл қотишмаларидан тайёрланган катализатор ингичка тўрсимон кўринишда тайёрланади. Аммиак оксидланиши учун платино – палладий – родий тури қўлланади.

4. Ўзида катализатор ва активатор тутган эритмани ғоваксимон ташувчига шимдириш, сўнгра уни қуриштиб тоблаш.

Бундай турдаги катализаторларга металл, оксидли, тузли, кислота ва асослилари киради. Катализатор сифатида яна айрим минерал ва уларнинг аралашмаси масалан алюмосиликатлар, темир оксиди, бокситлар ва бошқалар қўлланилади.

Активатор ёки промоторлар деб катализатор активлигини оширувчи моддаларга айтилади. Масалан, сульфат кислота ишлаб чиқаришда қўлланиладиган ваннадийли контакт массада V_2O_5 нинг активлигини ошириш учун ишқорий металл оксидлари қўшилади. Бу ерда катализатор активацияси қўшимчалар билан катализатор ўртасидаги қандайдир кимёвий ўзаро таъсирлашув натижасида юзага келади. Қўшимчалар катализатор билан яна қаттиқ эритма ҳосил қилиши мумкин, айрим пайтда активатор актив катализатор юзасини ошириб бериб, яна захарловчи моддалардан ҳимоя қилади. Ташувчи ёки трегерлар деб, иссиққа чидамли, мустаҳкам, ғовакли моддалар бўлиб, катализатор

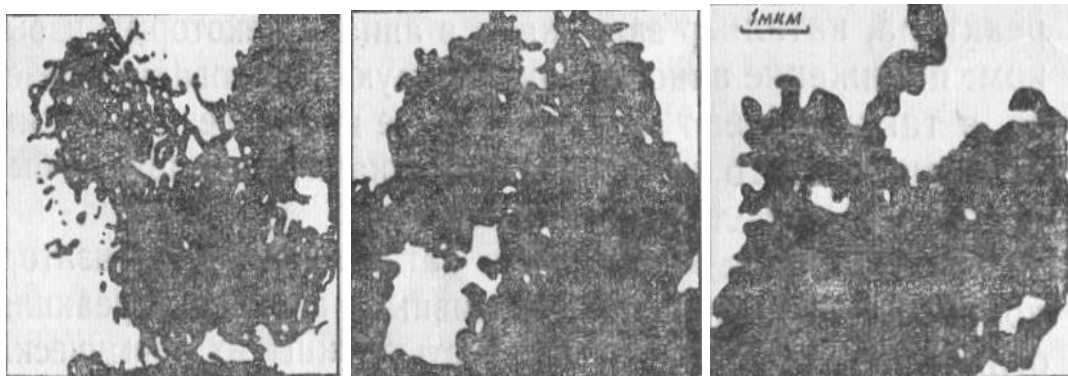
эритмадан чўктирилиб ёки бошқа усуллар билан ташувчиларга киритилади. Ғовакли ташувчиларга катализаторларни киритиш орқали, уларнинг солиштирма сирт тарангичини, иссиққа чидамлилигини ошириш мумкин. Катализатор пишиб қолишининг олди олинади.

Бундан ташқари нодир металллар тежаллади. Pt, (платина) Pa (палладий) Ag (кумуш) ва бошқалар иссиқлик босими таъсирида массасини йўқотиши мумкин. Ташувчиларга киритилганда улар ғоваклар ичига жойлаштирилганда масса йўқотишлар металлларнинг тўрсимон ҳолатига қараганда деярли содир бўлмайди.

Ташувчи катализатор активлигига одатда, активатор сифатида таъсир кўрсатади. Ташувчилар сифатида кўпинча алюминий оксиди, силикагель, синтетик алюмосиликатлар, каолин, асбест, турли тузлар ва активланган кўмир ишлатилади.

Катализаторга ҳарорат таъсири

Ҳарорат таъсирида катализатор структураси ўз кўринишини ўзгартиради. Бунда ташқи актив марказлар юқори ҳарорат таъсирида йўқолиб боради (58-расм).



а)	б)	в)
Ҳарорат таъсир этилмаганда	Ўртача ҳарорат таъсирида	Юқори ҳарорат таъсирида

58 – расм. Ҳарорат таъсирида катализатор кристалл панжараларининг ўзгариши.

Катализаторга босим таъсири

Каталитик жараёнлар кўпинча ҳароратдан ташқари босим таъсири остида ҳам олиб борилади. Босим таъсирида вақт ўтиши билан катализаторлар турлари ёки панжаралари муртлаша бошлайди. Катализатор турлари узилиб кетиб аста-секин уқаланиб кета бошлайди. Шунинг учун ҳам кўпинча нодир металллардан ясалаган панжаралар металмас, ёки оддий металл қотишмаларидан тайёрланган панжаралар билан устма – уст ҳолда жойлаштирилади.

Ишлаб чиқариш катализаторларига қўйиладиган талаблар

1. Етарли юқори активлик
2. Захарловчи моддалар таъсирига чидамлилиги
3. Танланганлик
4. Ишда барқарорлиги
5. Етарлича иссиқликни ўтказиш
6. Механик мустаҳкамлиги
7. Арзонлиги

Мавҳум қайнаш реакторида қўлланадиган катализаторларга қўшимча яна талаб қўйилади. Гранула ва донсимон катализаторларнинг бир бири билан, реактор деворига, иситиш мосламаларига урилиши ва ишқаланишига чидамлилиги. Саноат катализатори ишининг интенсивлиги (активлиги) қуйидаги формула орқали аниқланади.

$$S = V_{ox} C_{max} S_{max} \quad (6.13)$$

$$S = V_{boш} C_{boш} X S_{max} \beta \quad (6.14)$$

бу ерда: V_{ox} , $V_{boш}$ - 1 м^3 катализатор юзасидан ўтган газнинг бошланғич ва охири ҳажмий тезлиги, $\text{м}^3/\text{с}$; C_{max} ва $C_{boш}$ – бошланғич ва охири маҳсулот концентрацияси, ҳажмий улуш; X – дастлабки модданинг айланиш даражаси, улуш бирлигида; S_{max} – тоза маҳсулот зичлиги, $\text{кг}/\text{м}^3$; β – реакцион аралашманинг ҳажми ўзгаришини ҳисобга олишда тўғирловчи коэффициент.

Катализаторларнинг асосий хусусиятлари.

Катализаторларнинг асосий хусусиятларига қуйидагилар киради :

1. Катализаторнинг активлиги

2. Ёниш ҳароратси.

Таъсирлашаётган моддаларнинг минимал ҳароратси жараён кетишини ва тезлигини амалий жихатдан таъминласа, бу ҳарорат катализаторнинг ёниш ҳароратси дейилади. Каталитик жараён қанчалик паст ҳароратда кетса, шу реакциядаги катализатор актив ҳисобланади.

3. Катализатор селективлиги ёки танланиши.

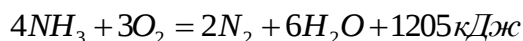
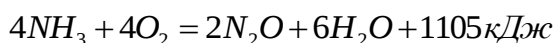
Кўпинча асосий реакция билан бир вақтда параллел реакциялар содир бўлади. Катализатор эса шу реакцияларнинг фақат биттасини тезлаштириб, қолганига таъсир этмаслиги мумкин, органик синтезларда бундай катализ муҳим аҳамиятга эга.

$$S_{кат} = \frac{G_{ас.мах}}{C_{ум.бош}} = \frac{G_{ас.мах}}{G_{ас.} + G_{қўш}} \quad (6.15)$$

бу ерда: $G_{ас.мах}$ -асосий маҳсулотга айланадиган дастлабки моддалар миқдори, моль ёки кг; $G_{қўш}$ – қўшимча маҳсулотга айланадиган дастлабки моддалар миқдори, моль ёки кг; $G_{ум. бош}$ – маҳсулотга айланган дастлабки модданинг умумий миқдори, моль ёки кг.

Мисол: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 986 \text{ кДж}$

Бу реакция платина катализатори иштирокида боради. Бу реакциядан ташқари яна иккита параллел реакция ҳам кетади.



Бу реакция ўзидан жуда кўп иссиқлик ажратиб чиқазгани учун аҳамиятга эга. Лекин бу реакция платина катализатори иштирок этганда амалга ошмайди. Катализатор иштироки уларнинг реакция тезлигини камайтиради.

4. Катализатор захарланиши.

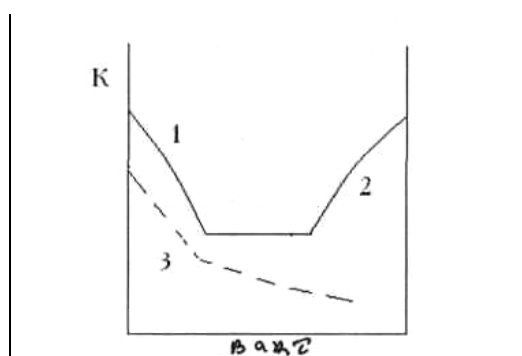
Катализаторлар оз миқдордаги кантакт захарловчи моддалар таъсирида ўз активлигини йўқотадилар. Бу жараёнга катализатор захарланиши деб аталади. Захарловчи кантактли моддалар дастлабки моддалар билан реакцион зонага кириб қолади. Улар газ, суюқ ҳолатда бўлиш мумкин. Захарланиш бу – актив сирт юзида қоплама ҳосил бўлишидир.

Катализатор заҳарланиши қуйидаги формула орқали аниқланади:

$$\alpha = \frac{k_{\text{захар}}}{k} \quad (6.16)$$

k -реакция тезлиги константаси.

Заҳарланиш қайтар ва қайтмас бўлади. Қайтар заҳарланишда катализатор активлиги заҳарловчи моддалар билан тўқнашган пайтда вақтинча йўқотилади. Қайтар заҳарланишда катализатор активлиги бутунлай йўқолади. Жараёни давом эттириш учун янги катализатор массаси олинади. Ёки заҳарланган катализатор регенирацияланиб, сўнг жараёнга қайтарилади. (59 - расм).



59-расм. Вақт бўйича тезлик константасининг ҳолатлари

- 1 — қайтар заҳарланиш;
- 2 — қайтмас заҳарланиш;
- 3 — активликнинг тикланиш ҳолати;

Катализатор заҳарланишининг олдини олиш учун уни заҳарловчи моддалардан тозалаш лозим. Агар углерод бирикмалари билан юзаси қопланса, бу катализаторларни ёндириш керак.

Металл катализаторлари заҳарланишига жуда мойил ҳисобланади. Айниқса нодир металллар тез заҳарланади. Металл оксидлари металлларга қараганда камроқ таъсирчан бўлади. Катализаторларни заҳарловчи моддаларга қуйидагилар киради: CO, SO, N₂O, PH₃, H₂S, NH₃ A1 сув буғлари ва бошқалар.

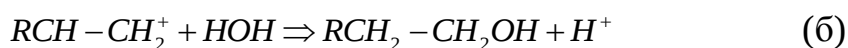
3-§. ГОМОГЕН КАТАЛИЗ.

Гомоген катализ деб реакцияга киришувчи реагентлар билан катализаторлар бир хил фазада бўлишига ва жараён шу фазада кетишига айтилади. Бир жинсли фазаларда каталитик реакцияларни олиб бориш осон ва қулайдир. Гомоген катализ суюқ ва газ муҳитида бўлиши мумкин. Реакция механизми оралик маҳсулотларнинг олинган фазада ҳосил бўлишига асосланган. Оралик комплекс

беқарор бўлгани учун парчаланиб катализатор қайта тикланади. Гомоген катализ жараёни реагентлар билан катализаторларнинг таъсирлашув турига қараб қуйидагича классификацияланади (синфланади):

Оксидловчи-қайтарувчи ва кислота-асосли. Фазовий ҳолатига қараб суюқ фазада эритмада ва газфазада. Эритмада катализатор сифатида кислоталар (катион H^+) асослар (анион OH^-), металл ионлари (Me^+ , Me^{2+}) ҳамда эркин радикал ҳосил қилувчи моддалар қўлланилади.

Кислота–асосли (ионли) катализнинг эритмадаги механизми қуйидагича боради: катализатор билан реакцияга киришувчи моддалар ўзаро протонларни алмаштирадилар. Кислотали катализда протон (ёки мусбат ион) аввал катализатордан реакцияга киришувчи молекулага ўтади. Асосли катализда эса катализатор реагент молекуласига нисбатан аввал протон акептори ёки анион донори бўлиб иштирок этади. Кейинги босқичда протон қайтар йўналишда ҳаракатланади ва катализатор ўз хоссасини тиклайди. Катализатор активлиги кислота-асосли таъсирлашувида протонни реагентга осонлик билан беришига боғлиқ бўлади (кислотали катализ) ёки протонни реагентдан осонликча ўзиб олишга (асосли катализ) асосланган. Катализатор активлиги-кислота ва асосларнинг диссоциация константаси ошиши билан ортади. Бундай турда гидротация, дегидратция, гидролиз, этерификация, эритмадаги поликанденсация реакциялари кетади. Эритмада борувчи кислота-асосли катализга олефинларнинг гидротацияси мисол бўла олади. Жараёнда катализатор сифатида кислоталар (НА) қўлланади.



а) босқичда катализатор донор сифатида иштирок этади; в) босқичда катализатор регенирацияланади.

Ионлига эритмада кетувчи оксидловчи-қайтарилувчи каталитик реакциялар ҳам мисол бўлади. Бунда жараён ўзгарувчан валентли металл ионлари билан тезлаштирилади: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} .

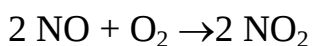
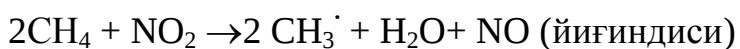
Масалан, SO_2 SO_3 га гомоген шароитда оксидланиши Fe^{3+} ионлари иштирокида FeSO_4 этирмасида олиб борилади.

Газ фазали гомоген катализ-реагент ва катализатор газ ҳолатда бўлади. Бундай жараёнлар кам учрайди. Мисол: буғ ҳолдаги триэтил фосфат иштирокида сирка кислотанинг дегидратцияси, азот оксидлари иштирокида метаннинг ҳаво билан оксидланиб формальдегидга айланиши, сув буғлари иштирокида CO нинг CO_2 га оксидланиши. Газ фазали катализ молекуляр ва радикаль занжир механизми бўйича кетади. Каталитик реакциянинг молекуляр механизми катализатор ва реагентларнинг ўзаро атомларини алмаштиришга асосланган. Молекуляр механизмда боровчи газли каталитик реакцияга мисол қилиб кислород ёки хлор атомларининг кўчиб ўтишини олиш мумкин. Шу ҳолда SO_2 SO_3 га оксидланади:

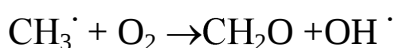


Гомоген катализнинг радикал механизми суяқ ва газ фазада кетиши мумкин. Катализатор реакцияни занжир механизмида йўналтириб, ўзи инициатор ролини ўйнайди. Реакция эркин радикалларнинг энергияси ҳисобига тезлашади. Бундай механизм бўйича айрим газ ҳолдаги оксидланиш реакциялари, суяқликда кетувчи полимеризация реакцияси боради. Радикал механизмда газфазали каталик реакцияга типик мисол қилиб метаннинг формальдегидга азот оксидлари иштирокида кетувчи жараёни олиш мумкин. Метан азот оксидлари билан таъсирлашиб занжир реакциясини ҳосил қилади ва қуйидаги содда схема кўринишида кетади:

1. Занжир пайдо бўлиши:

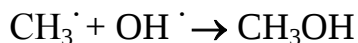


2. Занжир ўсиши.



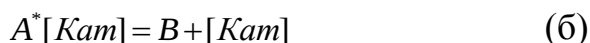
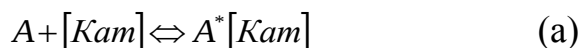


3. Занжир узилиши.



Реакция тўлиқ ва тўғри кетганда азот оксидлари формальдегид ҳосил бўлишини тезлаштиради. Бундан ташқари оралиқ реакциялар ҳам кетади. Бунда CH_3OH , CH_2O , HCOOH , CO , CO_2 ва ҳосил бўлади.

Гомоген катализ газ ва суюқ муҳитда бориши мумкин. Суюқ ҳолатдаги катализатор бўлиб кислоталар, ишқорлар, металл ионлари, газ ҳолатда-азот оксидлари ва бошқаларга хизмат қилиши мумкин. Гомоген каталитик жараёнлар тезлиги реакцияга киришаётган моддалар концентрациясига, катализатор концентрациясига, ҳарорат, босим ва ҳ.к. га боғлиқ. Жараён тезлигининг реакцияга киришувчи моддалар ва катализатор концентрациясига боғлиқлиги элементар босқичлар тезлигининг нисбатидан ва уларнинг мувозанат ҳолатидан топилади. Содда ҳолда $A \rightarrow B + \dots$ мономолекуляр каталитик жараён икки босқичда кетади:



Агар катализнинг умумий тезлиги (а) босқич билан лимитланса, у ҳолда кинетик тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

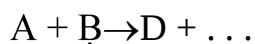
$$\mathcal{J} = dC_B / d\tau = k_1 C_A C_{кат} \quad (6.9)$$

агар лимитловчи босқич (б) бўлса, у ҳолда

$$\mathcal{J} = dC_B / d\tau = k_2 K C_A C_{кат} \quad (6.10)$$

бу ерда: k_1 ва k_2 – (а) ва (б) босқичларнинг тезлик константалари; $C_{кат}$ – катализатор концентрацияси; K – қайтар (а) босқичнинг мувозанат константаси.

Агар катализатор концентрацияси (а) реакцияда стехиометрик қийматдан кичик бўлса, юқоридагилар тўғри келади. Энди бинар реакция учун кўрамыз:



(масалан, этилен гидротацияси), у қуйидаги схема бўйича кетади:

а) $A + [\text{кат}] = A^* [\text{кат}]$ – энергия активацияси e , бўлганда

б) $A^* [\text{кат}] + B = AB^* [\text{кат}] = D + [\text{кат}]$ – энергия активацияси e_2 бўлганда

Агар а) лимитловчи (етакчи) босқич бўлса, яъни $e_1 \gg e_2$ бўлса, у ҳолда умумий тезлик A реагент ва катализатор (этилен гидротациясида H^+ ионига) концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Бу ҳолат катализатор канцентрацияси а) босқичда стехиометрик қийматидан кичик бўлгунча давом этади.

$$U = dC_D / d\tau = k_1 C_A C_{\text{кат}} \quad (6.19)$$

Агар б) босқич лимитловчи бўлса, яъни $e_1 \ll e_2$ бўлса, у ҳолда жараёнинг умумий тезлиги $A^*[\text{кат}]$ актив комплекс ва B реагентнинг концентрациясини пропорционал бўлади.

$$U = dC_D / d\tau = k_2 C_{A^*[\text{кат}]} C_B \quad (6.20)$$

Бу ерда k_2 -б) босқичнинг тезлик константаси. $C_{A^*[\text{кат}]}$ катталик а) қайтар реакциянинг мувозанат константаси орқали топилади:

$$K = C_{A^*[\text{кат}]} / C_A C_{\text{кат}} \quad (6.21)$$

$$\text{Бундан келиб чиқиб: } u = dC_D / d\tau = k_3 K C_A C_B C_{\text{кат}} \quad (6.22)$$

Гомоген–каталитик жараёнларда ҳарорат, босим ва аралаштиришнинг таъсири худди гомоген жараёнларнинг умумий кенетик қонуниятларига ўхшайди. Гомоген катализаторларнинг камчилиги уларни тайёр маҳсулот таркибидан ажратиб олиш қийин, натижада уларнинг йўқолишига олиб келади.

Суюқлик ёки газ маҳсулотлардан катализаторлар ажратиб олинаётган вақтда бир қисми йўқотилади ёки чиқаётган маҳсулот улар билан ифлосланади. Гетероген катализда эса, қаттиқ катализаторларни чиқаётган газ ёки суюқ маҳсулотдан ажратиб олиш осондир. Гомоген катализ учун асосан камерали, минорали, иссиқлик алмаштиргичли трубкали, насадкали миноралар ва бошқалар

қўлланилади. Суюқ ҳолда бўлса турли аралаштиргичи бўлган реакторлар қўлланилади (44-48 расмлар).

4-§. ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ ВА РЕАКТОРЛАР.

Гетероген катализда реакция маҳсулотлари каттик катализаторлардан осон ажратилади.

$$g = \frac{dC_M}{d\tau} = kC_A C_{кат} \quad (6.11)$$

Шунинг учун саноат гетероген катализаторлар гомоген катализаторларга қаратилган кўп қўлланилади. Гетероген катализда оралик маҳсулотлар катализатор сиртида ҳосил бўлади, бошқа фаза ҳосил қилмайди. Катализ жараёни каттик ғовакли катализатор иштирокида қуйидаги кичик босқичлардан ташкил топади:

- 1) Реакцияга кирувчи моддалар оқим ўзагидан катализатор сиртига диффузияси.
- 2) Реакцияга киришувчи моддаларнинг катализатор ғовакларига диффузияси.
- 3) Катализатор юзасида актив адсорбция (хемосорбция) бунда сиртки кимёвий бирикма-актив комплекс ҳосил бўлади.
- 4) Сиртки комплекс ҳосил бўлган атомларнинг қайта жойланиши. Бунда маҳсулот-комплекс ҳосил бўлади.
- 5) Катализатор юзасидан оқим ўзагига маҳсулотнинг диффузияси.

Гетероген каталитик жараённинг умумий тезлиги алоҳида босқичлар тезлиги билан аниқланилади ва энг кам тезлик билан белгиланади. Каталитик жараён-кинетик, ташқи диффузия, ички диффузия областларида бўлиши мумкин. Кинетик областда каталитик жараён тезлигини ошириш асосан ҳароратни кўпайтириб амалга ошириш мумкин. Ташқи диффузия областларида тезлик реагентнинг диффузия коэффиценти ва маҳсулот концентрацияси билан аниқланади.

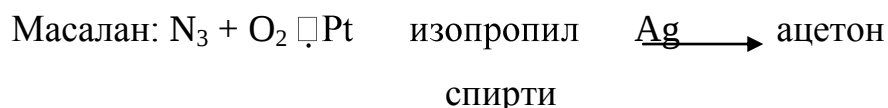
$$g = \frac{dG}{d\tau} = -D_s S \frac{dC}{dz} \quad (6.12)$$

бу ерда: G -махсулот миқдори; C -модда концентрацияси; S -катализатор заррачасининг юзаси; D , -диффузия коэффициентининг эффекти; τ - вақт; z — йўналиш.

Жараёни тезлатиш учун оқимни яхши аралаштириш керак. Контактли аппаратлар гетероген каталик жараёнлар учун қўлланади.

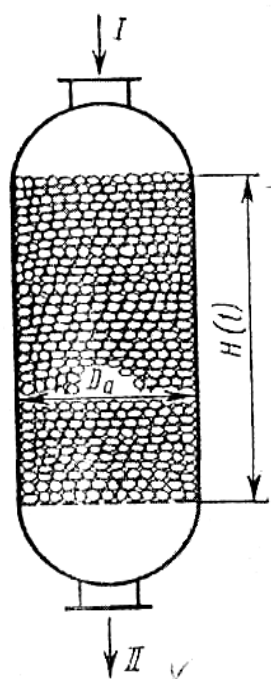
Гетероген катализли реакторлар кўпинча контактли аппаратларда олиб борилади. Бунда газ қаттиқ ҳолатдаги катализатор билан таъсирлашади. Контактли аппаратлар узлуксиз, интенсив равишда ишлаши керак. Ишлаб чиқаришда $G-[K]_g$, $G-[K]_c$ ва $C-[+]$ к фазали жараёнлар олиб борилади. Ҳарорат режимида кўра гетероген-каталитик реакторлар адиабатик, изотермик, политермикка бўлинади.

Олинадиган хом ашё билан хом ашёнинг аралашуви даражасига қараб идеал сиқиб чиқарувчан ва тўлиқ аралаштирувчи режимда ишлайдиган каталитик реакторлар бўлади. Яна тўлиқмас аралаштирувчи каталитик реакторлар ҳам бор. Гидродинамик режимга кўра, яъни қаттиқ катализатор заррачаларининг газ оқими билан таъсирлашувига қараб каталитик реакторлар қуйидаги группаларга бўлинади: 1) +ўзғалмас қатламли (филтрловчи) катализатор бўлган; 2) Мавҳум қайновчи қатламли катализатори бўлган; 3) Тўхтовсиз ҳаракатланувчи катализаторли реакторлар (катализатор ҳар томонлама реактор баландлиги бўйича ҳаракат қилади); 4) Юза бўйича таъсирлашувда бўладиган контактли аппаратлар—бу аппаратларда катализатор сетка сифатида ишланиб юқори актив катализаторлардан Cu , Ag , палладий-радиявий, фойдаланилади. Асосан тез кетадиган экзотермик реакциялар учун қўлланилади. Яна тўрсимон кўринишда бўлади.



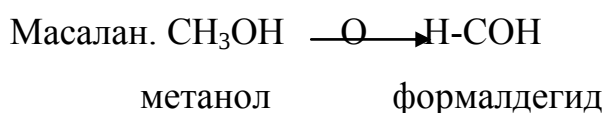
Кўзғалмас қатламини катализатори бўлган реакторлар. 1) Энг кўп тарқалган усулдир. Унда катализаторлар панжараларда ёки полкалар кўзғалмас ҳолатда жойлаштирилади.

Газлар улар орқали ўтади ва идеал сиқиб чиқариш режимида ишловчи реакторларда қўлланилади. Катализатор формаси дон, таблетка, гранула кўринишида бўлади. Размери 4-5 мм бўлади. Ундан кичкина бўлса, катализаторнинг гидравлик қаршилиги ошиб кетиб, катализаторлар қотиб қолиши мумкин. Катализатор солинган полкалар сони хар хил бўлади. Фильтрловчи қатламли аппаратлар иссиқлик алмашинувчан қурилмаси билан ва иссиқлик алмашинувчан қурилмасиз бўлади. (60,61 -расмлар).



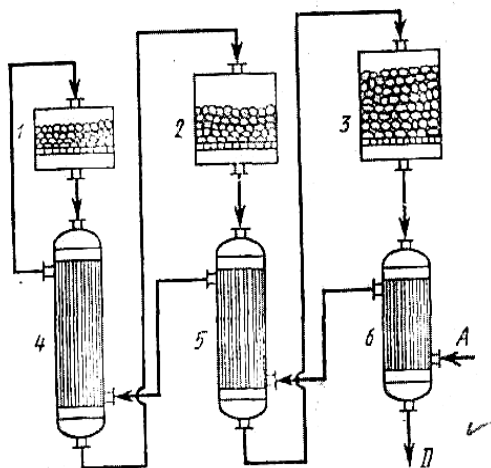
Иссиқлик алмашинувчан қурилмасиз ишловчи контактли аппаратлар адиабатик иссиқлик режимида ишлайди, харорат режими таркибининг ўзгариши ва реакцияга олинган газнинг хароратсини ўзгартириш билан бошқарилади. Бу аппаратларни қуйидаги реакциялар учун ишлатиш мумкин:

а) экзотермик қайтмас реакциялар учун:



60-расм. Иссиқлик алмаштиргич қурилмасиз контактли аппарат.

1-корпус; 2-катализат; 3-панжара; 4-исходная газовая смесь; 5-дастлабки газ аралашмаси реакция маҳсулоти.



б) оз концентрациялик реагентларнинг реакцияси. Масалан: аралашмаларнинг оксидланиши, гидроланиши. в) кам иссиқлик эффекти бўлган экзотермик реакциялар учун. Қайтар экзотермик реакциялар учун мослашган. Кираётган А модда чиқаётган В модданинг иссиғи ҳисобига қизийди. Айланиш даражасининг $x \cdot t^0$ ва вақтга

боғлиқлигини график равишда қуйидагича

тасвирлаш мумкин:

Умуман биринчи турдаги реакторларга кўриб ўтилган аппаратлардан ташқари ички

иссиқлик алмашувчанлик контактли аппаратлар, полкали

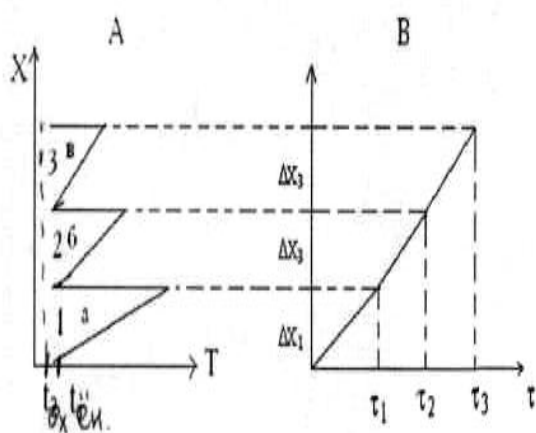
контактли аппаратлар. (иссиқлик алмашгич катализатор қатлами билан алмашилиб келадиган), трубали контакт аппаратлар (эндотермик ва экзотермик

реакциялар учун), иккиламчи иссиқлик алмашувчанлик трубали контактли аппаратлар киради.

62-расм. а, б, в- иссиқлик алмаштиргичда газнинг совитилиш чизиқлари;

t_{ox} -охирги ҳарорат.

t_{en} -ётиш ҳароратси



Барча филтрловчи қатлами бўлган контактли аппаратлар ютуғи бўлиши билан бирга бир неча камчиликлари ҳам мавжуд:

А) Катализатор заррачаларининг размери 4-6 мм дан (кесими) кам бўлмаслиги керак.

Б) Қўзғалмас катализатор заррачалари иссиқлик таъсирида қотишма бўлиб қолиши мумкин, натижада аппаратнинг гидравлик қаршилиги ошиб кетади, катализаторнинг активлиги камаяди ва газнинг бир текисда тақсимланиши бузилади.

В) Катализаторнинг ғовакли заррачалари иссиқликни кам, ёмон ўтказади.

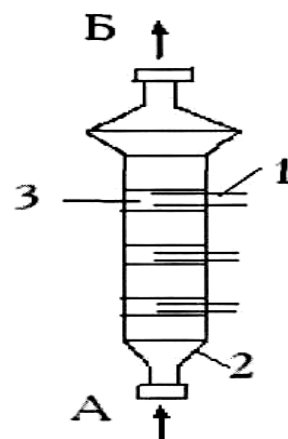
Натижада қатлам орасида жойлашган халодильник таъсирида катализатор таъсири сўниб қолади, реакция тўхтайтиди.

Г) Ҳароратни бошқариш қатъий бўлмайди ва оптималь ҳарорат режимини ушлаб туриш қийин бўлади.

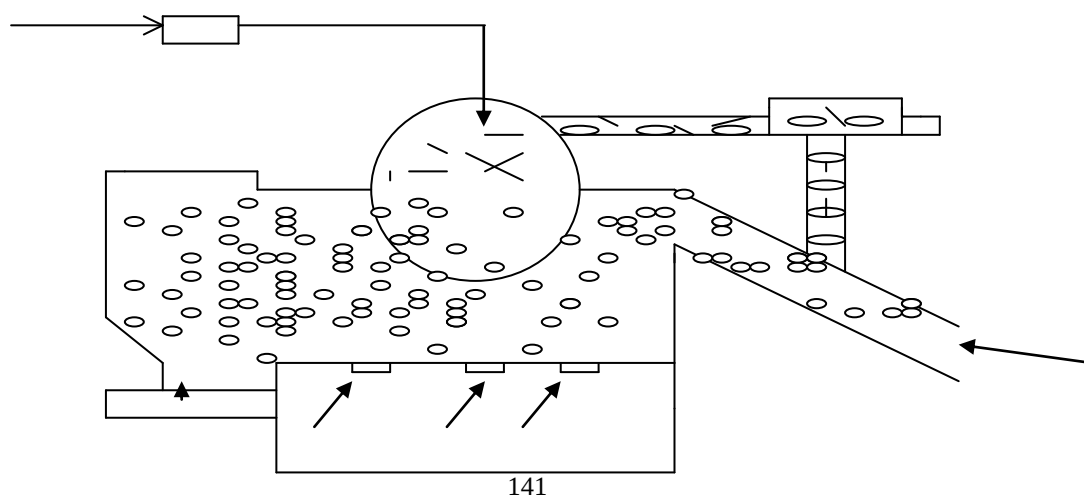
2) Мавҳум қайновчи қатламли катализатори бўлган аппаратлар. Биринчи турдаги аппаратларнинг камчиликларини бартараф қила олади. Катализатор заррасининг диаметри 0,2-2 мм бўлиши керак. Қайнаш қатлами газ ва яроқлик оқимини босим остида бериш натижасида ҳосил бўлади. Яъни пастдан тезлик билан берилган газ оқими натижасида панжара устида жойлашган катализатор ҳаракатга келади ва ҳар хил ҳаракатлар юзага келиб, ҳадди қайнаб турган кўрсатади. Ҳарорат режими – изотермик бўлади. Тузилиши жиҳатдан содда бўлиб, катта ва мураккаб иссиқлик алмаштиргичлар керак бўлмайди. Ўлчови жиҳатдан кичкина бўлади. Олдиндан киритиладиган газнинг қиздирилиши керак бўлмайди. Ҳароратни бошқариш осон бўлади.

63-расм Мавҳум қайновчи қатламли реакциялар.

1. – сувли совитгич
2. – газ тақсимловчи конус
3. – катализаторнинг мавҳум қайнаш қатлами.



Кўпинча нефть маҳсулотларини парафазали крекинглашда ишлатилади. Катализатор заррачалари тўхтовсиз ҳаракатда бўлган контактли аппаратлар. Катализатор заррачаларининг ўлчови 0,1 мм дан кичик бўлади. Улар бугун реактор ҳажми бўйлаб тўхтовсиз ҳаракатда бўлади. Бундай турдаги реакторларнинг камчилиги; А) асосий ва қўшимча маҳсулотлардан катализатор заррачаларини ажратиб олиш қийин бўлади. Б) Катализатор массаси йўқолтилади.

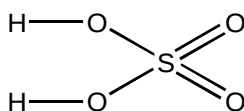


64- расм. Тўхтовсиз қайновчи қатлам усулида ишловчи печ

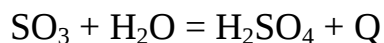
Иккинчи қисм АСОСИЙ КИМЁВИЙ ИШЛАБ ЧИҚАРИШЛАР

I боб АНОРГАНИК МАҲСУЛОТЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ 1-§ СУЛЬФАТ КИСЛОТА

Сульфат кислотасининг кимёвий формуласи H_2SO_4 бўлиб, унинг молекуляр оғирлиги 98,08 угл. бирлигига тенг. Тузилиш формуласи.



Сульфат кислота нормал шароитда ($t=0^{\circ}C$, $p \leq 1$ атм) рангсиз, хидсиз модда. Сульфат кислота 81,63% SO_3 ва 18,37% сувдан иборатдир; яъни



Сульфат кислотаси биринчи бўлиб, 9 аср бошларида араб алхимиғи Жабр Ибн Хайян (русчасига Гебер) томонидан темир купоросини =издириб, ундан чи==ан газларни сувда ютдириш натижасида олингандир. Шунинг учун ҳам, шу ва=тга =адар сульфат кислотасининг =ую= кислотасининг эритмасини техникада купорос мойи деб аталади. Бу 93-95% лик сульфат кислотасидир. 1742 йили улу\ рус кимёғари М.В.Ломоносов бу сую=ликка сульфат кислотаси деб ном берди. Шунинг таъкидлаш мумкинки, бундан 10-15 йиллар му=аддам бутун дунёда 1400 дан орти= сульфат кислотаси =урилмалари ишлаб турган бўлиб, улар йилига 150

миллион тоннадан кўпро= сульфат кислота ишлаб чи=арган. Дунёда сульфат кислотаси ишлаб чи=ариш бўйича А+Ш 1-ўринда бўлиб, у ерда йилига 37-39 миллион тонна сульфат кислота ишлаб чи=арилади. Соби= СССРда эса 1990-1991 йилларда 29,6 миллион тонна сульфат кислота ишлаб чи=арилган эди. У ва=тда соби= СССР сульфат кислота ишлаб чи=ариш бўйича Европада биринчи, дунёда иккинчи ўринни эгаллар эди. Ҳозирги ва=тда Муста=ил Ўзбекистон Республикасида Марказий Осиё давлатлари ичида энг кўп сульфат кислота ишлаб чи=арилади. Агар Республикамиз =урилмалари тўли= ишласа 6 млн. тоннадан кўпро= сульфат кислота ишлаб чи=ариши мумкин. Сульфат кислота Ўзбекистон Республикасининг асосан =уйидаги корхоналарида ишлаб чи=аради:

- 1.Олмали= то\кон металлургия комбинатида;
- 2.Олмали= «Аммофос» ишлиб чи=ариш бирлашмасида;
- 3.Самар=анд кимё заводида;
- 4.Чирчи= «Электрокимё саноати» бирлашмасида;
- 5.Навоий то\кон металлургия комбинатида ва х.к.

Маълумки ҳар бир давлатнинг кимё саноатини ривожланиш даражаси киши бошига тў\ри келадиган сульфат кислотаси ми=дори билан белгиланади. Ўзбекистон Республикасида киши бошига 240 кг. дан кўпро= сульфат кислотаси тў\ри келяпти. Бундан кўриниб турибдики, бу ю=ори кўрсаткичлардан бири бўлиб, Ўзбекистон Республикаси кимё саноати ривожи бўйича энг ю=ори по\оналардан бирини эгаллаб турганлигининг исботидир. Республикамизда ишлаб чи=ариладиган сульфат кислотанинг кўп =исмини нафа=ат Марказий Осиё давлатларига, балки Россия давлатининг Жанубий ўлкаларидаги барча районлар, Сибир районлари ва бош=а бир =атор давлатлар ҳам Ўзбекистондан олиб кетадилар. Ҳозирги ва=тда дунё бўйича сульфат кислотаси ишлаб чи=аришнинг 2 хил усули мавжуддир:

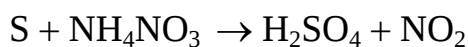
- 1.Нитроза усули;
- 2.Контакт усули;

Нитроза усули 2 хил турга:

- А) Камерали тур;

Б) Минорали турга бўлинади;

Нитрозли усул билан эса XV асрда Василий Валентин томонидан =уйидаги реакция ор=али амалга оширилган:



Россияда биринчи H_2SO_4 ишлаб чи=ариш заводи 1805 йилда Москва атрофида =урилган (контакт усулида).

Олтингугурт табиатда эркин ҳолда ва бирикма кўринишида жуда кенг тар=алган. У эркин S, Fe, CuS, CuFeS₂, ZnS, FeS₂ полиметалл сульфидлар, CaSO₄ (гипс) ва б. кўринишида учрайди. Эркин олтингугурт табиатда тоза ҳолда учрамайди. Руда таркибида 18 дан 80%гача бўлади. МДХ давлатларидан эркин олтингугурт Поволжье, /арбий Украина, Ўрта Осиёда кенг тар=алган. Олтингугурт H_2SO_4 олишда асосий хом ашё ҳисобланади. Яна ундан SC, SCl₂ олинади. Каучукни вулканлашда, гугурт ва ҳар хил ёритиш мосламаларини ишлаб чи=аришда ишлатилади. +ишло= хўжалигида зараркунандаларга =арши фунгицит сифатида ишлатилади.

Сиз сульфат кислота—кимё саноатининг пойдевори деб кўп марта эшитгансиз. Бу ҳақиқатда ҳам шундай — кимёвий ишлаб чиқаришнинг сульфат кислота ишлатилмайдиган бирорта ҳам соҳаси йўқ. Сульфат кислота, шунингдек пўлатни ювишда, нефтни қайта ишлашда, аккумуляторларни зарядлашда ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Ундан 1000 дан ортиқ мақсадларда фойдаланилади.

Нима сабабдан сульфат кислота шунчалик кўп турли мақсадларда ишлатилади? Бу саволга жавоб беришдан олдин, унинг хоссаларини кўриб чиқиш керак.

Сувсиз сульфат кислота жуда юқори (+-10,31⁰C) ҳароратда кристалланади. Ҳарорат -200° C дан ошганда эндотермик қайтар реакция бошланади:

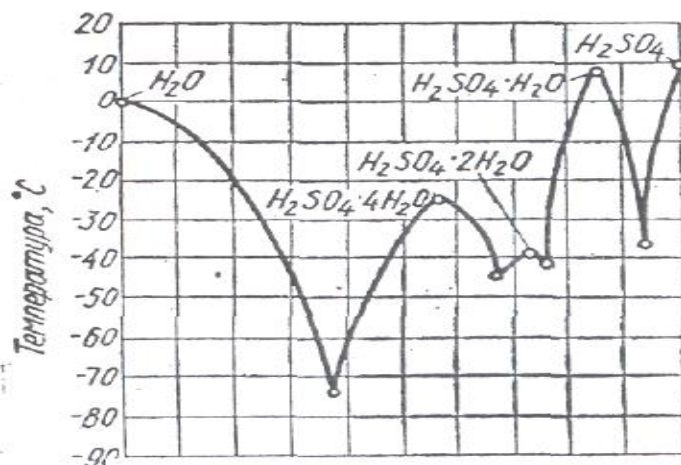


500°С га яқин ҳароратда мувозанат бутунлай парчаланиш маҳсулотлари

ҳосил бўлиш томонига силжийди.

Сульфат кислота сув билан ҳар хил концентрацияли эритмалар ҳосил қилади. Бунда жуда кўп иссиқлик ажралиб чиқади. Лабораторияларда сульфат кислотанинг суюлтирилган эритмасини тайёрлашда алоҳида (қандай) эҳтиёт чоралари кўрилиши шарт.

Процесснинг кучли экзотермиклиги эришда кимёвий реакция беришини сульфат кислотанинг сув билан бирикши реакциясини кўрсатмасмикан?



0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Концентрация H_2SO_4 %

65-расм. Сульфат кислота сувдаги эритмаларининг кристалланиш ҳароратси.

Агар сульфат кислотанинг гидратлари ҳосил бўлса, эритманинг музлаш ҳароратси кислотанинг концентрациясига боғлиқлиги билан уларни аниқлаш мумкин. Эгри чизиғида (65-расм) учта максимум бор: 1 моль сульфат кислотага 4,2 ёки 1 моль сув тўғри келадиган эритмалар энг юқори музлаш ҳароратсига эга бўлади. Шу ва бошқа маълумотлар асосида сульфат кислота сув билан тетрагидрат $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, дигидрат $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ва моно-гидрат $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ҳосил қилади, деган хулосага келинади. Гидратлар гидроксони H_8O^+ , SO_4^{2-} ва HSO_4^- ионлари ҳосил қилиб диссоцияланиши мумкин.

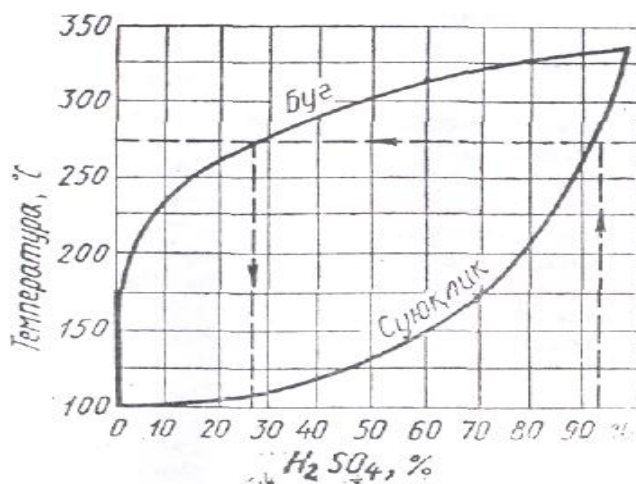
Лабораториялардаги эксикаторлар нима мақсадларда ишлатилади? Эксикаторининг пастки қисмида қандай суюқлик бўлади? Сульфат кислотанинг бошқа моддалардан сувни тортиб олиш хусусияти нима билан тушунтирилади?

Яна 65- расмга қаранг. Баъзи эритмалар сув, сульфат кислота ёки унинг

гидратларининг музлаш ҳароратсидан анча паст ҳароратларда музлайди. Масалан, таркибида 93,3% H_2SO_4 тутган эритма— $37,85^{\circ}C$ да музлайди, таркибида 38% сульфат кислота бор эритма эса— $74,5^{\circ}C$ да музлайди. Музлаш ҳароратлари энг паст бўлган бундай аралашмалар *эстетик аралашмалар* деб аталади (эстетика— грекча „яхши эрийди“ демакдир).

Музлаш ҳароратсидан фойдаланиб, СНГ давлатлари территориясининг кўп қисмидаги иқлим шароитида ташиш ва сақлаш учун қандай концентрацияли сульфат кислота ишлаб чиқариш лозимлигини аниқланг. Жавобингизни стандартларда келтирилган маълумотлар билан таққосланг.

Сульфат кислота сувдаги эритмаларининг қайнаш ҳароратси, қайнаётган эритманинг ва буғнинг таркиби қандай? Диаграммадан (65-расм) кўришиб турибдики, кислотанинг концентрацияси (98,3% гача) ортиши билан қайнаш ҳароратси кўтарилади. Суюқлик ва буғнинг эгри чизиқларини солиштириб (исталган ҳароратдан горизонтал чизиқ ўтказиб), сиз таркибида 70% дан кам сульфат кислота бўлган сувли эритмалардан фақат сувнинггина буғланишини кўрасиз.



66-расм. Сульфат кислота сувдаги эришмаларнинг қайнаш ҳароратлари.

Анча кучли концентрацияли эритмалар қайнатилганда сульфат кислота ҳам буғланади, лекин унинг буғдаги концентрацияси суюқликдагидан анча кам бўлади. Бу қонуният 98,3% ли кислота ҳосил бўлгунча кузатилади. Бу кислота буғлатилганда таркиби худди суюқликнинг таркиби каби буғ ҳосил бўлади. Бундай аралашма *азеотроп аралашма* дейилади.

Кимё лабораториясида 40% ли сульфат кислотадан қандай қилиб 65% ли кислота ҳосил қилиш мумкин? Азеотроп аралашмани қиздириб ажратса бўла-

дими? Диаграммада нима сабабдан 100% ли кислотанинг қайнаш нуктаси йўқ?

Сульфат кислотада олтингугурт (У1)-оксиди яхши эрийди. Ҳосил бўладиган эритма олеум дейилади. Масалан, 20% олтингугурт (У1)-оксиди тутган сульфат кислотани 20% ли олеум деб аталади.

Сизга маълумки, сульфат кислота сувда диссоцияланади ва диссоцияланиш даражаси анча юқори—у кучли кислота. Концентрланган сульфат кислота оксидлаш хусусиятига эга. У кўпгина органик моддалар билан реакцияга киришиб, сульфокислоталар ҳосил қилади; айниқса ароматик бирикмалар осон сульфоланади. Сульфат кислота каталитик хусусиятга ҳам эга; масалан, у изобутанни олефинлар билан алкиллашни тезлаштиради.

Шундай қилиб, *сульфат кислота ундан турли мақсадларда фойдаланиши мумкин бўлган хоссаларга* эга. Шунга эътибор бериш керакки, бу кислота ишлаб чиқариладиган хом ашё табиатида жуда кўп миқдорда мавжуд, у ҳеч қандай қийинчиликлар билан боғлиқ эмас, кислота ишлаб чиқариш усуллари нисбатан оддий ва шу сабабли маҳсулотнинг таннарни ҳам юқори эмас.

2-§. Сульфат кислотанинг ишлатилиши

Сульфат кислотанинг хоссаларидан маълумки, бошқа кислоталар, масалан, дала шпатидан фторид кислота, фосфоритлардан фосфат кислота, шунингдек турли сульфатлар олишда ишлатилади.

Қуйидаги реакциялар тенгламаларини тузинг ва олининг усуллари тавсифланг;

А) табиий тузлардан фторид, фосфат ва хлорид кислоталар,

Б) аммоний сульфат, темир купороси (пўлатни ювишдаги қўшимча маҳсулот), рух купароси, титан сульфат.

Минерал ўғитлар ишлаб чиқаришда сульфат кислотанинг аҳамияти қандай? Сульфат кислота дегидратловчи модда сифатида масалан, газлар аралашмасини қуритишда кўп фойдаланилади. Концентрланган сульфат кислотанинг дегидратловчи хусусияти билан бирга, қайнаш ҳароратсининг юқорилиги ундан органик моддаларни нитролашда фойдаланишга ёрдам беради.

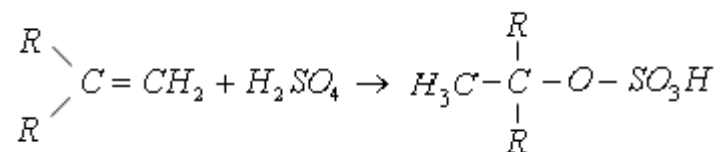
Бензолнинг нитроланиш реакцияси тенгламасини тузинг ва нитролловчи

аралашма таркибига нима сабабдан сульфат кислота қўшилишини тушунтириб беринг.

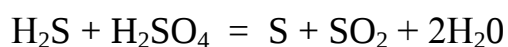
Бўёқлар, доривор моддалар, ионитлар ва бошқалар синтез қилишда хом ашё сифатида ишлатиладиган бензол сульфокислоталар ва бошқа органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш сульфат кислотанинг органик бирикмаларни сульфолаш хоссасига асосланган.

Сульфат кислотанинг бензол билан реакцияси тенгламасини тузинг.

Сульфат кислотанинг бу хоссасидан нефтни қайта ишлаш саноатида бензин, керосин ва ёғларни қўшилмалардан тозалашда фойдаланилади, чунки бундай қўшилмалар нефть маҳсулотларини сақлаш давомида қуюқлашиб, уларни ифлослантиради. Қўшилмалар сульфат кислота билан реакцияга киришиб, тозаланиладиган материалларда эримайдиган кислоталарнинг эфирларини ва полимерланиш маҳсулотларини ҳосил қилади. Чунончи, олефинлар сульфат кислота билан реакцияга киришганда кислотали эфирлар ҳосил бўлади:



Нефть дистилятларидаги сульфидли бирикмалар сульфат кислота таъсирида қисман оксидланади. Масалан, водород сульфид оксидланиб, олтингугурт ва унинг (IV)-оксидини ҳосил қилади:



Сульфат кислота изобутанни бутиленлар ва шунга ўхшаш моддалар билан алкиллаб бензинларнинг юқори октан сонига эга бўлган компонентларини, масалан, изооктан ишлаб чиқаришда реакциянинг катализатори ҳисобланади.

Изобутанни алкиллаш реакциясининг тенгламасини тузинг.

Сульфат кислота саноатининг икки юз йиллик тарихи давомида унинг ишлатилиш соҳалари ўзгариб турди. Хлорид кислотани ва содани ош тузидан натрий сульфат орқали олиш анчадан буён қўлланилмаяпти. Азотли ўғит — аммоний сульфатни ишлаб чиқариш камайиб бормоқда. Ҳатто кокс—кимё ишлаб чиқаришида кокс газини таркибидаги аммиак сульфат кислота ёрдамида ажратиб

олинар эди, ҳозир у фосфат кислота ёрдамида сиқиб чиқарилмоқда (нима сабабдан?). Сульфат кислотаннинг кўпгина қисми оддий суперфосфат ишлаб чиқарадиган заводларда ишлатилади, лекин бундай ишлаб чиқариш кенгаймапти. Пўлатни кислота билан ювишда ҳам сульфат кислотадан фойдаланиш камаймоқда, бу мақсадда сульфат кислота ўрнига хлорид кислота қўлланила бошлади. Нефтни қайта ишлаш саноатида сульфат кислота ишлатилмайдиган яна ҳам такомиллашган тозалаш усуллари татбиқ этилмоқда.

Лекин сульфат кислотага бўлган талаб камайиш ўрнига тобора ортмоқда, чунки эски истеъмолчилар ўрнига янгилари пайдо бўлмоқда. У тобора ошиб бораётган миқдорда концентрланган ўғитлар олишнинг хом ашёси бўлган фосфат кислотани ишлаб чиқаришга сарфланмоқда. Унинг каттагина қисми титан (IV) - оксид, сунъий ювиш моддалари, баъзи кимёвий толаларни ишлаб чиқаришга сарфланмоқда. Янги истеъмолчилар кислота сифатига янги талаблар қўймоқдалар: айниқса концентрланган кислота, олеум ва 100% ли олтингугурт (VI)-оксидга бўлган талаб жуда тез ортиб бормоқда. СНГ давлатларида сульфат кислота ишлаб чиқариш (100% ли кислота ҳисобида) қуйидагича ортиб борди (7 - жадвал):

7 - жадвал

Йиллар	Миқдори, минг т
1913	145
1940	1587
1960	5398
1965	8518
1970	12059
1990	15782

3-§. Хом ашё танлаш

Олтингугурт бизнинг планетамизда энг кўп тарқалган элементлар жумласидандир. Ер пўстлоғида 0,05% га яқин олтингугурт бор. Туғма олтингугурт, темир сульфидлари, темир, мис, рух сульфид, калий сульфидлари, кальций, натрий, магний сульфатларнинг бой конлари маълум. Олтингугурт

турли анорганик ва органик бирикмалар ҳолида, баъзан эса элементар ҳолатида ёнувчи қазилмалар: табиий газлар, нефть, ёнувчи сланецлар, кўнгир кўмир ва тошкўмирлар таркибида учрайди. Ёнувчи қазилмалар таркибида олтингугурт ва унинг сульфидлари мавжудлигини қандай тушунтириш мумкин?

Мавжуд шароитларда қайси хом ашёдан сульфат кислота ишлаб чиқариш мақсадга мувофиқлигини аниқлаш учун, хом ашёнинг қайси турини олиш осон ва арзонлигини ҳамда ҳар хил хом ашёдан сульфат кислота ишлаб чиқариш нима билан фарқ қилишини билиш керак.

Олтингугурт кислота ишлаб чиқариш бошқа хом ашё турларидан фойдаланишга қараганда осон. Катта туғма олтингугурт конлари бор, мамлакатларда олтингугурт асосий хом ашёдир. Бизнинг мамлакатимизда кейинги йилларда туғма олтингугурт ишлаб чиқариш анча ортиди ва ундан сульфат кислота ишлаб чиқаришда фойдаланиш тобора ўсмоқда.

СНГ давлатларида сульфидли рудаларга бой, олтингугурт колчедани FeS_2 ва рангли металлларнинг сульфидларига бой конлар бор. Илгари вақтларда олтингугурт колчеданини фақат сульфат кислотали хом ашё деб, рангли металлларнинг рудаларини эса фақат рангли металллар олинадиган хом ашё деб қаралар эди. Биринчи ҳолда таркибида темир (III)-оксиди ҳамда қўшимча тарикасида кам миқдорда мис ва бошқа металллар бор темир колчеданининг куйдириш маҳсулоти, асосан ташлаб юбориларди. Иккинчи тур хом ашёларни қайта ишлашда ҳавога жуда кўп миқдорда заҳарли газлар чиқариб, юборилар эди, чунки рангли металлургия заводларидаги биринчи жараён —рудаларни куйдиришдир.

Хом ашёлардан шу тарзда фойдаланиш тўғрими? Хом ашёни комплекс қайта ишлаш мумкинми?

Олтингугурт колчеданини куйдиришдан қолган қолдикдан чўян ишлаб чиқаришда фойдаланиш мумкин. Баъзи ҳолларда ундан аввало мисни, агар I т да 0,6 г тилла бўлса, уни ҳам ажратиб, кейин ундан фойдаланиш иқтисодий жиҳатдан мақсадга мувофиқдир. Қолдиқ янги очилган торф тупроқли ерлар учун мисли яхши ўғит ҳисобланади.

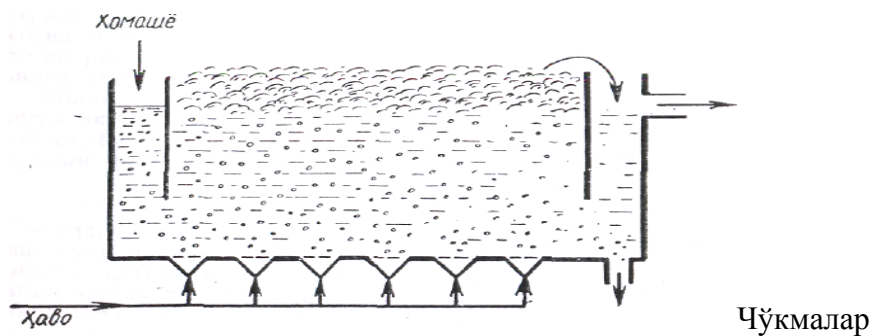
Бизнинг мамлакатимизда рангли металлургия заводларида ҳосил бўладиган олтингугурт (IV)-оксиддан фойдаланиш масаласига катта эътибор берилмоқда, масалан, бу чиқиндидан хом ашё сифатида фойдаланиб, қўшимча маҳсулот сифатида ишлаб чиқариладиган кислота микдорининг умумий сульфат кислота ишлаб чиқариш ҳажмидаги қисми тобора ўсиб бормоқда. Шу билан бирга атмосферанинг ифлосланиши ҳам камаймоқда.

Рангли металлларнинг кўпгина рудаларини куйдиришдан олдин флотация қилиб, концентрат олинади ва чиқинди тарзида сульфат кислота ишлаб чиқаришнинг қимматли хом ашёси — флотацион олтингугурт колчедани ҳосил бўлади. Флотация (унинг русча таржимаси “қалқиб чиқиш”)—рудаларни бойитишнинг анча мукаммаллашган методи бўлиб, у мураккаб физик-кимёвий жараёндир. Бу усул рудалар сиртининг суюқлик билан турли даражада намламнишига асосланган.

Агар майдаланган руда суюқликка, масалан, сувга солинса, баъзи минераллар ҳўлланади, баъзилари эса ҳўлланмайди. Агар майдаланган руданинг суюқликдаги суспензияси орқали ҳаво ўтказиб, тезда аралаштирилса, ҳавониинг сувдаги эмульсияси ҳосил бўлади. Бунда сув билан ҳўлланмаган минерал бўлакчалар ҳаво пуфакчаларининг ҳамма томонларига ёпишиб, уни ураб олади шу суюқлик сиртига қалқиб чиқади. Минераллашган кўпик идишдан оқиб чиқади ва у ўз-ўзидан парчаланганидан кейин таркибида ажратиб олиниши зарур бўлган концентрланган минерқл ҳолидаги концентрат ҳосил бўлади. Флотацион аппарат тубидан эса *флотацион чўкмалар* ажратиб олинади (3-расм). Минералларнинг ҳўлланиш даражаси орасидаги фарқни ошириш учун майдаланган руданинг сувдаги суспензиясига баъзи моддалар қўшилса, улар бу ердаги минераллардан бирининг сиртига ютилиб унинг сув билан ҳўлланишини камайтирадн. Бундай хусусият кутбли ва кутбсиз қисмлари носимметрик жойлашган органик моддаларга, масалан, ёғ кислоталарга хосдир. Ҳавонинг сувдаги эмульсияси барқарорлигини ошириш мақсадида

Флотацион материоияи кўпик

Концентрат



65- расм. Флотация процесси.

суюқликка кўпик ҳосил қилувчилар, масалан, қарағай мойи кўшилади.

Ёнувчи қазилма бойликлар таркибига кирувчи олтингугуртдан сульфат кислота ишлаб чиқаришда фойдаланиш мумкинми? Ёнувчи қазилма бойликларнинг кўпгина қисми иссиқлик электр станцияларида, теплоцентралларда, саноат печларида ёқилғи сифатида ишлатилади. Ёниш маҳсулотларида жуда кўп миқдорда олтингугурт (IV-оксид) бўлади, лекин унинг концентрацияси жуда кам бўлганлигидан ажратиб олишнинг имкони бўлмаганлиги сабабли ҳавога чиқариб юборилади. Бу жуда муҳим муаммолардан бири бўлиб, ҳозир олимлар уни ҳал этиш устида ишламоқдалар.

Ёқилғиларни кимёвий қайта ишлашда ҳосил бўладиган олтингугуртни ажратиб олиш нисбатан осон. Тошкўмирни кокслашда олтингугуртнинг кўп қисми кокс гази таркибига, асосан водород сульфид ҳолида ўтади. Кокс газидан қандай мақсадларда — ёқилғи ёки кимёвий хом ашё сифатида фойдаланишдан қатъий назар уни, албатта водород сульфиддан тозалаш керак. Заводларда қўлланиладиган тозалаш усули водород сульфиддан олтингугурт ёки олтингугурт IV- оксид SO_2 олиш имконини беради.

Кўпгина табиий ёнувчи газлар таркибида ҳам водород сульфид бўлганлиги сабабли уларни ҳам бу газдан тозалаш керак. Бизнинг мамлакатимизда табиий газ қазиб чиқариш жуда тез суръатлар билан ўсиб бораётганлиги учун водород сульфид ҳам сульфат кислота хом ашёси каби катта аҳамият касб этмоқда. Сульфат кислота ишлаб чиқаришнинг бу хом ашё асосида яна ҳам катта кўламда ривожланиши мумкинлигини қуйидаги рақамлардан кўриш мумкин: яқинда топилган катта қувватли Оренбург конидан чиқадиган табиий газни тозалаш йилига 1 млн. т дан кўп олтингугурт, Бухоро кони — 0,5 млн. т га яқин

олтингугурт бериши мумкин. Катализаторни заҳарловчи (ишдан чиқарувчи) қўшилмалари бўлмаган водород сульфиддан сульфат кислота ишлаб чиқариш жараёни, сульфид рудаларидан олишга қараганда анча осон. Ҳозирги вақтда водород сульфиддан олинадиган кислота энг арзон ҳисобланади. Шу сабабли ундан сульфат кислота ишлаб чиқаришда фойдаланиш даражаси тобора ортиб бормоқда.

СНГ давлатларида 1990 йилда сульфат кислота ишлаб чиқариш саноатининг олтингугуртли хом ашёлардан фойдаланиши қуйидагича эди: колчедан 55%, рангли металлургия печ газлари—33,4%, олтингугурт —31,5%, водород сульфид —9,6 % ва бошқа манбалардан — 1,9 %.

Кимё саноати учун сульфат кислота ишлаб чиқариладиган хом ашё танлашнинг умумий принциплари қуйидагилар:

1. Табиий ресурсларни комплекс қайта ишлаш билан бир вақтда атмосферага чиқариладиган заҳарли моддаларни камайтириш масаласини ҳам ҳал этиш.

2. Кимёвий ишлаб чиқариш жуда ҳам ҳар томонламадир; булар одатда, ҳар хил хом ашё турларидан керакли маҳсулотлар олиш ва демак, айна шароитлар учун энг тежамли хом ашё танлаш мумкин бўлади.

4-§. Олтингугурт колчедани ёниш реакциясининг физика-кимёвий характеристикаси

Сизга маълумки, олтингугурт ёки олтингугуртли ҳар қандай модда ёнганида олтингугурт (VI)-оксиди SO_3 эмас, балки олтингугурт (VI)-оксиди SO_2 ҳосил бўлади. Демак, сульфат кислота олиш учун кетма-кет учта реакция ўтказиш керак: олтингугуртли хом ашёни ёқиш, SO_2 оксидини оксидлаш ва SO_3 оксидини сув билан боғлаш.

Олтингугурт, олтингугурт колчедани ва водород сульфиднинг ёниш реакцияси тенгламасини тузинг. Бунда ёниш маҳсулотларининг таркиби ҳар хил эканлигига ва унинг кислота ишлаб чиқаришнинг технологик жараёнига таъсир этишига аҳамият беринг.

Колчеданнинг ёпишини кўриб чиқинг:



Дастлаб бу реакция боришининг физик-кимёвий шароитларини аниқланг. Бу ва бундан кейин кўриладиган реакцияларда сизни аввало қуйидаги энг муҳим маълумотлар қизиқтиради:

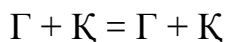
1. Реакция қисқик чикиши ёки ютилиши билан борадими, яъни у экзотермикми ёки эндотермикми, унинг иссиқлик эффекти қаттами?

2. Реакция қайтарми ёки қайтмасми?

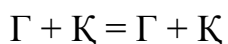
3. Реакциянинг турли шароитлардаги тезлиги қандай, у каталитик эмасми?

4. Реакция гомогенми ёки гетерогенми? Газларнинг бир-бири билан реакцияга киришиб газлар ҳосил қилиш ёки ўзаро аралашувчи суюқликлар орасидаги реакция натижасида суюқликлар ҳосил бўлиш реакциялари гомоген реакцияларга киради. Гетероген реакциялар икки ёки ундан кўп фазаларнинг мавжудлиги билан характерланади.

Колчеданнинг ёниши — катта иссиқлик чикиши билан борадиган экзотермик реакция. У қаттиқ ёқилғининг ёнишига ўхшайди. Бу реакция қайтмас бўлиб, колчеданни охиригача ёқиш мумкин. Колчеданнинг ёниши — гетероген реакция;



(Г — газ, Қ — қаттиқ модда). Унинг тезлиги ҳақида фикр юритиш учун реакция механизми устида ўйлаб кўринг. Ҳосил бўлаётган қаттиқ маҳсулот, газнинг реакцияга киришмаган дастлабки модда билан учрашишига ва реакциянинг газ маҳсулотини чиқиб кетишига ҳалақит бермасмикин? Муқаррарки, бу жараён тезлиги унинг тузилишига жуда ҳам боғлиқ. Темир (III)-оксиди қатламининг ғоваклиги шундайки, реакция охиригача бориши мумкин. Лекин заррачаларнинг ўлчамларини кичрайтириш қуйидаги реакция:



тезлигини жуда ҳам оширади.

Кимёвий кинетиканинг умумий қонунига мувофиқ равишда таъсир этувчи моддалар концентрацияси ва ҳарорат ортиши туфайли ҳам реакция тезлиги ошади. Тажриба шуни кўрсатдики, колчедан фақат маълум ҳароратгача

қиздирилгандан кейингина у ёна бошлайди, бу вақтда реакция ҳам сезиларли тезликда (тахминан 400°C) боради. Ксйинчалик ҳарорат ажралиб чиққан иссиқлик ҳисобига сақлаб турилади. Агар колчедан ортиқча ҳаво бўлмаган ҳолда ёндирилса, бунда ҳарорат шунчалик ортиб кетадики, каттиқ материал зичлашиб ёпиша бошлайди. Жараёнда моддалар зичлашиб ёпишиб қолмаслиги учун максимал ҳарорат — 800°C гача бўлиши керак.

Кимё кабинети шароитида колчеданни куйдириш тезлиги ўзаро таъсир этувчу моддалар концентрациясига, ҳароратсига ва таъсир этувчи моддаларнинг бир-бирига тегиб турувчи сиртининг катта-кичиклигига боғлиқлигини тажрибада аниқлаш мумкинми? Бундай текшириш ўтказишнинг планини ва лаборатория установабини таклиф этинг.

Кислород концентрацияси таъсир қилишига ишонч ҳосил қилиш учун ҳаво оқимидаги ва соф кислород оқимидаги реакция тезлигини таққосланг.

Реакция найчасига турли даража майдаликдаги колчедан бўлакчаларини солиб, бу параметрнинг реакция тезлигига таъсир этишини аниқланг.

Колчеданнинг жуда ҳам майда заррачаларини куйдириш мумкинми? Ҳаво колчедан заррачалари орасидаги бўшлиқлар орқали ўтади. Агар заррачалар жуда майда бўлса, бунда қатлам жуда зич жойлашади ва газнинг колчедан оралиғидан ўтиши қийинлашади. Шу сабабли заррачалар ўлчами 5 мм дан кичик 20 да газлар билан каттиқ моддалар орасидаги бу қаршиликларни бартараф этишга имкон берувчи реакциялар ўтказиш усули амалга оширилди. Маълум бўлдики, агар газни жуда майда заррачалар қатлами орқали шундай тезликда ўтказилса, қатлам ғовақлашади, заррачалар газ оқимида айлана бошлайди ва турли йўналишларда (юқорига, пастга ва турли томонга) жойлашади, лекин маълум чегарадан чиқиб кетмайди (66-расм). Бундай ҳолатни қайновчи ёки сохта суюқлантирилган қатлам дейилади, чунки унинг ташқи кўриниши қайнаётган суюқликни эслатади. Реагентларнинг бир-бирига тегиб турувчи юзасининг катталашishi туфайли қайнаётган қатламдаги реакция тезлиги ҳаракатсиз қатламдаги реакция тезлигидан бир неча барабар юқори бўлади.

Ҳаракатсиз қатламнинг қайновчи қатламга ўтиш жараёнини кузатиш учун

қандай установка зарур? Шундай установкани йиғинг ва тажриба ўтказинг. Ҳаво оқимининг тезлиги ошиши билан нима содир бўлади?

5-§. Колчедан куйдиришнинг оптимал шароити

Заводларда колчедан куйдиришни қандай шароитларда олиб бориш мақсадга энг мувофиқ? Бунинг учун реакцион аппаратдан юқори унумда фойдаланиш билан бирга, стехиометрика яқин миқдорда олтингугурт (VI)- оксид олиш учун хом ашёдан иложи бориша тўлиқ фойдаланиш керак. Реакцион аппаратнинг унумдорлиги — бу мазкур аппаратда вақт бирлиги ичида, масалан, бир сутка давомида олинган маҳсулот миқдоридир. (буни вақт бирлиги ичида қайта ишланган хом ашё миқдори билан ҳам характерлаш мумкин. Реакция экзотермик бўлганлиги сабабли, реакция иссиқлигидан фойдаланиш масаласини ҳал қилиш зарур. Қўйилган мақсадларни амалга ошириш учун зарур бўлган шароитларни — оптимал шароит дейилади — бу ҳозирги замон техникаси яратган имкониятларни ҳисобга олганда энг қулай ҳисобланади. Заводларда кимёвий реакцияларни бошқаришнинг оптимизациялаш муаммоси энг муҳими ҳисобланади ва кимёвий кибернетика воситалари ёрдамида жуда аниқ ҳал этилади.

Колчеданни кундиришнинг оптимал шароитлари қандай: жараёни қандай ташкил қилиш, қандай хом ашё танлаб олиш, уни куйдиришга қандай тайёрлаш, куйдириш учун нимадан танлаб олиш — ҳаво ёки кислороддан процессни қандай ҳароратда олиб бориш, реакция иссиқлигидан қандай фойдаланиш керак?

Ҳозирги замон ишлаб чиқариш жараёнларини ташкил этишнинг умумий принципларини ҳисобга олиб, куйдиришни узлуксиз ишлаб турадиган, катта қувватга эга бўлган, механизациялашган ва автоматлашган (жараёни автоматик текшириш ва бошқариш асбоблари билан таъминланган) установкаларда ўтказиш лозим.

Хом ашё сифатида табиий эмас, балки флотацион колчедандан фойдаланган маъқул. Унинг таркибида темир дисульфидининг миқдори иложи бориша кўпроқ бўлгани маъқул. Шу сабабли флотацион қолдиқлар иккинчи марта флотация қилиниб, таркибида ўртача 45% олтингугурт (қуруқ колчедан ҳисобида) бўлган

маҳсулот олинади. Флотацион колчедан доначаларининг катталиги 1 мм дан кам бўлади. У қайнаётган қатламда жуда тез, бир неча секунд ичида куяди. Демак, колчеданни куйдириш учун қайнайдиган қатламли печларни танлаш мақсадга мувофиқдир.

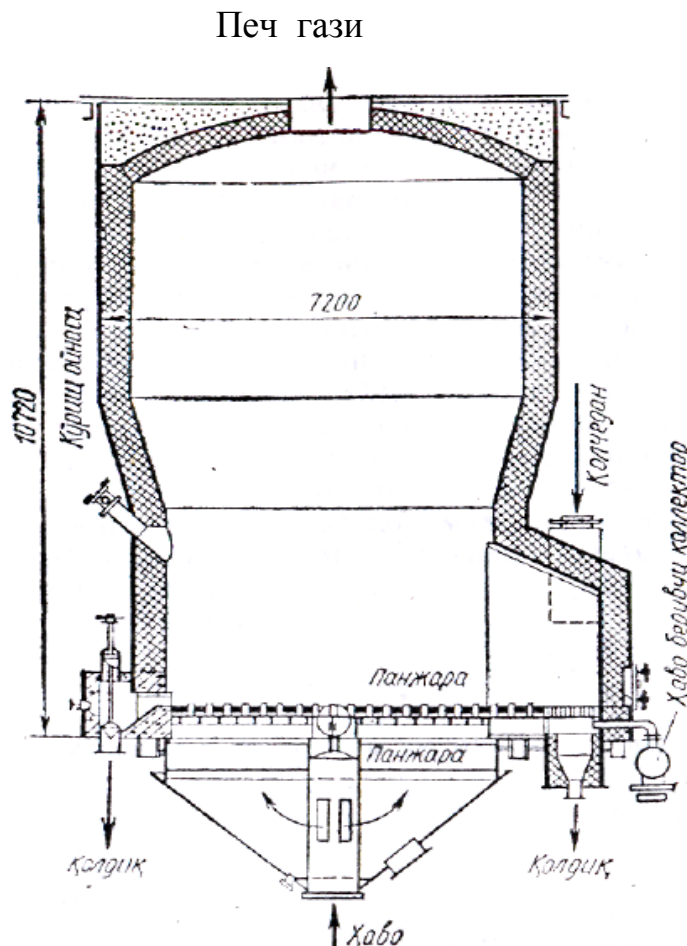
Ҳавога бир оз миқдорда кислород қўшилганда ҳам реакция жуда тезлашиб кетади, лекин кислород баҳосининг нисбаган юқорилиги туфайли ҳозиргача ундан сульфат кислота ишлаб чиқаришда фойдаланиб бўлмапти. Аммо кейинги йилларда ўтказилган ҳисоблашлар ва саноат тажрибалари шуни кўрсатдики кислород концентрацияси 60% гача оширилганда, реакция иссиқлиги ҳисобига олинадиган сув буғининг миқдорини шунчалик оширадики (азотни қиздиришдаги иссиқлик сарфи камаяди), бу сульфат кислота ишлаб чиқариш цехининг ва ундаги ҳавони қисмларга ажратадиган қурилмани қўшиб ҳисоблаганда энергияга бўлган талабни тўла қондиради. Шундай қилиб, мазкур ишлаб чиқаришда кислороддан фойдаланиш имконияти яратилади.

Физик-кимёвий маълумотлардан бевосита маълумки, жараённинг оптимал ҳароратси 800°. Агар куйдириш реакция тенгламаси бўйича зарур бўлган миқдордаги ҳаво иштирокида олиб борилса, реакция зонасидаги ҳарорат 1400°C гача кўтарилади.

Оптимал ҳарорат қандай сақлаб турилади? Қайновчи қатлам ичидаги заррачалар интенсив аралашиши туфайли бу қатламнинг бутун баландлигида (худди қайнаётган сув қатламидаги каби) деярли бир хил ҳарорат сақланади. Қатламнинг ичига буғ қозон трубаларини жойлаштириб системадан ортиқча иссиқликни чиқариш мақсадга мувофиқдир. Куйдиришни ортиқчароқ миқдордаги ҳаво иштирокида олиб борилади ва анча кўп —ҳажм бўйича 14,5% гача олтингугурт (IV)-оксиди бўлган газ олинади.

Колчедан печининг чизмаси (5-расм) билан танишишдан олдин, сиз унинг ташқи кўриниши ва асосий қисмларини схематик (деталларсиз) кўз олдингизга келтириб кўринг. Қуйидаги саволларга жавоб беринг: печга колчедан ва ҳавони қандай мосламалар ёрдамида бериш, қайнаётган қатламни қандай ушлаб туриш, куйдириш газини ва куюидини қандай чиқариш, қайси параметрларни ва қандай

асбоблар ёрдамида текшириб туриш керак, қатламдаги ҳароратни керакли чегараларда ушлаб турувчи автоматик қурилмани қандай принцип асосида йиғиш ва печни қандай материаллардан қўриш керак? Аппарат схемасини чизинг ва ун шу параграфда келтирилган расм билан таққосланг.



67-расм. Колчеданни қайнаётган қатламда ёқиш печи.

Кейинги йилларда қурилган печларнинг қуввати 100% ли сульфат кислота ҳисобида, суткасига 1000 т га етказилди. Ҳозир суткасига 2000 т маҳсулот берадиган қурилмалар лойиҳалаштирилмоқда.

Оптималъ шароитларда колчедандаги олтингугуртнинг 98% ни олтингугурт (IV) - оксидига айлантириш мумкии бўлиб қолган олтингугурт куйиндида қолади. Печ газы таркибида мышьяк (III) –оксиди ва бошқа катализаторни заҳарловчи аралашмалар, чанг ва қисман олтингугурт (VI)- оксиди бўлади. Колчедан куйдирилганда нимага олтингугурт VI- оксиди SO_3 ҳосил бўлишини тушунтиринг.

Олтингугуртнинг миқдори 45% бўлган 1 т колчеданда қанча қўшимча

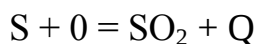
борлигини ҳисобланг.

Мишьякка айлантириб ҳисобланса, таркибида 0,68% мишьяк бирикмалари бўлган колчедан куйдирилганда мишьяк тўла равишда оксидга ўтса, куйдирилган газда 1т SO₂ га қанча миқдорда мишьяк оксиди AS₂O₃ тўғри келади?

Ҳосил бўлиш унуми 98% бўлса, таркибида 45% олтингугурт бўлган 1 т колчедандан қанча SO₂ олиш мумкин? Нима учун бунда олтингугуртдан 100% фойдаланиб бўлмайди?

6-§. Олтингугуртни ёқиш

Олтингугурт рудасининг ер остида қандай ҳолда ётганлигига қараб ёки рудани қазиб чиқарилгандан сўнг суюқлантирилади. Бизнинг мамлакатимизда олтингугуртни ер остида суюқлантириб олиш Ўрта Осиёдаги қонларнинг бирида йўлга қўйилган. Ромбик олтингугуртни 112,8°C да суюқланишини ва суюқ олтингугуртнинг қовушқоқлиги 160°C га қадар қиздирилганда ортиб боришини билган ҳолда олтингугурт суюқланишнинг оптимал ҳароратсини аниқланг ва уни суюқлантиришда фойдаланиладиган иссиқлик ташувчини кўрсатинг. Олтингугуртнинг оксидланиш реакцияси экзотермик ва қайтмасдир:



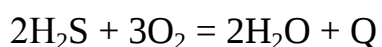
Унинг тезлиги ўзаро таъсирлашувчи моддалар концентрацияси ва ҳароратнинг кўтарилиши билан ортиб боради. Мазутни ёқишда ишлатиладиган мосламаларга ўхшаш қурилмаларда олтингугуртни ёқиш мумкин: суюлтирилган олтингугурт форсункалар ёрдамида печга пуркалади.

Реакциянинг физик-кимёвий характеристикаси асосида, олтингугуртнинг ёниши юқори ҳароратларда тўла ва тез боради, деган хулосага келиш мумкин. Бу ҳолда, колчеданни куйдиришдан фарқ қилиб, ҳароратни пасайтириш зарурияти йўқ, циклон печларида ҳарорат 1400°C га етади. Қизиган газлар бевосита буғ қозонларига — утилизаторларга юборилади. Табиий олтингугуртдан олинган газ таркибида катализаторларни заҳарловчи мишьяк (III)- оксиди ва бошқа аралашмалар бўлмайди.

Олтингугурт (IV) - оксидини колчедандан ва олтингугуртдан олиш жараёнларини солиштириб кўринг. Қайси бири фойдаланишга қулай?

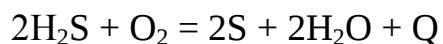
7-§. Водород сульфидни ёқиш

Мамлакатимизда катта қувватга эга бўлган табиий газ конларининг очилиши ва газ ҳамда нефть қазиб чиқаришнинг ортиши билан сульфат кислота ишлаб чиқаришнинг янги хом ашё манбалари вужудга келди. Бу — фойдаланишдан олдин табиий газдан ажратиб олинадиган водород сульфид бўлиб, уни нефтни қайта ишлаш газлари ва кокс газини тозалашдан ҳам олинади. Водород сульфиднинг оксидланиш реакцияси экзотермик, қайтмас ва гомогендир:



Реакциянинг тезлиги ўзаро таъсир этувчи моддалар концентрацияси ва ҳароратси кўтарилиши билан ортади. Бу жараён газ ҳолидаги ёқилғини ёқишдан деярли фарқ қилмайди. Реакциянинг иссиқлигидан унумли фойдаланиш учун реактор сифатида буғ қозонлари ишлатилади. Водород сульфид горелкаларда ҳаво билан аралаштирилиб, кейин реакторга берилади. Концентрланган водород сульфидли газда 94% гача водород сульфид, азот, озроқ метан ва водород бўлади. Унда, олтингутурт (IV)- оксиди SO_2 ни контакт усулида оксидлаш жараёнига зарарли таъсир қилувчи қўшимча йўқ. Шунинг учун печ газини совутилгандан сўнг бевосита контакт аппаратида юборилади.

Сульфат кислота ишлаб чиқаришнинг бу усулини аввалги кўриб ўтилган усуллар билан солиштириб, унинг содда эканлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин. Бу иқтисодий ҳисоблашлар ва ишлатилиши амалиёти билан тасдиқланмоқда. Шу сабабли бу усул кенг тарқалмоқда. Лекин, водород сульфид олтингутурт ва олтингутурт колчеданидан фарқ қилишиб, уни олинадиган районнинг ўзида бетўхтов қайта ишлаш керак. Шунга қарамай, водород сульфиднинг каттагина қисмини сульфат кислотага талаб бўлмаган районларда олинади. Қайси бири мақсадга мувофиқ: водород сульфиддан бу шароитларда сульфат кислота олишми ёки ташиш учун анча қулай маҳсулот — элемент ҳолидаги олтингутуртга айлантиришми? Бу саволга жавоб бериш қийин эмас. Водород сульфидни чала оксидлаш реакцияси ёрдамида олтингутурт олиш мумкин:



Ишлаб чиқаришнинг баъзи бир умумий принциплари

Оптимал шароитларни танлаб, олтингугурт (IV)- оксид ҳосил қилишда сиз кимёвий ишлаб чиқаришларда кимёвий реакцияларни бошқаришни баъзи бир умумий оптимизациялаш принципларидан фойдаланишни билиб олдингиз. Бу принциплари таърифлаб беринг.

1.Хом ашё танлашда қандай умумни принциплардан фойдаланилади?

2.Қайтмас реакцияларда ўзаро таъсир этувчи моддалар концентрациялари ва ҳароратларнинг оптимал, даражасини танлаш қандай аниқланади?

Кимёвий реакцияларни иложи борида юқори тезликларда ўтказишга ҳа-ракат қилинади, чунки реакторнинг унумдорлиги ортади. Қайтмас реакциялар тезлигини ошириш учун жараёни иложи борида юқори ҳароратларда ва дастлабки моддаларнинг катта концентрацияларида ўтказиш мақсадга мувофиқдир. Лойиҳаларнинг чидамлилигини, кераксиз қўшимча ҳодисалар ва бошқаларнинг бўлмаслигини ҳисобга олиб, энг юқори ҳарорат ва концентрациялар танланади.

3.Заводларда гетероген реакцияларни амалга оширишнинг ушумий қону-ниялари нимадан иборат?

4.Экзотермик реакциялар ўтказишнинг умумик қонуниятлари қандай?

5.Нима сабабдан замонавий заводларда катта қувватли ягона реакторлар қурилмоқда.

6.Замонавий кимё-технологик жараёнларни ташкил қилишда юқори меҳ-нат унумдорлиги ва барқарор тартибни таъминловчи принциплар нималардан иборат?

Савол ва топшириқлар

1.Нима сабабдан сульфат кислота кимё саноатининг асосий маҳсулотларидан бири ҳисобланади? МСБ маълумотларига кўра уни ишлаб чиқариш ҳажми, ишлатилиш соҳалари ва ривожланиш истиқболлари қандай?

2.Сульфат кислотанинг саноатда туган ўринни унинг қандай хоссалари ва иқтисодий омиллари белгилайди?

3.Сульфат кислота сувли эритмаларнинг музлаш ҳароратлари диаграммасидан фойдаланиб, эвтектика таркибини аниқланг.

4.Азетроп аралашмалар қандай хоссаларга эга?

5.Қаттиқ ҳолдаги моддаларнинг қуйида санаб ўтилган хосслари: зичлик, ҳўлланувчанлик, адсорбция қилиш хусусиятларидан қайси бири уларни флотация билан ажратишда аҳамиятли?

6.Газсимон ва суюқ ҳолдаги моддалар иштирок этадиган гомогени реакцияларга бир нечта мисоллар келтиринг.

7.Қаттиқ моддаларни - К, суюқликни – С, газсимонларни – Г билан белгилаб, ҳамма типдаги гетероген реакцияларнинг умумий кўринишдаги тенгламаларни ёзинг.

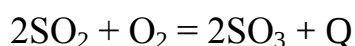
8. Нима сабабдан печ газининг ҳароратси ортиқча ҳаво берилганда пасаяди?

9.Нима сабабдан қайновчи қатлам ҳаракатсиз қатламдан фарқ қилиб, қатлам баландлигининг ҳаммаси бир хил ҳароратда бўлади?

10.Замонавий технологик жараёни қаноатлантирувчи талабларни (тўрттадан кам бўлмасин) айтиб беринг.

8-§. Олтингугурт (IV)-оксиди SO₃ нинг кислород билан оксидланиш реакциясининг физика-кимёвий характеристикаси

Олтингугурт ёки унинг бирикмаларини ёндириш асосида олинган олтингугурт (IV)-оксидини, олтингугурт (VI)-оксидига қадар оксидлаш керак:



бунда дастлабки модданинг реакция маҳсулотига айланиши 100% га яқин бўлиши керак.

Ҳарорат ва босим оширилганда мувозанат қайси томонга силжийди? Газ аралашмасидаги ўзаро таъсир этувчи моддаларнинг нисбатини ўзгартириб, оксиднинг реакция маҳсулотига ўтиш даражасини оширса бўладими?

8-жадвал

Маҳсулот ҳосил бўлиш мувозанатига ҳарорат таъсирининг миқдорий боғлиқлиги (атмосфера босимида, оксидлаш учун юборилаётган газ

аралашмасининг ҳажм бўйича дастлабки таркиби — 7% SO₂, 11% O₂ ва 82% N₂):

Ҳарорат, °C	SO ₂ оксидланиш мувозанат даражаси, % да
400	99,2
450	97,5
500	93,4
550	85,5
600	73,4
650	58,5
1000	5,0

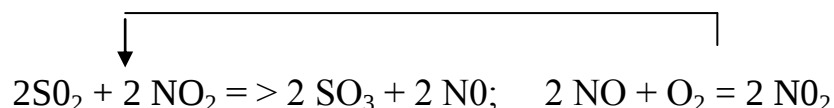
Демак, 1000°C дан юқори ҳароратларда мувозанат дастлабки моддалар томонига 400°C дан паст, ҳароратларда олтингугурт (IV)-оксиди тўла оксидланиши мумкин (8-жадвал). Реакция 400-1000°C оралиғида қайтар. Олтингугурт (IV)-оксиди ҳосил бўлиш мувозанатининг ҳароратга боғлиқлиги графигини тузинг.

Э с л а т м а. Микдорий боғлиқликларни яққол кўриш учун уларни график шаклда бериш фойдали.

Ҳарорат 600°C га тенг бўлганда босимнинг мувозанатга таъсирини кўрсатувчи маълумотлар билан танишинг:

Босим¹, Мн/м² да 0,0981 0,981 9,81 SO₂ нпнг оксидланиш мувозанат даражаси % да 73,4 89,5 96,4. Босим 10 Мн/м² дан оширилганда ҳатто 600°C да ҳам мувозанат SO₃ ҳосил бўлиш томонига амалий жиҳатдан тўла силжийди. Олтингугурт (IV)-оксидининг оксидланиш мувозанат даражаси дастлабки аралашмадаги кислород микдорининг ошиши билан ҳам ортади. Масалан, атмосфера босимида, 450°C да, 12% SO₂ ва 5,5% O₂ бўлганда оксидланиш даражаси 87,5% бўлиб, 7% SO₂ ва 11% O₂ бўлганда 97,5% га тенг бўлади. Мувозанат ҳақидаги маълумотлар асосида айна реакцияни ўтказиш шароитлари ҳақида бирор хулосага келиш мумкин эмас! Реакция тезликлари ҳақидаги маълумотларга ҳам эга бўлиш керак. Реакциянинг атмосфера босимида уй ҳароратсида ҳам (мувозанат SO₃ оксиди ҳосил бўлиш томонига тўла силжиган

бўлса ҳам ва ҳатто аралашмаларни қиздирилганда ҳам бормаслигини тажриба кўрсатади. Реакция фақат катализаторлар иштирокидагина боради. Бундан икки юз йилдан кўпроқ нақт илгари азот оксидлари иштирокида сульфат кислота ишлаб чиқариш усули кашф этилган эди. Бу жараёни соддалаштириб қуйидагича ифодалаш мумкин:



Нитроза усули деб аталувчи бу усулдан ҳозир ҳам (такомиллашган ҳолда) фойдаланилади лекин ҳозирги пайтда, асосан, кейинроқ яратилган контакт усулидан фойдаланилмоқда ва бунда олтингугурт (IV)-оксиди кислород билан қаттиқ катализаторлар иштирокида оксидланади. Аввалига (бу 1831 йилда бўлган эди) платина, кейинчалик эса темир, хром, мис, ванадий ва бошқа металллар оксидларини катализаторлик таъсири аниқланди.

Олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 нинг контакт оксидланиш механизми қандай? Бу текширишлар натижасида аниқланди, масалан ванадий (V)-оксиди катализатор сифатида ишлатилганда олдин кислород катализатор юзасига тортилади, кейин у олтингугурт (VI)-оксид билан ўзаро таъсир этади. Оксидланишнинг экспериментал ўлчанган тезликлари асосила тенгламаси тузилган ва унда элементар босқичлар тезликлари ҳам ўз ифодасини топган:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{SO}_2}}{k_1 \cdot p_{\text{O}_2} + k_2 \cdot p_{\text{SO}_2}}$$

бунда; v — реакция тезлиги, k_1 — катализаторни кислород билан ўзаро таъсир этиш тезлигининг константаси, k_2 — катализатор сирти қайта тикланиш тезлигининг константаси, p_{O_2} , — газ аралашмасидаги кислород босими, p_{SO_2} — газ аралашмасидаги SO_2 босими.

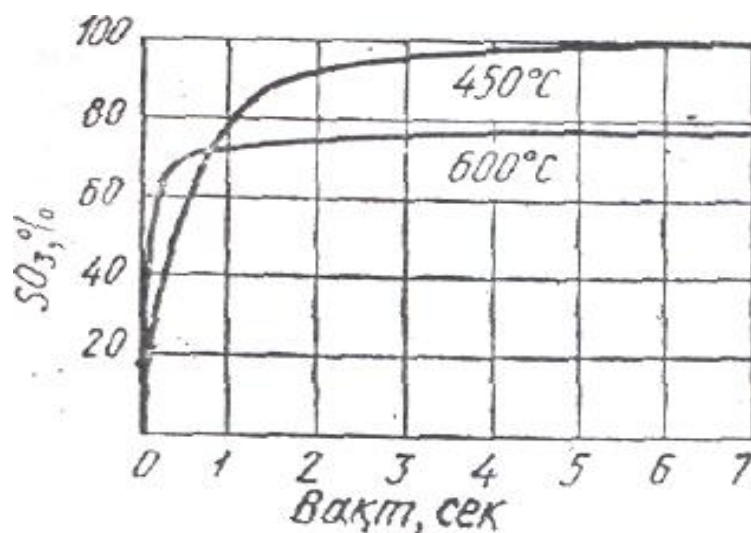
Биз бу тенгламани сизга кимё курсидан маълум бўлган: кимёвий тенглама асосида реакция тезлигини ифодаловчи тенгламани тузиб бўлмайди деган кўрсатмани эслатиб ўтиш учун келтирдик. Ҳар бир элементар босқичнинг ва умумий оксидланиш реакциясининг тезлиги (худди реакция механизмидек)

катализатор таркибига боғлиқ деб тахмин қилиш мумкин. Бу тажрибаларда тасдиқланган. Реакция анча юқори тезликда бориши учун платинали катализатор иштирокида 350°C 'дан юқори ҳароратда ванадий-иштирокида $400 - 450^{\circ}\text{C}$ да, темир (IП)-оксиди иштирокида — 550°C да бўлиш керак. Демак, солиштирилган катализаторлардан платина энг актив бўлса, темир (Ш)- оксидининг активлиги нисбаган анча камдир. Ҳарорат кўтарилганда ҳамма катализаторлар иштирокида реакция тезлиги ортади. Ванадийли катализатор иштирокида ҳар хил ҳароратда реакциянинг қандай боришини б-расмдан кузатиш. Ҳарорат қанчалик юқори бўлса, реакциянинг бошланғич тезлиги шунча катта, лекин максимал (мувозанатли) ҳосил бўлиш даражаси кам бўлади. Паст ҳароратларда ҳам актив катализаторлар топиш мақсадида жуда кўп текширишлар олиб борилмоқда. Кейинги пайтларда бу йўналишда баъзи бир ютуқларга эришилди.

Нима учун бу текширишлар катта амалий аҳамиятга эга?

Каттик катализаторлар активлиги ҳарорат маълум даражага (ҳар бир катализатор учун маълум ҳароратда) кўтарилгандан сўнг кескин ка-маяди. Саноатда ишлатиладиган ванадийли катализаторлар учун бу ҳарорат 620°C га тенг. Фақат кейинги йилларгина 670°C да ҳам активлигини сақлайдиган, иссиқликка чидамли катализаторлар топилди.

Нима сабабдан катализаторлар қаттик қиздаришга чидамайди? Катализатор активлигининг ўзгаришига унинг тузилишида, ғоваклигида ва кимёвий таркибидаги озгина ва кузатиш қийин бўлган ўзгаришлар сабабчи бўлса керак, деб тахмин қилинади. Бундай ўзгаришлар пастроқ ҳароратда сезиларли ҳолда бўлмайди. Буни, масалан, ванадий катализатори 5 ва ундан ортиқроқ йил узлуксиз ишлатилганда унинг активлиги камайишида кўrsa бўлади. Агар дастлабки газ аралашмасида мишьяк (Ш)-оксиди ва бошқа заҳарлар бўлса керак, деб тахмин қилинади.



68-расм. Олтингугурт SO_2 оксиднинг турли хароратларда оксидланиши.

Бундай ўзгаришлар пастроқ хароратда ванадиГг катализаторлари-нинг активлиги ва хизмаг қилиш муддати тез камаядн. Платина катализаторлари заҳарларга ннсбатан'яна ҳам ссзгирдир.

Олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 нинг реакдияси қаттиқ катализатор иштирокида газсимон моддаларнинг ўзаро таъсиридан газсимон маҳсулот ҳосил бўлиши билан боради. Бу — гетероген - каталитик реакциядир. Шубҳасиз, унинг тезлиги газлар билан тўқнашадиган қаттиқ катализаторлар сиртининг катталиги билан ортади. Бу қонуният, айниқса доначаларнинг диаметри, масалан, 1 мм атрофида бўлган қаттиқ моддалар билан қайновчи қатламда амалга ошириладиган жараёнларда жуда яхши фойда берлиши сизга маълум.

9-§. Олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 ни оксидлашнинг оптимал шароитлари

Олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 ни олиниши ва оксидланиши реакцияларининг физик-кимёвий характеристикаларини солиштириб, улар ўртасидаги кескин фарқни кўрасиз: биринчи реакция қайтмас ва каталитик эмас, иккинчиси—қайтар ва каталитикдир.

Катализатор танлаш. Каталитик реакцияларни ўтказишда катализаторнинг актмвлиги жуда катта аҳамиятга эга ва бу активликнинг таркибига ва тайёрлаш усулига боғлиқ. Бу реакцияни ўтказишда маълум катализаторларнинг ичида энг активи — платинали катализатордир, лекин у қиммат туради, темир (III)-

оксиднинг эса активлиги кам, шунинг учун саноатда ванадийли катализаторлар ишлатилади.

Ҳарорат танлаш. Катализатор иштирокида борадиган реакциянинг энг паст ҳароратси тахминан 450°C га , энг юқориси эса 620°C га тенг. Ҳароратни шу чегараларда танлашга тўғри келади. Қайтар реакциянинг оптимал шароитларини танлашда мувозанатнинг силжиши мумкинлигини ҳисобга олмоқ керак, оксидланиш даражаси 98% га яқин бўлиши учун тахминан 450°C га ҳароратда, атмосфера босимида ва ортиқча кислород иштирокида эришиш мумкин. Лекин бу шароитларда реакция жуда секин боради ва реакторнинг унумдорлиги (вақт бирлиги ичида ҳосил бўлган маҳсулот миқдори) кам бўлади.

Савол ва топшириқлар

1. Катализатор активлиги қандай аниқланади?
2. Нима сабабдан катализатор активлигини маълум узоқ вақт ичида доимий даражада ушлаб туриш керак?
3. Нима сабабдан сульфат кислота ишлаб чиқаришда аввал ишлатиладиган платина ва темир (III) – оксиди асосидаги катализаторлар кейинчалик ванадийли катализатор билан алмаштирилди?
4. Нима сабабдан: а) иссиққа чидамли катализаторларни; б) паст ҳароратларда ишлайдиган катализаторларни топишга қаратилган изланишларга катта эътибор берилмоқда?
5. Каталитик реакцияларни ўтказиш учун дастлабки моддаларни қандай тайёрлаш керак?
6. Гетероген реакцияларни бошқариш қонунчаларидан газлар орасидаги гетероген—каталитик реакцияларда фойдаланса бўладими?
7. Олтингугурт (IV)-оксидини контакт оксидлаш жараёнида иссиқлик алмашиниши қандай роль ўйнайди?
8. Нима сабабдан олтингугурт (IV)-оксидини иложи борида тўла оксидлашга ҳаракат қилинади? Бунинг икки сабабини айтинг.
9. Саноатда олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 ни оксидлашнинг қуйидаги усули тобора кенгайиб бормоқда: аввал биринчи босқичда ҳосил бўлган олтингугуртнинг (IV)-

оксиди SO_2 ни газ аралашмасидан ажратиб олинади кейин қолган аралашмани иккинчи босқичга узатилади. Шунинг эвазига олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 ни оксидлаш даражаси 97 — 98% дан 99,5% гача етади. Нима учун?

10.Заводларда қаттиқ катализаторлар иштирокида газ ар орасидаги каталитик реакцияларни ўтказишнинг қандай қонун-қоидалари мавжуд?

11.Олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 ни контакт оксидлаш жараёнининг такомиллаштириш имкониятларни кўриб чиқинг ва жавобингизни изоҳлаб беринг.

1) Реакция тезлиги қайновчи катализатор қатламида ўтказилганда ҳаракат сиз қатламдаги оксидланишга қараганда тезлашадими? Бундай қурилмада оптимал ҳарорат режимини ушлаб турса бўладими? Катализатор қаммовчи қатламда бўлган контакт аппаратининг тузилиш схемаси қандай бўлиши керак?

2) Ванадийли катализаторлардаги калий ионларининг бир қисмини натрий ионларига алмаштирилганда катализаторнинг паст ҳароратлардаги активлиги кескин ортади, лекин юқори ҳароратларга чидамлилиги камаяди. Реакцияни навбат билан икки: иссиққа чидамли ва паст ҳароратларда ишловчи катализаторларда олиб борса бўладими? Каталитик жараёни бундай усулда ўтказишнинг қандай афзаллик томонлари бор?

3) Газга ҳаво ўрнига кислород қўшилса реакция тезлигига ва мунозана ҳолатига қандай таъсир кўрсатади?

4) Агар ҳосил бўлаётган моддаларни реакция доирасидан чиқариб турилса, қайтар реакциялар охиригача боради (мактабдаги кимё курсидан бир нечта мисол келтиринг). Дастлабки моддалар ҳам, реакция маҳсулотлари ҳам газ бўлганда бу усулни қўлланса бўладими? Масалани, ҳал қилиш йўллари кўрсатинг.

5) Юқорида кўриб чиқилган такомиллаштиришлар назарда тутилган қурилманинг эскизини чизинг. Уларнинг ҳаммаси саноатда ишлатилади.

Г2. Юқорида килограммларда келтирилган маълумотлар асосида дастлабки аралашма 100 моль бўлганда, контакт аппаратининг моддий балансини молларда тузинг.

Е ч и м и. Шартга кўра дастлабки аралашмада 1 моль SO_2 , 11 моль O_2 ва 82 моль

N₂ бор. Олтингугурт (IV)-оксид SO₂ нинг оксидланиш даражаси 98% га тенг бўлганда 6,86 моль олтингугурт (VI)-оксиди SO₃ ҳосил бўлади ва 0,14 моль олтингугурт (IV)-оксиди SO₂ қолади. Кислороднинг 3,43 моли сарфланади ва 7,57 моли қолади (9-жадвал).

9-жадвал

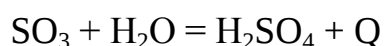
Моддий баланс

Моддалар	Кириш		Чиқим	
	МОЛЬ	КГ	МОЛЬ	КГ
Олтингугурт (IV)- оксиди SO ₂	7,00		0,14	
Кислород	11,00		7,57	
Азот	82,00		82,00	
Олтингугурт (VI)-оксиди SO ₃	50		6,86	
Х а м м а с и	100		96,57	

SO₂ оксиди оксидланганда ҳосил бўладиган аралашманинг таркибини процентларда (ҳажм бўйича) ҳисобланг.

10- §. Олтингугурт SO₃ оксидининг сув билан реакцияси

Таркибида 7% га яқин SO₃ оксиди бўлган газдан бу оксидни сульфат кислотага:



ёки сульфат кислотада эритиб, олеумга айлантириб ажратиш олиш керак.

Сув билан борадиган бу реакция экзотермик ва анча паст ҳароратларда қайтмас, гетерогендир, яъни газ билан суюқлик орасида бориб, суюқлик ҳосил бўлади. Реакциянинг тезлиги катта.

Бундай реакцияларни ўтказиш бирорта қийинчиликни келтириб чиқармайдигандек кўринади. Лекин бу қийинчиликларнинг мавжудлигига ҳайрон бўлмаса бўлади, чунки олтингугурт (IV)-оксиди SO₃ фақат сув билан эмас, балки унинг устида доимо бўладиган сув буғлари билан ҳам тез таъсирлашади. Сульфат кислотанинг конденсатланиш ҳароратси анча юқори бўлганлиги сабабли, сульфат кислотада ҳосил бўлган буғ тезда газ оқимида муаллақ турувчи сульфат

кислотанинг майда томчиларини сульфат кислотали туманни ҳосил қилади. Тумансимон сульфат кислотани сув ҳам, сульфат кислотанинг сувли эритмалари ҳам ушлаб қололмайди; уни фақат электрофилтрлар маълум даражада ушлаб қолади.

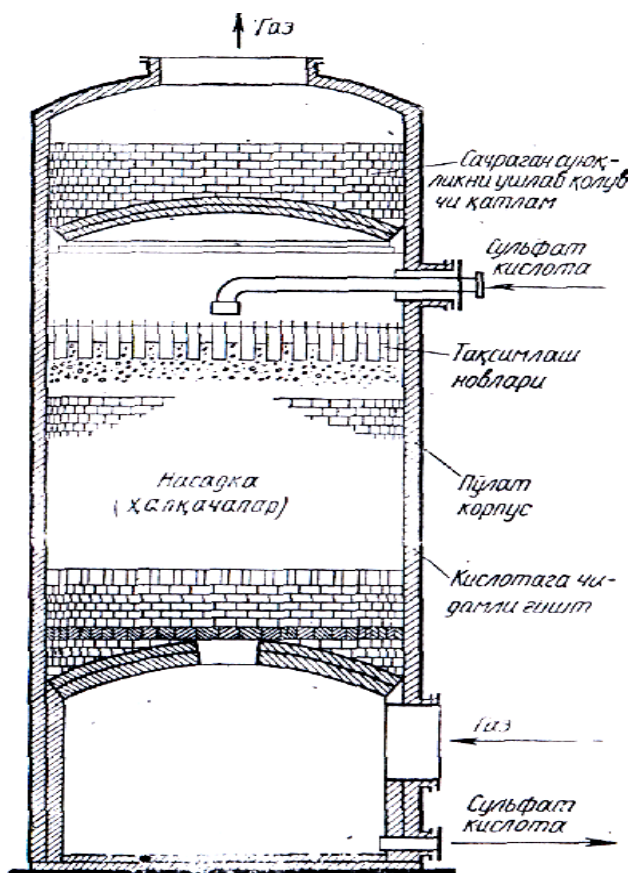
Тумансимон сульфат кислота ҳосил бўлмайдиган шароитни яратиш мумкинми? Бу саволга жавоб топиш учун тоза сув ҳамда сульфат кислотанинг сувли эритмалари устидаги сув буғнинг босими ҳақидаги маълумотларга мурожат қилинг. Сульфат кислота концентрациясининг ортиши билан унинг устидаги сув буғининг босими камаяди ва таркибида 98,3% H_2SO_4 бўлган эритма устида унинг босими амалий жиҳатдан нолга тенг бўлади. Демак, олтингугурт (VI)-оксид SO_3 ва сув орасидаги реакцияни сульфат кислотани туман ҳосил қилмай ҳам амалга оширса бўлади. Бунинг учун газ аралашмасини концентранган сульфат кислота орасидан ўтказиш керак.

Суюқлик ва газнинг бир-бирига тегиб туриш юзаси оширилганда реакция тезлашади. Буни қандай амалга ошириш керак? Бунда, бошқа кўпгина ҳолатлардаги каби, куйидаги усул қўлланилади: суюқликни тўлдиргичлар (насадкалар), масалан, ҳалқалар билан тўлдирилган цилиндрсимон миноранинг тепа қисмидан берилади (9-расм). Оғирлик кучи таъсирида суюқлик пастга оқиб, ҳалқалар сиртида юпқа парда ҳосил қилади. Ҳалқалар ўлчами нисбатан кичик бўлса, тинимсиз ҳосил бўлаётган суюқлик парда-сининг умумий юзаси жуда катта бўлади. Миноранинг пастки қисмидан суюқликда эрийдиган компонентлари бўлган газ аралашмаси юборилади. Газ ва суюқлик минорада қарама-қарши йўналишда *қарши оқим* бўйича ҳаракатланади.

Қарши, оқим усулининг бир йўналишда аралаштириш — тўғри оқимга қараганда қандай афзалликларга эга?

Кислотанинг концентрацияси тинимсиз ортиб боради ва миноранинг энг пастки қисмида 99% га етади. Бу ерда кислота минорага кираётган ва таркибида 7% гача SO_3 бўлган газ билан учрашади. Миноранинг юқорисига кўтарилаётган SO_3 нинг концентрацияси тобора камаяди ва миноранинг юқори қисмидан юборилаётган кислота билан учрашган газда амалий жиҳатдан SO_3 бўлмайди. Газ

ва суюкликнинг қарши оқимда ҳаракатланиши ҳисобига олтингугурт (IV)-оксиди тўла равишда ютилади ва юқори концентрацияли кислота олинади.



69-рasm. Абсорбцион минора.

Кислотанинг концентрацияси тинимсиз ортиб боради ва миноранинг энг пастки қисмида 99% га етади. Бу ерда кислота минорага кираётган ва таркибида 7% гача SO_3 бўлган газ билан учрашади. Миноранинг юқорисига кўтарилаётган SO_3 нинг концентрацияси тобора камаяди ва миноранинг юқори қисмидан юборлаётган кислота билан учрашган газда амалий жиҳатдан SO_3 бўлмайди. Газ ва суюкликнинг қарши оқимда ҳаракатланиши ҳисобига олтингугурт (IV)-оксиди тўла равишда ютилади ва юқори концентрацияли кислота олинади.

Ҳосил бўлган кислотанинг бнр қисми омборларга жўнатилади, қолганини эса яна суюлтириб минорани суғоришга юборилади. Суғорилаётган кислота миқдори тўлдиргичларни ҳўллашга етадиган бўлиши керак.

Минорадан чиқаётган кислотани тўппа-тўғри яна суғоришга жўнатса бўладими? Минорадан тушаётган кислота экзотермик реакция иссиқлиги ҳисобига қизийди ва шу сабабли уни олдин совутиш керак. Бунинг учун уни сув

орасидан ўтказилган найсимон совуткич орқали ўтказилиб совутилади.

Олеум олишда ҳам концентрланган сульфат кислота олиш усули қўллашмади. Олеум билан суғорилаётган миноранинг пастидан юқорига қараб SO_3 бўлган газ аралашмаси юборилади ва бунда олеум концентрацияси бирмунча ошади. Минора орасидан ўтган газдан маълум миқдорда олтингугурт (VI-оксиди SO_3 бўлади ва шу сабабли уни концентрланган сульфат кислота билан суғорилган иккинчи минора орқали ўтказилади.

Савол ва топшириқлар

1. $\text{Г}+\text{С}=\text{С}$ типдаги гетероген реакцияларда зарур бўлган тезликларга қандай эришилади?

2. Қарши оқимнинг: 1) газлар аралашмасидан газни суюқлик ёрдамида ажратиб олишда; 2) иссиқлик алмаштиргич аппаратларида роли қандай?

3. Заводларда: 1) экзотермик реакцияларни; 2) қантар реакцияларни; 3) гетероген реакцияларни; 4) каталитик реакцияларни амалга оширишнинг умумий принципларини таърифлаб беринг. Қайтар кимёвий реакцияларни қайтмас реакциялар билан солиштиринг. Ҳамма турдаги гетероген реакцияларни ўтказишнинг алоҳида оптимал шароитларини айтиб беринг.

4. Ҳароратни бошқариш ва энергия сарфини камайтиришда қандай жараёнлардан ва аппаратлардан фойдаланилади?

5. Водород сульфиддан сульфат кислота ишлаб чиқаришдаги ҳар бир реакциянинг физик-кимёвий шароитларини, оптимал шароитларни ва аппаратлар танлаш масаласини таърифлаб беринг. Печ газини тўппа-тўғри контакт аппаратда юборилса бўладими? Бунда сув буғи халақит бермайдими? Олтингугурт (IV)-оксиди ва сув буғи аралашмасидан сульфат кислота ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитларини ва аппаратларни таклиф қилинг.

II боб. АММИАК СИНТЕЗИ

1-§. Азотли бирикмаларни синтез қилиш муаммоси

Биз ҳажм бўйича 79% азот бўлган ҳаво океанининг тубида яшаймиз. Азот —

бизнинг планетамизда энг кўп тарқалган элементлардан бири ҳисобланади. У ер пўстлоғининг 0,02% ни ташкил этади.

Нима сабабдан, бу параграф сарлавҳасида ифода этилган муаммо инсоният олдидаги жуда муҳим масала ҳисобланади ва унга бўлган эътибор вақт ўтиши билан камаймаяпти? Бу саволга жавоб бериш учун шубҳасиз, азотнинг ҳаёт учун аҳамияти қандай, азот ва унинг бирикмаларининг табиий манбалари қанча, азотнинг ер шарида айланиб юриши қандай, бу айланишга инсоннинг ақл-идроки қандай ўзгартиришлар киритмоқда, булар ҳақида ўйлаб кўриш керак.

Биринчи саволга биология жавоб беради. Бизнинг планетамизда азотсиз ҳаёт йўқ, чунки у оксил моддалар таркибига киради ва уларда азотнинг миқдори анча кўп (17% гача). Оксилларнинг асосий фабрикаси яшил ўсимликлар бўлиб, улар оксил моддаларни илдизлари орқали тупроқдан сўриб оладиган аммоний ва нитрат ионларидан синтез қиладилар. Яшил ўсимликлар ўзлаштира олмайдиган молекуляр азот кўпгина микроорганизмлар (эркин ҳолда ва яшил ўсимликлар билан симбиоз ҳолда яшайдиган) ва кўк-яшил сув ўтлари учун озиқ ҳисобланади.

Бошқа хил микроорганизмлар органик бирикмалардаги азотдан фойдаланадилар ва уни анорганик бирикмаларга (аммиак, нитрат кислота ва тузларга) ва қисман молекуляр азотга айлантирадилар.

Иккинчи саволга кимё ва агрокимё, минералогия ва геология жавоб беради. Азотнинг каттагина қисми атмосферада молекула ҳолида бўлиб, ер сиртининг 1 км² устида тахминан 8 млн.т азот бор. Азот бирикмаларининг конлари, хусусан натрий нитрат ҳолида Тинч океанининг энсиз ва узун қирғоғи бўйида жойлашган бўлиб, бунга ажабланмаса ҳам бўлади. Бу— Чили селитраси деб аталадиган натрий нитрат тўплamlари бўлиб у ҳозирда деярли қазиб бўлинган. Азот тузларининг конларини Ўрта Осиёда, Ҳиндистонда, Африкада қидириш арзигулик яхши натижалар бермади. Ҳамма тупроқда азотнинг органик ва озроқ миқдорда анорганик бирикмалари бўлади. Азотнинг органик бирикмалари ҳамма турдаги қаттиқ ва суюқ қазилма ёқилғилар таркибида ҳам учрайди (нима учун?)

Табиий шароитларда азотнинг биологик айланиб туриши уч қисмдан: азотнинг тирик организмлардаги органик бирикмаларидан, улардан тупроқда

ҳосил бўладиган органик бирикмалар ва анорганик бирикмаларидан иборат. Бу цикл микроорганизмларда молекуляр азотнинг боғланиши ҳисобига яна мукамаллашади. Боғланган азотнинг бир қисми азот бирикмаларини йўқотувчи (денитрифицирловчи) микроорганизмларнинг фаолияти ва азот тузларининг тупроқдан ер ости сувлари таъсирида ювилиб кетиши ҳисобига йўқолади. Азот бирикмалари табиатда кимёвий йўл билан ҳам атмосфера азотидан ҳосил бўлади. Қайси реакцияларда ва қандай шароитларда атмосфера азотидан анорганик бирикмалар нитратлар ҳосил бўлишини кўрсатинг. Чили селитраси қатламининг қандай ҳосил бўлиш эҳтимоллиги ҳақида ўйлаб кўринг.

Ер шарининг анчагина қисмида тез-тез момақалдирок бўлиб туради ва бу йўл билан кўп миқдордаги эркин азот боғланади, лекин планетамизнинг каттагина қисмида бўладиган чакмоқлар, азотнинг айланишида ҳал қилувчи роль ўйнамайди. Азотнинг айланишига инсон аралашмагунга қадар, тупроқдаги азотли бирикмалар ва уларнинг ўсимликлар томонидан ўзлаштирилиши ўртасидаги мувозанат маълум даражада сақланиб туради. Қулай иқлим шароитларда тупроқ боғланган азотга бойиб боради. Лекин ердан олинадиган ҳосил билан бирга далалардан йилига юз миллион тонналаб азотни олиб кетилади, натижада азот баланси бузилади ва тупроқни кучсизлантиради. Ҳосилдорликни маълум даражада сақлаб туриш учун тупроқдан олиб кетилган азот миқдорини тўлдириб туриш керак. Мамлакатимиз қишлоқ хўжалиги олдига барча экинларнинг ҳосилдорлигини кескин ошириш масаласи қўйилган ҳозирги даврда, тупроқни азотли бирикмалар билан бойитишга алоҳида эътибор бермоқ лозим.

Бунинг учун асосан гўнгдан фойдаланиш керак, чунки у - азот бирикмалари ҳам бўлган мураккаб ўғитдир. Баъзи жойларда тупроққа таркибида анча кўп миқдорда азот бўлган торф солиш мумкин (нима учун?). Кўриниб турибдики, муаммони фақат маҳаллий ўғитлар ёрдамида ҳал қилиб бўлмайди.

Балки атмосфера азотини унинг органик бирикмаларига айлантирувчи микроорганизмлардан фойдаланиш керакдир? Бунинг учун улар фаолиятини тезлаштириш керак. Микроорганизмлар яшаши учун фақат азот эмас, балки уларга бошқа озиқ моддалар ҳам керак, сув, ҳаво, иссиқлик зарур. Қулай

шароитлар яратилганда микроорганизмлар азотнинг боғланишида жуда катта роль ўйнаши мумкин. Илдизида азот тўпловчи тугунак бактериялари бўлган дуккакли ўсимликлардан алмашлаб экишда фойдаланиб, тупроқнинг ҳосилдорлигини керакли даражада оширса бўлади. Лекин бу усулдан фойдаланиш ҳам муаммони узил-кесил ҳал қила олмайди.

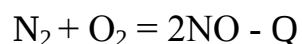
Тинимсиз ривожланаётган қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини азотли ўғитларсиз тасаввур этиш қийин ва ҳозирги замон қишлоқ хўжалигида юқори ҳосил олиш учун етарли микдордаги ўғитлар заводларда ишлаб чиқарилмоқда.

Азотли ўғитларни қанақа хом ашёдан ва қандай усул билан ишлаб чиқариш мумкин? Сизга маълумки, азотли ўғитлар бошқа ҳамма ўғитлар (фосфорли, калийли, микроўғитлар) дан фарқ қилиб, уларни табиий бирикмалардан олиш мумкин эмас. Ҳаводаги молекуляр азот ягона хом ашё ҳисобланади, Бу хом ашёнинг ердаги запаслари мислсиз кўп ва ҳамма ерда бор.

Нима сабабдан ер атмосфераси азотга бунчалик бой? Сиз бу масалани ҳар томонлама муҳокама қилмай, азот молекулаларининг кимё курсидан маълум бўлган ўзига хос хусусиятига эътибор беринг: улар ҳаддан ташқари мустаҳкам (N_2 молекулаларининг диссоциланиш энергияси 943,2 (кж) молга тенг), шу сабабли одатдаги ер шароитларида инертдир. Бундан шу нарса маълум бўладики, азотли ўғитларни молекуляр азотдан ишлаб чиқариш, одатдаги шароитлардан кескин фарқ қилувчи шароитларни яратиш билан алоқадор катта қийинчиликларга сабабчи бўлди.

2-§. Молекуляр азотдан азотли бирикмаларни ҳосил қилиш

Сиз дастлаб азот билан кислород ўртасида борадиган реакцияни мисол келтирасиз, дейиш мумкин:



Табиатда электр учкунлари таъсирида нитратлар ҳосил бўлиш процессининг бошланғич босқичидан иборат бу реакцияни Г.Кавендиш кашф этган бўлиб, у бу ҳақда 1785 йилда маълумот берган. Кейинчалик XIX аср мобайнида азот одатдаги ҳароратда литий билан юқори ҳароратда ишқорий ер металллар билан магний

ҳамда алюминий билан реакцияга кири-шиб нитридлар ҳосил қилиши аниқланган. 1000°C га яқин ҳароратда азот билан кальций карбид ўртасида реакция бориб, кальций цианамид ҳосил бўлади:



Кўпчилик тадқиқотчилар азотни водород билан бириктиришга—аммиак синтез қилишга ҳаракат қилдилар, аммо бу вазифани бутун XIX аср мобайнида ҳал қилиб бўлмади. Фақат ҳозирги асрнинг биринчи ўн йиллигида бу борада муваффақиятли тажрибалар ўтказилди. Айни вақтда атмосфера азотидан азотли ўғитлар ишлаб чиқариш саноатини ташкил этиш зарурати туғилди. Агар жуда қисқа муддат ичида бу масала ҳал этилмаса, инсоният очидан ўлади, ахир чили селитраси фақат қисқа муддаттагина етади-да, деган шов-шувлар эшитила бошлади.

Сиз ўзингизни бундай саволга жавоб қайтарадиган олимлар ўрнига қўйинг. Сиз азотни фиксациялашнинг қандай усулини танлар эдингиз? Жавобни асослаш керак бўлади.

Сиз, афтидан, биринчи навбатда азот билан кислороднинг реакциясига аҳамият бериш кераклигини айтар эдингиз, чунки бу реакция бутун бир аср давомида кимё дарсларида кўрсатиб келинган (NO ни электр ёйда синтез қилиш ҳозирги вақтда ҳам мактаб кимё кабинетларида демонстрация қилинмоқда). Бунда хом ашё ҳаводир. Азот (II)-оксид NO дан, нитратлар ҳосил қилиш йўллари ҳам аён. Азотни фиксациялашнинг айнан шу усули саноатда XX асрнинг биринчи ўн йиллигида амалга оширилган. Булар билан бир қаторда кальций цианамид ҳам синтез қилинган; кальций цианамид бирмунча яхши азотли ўғитдир. Юқорида келтирилган реакция асосида ҳосил қилинган кальций цианамидда кўпи билан қанча миқдор азот бўлишини ҳисобланг.

Саноатчилар аммиак синтез қилиш мумкинлиги ҳақида ўйлаганлари ҳам йўқ, фақат ўша замоннинг энг кўзга кўринган олимларигина бундай реакция устида текшириш ишлари олиб бориб, бу реакция келажакда азот саноатига асос бўлишини олдиндан айтдилар. Маълумки, бу умидлар тўла-тўқис рўёбга чиқди. Ҳозирги вақтда аммиак синтез қилиш амалда атмосфера азоти боғланадиган ягона

реакциядир. Кальций цианамид жуда оз микдорда ишлаб чиқарилади. Бир нечта заводда ташкил этилган азот (II)- оксид ҳосил қилиш 20-йилларнинг охирларига келиб аммиак синтез қилиш конкуренциясига бардош бера олмасдан тўхтаб қолади. Қуйида 10-жадвалда СНГ давлатларида аммиак ишлаб чиқаришнинг ўсиши тўғрисидаги маълумотлар келтирилган:

10-жадвал

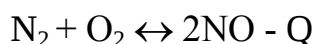
Йиллар	Бир йилда аммиак ишлаб чиқариш, минг тонна ҳисобида
1961	1384
1970	7638

Таққослаш учун 1970 йилда АҚШ да 11 879, Японияда 3 220, ГФР да 2 220 минг т аммиак ишлаб чиқарилганлигини келтираамиз.

Кейинчалик биз аммиакнинг саноатда синтез қилиниши билан батафсил танишиб чиқамиз, аммо олдин азот (II)- оксид NO нинг синтез қилинишига ҳам бир оз эътибор бериб ўтаамиз, чунки у келажакда яна янгидан саноат аҳамиятига эга бўлиб қолиши мумкин.

3-§. Азот (II)- оксид NO синтез қилиш

Реакциянинг физик-кимёвий характеристикаси. Азотнинг оксидланиш реакцияси эндотермик (анча микдорда иссиқлик ютилиши билан боради), қайтар, гомоген, нокаталитик процессдир:



а) ҳарорат кўтарилганда, б) босим ортганда мувозанат қай томонга силжишни умумий қонуниятлар ёрдамида аниқланг.

11-жадвал

Азот билан кислороднинг стехнометрик аралашмасидаги NO нинг мувозанат концентрацияси

Ҳарорат	Ҳажмга нисбатан процент ҳисоби
1227	0,16
2227	2,84
3227	5,12

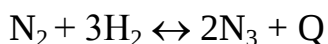
Янда юқорирок ҳароратларда азот билан кислород молекулаларида нима содир бўлади? 3227°C да кислороднинг диссоциланиш мувозанат даражаси кам - 2,38%, азотники янада кам 0,01%. 10000°C да у 100 ва 98% га тенг, яъни кислород ҳам азот ҳам амалда атомларга тўла ажралади. Мувозанат бирданига қарор топади. Хона ҳароратсида мувозанат амалда бутунлай азот (II) оксиднинг ажралиш томонига силжиган. Шу билан бирга, сизга маълумки, азот (II)-оксид NO ни бир қанча вақт хона ҳароратсида сақлаш мумкин. Бу зиддиятни тушунтириб беринг.

Юқори ҳароратларда азот (II)- оксид NO нинг ҳосил бўлиш тезлиги жуда катта мувозанат амалда жуда тез ҳосил бўлади. Бироқ бундай ҳароратларда қайтар реакциянинг тезлиги ҳам катта. Аммо ҳарорат кескин пасайтирилса (жуда бўлмаганда 1500°C гача), юқори ҳароратда қарор топган мувозанат „тўхтаб қолади“. Шундай қилиб, кўриб ўтилаган реакция мувозанат ноқулай ҳолатда бўлгани учун юқори унумли маҳсулот ҳосил қилиб бўлмайдиган реакциялар жумласига киради.

Азотни оксидлашнинг оптимал шароитлари. Процесс $3000 - 4000^{\circ}\text{C}$ да электр ёйли печда олиб борилган. Бунда жуда кўп энергия сарф бўлган, бироқ реакция эндотермик бўлгани учун эмас, балки азот (II)-оксид NO чиқиши жуда кам бўлганда ҳавони юқори ҳароратгача қиздиришга тўғри келган. Энергиянинг солиштирма сарфини камайтириш мақсадида сиз чамаси иссиқлик алмаштириш қурилмаларидан фойдаланиш кераклигини таклиф этарсиз. Аммо шуни унутмаслик керакки, иссиқ зонадан чиққан газлар аралашмасини тезда совитиш керак, чунки юқори ҳароратларда иссиқлик алмашиниши қийин бўлади. Мана энди заводлар ёпилишининг асосий сабаби маълум бўлди. Бироқ плазмали реакторлар ва энергиянинг регенерациясига асосланган ҳолда бу процессни текшириш давом этмоқда. Кислород билни азотнинг стехнометрик аралашмасида, NO миқдори кўп бўлса ҳам нима учун хом ашё сифатида бундай аралашмадан эмас, балки ҳаводан фойдаланилган? Нима сабабдан синтез атмосфера босимида олиб борилган?

4- §. Аммиак синтезининг физика-кимёвий характеристикаси

Сизга маълумки, азот ва водороддан аммиак олиш учун кўп олимларнинг зўр бериб қилган ҳаракатлари гарчи ўша вақтларда маълум усуллар - қиздириш, электр разрядлари, катализаторлар, босимнинг ортиши каби барча маълум усуллар қўлланилганда ҳам муваффақият қозонмади. Аммо қайтар реакция, аммиакнинг ажралиши 1813 йилдаёқ кашф этилган эди. Аммиак атмосфера босимида темир иштирокида қиздирилганда парчаланган, кейинроқ яна битта муҳим кузатиш қилинган: юқорида кўрсатилган шароитларда парчаланиш реакцияси узоқ давом эттирилганда ҳам озроқ миқдор аммиак газлар аралашмасида қолган. Ана шу келтирилган маълумотлар асосида аммиак синтез қилиш реакцияси ҳақида қандай хулосаларга келиш мумкин? Аммиак синтези – қайтар реакция: мувозанат атмосфера босимида ва юқори ҳароратда деярли бутунлай азот ва кислород томонига силжиган. Реакция каталитикдир, бунда металл ҳолидаги темир катализатор ролини ўйнайди. Сизга мактаб кимё тажрибасидан ҳам маълумки, аммиак бундай шароитларда ҳосил бўлади, аммо жуда оз ҳосил бўлади. Мувозанатни аммиак ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун ҳарорат билан босимни қандай ўзгартириш кераклигини кўрсатинг;



Аммиак синтез қилиш шароитларини ахтариш деярли бутунлай XIX аср мобайнида эмпирик характерда эди. Фақат XX асрнинг биринчи ўн йиллигидагина физик-химиклар А.Ле Шателье, В.Нерст ва Ф.Габерлар кимёвий мувозанат ҳамда кимёвий кинетика ҳақидаги таълимотлар ёрдамида аммиакнинг азот ва водород билан мувозанатини ҳам назарий ҳам тажрибада ҳар томонлама текширдилар. Синтез кинетикаси ҳам ўрганилди. Бу олимларнинг ишлари бундан олдинги текширишлар саноатда аммиак синтез қилиш мумкин эмаслиги ҳақидаги пессимистик хулосаларга олиб келганлигининг сабабларини тушутириб берди. Жадвалда ана шу тадқиқотчилар топган ва кейинги ишлар билан аниқланган мувозанат ҳақидаги маълумотлар келтирилган.

12-жадвал

Азот ва водороднинг стехиометрик аралашмасидаги аммиакнинг

мувозанат концентрациялари

Ҳарорат, °C	Ҳажмяга нисбатан процент ҳисобида (Мн/м ²)					
	0,0981	81	19,62	98,1	196,2	843,4
400	0,4	25,12	47,00	79,82	93,07	97,73
450	0,22	16,43	35,82	69,69	89,83	97,18
500	0,12	10,61	26,44	57,47	-	-
550	0,08	6,82	19,33	41,16	-	-

Аммиакнинг мувозанат концентрацияси ҳар хил босимда ҳароратга ҳамда бир неча температурада босимга боғлиқлиги графикларини тўлиқ тавсия этилади. Аммиак синтез қилишнинг саноат усулини ишлаб чиқиш давомида актив катализаторлар қидириб топишда жуда кўп текширишлар ўтказилган. Мингларча моддалар „эҳтимол қилинган, шунингдек эҳтимолдан йироқ ҳамма нарсаларни синаб кўриш“ принципи асосида синаб кўрилган ва бу ишларнинг натажаси жуда ажабланарли бўлган: каталитик хоссалари аммиакнинг парчаланиш реакцияларига нисбатан бундан юз йил илгари аниқланган темир аммиак синтез қилиш учун ҳам энг мос экан. Аниқроғи, активлигини жуда тез йўқотадиган тоза темир эмас балки, “активлантирилган” темир агар темир катализатор таркибида жуда оз миқдорда алюминий оксид ва калий оксид каби қўшимчалар бўлса, бундай катализатор кўпга чидайдиган бўлади (активлигини бир неча йил давомида сақлайди). Катализаторларнинг активлигини ёки стабиллигини ошириш мақсадида қўшиладиган қўшимчалар активаторлар ёки промоторлар дейилади.

Жуда актив катализаторлар иштирокида ҳарорат 300-350⁰ дан паст бўлмагандагина синтез тезлиги сезиларли бўлади. Кимёвий кинетиканинг умуман қонунларига кўра, дастлабки моддаларнинг концентрацияси камайиши билан реакциянинг тезлиги камаяди: аммиакнинг концентрацияси реакция давомида дастлаб жуда тез, сўнгра эса секинроқ ва ниҳоят мувозанатга яқинлашганда жуда секин ортади (10-расм). Диаграммага кўра газлар аралашмасидаги аммиак миқдори реакция бошланган дастлабки 10 сек дан кейин тахминан 19% га тенг, мувозанат қарор топиши учун 40 сек ча керак, яъни кейинги 30 сек да у фақат 7,5% га ортади. Реакцияни қисқача мана бундай характерлаш мумкин:

экзотермик, қайтар, гетероген каталитик. Бу характеристика сизга аввалдан маълум бўлган олтингугурт (IV)-оксиднинг контакт оксидланиш реакциясига тўғри келади. Шунга карамасдан аммиак синтез қилишни амалда катта аҳамиятга эга бўлган битта хусусиятига кўра реакцияларнинг алоҳида бир синфига ажратиш мумкин; фақат жуда юқори босимдагина мўл маҳсулот олиш мумкин, ҳолбуки олтингугурт (IV)-оксид кабиларни атмосфера босимида тўла оксидлаш мумкин бўлади.

5-§. Саноатда аммиак синтез қилишнинг оптимал шароитлари

Босим танлаш. Синтезнинг оптимал шароитлари ҳақидаги масалани ўйлаб сиз, сўзсиз, даставвал, мўл маҳсулот ҳосил қилиш қийинлигига эътибор берасиз. Шу билан бирга азот водородли аралашма (хусусан, водород) жуда қиммат ва демак, ундан тўлароқ фойдаланиш керак. Икки хил ечими келиб чиқади (қандай?)

Улардан бири—процессни 300 Мн/м^2 га яқин босимда, мувозанат ҳақидаги маълумотларга кўра олиб боришдир.

Буни ҳал қилиш осонга ўхшаб кўринади, аммо у жуда юқори босим ва ниҳоят, юқори ҳароратга чидамли аппаратнинг тузилиши билан боғлиқ. Бунга кўшимча водород, азот ва аммиак бундай шароитларда пўлатлар билан ўзаро реакцияга киришади. Азот ишлаб чиқариладиган заводлар қурила бошланганда бундай саноат аллатратларини яратиш мумкин бўлмаган эди, ҳозир ҳам бунга ўхшаш саноат аппаратлари йўқ. Газларни сиқиш учун ҳам кўп энергия сарф бўлади - у босим ортиши билан ортиб боради.

Масалани бир оз бошқачароқ ҳал қилиш ҳам мумкин; газлар аралашмаси катализатор қавати орқали бир марта ўтганида аммиак кўп ҳосил бўлиши шарт эмас, жуда юқори босим танламасдан ҳосил бўлган аммиакни газлар аралашмасидан ажратиб олинадиган ва реакцияга киришмай қолган азот-водородли аралашма реакцион аппаратга қайтарилади, яъни бу процессни азот-водородли аралашмани ёпиқ циклда циркуляция усулида олиб борилади. Дастлабки саноат қурилмаларида 20 Мн/м^2 га яқин босим остида синтез ўтказилган, кейинчалик 100 Мн/м^2 гача босим билан ишлайдиган қурилмалар барпо этилган. Ҳозир, аммиакли қурилмаларни эксплуатация қилишнинг бой тажрибаси тўпланган, 20 Мн/м^2 га

яқин босим оптимал босимлиги тасдиқланган (ҳозирги замонавий заводларнинг кўпида синтез 15,30 ёки 50 Мн/м² босимларда ўтказилади). Жуда юқори босимларда ишлайдиган қурилмаларга қараганда бундай қурилмаларда газни сиқиш учун энергия кам сарф булади, аппарат арзонроқ, демак, маҳсулот ҳам арзон.

Бир йўла мувозанат унумини ҳосил қилишга ҳаракат қилиш, керакми? Бундай саволга ажабланиш мумкин, чунки ахир мувозанат ҳолатда аралашманинг 3/4 қисми реакцияга киришмаган азот билан водороддан иборат бўлади.

Аммиакнинг 29,43 Мн/м² босим ва 500° ҳароратдаги энг юқори концентрацияси қандай?

Реакциянинг тезлиги унинг содир бўлиши билан ўзгариши ҳақидаги маълумотларга диққат қилинг. Буларга асосланиб жуда муҳим хулоса чиқариш мумкин: реакцияни мувозанат ҳолатгача олиб бормаслик керак. Бунга кўра катализаторнинг унумдорлига бир ҳажм бирлик катализаторнинг бир бирлак вақт ичида ҳосил бўладиган маҳсулот миқдори қандай ортади? Бу бундан олдинги расмдаги маълумотларга мувофиқ тузилган 11-расмда келтирилган диаграммадан кўриниб турибди (азот-водородли аралашма фақат ёпиқ циклда айланиш схемасидагина тўғри бўлиши мумкин, деган хулосага келинади). Аммо азот-водородли аралашманинг циклдан бир марта айлангандаги ўзгариш даражасининг камайиши билан реакторга қайтаётган газларнинг ҳажми ортади ва демак циркуляцияга сарф ҳам ортади.

Бошқа шароитларда қандай ўзгариш даражаси қулайлиги иқтисодий ҳисоблашлардан кўриниб турибди. Ишлаб чиқариш қурилмаларида реактордан кейинги газлар аралашмасидаги аммиак миқдори ҳажмга нисбатан 15 - 20% атрофида тутиб турилади.

Ҳосил бўлган аммиакни бошқа газлардан қандай ажратиб олиш мумкин? Бу масалани ечишнинг жуда бўлмаганда икки усулини айтиб беринг.

Ҳозирги замон қурилмаларида аммиак газини бирин-кетин сувли ва аммиакли совиткичларда совитиш билан ажратиб олинади. Сўнгра сепараторда суюқ аммиак газлардан ажратилади ва йиғичга юборилади. Азот водородли

аралашма синтез қилинадиган колоннага юборилади, бунинг учун уни яна қўшимча сиқиш керак. Азот- водород аралашмасанинг оптимал таркиба қандай? Азотнинг водородга нисбатини, илгари кўриб ўтилган олтингугурт (IV)-оксиднинг SO_2 кислород билан оксидланиш реакциясининг қайтарлигидан фарқли ўлароқ, стехиометрик ҳажмга 1 :3 (нима сабабдан?) яқин олиб бориш мақсадга мувофиқдир. Реакция каталитик бўлгани сабабли газлар аралашмаси катализатор учун заҳарли бўлган моддалардан яхшилаб тозаланади: газда олтингугуртли бирикмалар бўлмаслиги керак, кислород ва кислородли бирикмалар микдори жуда оз концентрациялардагина йўл қўйилади. Дастлабки моддалар азот билан водород таркибида ҳамма вақт озроқ қўшилмалар (аргон, метан ва бошқалар) бўлади. Бу моддалар катализаторларни заҳарлайди, улар айна процессда мўрт бўлади. Аммо аралашма айланганда, улар секин-аста циклда йиғилади. Уларнинг концентрациясини маълум даражада сақлаб туриш учун газлар аралашмасининг бир қисмини циклдан чиқариб туриш керак, бунинг натижасида маҳсулот унуми камаяди. Заводларда азот- водород аралашмасидан фойдаланиш даражаси 96 — 98% га етади.

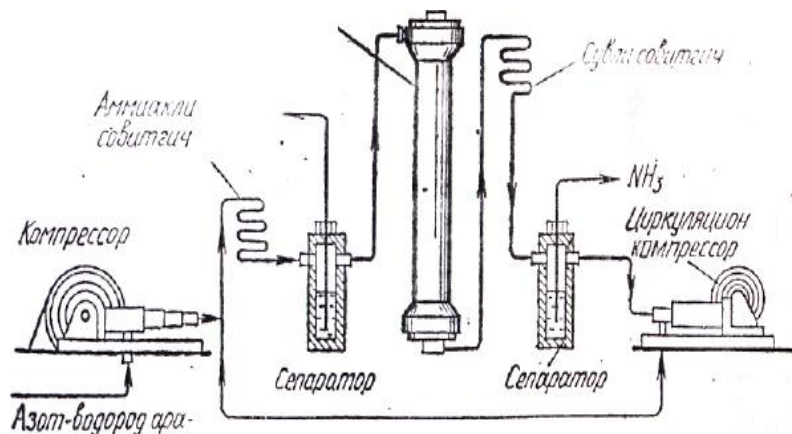
Катализатор танлаш. Катализатор актив, кўпга етадиган ва арзон бўлиши керак. Ҳозирги вақтгача ўн мингларча катализаторлар синалган, аммо ҳозирги замон талабларига энг қаноатлантирарлиси, қўшимчалар қўшилиб активлантирилган кўмирдир. Бундай кўмир юқорида қайд этилган учала талабга жавоб беради. Бироқ текширишлар давом этмоқда. Жуда паст ҳароратларда ҳам актив катализаторлар олишга катта аҳамият берилмоқда (нама сабабдан?).

Оптимал ҳарорат танлаш. Сизга маълумки, қайтар экзотермик реакциялар учун оптимал ҳарорат реакция давомида секин-аста камаядиган реакция маҳсулотининг концентрацияси ортиши билан секин-аста камайиб борадиган ҳароратдир. Темир катализаторнинг иссиққа чидамлилиги ҳамда активлигини ҳисобга олган ҳолда, реакцияга киришадиган газнинг иссиқлигини алмаштириб туриб аста-секин ҳароратни 550° да 450° гача камайтириш мумкин.

6-§. Аммиак синтез қилишнинг оптимал схемаси ва реакторнинг тузилиши

Стехиометрик таркибга эга, захарлардан холи, таркибида жуда оз микдорда инерт моддалар бўлган азот-водородли аралашма компрессорда сиқилади. Ҳозирги замондаги энг катта қурилмаларда поршенли турбокомпрессорлар ўрнига бирмунча тежамли турбокомпрессорлар қўлланилади. Реактордан чиқадиган газлар аралашмаси бирин-кетин сувли ва аммиакли совиткичларда совитилади. Совуқ аммиак сепараторларда ажратилади, реакцияга киришмай қолган азот-водородли аралашма эса циркуляцион компрессорда сиқилади ва янги газ билан бирга реакторга — аммиак синтез қиладиган колоннага юборилади (12-расм).

Колоннада азот-водородли аралашмани каталитик реакция бошланадиган ҳароратгача қиздириш ва темир катализатор қатламидан (заррачанинг ўлчами кўндалангига 5-6 мм) ўтказиш керак. Реакция давомида ортиқча иссиқлик чиқариб юборилади ва реакцияда чиқадиган иссиқликдан иложи бориचा кўпроқ фойдаланилади. Демак, колоннага катализатор, газни исиш ва катализаторнинг ҳароратсини ва эҳтимол буғ қозонининг трубаларини ростлаб туриш учун колоннага иссиқ алмаштиргичлар қўйилади. Юқори босим ва 550°C гача ҳароратда реакция ўтказиладиган аппаратнинг хусусиятлари қандай?



70-расм. 30 Мн/м^2 босимда аммиак синтез қилиш схемаси

Аммиак синтез қилинадиган реакцион аппаратлар корпус деворининг қалинлиги мм, диаметри 2,1 м, баландлиги 24 м га яқин бўлган (булар тахминий сонлар) цилиндрлардан иборат. Цилиндр тепасидан ва пастидан қалин қопқоқ билан беркитилган бўлади. Аппаратнинг деворларига ич томонидан 30 Мн/м^2 гача босим берилади, пўлат таркибига кирувчи реагентлар углерод ва бошқа

моддаларга таъсир қилади. Водород юқори ҳарорат ва босимларда пўлат орқали сингади. Коррозияга чидамли ва пишиқ пўлатлар ҳосил қилиш мақсадида кўп тадқиқотлар ўтказилди. Ҳозирги вақтда аммиак синтез қилинадиган колонналарнинг корпуслари титан қўшилган хром-молибденли, хром-никелли ва бошқа легирланган пўлатлардан тайёрланади.

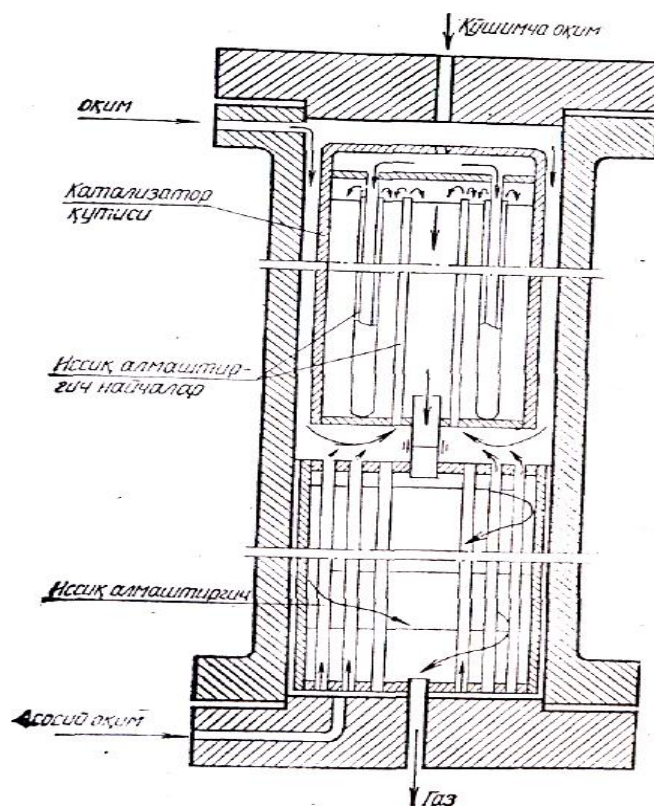
Колоннанинг корпусини жуда қаттиқ қиздириш мумкинми? Сиз, албатта, жуда қаттиқ қиздириб юбормасликнинг сабабларидан бирини тўғри айтасиз: ҳарорат ортганда процессда иштирок этаётган моддаларнинг коррозияланиш - емирилиш таъсири кучаяди. Аммо бошқа сабаби ҳам бор. Фараз қилинг, колонна корпусининг ички девори бир неча юз градусгача қизийди. Ички ва ташқи қаватлар орасида катта ҳароратлар фарқи юзага келади, металл ичкарасидан кенгайиб, колонна корпуси ёрилиб кетиши ва газлар аралашмаси портлаши мумкин, баъзан заводларда процессни ўрганиш вақтида бундай ҳоллар юз берган. Баъзи заводларда, бундай қурилмаларнинг портлаш хавфи бўлгани учун синтез колонналари бегонланган чуқурларга ўрнатилади. Аммо тажрибанинг тасдиқлашича колонналарни шундай ўрнатиш керакки, унинг ҳеч қандай хавфи бўлмасин - ҳозирги вақтда заводларда синтез колоннасининг корпуслари бир неча ўн йилгача яхши ишлайди.

Балки, сиз колоннани иссиқ ўтказмайдиган материал билан қоплашни таклиф этарсиз. Бу усул яхши самара бермайди. Бунинг устига аммиак синтез қилинадиган колонка жуда қиммат аппаратдир, унинг ички хажмидан ҳам тўла фойдаланиш керак, демак, қалин қаватли изоляция ишлатиб бўлмайди. Бу масалани тезда тўғри ҳал қилиб бўлмаган, ҳозир эса у барча қурилмаларда қўлланилади. Аммиак синтез қилинадиган колоннанинг ичкарасига катализатор қутиси билан иссиқ алмаштиргич шундай жойланадики, уларнинг девори билан колоннанинг корпуси ўртасида бўшлиқ қолади (13-расм). Ҳароратси одатдаги аралашманинг ҳароратсига яқин бўлган азот-водородли аралашма колоннанинг юқорисидан киради ва дастлаб ана шу тирқишдан ўтади. Газлар оқими узлуксиз берилгани учун, гарчи катализаторнинг ҳароратси 550°С гача етса ҳам колонна корпуси ичкарасидан фақат 60—80°С гача қизийди.

Иссиқ алмаштиргичда қиздирилган азот-водородли аралашма катализатор қаватиға жойлаштирилган иссиқ алмаштиргич трубаларда қизийди, шунинг учун бир йўла оптимал ҳарорат режими сақланиб туради. Газ колоннадан 200⁰С га яқин ҳарорат чиқади. Реакция иссиқлигидан тўлиқроқ фойдаланиш учун контакт зонаға трубалар ўрнатилади, сув а буғиға айланадиган сув ана шу трубалар орқали ўтади.

Нима сабабдан азот- водородли аралашманинг бир қисми иссиқ алмаштиргич қолиб, бевосита катализаторга юборилади?

Синтез колоннасининг қуввати. Катта кимёвий аппаратлар қуриш иқтисодий жиҳатдан мақсадга мувофиқ эканлигини энди сиз биласиз. Синтетик аммиак ишлаб чиқариладиган дастлабки цехлар суткасиға 5—10 Т аммиак чиқарадиган аммиак синтез қилиш колонналари билан жиҳозланган эди. Ҳозирги замон кимё машинасозлиги металлургия ва кимё технологиясининг ютуқлари ҳозирги вақтда суткасиға 1500 тоннагача— йилиға ярим миллион тоннадан кўп аммиак синтез қилинадиган колонналар қуришға ёрдам беради.



71-расм. Аммиакни синтез қилувчи минора

Нима сабабдан азот- водородли аралашманинг бир қисми иссиқ алмаштиргич қолиб, бевосита катализаторга юборилади?

Синтез колоннасининг қуввати. Катта кимёвий аппаратлар қуриш иқтисодий жиҳатдан мақсадга мувофиқ эканлигини энди сиз биласиз. Синтетик аммиак ишлаб чиқариладиган дастлабки цехлар суткасига 5—10 Т аммиак чиқарадиган аммиак синтез қилиш колонналари билан жиҳозланган эди. Ҳозирги замон кимё машинасозлиги металлургия ва кимё технологиясининг ютуқлари ҳозирги вақтда суткасига 1500 тоннагача— йилига ярим миллион тоннадан кўп аммиак синтез қилинадиган колонналар қуришга ёрдам беради. Шунга кўра жуда кўп металл тежалади, қурилиш арзонга тушади, меҳнат сарфи кескин камаяди. Суткасига 3000 т аммиак синтез қилинадиган агрегатлар лойиҳаланмоқда.

Синтез процессини бошқариш. Сиз аммиак синтез қилишдек мураккаб процессни бажарувчи ишчиларнинг масъулиятини кўз олдингизга осон келтирасиз. У катта аппарат ва машиналар қўллаш билан масъулият кўп марта ортади. Афтидан, оптимал режим сақлаб туриш учун исталган вақтда ҳарорат, босим, колоннага келаётган ва ундан чиқиб кетаётган газлар аралашмасининг таркиби ҳақидаги маълумотларни исталган вақтда тақсимлаш зарур.

Қандай асбоблар ёрдамида узлуксиз бу маълумотларни олиш мумкан? Афтидан, бунинг учун масалан, симобли термометрлар, қўл газ тахлилаторлари ва шунга ўхшашлар мос келмайди. Кўрсаткичи умумий шчитга узатиладиган газ тахлилаторлар, термопаралар ва бошқа асбоблар ишлатилади, бундай асбобларнинг кўрсаткичлари ўз-ўзидан шчитга ёзилиб туради, жараён автоматик суратда контрол қилиниб туради. Ҳозирги замонавий қурилмаларда автоматлар автомат контрол ўлчов асбобларидаи кўрсаткични олиб, процессни бошқариб туради. Масалан, катализатор қатламидаги ҳароратни ўзгартириш керак бўлганда иссиқ алмаштиргичдан ва уни айланиб келадиган газлар оқимининг нисбати автомат суратда ўзгаради.

Аммиак синтез қилиш учун хом ашё қандай ҳосил қилинади? Азот икки хил: кимё ва физик усуллар билан ҳаводан олинади. Кимёвий усулнинг моҳияти кислородни боғлашга асосланган бўлиб, метандан водород ишлаб чиқариладиган заводларда амалга оширилади.

Азот ҳосил қилишнинг физик усули икки асосий босқичдан иборат.

Биринчиси— ҳавони сиқиладиган ҳароратсигача қаттиқ совитиш. Иккинчиси — суюқ ҳавони ректификациялаш йўли билан ажратиш. Азот билан бирга кислород ва инерт газлардан ҳам фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

Сиз водород ишлаб чиқариш билан кейинроқ органик моддаларнинг технологиясини ўрганганингизда танишасиз.

Савол ва топшириқлар

1. Дастлабки қурилмаларда аммиакни сувда эритиш билан газлар аралашмасидан четга чиқариш эди. Бу усулнинг ҳозирги замон усули билан таққосланганда иккита муҳим камчилиги нимадан иборат?

2. Нима учун синтез колоннасининг корпуси ёрилганда газлар аралашмаси портлаган?

3. Саноатда қўлланиладиган катализаторлар тўғрисида фикр юритишда уларнинг унумдорлиги асос қилиб олинади. Бу тушунча тўғрисида маълумот беринг.

4. Аммиак синтез қилинадиган қурилмаларда ҳосил бўладиган аммиакнинг унуми 100% га етмайди? Иккала сабабини айтиб беринг.

5. 1 т аммиак ишлаб чиқариш учун амалда қанча миқдор азот ва водород сарф бўлишини ҳисобланг.

6. Аммиак синтез қилинадиган дастлабки қурилмалар ишлаганда кўп энергия сарф бўлар эди. Замонавий энг янги қурилмаларга четдан энергия керак бўлмайди. Нима учун бундай натижага эришилган. (Жуда бўлмаганда тўртта сабабини айтиб бериш мумкин).

7. Саноатда аммиак синтез қилиш учун оптимал шароитлар танлашда экзотермик, қайтар, гетероген - каталитик реакцияларнинг қандай умумий қонуниятлари қўлланилади.

8. Мувозанатнинг нотўғри ҳолатида қайтар реакцияларни бошқаришнинг умумий принципларини айтиб беринг.

а) Қандай қилиб юқори унумли маҳсулот ҳосил қилиш мумкин?

б) Циркуляцион схемалар учун реакторлар ва катализаторнинг иш унумини оширишнинг ўзига хос усули қандай?

в) Газлар аралашмасининг оптимал таркиби қандай?

9.Саноатда аммиак синтез қилишни такомиллаштиришнинг истиқболларини айтиб беринг (Катализ масаласига тааллуқли учта таклифни қайд этиш мумкин).

10.Атмосфера азотини фиксация қилишнинг сиз ўрганган усулларга қиёсий баҳо беринг. Ишингизнинг натижасини уч усулдан иборат жадвалда ёзиб кўрсатинг; жадвалининг биринчи устунда ҳар иккала усул таққосланаётган кўрсаткичлар, иккинчи устунда уларнинг қиймати ва учинчи устунда сизнинг ҳар қайси кўрсаткичга доир хулосангиз қайд эттилади.

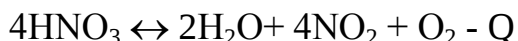
Охирида ҳаво таркибидаги азотдан азотли бирикмалар ишлаб чиқаришни ривожлантириш мумкин бўлган йўллари ҳақидаги фикрингизни баён этинг. Агар сиз қўшимча адабиётлардан фойдалансангиз, сизнинг жавобларингиз анча мукамал ва қизиқарлироқ бўлади.

III боб. НИТРАТ КИСЛОТА

1-§. Нитрат кислотанинг ҳозирги кундаги аҳамияти

Бу масалани тўлароқ ўрганиш учун сиз, афтидан, нитрат кислотанинг таркиби ва хоссаларини кўриб чиқишни, бу маълумотлар асосида унинг амалда қўлланилишини, унинг заводларда қандай хом ашёдан ва қандай усуллар билан олиниши мақсадга мувофиқлигини ўйлаб топасиз.

Нитрат кислотанинг хоссалари. Тоза (100 процентли) нитрат кислота - 41,2°С да музлайди. Ҳарорат ортганда қуйидагича реакциялар содир бўлади:



Одатдаги ҳароратда бу кислота беқарордир. Унинг сувдаги эритмалари анча барқарор, шу билан бирга унинг барқарорлиги суюлтирилган сари ортиб боради. Концентрацияси камайиши билан бир вақтда унинг оксидловчи хоссалари кучсиз намоён бўлади.

Кислотанинг суюлтирилган сувли эритмалари қиздирилганда буг ҳосил

бўлади, бунда сув билан кислота миқдорининг нисбати бугга айланадиган суюқликнинг миқдоридан бошқача (15-расм). Эритманинг концентрацияси ортиб боради ва шу билан бир вақтда қайнаш ҳароратси ҳам ортади. Суюқлик билан бугнинг таркибидаги тафовут секин-асга камайиб боради, суюқлик таркибида 68,4% нитрат кислота бўлганда фарқ бутунлай йўқолиб кетади. Бундай суюқлик устидаги буг таркибида ҳам 68,4% нитрат кислота бўлади. Бундай эритма қиздирилганда нима содир бўлади? Эритманинг таркиби, чамаси, ўзгармайди - агар эритма тоза модда бўлса, доимий ҳароратда эрийди. Демак, ҳайдаш йўли билан суюлтирилган эритмалардан юқори концентрацияли кислота олиб бўлмайди.

Концентрланган нитрат кислота ишлаб чиқариш сиз кейинроқ танишадиган операциялар ёрдамида амалга оширилади. Нитрат кислота сульфат кислотадан фарқ қилиб, унинг таркибида озик элемент —азот (умумий ўсимликларга олтингугурт ҳам зарур, лекин кўп тупроқларда ўсимликлар олтингугуртли ўғитларга муҳтож эмас) бўлади. Тупроқда нитрат кислота тузларини қўшиш мақсадга мувофиқдир.

Ўғит сифатида қандай нитратларни ишлатган маъкул? Сиз танлаган бирикмалар таркибидаги озик элементларига кўра таққослаш ва бу бирикмаларнинг афзалликлари ҳамда (албатта, фақат тахммнан) камчилиги ҳақида хулоса чиқаринг. Кейинчалик азотли ва азот сақловчи комплекс ўғитларнинг хоссалари ҳамда ишлаб чиқариш усуллари билан танишиб чиққанингиздан кейин сиз у ёки бу ўғитларнинг мақсадга мувофиқ қўлланилиши ҳақида анча асосли фикр юрита оласиз. Нитрат кислота оксидлаш хоссаларига эга, унинг тузлари ва азотнинг баъзи оксидлари ҳам шундай хоссаларга эга.

Амалда унинг бу хоссасидан қандай фойдаланилади? Аммиакли селитра асосида тайёрланадиган порохлар ва портловчи моддаларнинг таркиби қандай?

Нитрат кислотанинг баъзи органик бирикмалар билан ўзаро реакцияга киришуvidан нитробирикмалар ҳосил бўлади. Нитрат кислотанинг бу хоссасидан бир неча ўн йиллар мобайнида кўпгина синтетик органик маҳсулотлар: бўёқлар, дори моддалар ва портловчи моддалар ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

Қандай нитробирикмалар саноатда хусусан катта аҳамиятга эга?

Нитрат кислота ишлатиладиган соҳалар жуда кўп ва ниҳоятда муҳимдир, деган хулосага келиш мумкин. Нитрат кислота ишлаб чиқариш ҳажми йилига ўнларча миллион тоннага етмоқда ва тезда ўсиб бормоқда. Нитрат кислотанинг 80% га яқини ўғит ишлаб чиқариш учун сарфланади.

Саноатда концентрацияси билан бир-биридан фарқ қиладиган бир неча сорт кислоталар ишлаб чиқарилади: концентрланган кислотада 97 - 98% HN_3 , суюлтирилган кислотада (у „кучсиз“ кислота деб аталади, нима нотўғри— нима учун) - 45—60% HNO_3 бўлади. Нитрат кислотанинг хоссаларини билган ҳолда сиз нима учун нитрат кислота эритмалари ҳар хил концентрацияда ишлаб чиқарилади? - деган саволга жавоб бера оласиз.

2-§. Нитрат кислота қандай хом ашёдан ва қандай реакциялар воситасида ишлаб чиқарилади

Сиз молекуляр азотнинг фиксацияланиш масаласи билан таниш бўлганингиз учун нитрат кислота олиш мақсадида синтетик каучук хом ашё сифатида ишлатилишини айтиб ўтасиз. Бу тўғри жавоб — ҳозир бутун дунёда нитрат кислота синтетик аммиакдан олинади. Аммиак сингез қилиш асримизнинг 20 - 30-йилларига келиб кенг тарқала бошлади, нитрат кислотага бўлган талаб эса бирмунча илгарироқ бошланган (қачон, нима муносабат билан?).

Нитрат кислотани аммиакдан ишлаб чиқариш усули ўзлаштирилгунига қадар бу кислотани қандай хом ашёдан ва қандай реакциялар ёрдамида ҳосил қилинар эди?

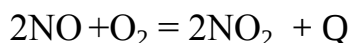
Кислотанинг концентрацияси қандай бўлган?

Аммиакдан нитрат кислота ишлаб чиқаришнинг асосий босқичлари;

1) аммиакнинг оксидланиши:



2) азот (II) оксид NO нинг оксидланиши



3) азот (IV)-оксид NO_2 нинг сув билан ўзаро таъсирлашуви:



Ажралиб чиққан азот (II)-оксид NO кислород таъсирида оксидланади ва пировардида азот (IV)-оксид бутунлай нитрат кислотага айланиши мумкин.

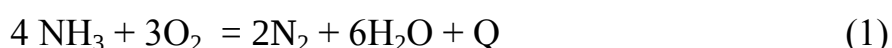
Аммиак кам сарф бўлиши аппаратнинг унумдорлиги юқори, кислота анча концентрланган бўлиши учун бу реакцияларни иложи борида тўла ва тезроқ ўтказиш керак. Бунинг учун ҳаммадан олдин реакциялардан ҳар қайсисининг физик-кимёвий характеристикасини билиш зарур, сўнгра эса улар асосида оптимал шароитлар, аппаратларнинг рационал конструкцияси, оптимал технологик схема танлаш керак.

Агар ҳамма реакциялар керакли йўналишда охиригача борса, 1 т аммиакдан неча тонна нитрат кислота (100 процентга ҳисоблаганда) ҳосил бўлади. Бу реакцияларнинг тенгламасини тузмасдан ҳисобланг.

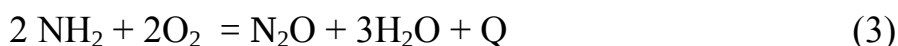
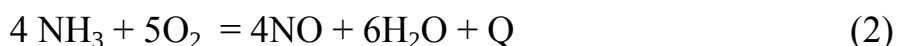
3-§. Аммиак оксидланиш реакциясининг физик-кимёвий характеристикаси

Аммиакнинг оксидланиш реакцияси бизнинг кимё курсимизда бошқа реакцияларни ўрганишда учрамаган битта хусусиятга эга.

Аммиак кислород ёки қайноқ газ оқимида ёниб, азот ва сув буғи ҳосил қилади.



Бироқ реакция аъзи моддалар, масалан платина, темир (III)-оксид иштирокида ўтказилса, азот билан бирга бошқа моддалар ҳам ҳосил бўлади. Реакция ўтказиладиган шароитга мувофиқ NO ёки N_2O ҳосил қилинади.



Реакция натижасида битта маҳсулот эмас, балки икки ундан ортиқ маҳсулот ҳосил бўлса, бундай реакция оддий реакциялардан фарқ қилиб (тармоқланмаган) мураккаб ёки тармоқланган реакция дейилади. Бундай реакциялар физик-кимёвий методлар билан текширилганда реакциянинг у ёки бу маҳсулотларининг реакция шароитига боғлиқлиги ҳақидаги савол диққатни жалб этади.

1 ва 3 реакциялар қайтар эмас ва ҳеч қандай шароитда тескари томонга бормайди. Демак, мувозанатни у ёки бошқа маҳсулот ҳосил бўлиш томонга силжитиш учун шароит яратиб реакциянинг йўналишини ўзгартириш мумкин, деб ҳисоблаш нотўғри экан.

Айни реакцияда катализаторнинг роли қандай? Афтидан катализаторнинг роли тармоқланган реакцияда тармоқланмаган реакциядагига қараганда бошқача. Олтингугурт (IV)-оксид SO_2 оксидланганда катализаторлар реакцияни мумкин бўлган бир йўналишга тезлаштиради, аммо катализаторлар активлигининг ҳар хиллиги билан характерланади: масалан, темир (III)-оксидга қараганда платина катализаторда реакция анча тез боради.

Аммиак оксидланганда реакция турли катализаторларда турли маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан боради: бир хил катализаторларда азот (I)-оксид N_2O , бошқаларида азот (II)-оксид NO ҳосил бўлади. Демак, тармоқланган реакция катализаторлари танлаб таъсир этиши — селективлиги билан бир-биридан фарқ қилади; улар реакциянинг тегишли у ёки бу йўналишини бир хил тезлаштирамайди ва шунинг учун реакциянинг йўналишини ўзгартиради.

Қандай катализаторлар аммиакни оксидлаб, азот (II)-оксид NO га айлантириш имконини беради? Платинанинг радий ҳамда бошқа металллар билан қотишмасидаги аммиак қулай шароитларда 98% гача азот (II)-оксид NO га айланади, қолган 2% и эса азотга айланади. Реакция жуда тез, секунднинг ўн мингдан бир улушида содир бўлади. Катализаторлар бир йилгача ва ундан кўп вақтгача ҳам ўз активлигини сақлайди.

Аммиак оксидланадиган бошқа катализаторлар ҳам маълум, улар таъсирида NO ҳосил бўлади. Темир (III)-оксид Fe_2O_3 кобальт ва бошқа металлларнинг оксидлари шулар жумласидандир. Бундай катализаторлар иштирокида реакция секинроқ боради. Аммо, сизга маълумки, бундай реакцияларда катализаторнинг энг муҳим хоссаси уларнинг селективлигидир. Оксидли катализаторларнинг баъзилари бу борада платина катализаторлардан қолишмайди, аммо уларнинг таъсир этиш муддати 2-3 ҳафтадан кейин камайиши билан фарқ қилади.

Ҳосил бўладиган азот (II)-оксиди NO нинг миқдори реакция учун олинган

газлар аралашмасидаги кислород билан аммиакнинг ўзаро нисбатига боғлиқми?

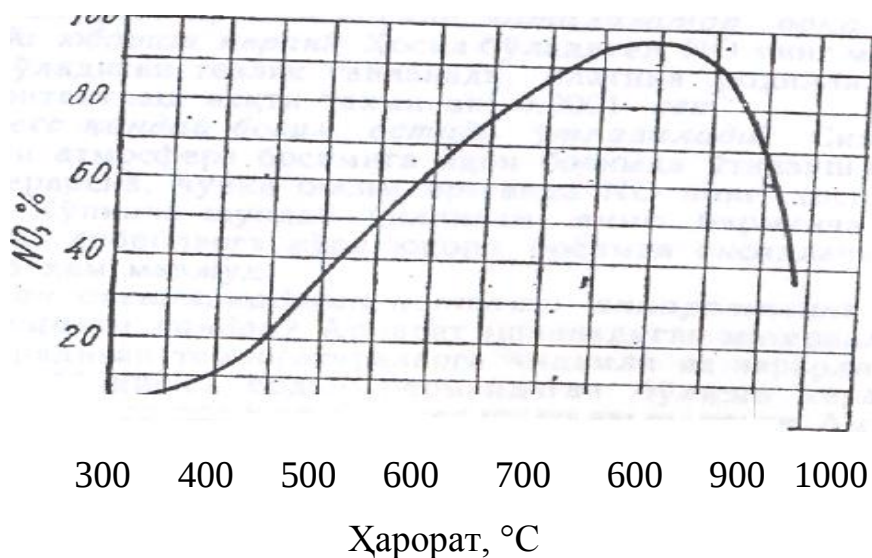
Тадқиқотларнинг кўрсатишича реагентлар стехиометрик нисбатда (I хажм аммиакка 1,25 хажм кислород) бўлганда ва бошқа энг яхши шароитларда аммиакнинг фақат 50% га яқини азот II -оксид NO га, қолган аммиак эса азотга айланади. Кислород мўл берилганда NO нинг ҳосил бўлиш унуми ортиб боради ва 1 хажм аммиакка тахминан 1,8% хажм кислород нисбатида 98 % га етади. Кейинчалик кислород мўл берилганда шунга ўхшаш бир хил шароитларда унинг ҳосил бўлиш унумига таъсир этмайди.

Аммиак катализатор иштирокида азот (II)-оксид NO га тўла айланиши учун нима сабабдан маълум миқдорда мўл кислород керак бўлади?

Бу саволга баъзан (SO_2 нинг оксидланиши билан таққослаганда) мана бундай жавоб берадилар: кислород мўл бўлганда аммиакнинг азот (II) оксид NO га айланиш мувозанат даражаси ортади. Бу жавоб нотўғри (нима сабабдан?). Тармоқланган реакцияни ҳосил бўлиши мумкин бўлган маҳсулотлардан бирига томон йўналтириш учун реакция механизмига таъсир этиш керак. NO нинг ҳосил бўлиш механизмини қуйидагича ифодалаш мумкин: 1) аммиак ва кислород молекулалари катализаторга диффузияланади; 2) унинг сиртида платинанинг беқарор, сиртки кислородли, бирикмалари ҳосил бўлади; 3) аммиак молекулалари улар билан тўқнашиб, азот (II)-оксид ва сув буғига айланади. Платина юзасида унинг кислородли бирикмаларн янгидан ҳосил бўлади ва цикл давом этади.

Агар реакциянинг механизми ҳақидаги бундай тахмин тўғри бўлса, сиртки кислородли бирикмалар ҳосил бўлишига имкон берадиган шароитлар маҳсулот унумига ҳам таъсир қилади. Чамаси, бунинг учун ҳам мўл ва мутлақо тоза кислород керак (нима учун?). Азот (II)-оксиди NO нинг чиқима температурага қандай боғлиқ? Сиз умумий кинетик қонуниятлардан фойдаланган ҳолда бориши мумкин бўлган барча реакцияларнинг тезлиги ҳарорат кўтарилган сари ортади деб тахминан айтишингиз мумкин, аммо қўйилган масалани экспериментал маълумотларга эга бўлмасдан жавоб бера олмайсиз. Тажрибаларга келамиз. Платина родийли катализаторда бошқа (реакцияга киришган аммиакка нисбатан

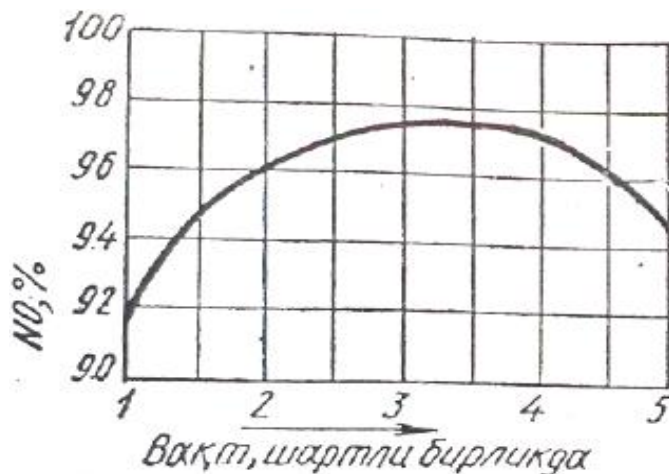
процент ҳисобида) энг яхши шароитларда NO ҳосил бўлиши дастлаб ортиб боради, сўнгра энг максимумга етгач камайиб боради (17-расм). Афтидан баъзи конкурентлашадиган реакцияларнинг тезлиги ҳарорат билан турлича ўзгаради.



72-расм. Азот оксиди NO чиқимининг ўзаро таъсирлашув ҳароратсига боғлиқлиги.

800-850⁰С да NO ҳосил бўлиш тезлиги бошқа маҳсулотлар ҳосил бўлиш тезлигидан кўп марта катта бўлади.

Аммиакнинг оксидланиб энг кўп азот II-оксид ҳосил қилиши учун қанча вақт керак? Бу омилни тадқиқот қилишда сиз яна ўзига хос ўзаро боғлиқликка дуч келасиз. Аммиакнинг ҳаммаси реакцияга киришиши учун маълум вақт кераклигини осон тушуниш мумкин, камроқ вақт реакцияга киритилганда аммиакнинг бир қисми катализатор орқали чиқиб кетади. Аммо, тажрибанинг кўрсатишича (73-расм), реакциянинг давомийлиги кейинчалик узайтирилганда NO ҳосил бўлиши кескин камайиб кетади (нима сабабдан)?



73-расм. Азот оксиди NO чиқимининг ўзаро таъсирлашув давомийлигига
боғлиқлиги.

Платина родийли катализаторда тахминан 0,0001 сек дан кейин, темир оксидли катализаторда тахминан 0,01 сек дан кейин ҳосил бўлади.

Босимнинг атмосфера босимидан ортиши азот (II)-оксиди NO нинг ҳосил бўлишига қандай таъсир этади? Контактнинг оптимал муддати ўзгармаганда шунча миқдор катализаторда вақт бирлиги ичида бнр неча марта кўп аммиак оксидланади. 0,3-1 Мн/м² босимда атмосфера босимидагидан камрок (тахминан 96%) NO ҳосил бўлади. Кўриб ўтилган реакцияларнинг ҳаммасида иссиқлик ажралиб чиқади. Аммиакнинг ҳаво билан, хусусан, кислород билан аралашмаси портловчандир. Аммиакли ҳаво аралашмалари агар аммиакнинг процент миқдори ҳажм бўйича 15 билан 27 орасида бўлса бир неча юз градусгача қиздирилганда портлайди.

**4-§. Аммиакнинг оксидланиб, азот (II)-оксид NO ҳосил қилиши учун
оптимал шароитлар**

Кўриб ўтилаётган реакция мураккаб (тармоқланган), экзотермик, қайтмас, гетероген каталитикдир.

Оптимал шароитлар танлашда азот ҳосил бўлишининг камайиши ва юқори унум билан азот (II)-оксид ҳосил қилиш вазифаси энг биринчи ўринга қўйилади. Катализаторнинг таркиби муҳим аҳамиятга эга. У селектив, шунингдек барқарор ҳамда арзон бўлиши керак. Сизга маълумки, платина родийли катализатор биринчи икки талабга мос келади, аммо унинг нархи жуда қиммат. Бунинг устига у емирилади ва бунда ҳосил бўладиган кукун газ оқими билан чиқиб кетади. Темир оксидли катализатор керакли даражада селектив, нархи арзон, аммо беқарор. Бироқ, айрим шароитларда у ўзининг активлигини ва кўп йиллар давомида танлаш хусусиятини сақлашши топилган. Аммиак икки босқичда оксидланганда бу шароитлар: платина родийли катализаторда қисман ва платина катализатордан бошқаларида тамоман юзага келади.

Катализатор билан газлар аралашмасининг тўқнашиш юзасини қандай

ошириш мумкин. Ипдек (диаметри, масалан, 0,09 мм) ингичка симдан тўқилган сетка ҳолидаги платина родийли катализаторлар қўллаш энг мақсадга мувофиқдир. Агар процесс атмосфера босимида олиб борилса, аппаратга бириккинчисига горизонтал учта сетка қўйилади; жуда юқори босим остида 16—20 сетка.

Аппаратларда атмосфера босими остида ишлайдиган икки поғонали катализатор битта сетка ва платинамас катализатор қаватидан иборат, шунга кўра қимматбаҳо металлга бўлган талаб уч марта камаяди ва фойдаланилаётганда платина ҳамда родийнинг сарфи ҳам камаяди. Икки поғонали катализаторлар заводларда қўлланила бошлади.

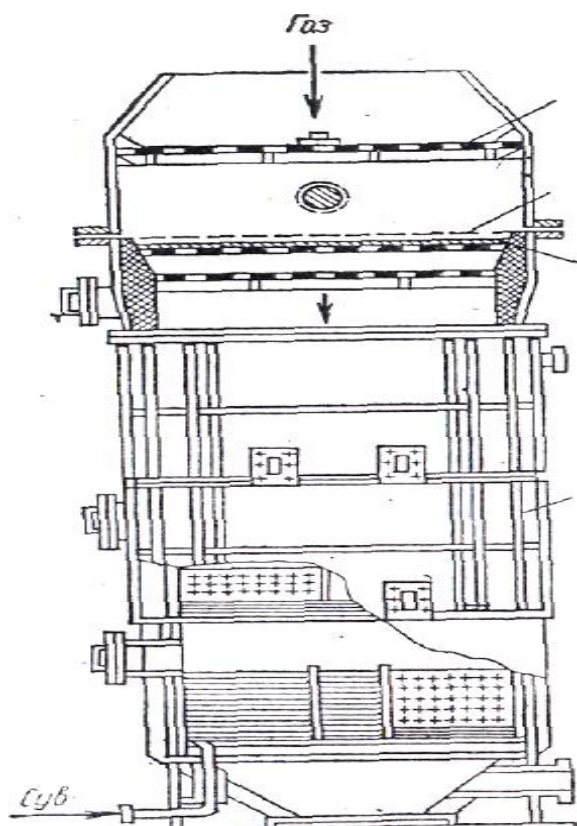
1 моль аммиакка тўғри келадиган зарур миқдор кислороддаги аммиак ҳаво аралашмасининг процент таркибини ҳисобланг. У кайноқ катализатор билан тўқнашганда портлайдими? Режим қандай ўзгарганда қурилма портламасдан қолмайди? Хавфсизликни таъминлаш мақсадида қандай чораларни тавсия этиш мумкин.

Кўриб ўтиладиган реакция каталитик бўлгани учун ҳаво ва аммиак таркибида катализаторни захарловчи моддалар ҳамда уни ифлослантирувчи чанг бўлмаслиги керак. Кимё заводлари атрофидаги ҳавода, масалан, ацетилен ва бошқа захарлар бўлади. Шунинг учун бундай ҳавони филтрлар орқали контакт аппаратига юбориш керак.

Процесснинг оптимал ҳароратси қандай? Бу маҳсулот энг кўп даражада ҳосил бўладиган ҳароратдир (800°C). Аммиак ҳаво аралашмасини катализатор орқали қандай тезликда юбориш керак? Ҳосил бўладиган NO нинг миқдори энг юқори бўладиган тезлик танланади, платина родийли катализаторда контактлаш вақти тахминан 0,0001 сек.

Процесс қандай босим остида ўтказилади? Сиз эҳтимол, процессни атмосфера босимида яқин босимда ўтказиш керак, деб жавоб берарсиз, чунки босим ортганда NO нинг ҳосил бўлиши камаяди. Кўпинча шундай қилинади, аммо бирмунча кейинроқ аниқланган сабабларга кўра юқори босимда оксидланадиган қурилмалар ҳам мавжуд.

Аммиак оксидланадиган контакт аппаратининг оптимал конструкцияси қандай? Аппарат ишланадиган материал аппаратда юз берадиган ҳароратларга чидамли ва зарарли реакциялар содир бўлишига ёрдам бермайдиган бўлиши



керак. Газлар аралашмасини сеткаларга бир текис етказиш керак. Аммиак ҳаво аралашмаси конуссимон қопқоқ орқали кўндаланг жойланган сетка пакетига юборилади. Реакция кучли экзотермик бўлгани учун реакция натижасида ҳосил бўлган иссиқликни йўқотишни, масалан, сув буғи ишлаб чиқариш учун ўйлаш керак.

74-расм Аммиакни буғ қозон утилизаторли икки поғонали катализаторда оксидлаш контакт аппарати.

Ишлаб чиқаришнинг баъзи умумий принциплари

Аммиакнинг оксидланишини ўрганиб сиз бир вақтда бир неча йўналишда борадиган реакцияга биринчи марта дуч келдингиз. Биз бундай реакцияни тармоқланмаган (ёки оддий) реакциядан фарқ қилиб тармоқланган (ёки мураккаб) реакция деб аташни қабул қилдик; сиз илгари ўрганган реакциялар: олтингугуртли хом ашёни куйдириш, олтингугурт (IV)-оксидининг оксидланиши, олтингугурт (VI)-оксидининг сув билан таъсирлашуви, аммиак синтези каби реакцияларнинг ҳаммаси тармоқланмаган реакциялар жумласига киради. Сиз мураккаб реакциялар учун оптимал шароитлар танлашда алоҳида қонуниятларга амал қилиш кераклигига қаноат ҳосил қилдингиз, улар асосий вазифа реакцияни юқори унум билан ҳосил бўлиши мумкин бўлган томонга йўналтиришдан иборатлигини қабул қилади. Айни реакцияни реакцияларнинг ҳар томонлама модели дейиш мумкин бўлиб, уларда органик моддалар

реагентлардир.

Қайтмас, экзотермик, тармоқланган (мураккаб) реакцияларни бошқаришнинг қонуниятлари қандай?

1. Реакцияларни керакли томонга йўналтиришнинг самарали воситаси катализдир. Катализаторнинг сифати. биринчи навбатда унинг селективлиги- реакцияни бошқа реакциялар билан таққослашига аталган йўналишини кўп марта теэлатиш хусусиятига кўра баҳоланади.

2. Дастлабки моддаларнинг аниқ ва ўзгармас нисбатида, ҳарорат ва реакция вақтида маҳсулнинг ҳосил бўлиши максимумга етади.

3. Экзотермик, юқори ҳароратда борадиган гетероген, каталитик реакцияларнинг умумий қонуниятлари бу реакцияларда ҳам қўлланилади.

4. Реакторларнинг қуввати бу ҳолда ҳам ортади.

Топширик

Контакт аппаратида чикаётган газлар аралашмасининг таркибини ҳисобланг.

Е ч и ш. Агар аммиак ҳаво аралашмасида 1 ҳажм аммиака ҳисобланганда, 11% аммиак (ҳажмга кура) ва 1,8 ҳажм кислород бўлса, аралашманинг таркиби қуйидагича бўлади: 11% NH_3 , 19,8% O_2 ва 69,2% N_2 . Аммиакнинг NO гача оксидланиш реакциясига мувофиқ 9 моль дастлабки моддадан 10 моль реакция маҳсулоти ҳосил булади. Демак, агар қўшимча реакцияга аҳамият берилмаса 30,8 моль (11 + 19,8) дан 34 моль, газлар аралашмасининг ҳажми 3,2 мольга, яъни 100 дан 103,2 мольга ортади.

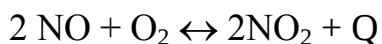
Газда азот (II)-оксид NO нинг процент миқдори: $11:103,2 \cdot 100 \approx 10,7$ г тенг.

Кислород, сув буғи ва азотнинг миқдори худди шунга ўхшаб ҳисобланади.

Агар сиз 2% аммиакнинг азотгача оксидланганини назарда тутганингизда эди, у нитроза газининг таркиби ҳақидаги маълумотларга бир оз ўзгаришлар киритар эди. Бу ҳисоблашларни ҳам бажаринг.

5- §. Азот (II)-оксид NO нинг оксидланишининг физика-кимёвий характеристикаси

Азот (II)-оксид NO нинг оксидланиш реакцияси тармоқланмаган (оддий), экзотермик, қайтар, гомогей, нокаталитик.



Ҳарорат ва босим ортганда мувозанат қайси томонга силжийди? Газлар аралашмасидаги реагентларнинг нисбатини ўзгартириб, NO ни NO₂ га айланишининг мувозанат даражасини ошириш мумкинми?

Азот (II)-оксиднинг (аммиакнинг контакт оксидланишида ҳосил бўладиган газлар аралашмаси таркибидаги) атмосфера босимида мувозанат оксидланиш даражаси қуйидагича ҳароратга боғлиқ бўлади:

Ҳарорат, С° ҳисобида	25	230	300	400	500	600
----------------------	----	-----	-----	-----	-----	-----

NO нинг оксидланиш даражаси,

% ҳисобида	100	95	81	45	23	9,5
------------	-----	----	----	----	----	-----

Демак, 200°С дан паст ҳароратларда реакция амалда қайтмасдир. 700°С ва ундан юқори ҳароратларда юқорида кўрсатилганидан бошқа шароитларда оксидланмайди. 200-700°С ҳарорат оралиғида атмосфера босимида реакция қайтардир. Оксиднинг мувозанат оксидланиш даражаси босқич ортиши билан ва O₂: NO нисбатида ортади.

Бу реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги қандай? Умумий қонуниятни билган ҳолда сиз, ҳарорат ортганда реакциянинг тезлиги ортади, деб жавоб берасиз ва хато қиласиз! Бу реакция бир неча бошқа реакциялар каби, аҳён-аҳёнда умумий қоидага тўғри келмай қолади. Ҳарорат 300°С дан 0° гача пасайганда унинг тезлиги тахминан 2,6 марта, 0° дан — 130°С гача пасайганда 30 марта ортади. Сизни, албатта, нима учун реакцияларнинг тезлиги ҳароратга боғлиқ, деган савол қизиқтиради. Реакция учта молекуланинг тўқнашиши натижасида содир бўлади, деган тахминлар бор. Икки молекула NO беқарор димер (NO)₂г ҳосил қилиб, унинг мувозанат концентрацияси ҳарорат ортиши билан камаяди (бу иш экзотермикдир). Димер кислород молекуласи билан реакцияга киришади. Бунда ҳисоблашларга кўра ҳарорат ортиши билан реакция тезлиги камаяди. Реакция тезлигининг тенгламаси қуйидагича:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Бу реакция тезлигининг босимга боғлиқлиги қандай? Босим ортганда реакцияга киришаётган газлар концентрацияси ҳам ортади, шунга кўра унинг тезлиги ҳам босим ортиши билан ортади. Айни ҳолда реакциянинг тезлиги босимга кўп боғлиқ. Масалан, босим 10 марта ортганда азот (II)-оксид NO ни айни бир даражага оксидлаш учун керакли вақт тахминан 10^2 марта {1000 марта} камаяди-реакция реагентларнинг кучли концентрациясида жуда тез боради ва аксинча, кичик концентрацияларида жуда секин боради.

6-§. Азот (II)-оксид NO ни оксидлашнинг оптимал шароитлари

Биринчи навбатда азот (II)-оксид NO ни оксидлаш вазифасини йўйишда мувозанатни NO_2 ҳосил бўлиш томонига силжитишга ёрдам берадиган шароитлар танланади, бунда реакцияни тезлатиш вазифасини ҳам унутмаслик керак. *Температура танлаш.* Иссиқ ҳолдаги нитроза газини 200°C дан паст ҳароратгача совитилган бўлиши керак. Айни ҳолда (бошқа экзотермик қайтар реакциядан SO_3 нинг оксидланиши фарқ қилиб) ҳарорат пасайиши билан реакциянинг тезлиги ҳам ортиб боради. Демак, иложи борица паст температурани (қандай?) танлаш керак экан. Ҳароратни атроф-муҳит ҳароратсидан бир оз юқорироқ тутиб турган маъкул, бунда совитиш учун сувдан фойдаланилади. Масалан, сув билан совитиладиган найсимон совиткичдан совитиладиган газлар аралашмаси найлар бўйлаб тўхтовсиз ҳаракатда бўлади, найлар орасидаги бўшлиқда эса, шу жойнинг ҳароратсига мос ҳароратда қарама-қарши томонга совитадиган сув ҳаракат қилади.

Нитрат кислота ишлаб чиқариладиган икки заводдан қайси бирида ёз ойларида энергия сарфи кўрсаткичи яхши бўлади. Шимолий Уралдаги заводдами ёки Украинадаги заводдами ва нима учун?

Оптимал босим танлаш. Танланган ҳароратда атмосфера босимидаёқ мувозанат бутунлай азот (II)-оксид ҳосил бўлиш томонига силжиган. Бирок бундай шароитларда реакцияни тугаллашнинг амалда иложи йўқ, чунки унинг тезлиги охирига келиб жуда камайиб кетади. Нитрат кислота ишлаб чиқариладиган дастлабки қурилмаларда, бундай қурилмаларда процесс умумий босим остида олиб борилган, тахминан 90% NO оксидланган. Бундай

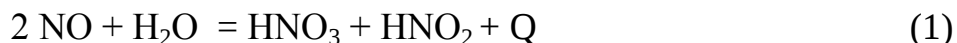
қурилмалардан чиққан сариқ тусли чиқинди газ - „тулки қуйрук“ нима эканлигини осон пайқаш мумкин. Бундай газ инсои учун ҳам, ўсимликлар учун ҳам жуда захарли бўлиб, уни йўқотиш қийин: газда оксид кам қолганда унинг оксидланиш тезлиги реакцияни охиригача етказиб бўлмайдиган даражада камайиб кетади.

Чиқинди газлар нима учун сариқ тусли бўлади?

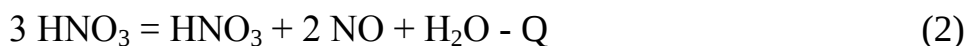
Физик-кимёвий ҳисоблашларнинг кўрсатишича ва саноат тажрибасининг тасдиқлашича реакция тезлиги атмосфера босимидаги тезлигидан бирмунча юқори бўлгандаги юқори босим оптимал бўлиб, 98 - 99% NO ни оксидлаш мумкин бўлади. Бунда фақат маҳсулот унумигина ортмасдан, балки ундан ҳам муҳимроқ, кўпроқ захарли газлар атмосферага чиқиб кетади. „Тулки қуйруқларни“ бутунлай йўқотиб бўлмайдими? Бу офатга қарши курашнинг бир иеча усули топилган. Масалан, водород иштирокида ва катализатор ёрдамида азот (II)-оксид NO ни амалда бутунлай қайтариб, молекула ҳолидаги азотга айлантириш мумкин. Атмосферанинг зарарланишига қарши курашнинг бу усули, бошқа усуллар каби, ҳозирги замон қурилмаларида қўлланилмоқда.

7-§. Азот (IV)-оксид NO₂ нинг сув билан реакциясининг физик-кимёвий характеристикаси

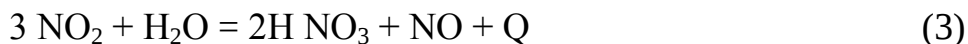
Азот (IV)-оксид сув билан реакцияга киришиб, нитрат ва нитрит кислота ҳосил қилади:



Нитрит кислота кислотали муҳитда беқарор бўлиб, парчаланиб кетади:



Реакциянинг умумий тенгламаси:

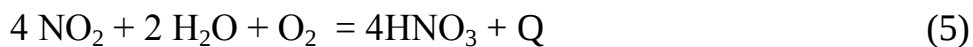


Агар бу реакция кислород иштирокида содир бўлса (кислород дастлабки газлар аралашмасида бўлади), азот (II)-оксид кислород таъсирида яна

оксидланади:



(3) ва (4) тенгламаларни қўшсак, қуйидагича тенглама ҳосил бўлади:



Сўнгги реакцияни сиз илгари учратган эдингиз. Бу реакция нитрат кислотанинг қиздирилганда парчаланиш реакциясидир, айти ҳолда эса нитрат кислота ҳосил бўлиш реакциясидир. (3) ва (5) реакциялар экзотермик, қайтар, гетероген, нокаталитикдир.

а) ҳарорат, б) босим ўзгариши билан мувозанат қайси томонга силжишини аниқланг. NO_2 сув билан абсорбцияланиш даражаси: а) нитрат кислотанинг сувдаги эритмаси концентрациясига, б) газлар аралашмасидаги NO_2 нинг концентрациясига боғлиқми?

8-§. Нитрат кислота ҳосил қилишнинг оптимал шароитлари

Реакциянинг физик-кимёвий хусусиятларидан кўриниб турибдики, ишлаб чиқариш маҳсулоти танланган шароитга қараб суюлтирилган ёки концентрланган бўлиши мумкин. Суюлтирилган кислота олишнинг оптимал шароитларини кўриб чиқамиз

Азот (IV)-оксид NO_2 нинг сув билан реакцияга киришиши ажралиб чиқаётган азот (II)-оксид NO нинг оксидланиши билан параллел боради. Ҳар иккала реакция учун қулай шароит таъминлаш керак, яъни ҳарорат одатдаги ҳароратдан юқори, босими 0,5- 1 Мн/м², газлар ва суюқ фазанинг тўқнашиш юзаси катта бўлиши лозим.

Бу шароитларни ўзингиз мустақил асосланг. Реакцион аппарат танлашда сульфат кислота ҳосил қилиш жараёнида кўриб ўтилган принциплардан фойдаланинг. Реакцион (абсорбцион) миноранинг схемасини чизинг ҳамда нитроза газ, сув ёки нитрат кислотанинг сувдаги эритмаси миноранинг қаеридан берилишини, газ ва ҳосил бўлган кислота қаердан чиқиб кетишини кўрсатинг. Нитрат ва сульфат кислоталарнинг ҳосил бўлиш жараёнларини таққосланг. Уларнинг муҳим фарқи нимада?

Айни ҳолда, азот (IV)-оксид NO_2 билан сув орасида борадиган реакциядан ташқари, азот (II)-оксид NO оксидланишининг гомоген реакцияси боради. Демак, реакторда бўш ҳажм бўлиши керак. Ҳалқалардан иборат насадкали миноралар бу талабга мос келади. Концентрлангн кислота ҳосил қилиш учун 5 Мн/м^2 га яқин босим қўлланилади. Дастлаб нитроза газидан суюқ азот (IV)-оксид ҳосил қилиниб, у реакторга йўналтирилади; реакторга кислород ва сув йиғилади. Реакцияни тезлатиш учун ҳароратни 75°C яқинида сақлаб турилади.

Суюқлантирилган нитрат кислотани қандай қилиб концентрлаш мумкин? Нима учун ҳайдаш билан концентрланган кислота ҳосил қилиб бўлмайди ва агар нитрат кислотанинг суюлтирилган эритмасига сувни тортиб олувчи суюқлик, масалан концентрланган сульфат кислота ёки магний нитрат қўшилса нима ўзгаради? Уч хил моддадан иборат бундай аралашма қиздирилганда нитрат кислота буғланади, сув билан сульфат кислота ёки магний нитрат эса суюлтирилган сувли эритма ҳосил қилади. Концентрланган нитрат кислота ишлаб чиқаришни бу усуллари саноатда уни азот (II)- оксид, кислород ва сувдан бевосита синтез йўли билан ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

9-§, Суюлтирилган нитрат кислота ишлаб чиқаришнинг оптимал технологик схемаси

Ҳар бир босқич учун танланган оптимал шароитларни таққослаб, сиз, битта зиддиятни кузатишингиз мумкин: аммиакни атмосфера босимида оксидлаш мақсадга мувофиқдир (NO кўп ҳосил бўлади, қимматбаҳо материаллар кам йўқолади); азот (II)-оксид NO ни оксидланиши ва азот (IV)-оксид NO_2 нинг сув билан реакциясини юқори босимда ўтказган маъқул (реакторларнинг бир хили кичик, демак, уларни кўриш учун кам металл кетади, ҳосил бўладиган кислота концентрацияси юқори бўлганда азот оксидларининг абсорбцияланиш даражаси юқори булар атмосферага кам чиқади).

Ишлаб чиқариш жараёнларининг ҳаммаси учун оптимал босим танлаш. Кўриб ўтилаётган жараён дастлабки завод қурилмаларида қандай босимда ўтказилган? Бундай қурилмаларни ўрнатиш осон бўлиши учун дастлабки жараён

атмосфера босими остида ўтказилган. 1916 йилда Россияда қўрилган биринчи нитрат кислота заводидаги абсорбцион миноралар гранитдан ишланган бўлиб, жараён атмосфера босимига яқин босимда олиб борилган. Физика-кимёвий маълумотларга асосан реакциянинг дастлабки босқичларини атмосфера босими остида, совирилган нитроза газини ишлаб чиқаришнинг навбатдаги босқичининг танланган босимигача сиқиш ва шу босим остида ўтказган маълумотга ўхшайди. Аммо бундай комбинация қилинган система заводларда тезда қўлланилмади. Аммиакнинг оксидланишидаги каби азот (II)- оксид NO нинг оксидланиши ҳам ва нитрат кислота ҳосил қилиш юқори босимда легирланган пўлат минораларда (1 Мн/м^2 гача) ўтказиладиган қурилмалар ўрнатилган. Ҳозирги вақтда улар саноатда комбинация қилинган системалар билан бирга кенг қўлланилади. Ҳар қайси агрегат суткасига 2500 т HNO_2 ишлаб чиқарадиган нитрат кислота қурилмалари лойиҳаланмоқда.

Ишлаб чиқаришнинг баъзи умумий принциплари

Бир нечта технологик жараёнларни ўрганиб, сиз ишлаб чиқаришда кимёвий реакцияларни умумий бошқариш уларнинг физик-кимё характеристикасига таянганлигига асосланилишига ишонч ҳосил қилдингиз, бунда қуйидаги параметрлар ҳал қилувчи аҳамиятга эга:

- 1) бўлиши мумкин бўлган параметрлар сони (битта ёки ундан кўп);
- 2) реакциянинг қайтарлиги (амалий аҳамиятга эга бўлиши мумкин бўлган шароитда);
- 3) фазалар сони (гомоген ёки гетероген реакция);
- 4) нокаталитик ёки каталитик реакция;
- 5) иссиқлик эффекти белгиси.

Юқорида бу параметрлардан ҳар бирини кўрсатадиган бошқариш қонунлари таърифланган. Шу параметрларга асосан корхона кимёвий реакцияларини таснифланиши ҳамда ҳар бир синф реакция учун умумий оптимал шароитларни белгилаш мумкин. Юқори унутми маҳсулот ҳосил бўлишини аниқлашда асосий роль ўйнайдиган биринчи икки параметрга кўра таснифлашда ишлаб чиқариш кимёвий реакцияларнинг 21-расмда I дан VI гача рақамлар билан номерлаб

кўрсатилган олти асосий синфини ҳосил қиламиз.

Савол ва топшириқлар

1.Юқори босим остида нитрат кислота ишлаб чиқаришда газ сиқиш учун атмосфера босими остида кислота ишлаб чиқаришдагига караганда бир неча марта кўп энергия сарф бўлади. Энергиянинг сарфини қандай қилиб камайтириш мумкин?

2.Сиз ўрганган ишлаб чиқариш кимёвий реакцияларини синфларга ажратинг ҳамда материал йиғилиши билан жадвални (21-расм) тўлдиришни давом эттиринг.

75-жадвал. Кимёвий реакцияларни саноат ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитларини кўрсатадиган физик-кимёвий параметрларига кўра таснифи.

3. Сиз реакцион аппаратларнинг ҳар хил типларини учратдингиз. Кимёвий реакцияларнинг кўпи реактор печларида юқори ҳароратларда олиб борилади.

13-жадвал

Қайтмас		Қайтар					
		Аралашадиган		Аралашмайдиган			
Оддий	I		II		III		Гомог
							Гетер
Мураккаб	IV		V		VI		Гомог
							Гетеро
	Нокатал	Катал	Нокатал	Катал	Нокатал	Катал	

Контакт аппаратлар, абсорбцион аппаратлар, иссиқ алмаштиргич.

аппаратлар кенг қўлланилади. Снз ўрганган аппаратларни ана шу тўртта типга ажратинг. Ҳар қайси тип аппаратни улар кам мақсадларда қўлланишига кўра тавсифлаб беринг. Уларнинг ишлаш принципини алоҳида қайд этинг.

I V бoб

ЁҚИЛҒИ ТЕХНОЛОГИЯСИ

ЁҚИЛҒИ ТУРЛАРИНИ ҚАЙТА ИШЛАШ

Углеводородлар табиатда кенг тарқалган. Ер пўстлоғида уларнинг аралашмаси нефть, табиий газлар, асфальт ва озокерит ҳолида бўлади. Революцияга қадар Россияда нефть ва ёнувчан газлар саноат хом ашёси сифатида деярли ишлатилмас эди. Бирорта ҳам магистрал газ қувури ётқизилмаган эди. Табиий газнинг фақат жуда оз миқдоридангина Боку ва Грознийдаги заводларда ҳамда нефть корхоналарида ёқилғи сифатида ва мамлакатнинг баъзи шаҳарларида кўчаларни ёритиш мақсадларида фойдаланилар эди. Ҳозирги вақтда нефть ва табиий газ органик хом ашёнинг қолган барча тури шу жумладан тошкўмир смоласини ҳам органик синтезнинг деярли барча процессларидан сиқиб чиқармоқда.

Нефть қазиб чиқариш жиҳатидан МДҲ дунёда иккинчи ўринда (Араб мамлакатларидан кейин) туради; табиий газнинг то'пилган ва ишга туширилган запаслари ҳозирнинг ўзидаёқ -3.000 млрд. м³ дан ошиб кетди, потенциал запаслари эса 60000 млрд.дан зиёдрокдир бу эса АҚШдаги газнинг потенциал запасларидан икки марта кўп бўлиб дунёдаги газ ресурсларининг тахминан учдан бирини ташкил этади. 1970 йилда 349 млн. тонна нефть ва 198 млрд. м³ табиий ҳамда йўлдош газлар қазиб чиқарилди. Шундай қилиб, 1913 йилдагига қараганда 39 марта, 1940 йилдагига қараганда 11 марта ва 1958 йилдагига қараганда 3 марта кўп нефть қазиб чиқарилди. 1970 йилда мамлакатимизнинг ёқилғи балансида (7-жадвал) нефть ва газнинг салмоғи тахминан 60 процентни ташкил этди, 1975 йилга келиб бу миқдор 68 процентга этади. Нефть ва газ анча кўп иссиқлик бериши билан ёқилғининг бошқа турларидан фарқланади, масалан:

Табiiй газ33500 кжоул м³
 Нефть билан бирга чиқадиган йўлдош газ 4200
 Босим остида сиқилган газ (пропан — бутан аралашмаси)
 Бензин 88 000
 Тошкўмир 43 100
 Кўнғир кўмир 20 900—28 200
 Торф (намлиги 40%) . . 12500-16800 11
 Аралаш ёғоч 200 12600

1--§. Нефть кимёси

Нефтнинг пайдо бўлиши. Нефть жуда қадим замонлардан бери маълум бўлишига қарамай унинг ҳосил бўлиши ҳақидаги масала узоқ вақтга қадар муаммолигича қолаверди. Нефтнинг ҳосил бўлишига оид бир қанча назариялар бор. Баъзи назарияларга кўра нефть ўсимлик ва ҳайвонот қолдиқларининг чуқур ўзгаришлари натижасида ҳосил бўлган маҳсулот деб қаралса, бошқа назарияларда нефть минерал моддалардаа ҳосил бўлган дейилади.

Нефть органик моддалардан ҳосил бўлган, деган фикрни биринчи бўлиб М. В. Ломоносов айтди. Унинг фикрига кўра, барча ёнувчан фойдали қазилмалар — торф, кўмир, сланецлар, нефть ва газ — ҳосил бўлиши жиҳатидан бир-бирига боғлиқдир. Ломоносов кўмирнинг органик моддалардан ҳосил бўлганига шубҳа қилмаган, бевосита нефть ҳақида эса шундай деб ёзган эди: «Тайёр бўлаётган тошкўмирлардан ер ости иссиғи таъсирида кўнғир ва қора мойсимон материя ҳайдалади ва қуруқ ҳамда ҳўл ҳолда, сув билан тўлган ҳолатда бўшлиқ ва турли ёриқлардан чиқиб келади». Шундай қилиб, М.В. Ломоносов ўсимлик қолдиқларининг тўпланиши, кейин уларнинг кўмирга айланиши ва, ниҳоят, ер бағрида содир бўладиган тошкўмирнинг ҳайдалишига ўхшаш процесслар натижасида нефть ҳосил бўлади, деб ҳисоблар эди. Аноорганик назарияга кўра (Д. И. Менделеев ҳам шу назария тарафдори эди) нефть Ер бағридаги қизиган металллар карбидларининг ёриқлардан сизиб кирган сув билан ўзаро таъсир этишидан ҳосил бўлган, деб қаралади. XX асрнинг 30-йилларида академик И.М.Губкин нефтнинг органик моддалардан ҳосил бўлганлигини далиллар билан

исботлаб берди. Бу назария сапропель назарияси дейилади. Губкин сапропель, яъни одатда окмайдиган сув ҳавзаларининг—кўллар, лагун ва кўрфазлар тубида, баъзан эса очик денгизларнинг қирғоққа яқин жойларида қалин қатлам бўлиб тўпланиб қоладиган балчиқлар асос модда бўлиб, улардан геологик даврлар мобайнида нефть ҳосил бўлганлигини исботлади. Мураккаб кимёвий процесслар натижасида қисман нефтга айлана оладиган органик моддалар ҳайвонот организмида ҳам, ўсимлик организмида ҳам бўлади. Бу организмларнинг кўпчилиги нобуд бўлганидан кейин ёпиқ ёки ярим ёпиқ ҳавзалар тубида ва очик денгизларнинг қирғоқбўйи қисмларининг тубида тўпланади, бу ерда улар лой билан аралашиб балчиқ — сапрогель қилади. Органик моддаларнинг парчаланиш процесслари, бактериялар ва радиоактив нурланишларнинг таъсири натижасида сапропелдан нефть, газлар ва бошқа моддалар ҳосил бўлган. Совет ва чет эл нефтчи олимларининг текширишлари нефть ҳосил бўлиш процесслари ҳозирги кунда ҳам содир бўлаётганлигини кўрсатди.

Физикавий хоссалари. Нефть — ўзига хос хидли, тўқ кул ранг, деярли қора, баъзан оч сариқ рангли ёнувчан мойсимон суюқлик. Нефть флуоресценцияланади, бу нарса айниқса унинг юпқа қаватига, масалан сув юзидаги нефтга қаралганда яққол кўринади. Солиштирма оғирлиги 0,7—1 атрофида. Солиштирма оғирлиги жиҳатидан енгил нефтлар (сол. оғ. 0,85 гача), ўрта нефтлар (0,85—0,9) ва оғир нефтлар (0,9 дан юқори) бўлади. Нефтларнинг қайнаш ҳароратлари ҳам турлича бўлади: баъзилари 17—25°C да қайнай бошласа, бошқалари 100°C ва ундан юқори ҳароратда қайнайди. Қотиш ҳароратлари ҳам бир-биридан фарқ қилади. Таркибида парафинлар миқдори кўп бўлган Грозий нефти +11°C дан паст ҳароратда қотса, Сурхон ва Сахалиндан олинадиган парафинсиз нефтлар —20°C ва ундан паст ҳароратларда ҳам суюқ ҳолича қолаверади. Техника жиҳатидан нефтларнинг муҳим характеристикаси уларнинг қовушоқлигидир. Нефтнинг қовушоқлиги қанчалик катта бўлса уни қувурлар орқали узок масофаларга узатиш шунчалик қийин бўлади. Қовушоқлигини камайтириш учун нефть қувурларга юборишдан олдин иситилади. Нефть сувда эримайди, бензин,

бензол, хлороформ ва бошқа органик эритувчиларда осон эрийди. Нефть маҳсулотларнинг электр ўтказувчанлиги жуда кам, шу сабабли улардан баъзилари электр-изоляция материаллари сифатида ишлатилади. Масалан, нефтдан олинadиган трансформатор мойи трансформаторларга, конденсатор мойи эса конденсаторларга тўлдирилади.

Кимёвий таркиби. Элементар таҳлил маълумотига кўра нефть асосан углеводородларни ташкил қилган углерод (80—85%) билан водороддан (10—14%) таркиб топган. Бундан ташқари, унинг таркибида озрок, миқдорда углеводородсиз (гетероциклик) қисми ва минерал аралашмалар бўлади.

Нефтнинг углеводородли қисми парафин, нафтен ва ароматик углеводородлардан таркиб топган. Нефть таркибида, одатда, тўйинмаган углеводородлар бўлмайди, аммо улар нефть маҳсулотлари таркибида учрайди. Газсимон. тўйинган углеводородлар (CH_4 дан C_4H_{10} га қадар) нефтда эриган ҳолатда бўлади. Нефть ер остидан юқорига чиққанда босим камайиши натижасида, газсимон углеводородлар йўлдош газлар тарзида ажралиб чиқади. Суюқ парафин углеводородлар (C_5H_{12} дан $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ гача) нефтнинг суюқ қисмини ва нефтни қайта ишлаш пайтида олинadиган суюқ фракцияларнинг асосий массасини ташкил этади. Қаттиқ парафин углеводородлар ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ва ундан юқори молекулалилари) нефтда эриган ҳолатда бўлади ва уларни ажратиб олиш мумкин. Нафтен углеводородлар, асосан, циклопентан ва циклогексаннинг ҳосилалари тарзида бўлади. Ароматик углеводородлар нефтларда озрок миқдорда ва асосан бензол ҳамда унинг гомологлари—толуол ва ксилоллар тарзида учрайди.

Таркибидаги углеводородлар синфининг миқдорига қараб нефтлар қуйидаги группаларга бўлинади: (парафинли нефтлар) масалан, Эмбин ва Боку нефтлари); нафтен—парафинли нефтлар (Грозний, Сурхон нефтлари); нафтен—ароматик нефтлар (Майкоп нефти) ва парафин — нафтен — ароматик нефтлар (Майкоп нефтининг баъзилари). Парафин, нафтен ва ароматик углеводородларнинг нефть таркибидаги умумий миқдори 80-90% атрофида бўлади.

Нефтнинг гетероциклик қисми кислородли, олтингугуртли ва азотли органик бирикмалардан таркиб топган. Нефть таркибида 0,1—2,0% кислород бўлади.

Нефтдаги кислородли бирикмалар моддалар (нефтдаги кислороднинг 90 проценти смолали моддалар ҳиссасига тўғри келади), кислота ва феноллардир. Уларда умумий формуласи $C_nH_{2n+1}COOH$ бўлган ёғ карбоп кислоталар ва нафтен кислоталарнинг $C_nH_{2n-1}COOH$ миқдори кўпроқ бўлади. Нефть кислоталар сув иштирокида ва юқори ҳароратларда кўпчилик металллар билан реакцияга киришиб, тузлар ҳосил қилади, шу сабабли металл аппаратуралар занглайди (коррозияланади). Шу сабабли нефть, маҳсулотларни тозалаш жараёнида уларни кислотали компонентлардан тозалашга алоҳида эътибор берилади. Тозалашнинг асосий усули ишқорлар билан ишлов беришдир. Нефть кислоталарнинг ишқорий тузлари яхши ювиш хусусиятига эга. Шунинг учун ишқорий юзалашда чиққан чиқиндилар (булар милонафт дейилади) тўқимачилик саноати учун ювиш воситалари тайёрлашда ишлатилади. Керосин ва дизель ёқилғиларнинг ишқорий чиқиндиларидан олинадиган нафтен кислоталар натрийли тузларининг сувдаги 40%ли эритмаси қишлоқ хўжалигида жуда самарали ўстирувчи модда (НРВ нўм) сифатида ишлатилади. Милонафт лак-бўёқ саноатида чўктирилган сиккативлар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Техник нафтан кислоталар (асидол) шпалларга шимдиришда, шунингдек, каучукни регенерациялашда ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Нефтнинг олтингугуртли бирикмалари термик жиҳатдан беқарор, шунинг учун нефтни хайдаш ва крекинглаш ($500^{\circ}C$ да) пайтида бу бирикмаларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган — водород сульфид ва меркаптанлар паст ҳароратда қайнайдиган нефть дистиллятлари таркибида йиғилиб қолади. Булар кимёвий жиҳатдан энг актив олтингугуртли бирикмалар бўлиб, металл аппаратураларни олтингугуртли коррозияга олиб келади. Таркибидаги олтингугуртнинг миқдorigа қараб нефтлар олтингугуртсиз (0,2% дан кам), кам олтингугуртли (0,2—1%), олтингугуртли (1—3%) ва кўп олтингугуртли (3% дан кўп) бирикмаларга бўлинади. Нефтларнинг сифати уларнинг таркибига кирувчи углеводородларнинг хоссасигагина боғлиқ бўлиб қолмай, балки кислород, азот ва олтингугуртнинг миқдorigа ҳам (буларнинг умумий миқдори 1—7% атрофида, баъзи нефтлардагина бундан кўп) боғлиқ бўлади. Таркибида турли

миқдорда олтингугурт бўлган нефтларни қайта ишлаш самарадорлигига оид маълумотлар 14 - жадвалда берилган.

Нефтдаги азотли бирикмалар — асос хусусиятлilари ҳам, нейтраллари ҳам термик жихатдан, айниқса кислород йўғида анча барқарор ва нефть маҳсулотларнинг эксплуатацион сифатларига деярли таъсир этмайди. Лекин дизель ёқилғилар ва мазутлар сақлаб қўйилганда улардан азотли бирикма

14- ж а д в а л

Таркибидаги олтингугуртнинг миқдорига кўра нефтни қайта ишлашнинг иқтисодий самарадорлиги

Курсаткичлар	Кам олтингугуртли		Олтингугуртли		Олтингугурти
	затеречний нефти	қорабулок нефти	роташкин нефти	туймази н нефти	арланский нефти
Қайта ишлайдиган операциялар сони.	9	9	13	13	13
Тоза нефть	68	70	66	67	53
маҳсулотларининг	19	22	18	18	30
Қозон ёқилғиси унуми, % 1 тонна нефтни қайта ишлашга	4 с. – 00 т.	3-50	4-90	5-00	4-80
1 тонна тоза нефть маҳсулотларини қайта ишлашга сарфланади-ган харажатлар	5-90	5-00	7-40	7-40	9-40

ларнинг баъзилари тез смола ҳосил бўлиш процессларини келтириб чиқаради. Нефтда 2—3% миқдорда азотли бирикмалар бўлади. Нефтдаги минерал аралашмалар — кум элементлари ва сувдир. Нефть билан ер остидан муаллақ ҳолдаги минерал аралашмалар — кум ва тупроқнинг каттиқ заррачалари ҳам ер юзига қалқиб чиқади. Нефтда сув икки хил: тиндириб қўйилганда ажраладиган ва фақат махсус усуллар ёрдамидагина ажратса бўладиган барқарор эмульсиялар ҳолида бўлади. Нефтдаги минерал тузлар, масалан кальций хлорид ва магний хлорид сувда эриган ҳолатда бўлади. Кул элементлари (натрий, кальций, магний,

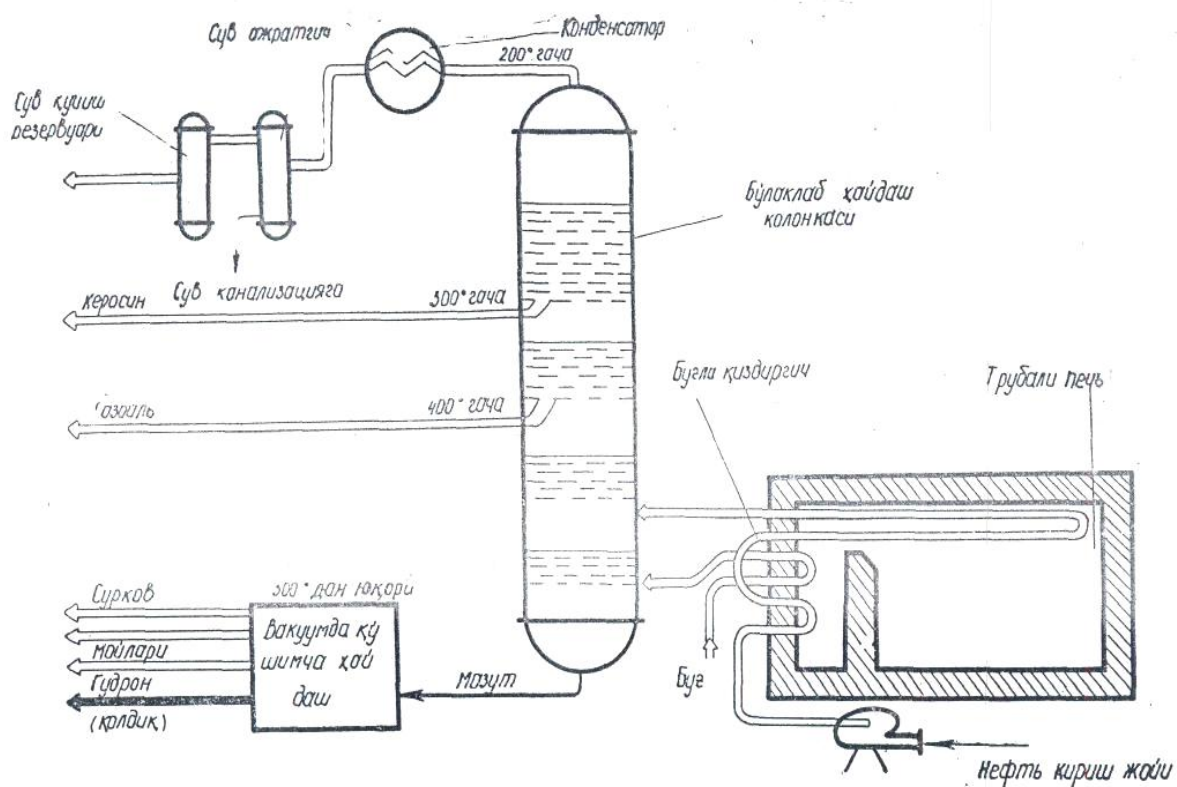
темир, никель ва бошқалар (нефтда процентнинг юздан ва ҳатто мингдан бир улушлари кадар миқдорда) бўлади.

Нефть фракцияларининг миқдори. Нефть таркибидаги углеводородларнинг қайнаш ҳароратлари турлича. Шунинг учун нефть қиздирилганда дастлаб қайнаш ҳароратлари паст бўлган углеводородлар, сўнгра қайнаш ҳароратси юқори бўлганлари тегишли ҳароратларда қайнай бошлайди. Агар муайян ҳароратлар оралиғида, масалан 50 дан 60°C гача, 60 дан 70°C гача ва ҳоказоларда ажралиб чиқаётган буғни совитиб конденсат йиғиб олинса, у ҳолда ҳар қайси конденсат (фракция) бир-биридан физикавий хоссалари жиҳатидан анча фарқ қилади. Суюқликни бундай ҳайдаш фракциялаб (бўлаклаб) ҳайдаш ёки фракциялаб дистиллаш дейилади. Фракциялаб ҳайдаш қурилмаси 76-расмда кўрсатилган.

Нефтнинг 50°C гача қайнайдиган фракцияси, асосан, пентанлар ҳамда гексанлардан иборат бўлади ва петролей эфир дейилади. Ундан кейин бензиннинг (50—205°C да қайнаб чиқади) ва сўнгра керосиннинг (150—315°C) таркибий қисмлари ажралиб чиқади. Керосин илгари ёритувчи материал сифатида ишлатилар эди, ҳозирги кунда эса ундан самолётларнинг реактив двигателлари ва дизель — моторлар учун ёқилғи сифатида фойдаланилади.

Кейинги фракция—газойль, бошқача айтганда соляр мойи (270—350°C оралиғида қайнайди). Соляр мойининг ёнувчанлиги бензин ва керосинга нисбатан камроқ ва улардан арзонроқдир. Газойлдан оғирроқ фракциялар сурков материаллари сифатида ишлатилади. Ниҳоят, янада оғирроқ фракциялар одатдаги ҳароратда мазсимон ҳолатда бўлади. Юқори молекуляр қаттиқ углеводородларнинг (парафинлар ва церезинларнинг) қолган мой билан аралашмаси петролатум дейилади. Ундан церезан, медицина ва техника вазелин ҳамда бошқа маҳсулотлар олинади. Қолдиқ фракциянинг таркиби нефть қайси кондан олинганлигига боғлиқ. Баъзан қуруқ ҳолатда ҳайдашдан кейин қолган қолдиқ, асосан, углероддан иборат бўлади. Бу нефть коксидир. Барча фракциялар ажратиб олингандан кейин, одатда, қорамтир қовушоқ қаттиқ модда қолади, бу модда нефть битуми дейилади. Битумни оксидлаб, йўлларга ётқизиш учун ишлатиладиган асфальт тайёрланади. Нефтнинг қаттиқ фракцияларидан

молекуласида 18 та ва ундан кўп углерод атомлари бўладиган бирикмаларни қайд қилиб ўтиш лозим. Булар оқ рангли, ушлаб кўрилганда сирғанчиқ ва осон суюқланадиган қаттиқ моддалардир. Уларнинг аралашмаси парафин дейилади.



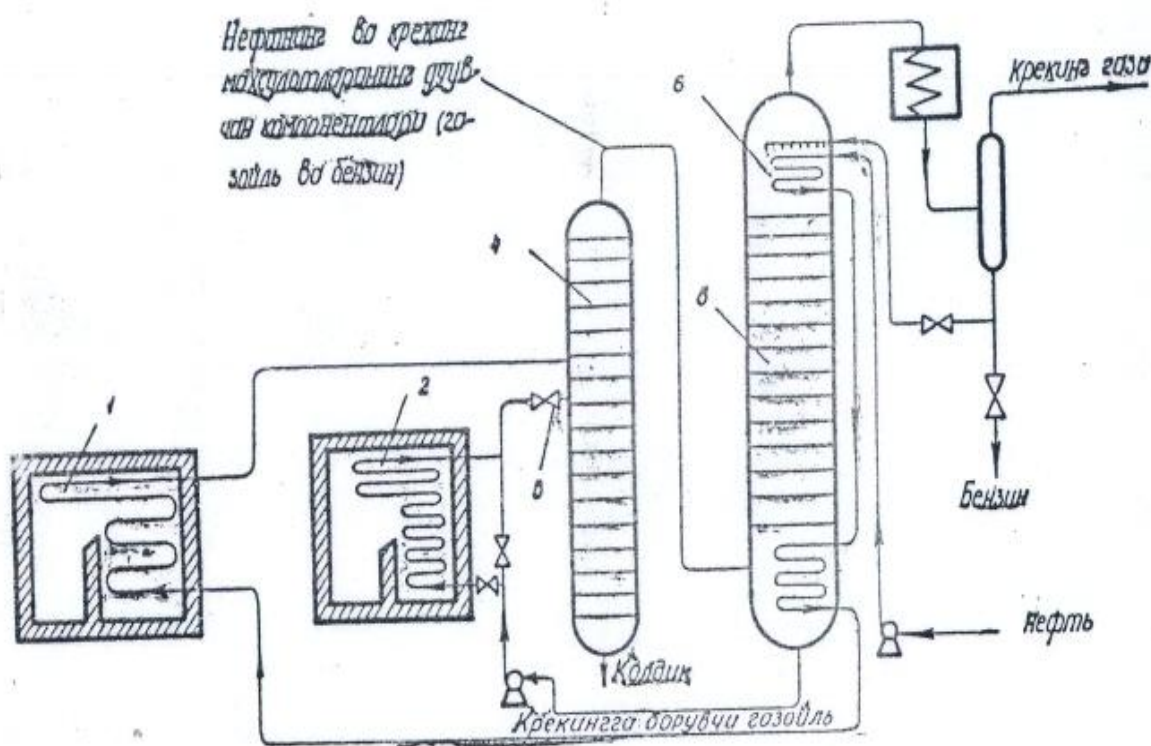
76 – Расм. Нефтни таркибий қисмлардан ажратиш схемаси

Парафин нефтнинг барча фракциялари сингари кимёвий жиҳатдан инерт моддadir. У фақат баъзи бирикмалар билангина реакцияга киришади. Қоғоз, тўқимачилик, полиграфия, кўн ва лак-бўёқ саноатларида, электротехникада, медицинада ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Парафиндан юқори ёғ кислоталар ва юқори спиртлар, ювиш воситалари, спирт—актив моддалар, сурков мойларига қўшиладиган моддалар ва бошқалар олишда фойдаланилади.

'Ҳозирги*вак்தа бензинга эҳтиёж шунчалик ошиб кетганки, унинг нефтдаги табиий миқдори етарли бўлмай қолди. Нефтдан олинadиган бензин миқдорини (унумини) ошириш учун унга махсус ишлов берилади, яъни у крекингланади. Натижада керосин ва газойль фракциялари углеводородларининг узун занжири узилиб, қисқа, «бензин» бўлаклари ҳосил бўлади. Шундай усулда табиий

нефтнинг ярмидан кўпроғини бензинга айлантиришга муваффақ бўлинмокда. Суюқ нефть маҳсулотларни крекинглаш—нефтни қайта ишлаб авиация ёқилғиси ва бошқа тур ёқилғилар олишнинг ҳозирги пайтдаги асосий йўналишидир. Крекинглаш процессининг моҳияти нефть маҳсулотларини 450—650°C гача қиздиришдан иборат бўлиб, натижада хом ашёдаги юқори молекуляр углеводородлар парчаланadi, бунда ҳосил бўладиган молекулалар қолдиқларининг бир қисми эса ўзаро реакцияга киришиб, бошқа углеводородларга айланади. Крекинглаш процесси нормал атмосферада ёки юқори босим (70 атм гача) остида, катализатор иштирокида ёки катализаторсиз олиб бориладн. Нефть маҳсулотларини катализаторлар иштирокида крекинглаш каталитик крекинг, катализаторсиз крекинглаш эса термик крекинг дейилади.

Нефтни крекинглаш қурилмасининг соддалаштирилган схемаси 5-расмда кўрсатилган. Тозаланмаган нефть иссиқ алмаштиргичда иситилгач дастлабки колонка 4 да паст ҳароратда қайнайдиган барча компонентлар ажралиб чиқиш учун етарли бўлган ҳароратгача трубади қиздиргич 1 да қиздирилади.



77-расм. Нефтни крекинглаш қурилмасининг соддалаштирилган схемаси:

Колонка 4 да чўккан қолдиқ (мазут) дан буғ қозонлари учун ёқилғи сифатида фойдаланилади. Иккинчи колонка 5 да бензин фракцияси ажралади. Газойлнинг (колонка 5 даги қолдиқ) кўп қисми насос ёрдамида трубади иситғич 2 га узатилиб берилади ва у ерда босим остида крекингланади. Крекинглаш маҳсулоти иситғич 2 дан чиқиш пайтида босими кўпайтирилганда (дросселланади) ва колонка 4 га ўтади. Қиздирғич 1 дан чиқаётган ва совуқроқ нефть маҳсулотлари крекинг маҳсулотларига дросселлангандан кейин кўшилади ва уларни бирдан совитиб, реакцияни тўхтатиб қўяди. Фрашдоглаш иккита шлонкада олиб борилади. Ҳайдалаётган ва колонка 5 нинг юқориги қисмидан газ ёки бензин тарзида чиқиб кетмайдиган барча компонентлар тўлиқ крекинглангунга қадар процесс қайтарилаверади. Бундай қурилмада биринчи печдан (колонкадан) нефтдан тўғридан-тўғри ҳайдалиб чиққан бензин, иккинчисида эса крекинг — бензин олинади.

Каталитик крекинг—нефтни ва нефть маҳсулотларини энг - муҳим-деструктив қайта ишлаш процесси бўлиб, бунда бензиннинг унуми юқори, октан сони ҳам катта бўлади. Олтингугуртли хом ашё қайта ишланганда кам олтингугуртли бензинлар олинади. Бензин билан бир вақтда кўп миқдорда энгил углеводородлар C_3 — C_4 (газлар) ҳам чиқади, улар органик маҳсулотлар синтез қилишда хом ашё сифатида ишлатилади. Каталитик крекинг, асосан, буғли муҳитда - 450 — $600^{\circ}C$ ҳарорат ва $0,6$ — $1,0$ атм босимда олиб борилади. Катализатор сифатида алюмосиликатлар — алюминий ва кремний оксидларидан таркиб топган қаттиқ ҳолатдаги жуда ғовак жисмлар ишлатилади.

Катализаторнинг «қайнаб турган» қатламида крекинглаш усули жуда кенг тарқалган. Яхшилаб майдаланган катализатор реакцияга киришаётган газ ва буғлар оқими таъсирида муаллац ҳолатда туради. Бу аралашманинг ҳаммаси суюқликникига ўхшаш хоссаларга эга бўлиб қолади ва гўё қайнаётгандек бўлиб кўринади. Шунинг учун бу процесс «қайнаётган қаватдаги» реакция дейилади. Нефть маҳсулотларининг ишлатилиш кўлами жиҳатида ёқилғи ва сурков материаллар биринчи ўринда туради. 6-расмда нефтни қайта ишлашда олинандиган асосий маҳсулотлар кўрсатилган. Нефтдан олинандиган суюқ ёқилғи

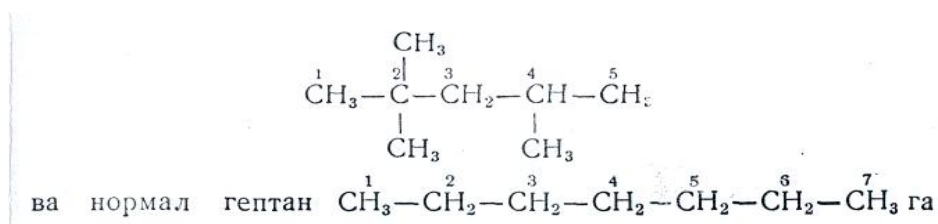
материаллар ишлатилишига қараб мотор бензинлари, трактор ёқилғиси, дизель ёқилғиси, буғ қозонлари ёқилғиси ва реактив ҳамда турбореактив двигателлар ёқилғисига бўлинади.

Бензин енгил углеводородлар аралашмаси, у мотор ёқилғиси ва эритувчи сифатида ишлатилади. Мотор бензинлари автомойи ва авиация беизинларига бўлинади.

А в т о м о б и л ь б е н з и н л а р и — нефтни бевосита ҳайдаш ва крекинглашда олинадиган, 205°С гача ҳароратда қайнайдиган маҳсулотлар аралашмасидир. Улар маълум фракцион таркибга эга бўлиши, антидетонацион хоссаларга эга (бу хоссаси шартли кўрсаткич октан сонига қараб бўлинади), кимёвий жиҳатдан барқарор бўлиши ва двигатель материаллини коррозиялантирмаслиги керак. Бундан ташқари, кислотала, смолалар, олтингугурт, механик аралашмалар ва сувжугути микдори ҳам белгиланган даражадан ортиб кета олмаслиги лозим.

Мотор ёқилғисининг антидетонацион хоссалари. — унинг двигателда детонациясиз ёниш шарт-шароитларини белгилайдиган муҳим характеристикасидир. Моддаларнинг товуш тезлигидан ҳам тез тарқаладиган, ниҳоятда тез содир бўладиган экзотермик кимёвий ўзгариш процесси детонация дейилади. Ичдан ёнар двигатель цилиндрига бензин буғининг ҳаво билан аралашмаси киради, у ерда поршень билан сиқилади ва учқун таъсирида ўт олдирилади. Ёнишдан ҳосил бўлган газлар поршенни итаради. Цилиндрда аралашманинг сиқилиш даражаси қанчалик юқори бўлса, двигательнинг фойдали иш коэффициенти (ф.и.к.) ҳам шунчалик катта бўлади. Сиқилиш даражаси аралашманинг цилиндрда ёниш характериға боғлиқ. Аралашма нормал ёнганда аланганинг тарқалиш тезлиги 10—15 м/сек га тенг. Лекин баъзи сиқилиш даражаларида детонация содир бўлиб, бунда аланга 1500—2500 м/сек, яъни йўл қўйиладигандан тахминан 100 марта катта тезлик билан тарқалади. Детонация содир бўлганда цилиндрда тақиллаш эшитилади, цилиндр қаттиқ қизиб кетади, газлар чиқиб кетадиган трубада қора тутун кўринади, ёқилғи сарфи кўпаяди, двигательнинг қуввати камаёди ва у тезроқ ишдан чиқади. Бензиннинг

детонацияга турғунлиги октан сони (о.с.) билан белгиланади. Бензиннинг октан сони эталон ёқилғи— изооктан 2, 2, 4—триметилпентан) нисбатан аниқланади.



Детонацияга мойил бўлмаган изооктаннинг октам сони 100, детонацияга ниҳоятда тез учрайдиган нормал гептаннинг октан сони эса 0 деб қабул қилинган. Октан сони текширилаётган бензин билан бир хил сиқилиш даражасида детонацияга учрайдиган стандарт аралашмадаги изооктаннинг миқдорига тенг бўлади. Масалан, агар бензиннинг детонацион турғунлиги 80%, изооктан билан 20% аралашмасиникига тенг бўлса, бу бензиннинг октан сони 80 дейилади. Сиқиш даражаси 6 гача бўлган двигателларда о. с. 68-70 бўлган бензинларни ишлатиш мумкин. Сиқиш даражаси анча юқори бўлган двигателлар учун о.с. 72—76 бўлган бензинлар ишлатилади. Сиқиш даражаси 8,0—10,5 бўлган баъзи ҳозирги автомобиль двигателлари («Чайка», ЗИЛ—111 ва бошқа автомобиллар) учун автомобиль бензинларининг о.с. 93 ва 98 бўлган икки хил маркази ишлаб чиқарилмоқда.

Октан сони ёқилғининг таркибига боғлиқ: унда изопарафинлар ва ароматик бирикмалар қанчалик кўп бўлса октан сони шунчалик катта бўлади. Бензинларнинг детонацион турғунлигини ошириш, яъни октан сони катта бўлган ёқилғилар олиш учун улар таркибидаги углеводородлар изомерланади ва ароматланади ёки бензинларга антидетонаторлао қўшилади. Масалан, 1 кг бензинга 4 мл этил суюқлиги, яъни тетраэтилкўрғошин $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ билан этил бромид $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ аралашмаси қўшилса бензиннинг октан сони 70 дан 89 гача ортади. Тетраэтилкўрғошин жуда заҳарли модда, шу сабабли бундай бензинни ишлатишда ниҳоятда эҳтиёт бўлиш керак. Бензиннинг сифатини яхшилаш қанчалик иқтисодий самара бериши 15-жадвалдан кўриниб турибди. МДХда ишлаб чиқариладиган автомобильбензинларининг фракцион таркиби ва бошқа параметрлари 16-жадвалда кўрсатилган. Авиация бензинлари — бензин

Нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган асосий маҳсулотлар

- Медицинада ишлатиладигани
- Техникада ишлатиладигани
- мохсус майлар
- минерал ўғитлар
- Захар-химикатлар
- Олмас
- Пластмасалар
- Назлар ва сурхоб майлари
- Сувун
- Хлороформ
- Ёқилув (авиация учун)
- Суррогат майи
- Парфюмерия
- Портловчо моддалар
- Электроизоляция
- Керосин
- Турмушда
- Асфальт
- Транспортда
- Бензин
- Енгил дистиллятлар
- Парафин
- Ароматик ёрқимлар
- Спиритлар
- Ёғ кислоталар
- Газ
- Галактик

15-ж а д в а л

Кўрсаткичлар	Октан сони				
	56	66	86	96	
Автомобилда юк ташишнинг йиллик ҳажми минг ҳисобида	670	710	760	800	840
Бензин сарфи, тонна ҳисобида	92	83	85	79	70

219

қиздирганда қайнайдиган бўлиши, таркибида бутанлар ва ундан енгил углеводородлар бўлмаслиги керак; бундан ташқари, қотиш ҳарорати паст (— 60°дан юқори бўлмаслиги бўлиши ва тетраэтилқўрғошин қўшилганда о.с. кескин ортиши) тетраэтил қўрғошинга жуда «мойил») керак. Авиабензинларнинг октан сони катта бўлган компонентлари жумласига изооктан, изопентан ва алкилбекзоллар киради. СССРда қуйидаги маркали авиабензинлар ишлаб чиқарилади: Б—100/130, Б—95/130, В—91/115. Бу марка белгиларида қасрнинг сурати октан

16-жадвал

МДХда ишлаб чиқариладиган автомобиль бензинларининг асосий характеристикаси

Тартиб ном	Кўрсаткичлар	А-66	А-72	А-74	А-73	А-87	„Экстра“
1	Октан сони	66	72	74	76	87	98
2	Тетроэтилқўрғошин, кўпи билан (г/кг)	0,82			0,41	1.17	1,23
3	Фракцион таркиби:						
	а) 10 проценти °С дан пастда ҳайдалади	79	75	70	75	70	68
	б) 50	145	135	105	135	120	115
	в) 90	195	180	165	180	180	180
4	Қайнаш охири, кўпи билан °С	205	195	180	195	205	185
5	Тўйинган буғ босими, кўпи билан (мм симоб устунни)	500	500	500	500	500	Камида 100
6	Кислоталилиги (100 мл га кетадиган КОН нинг энг кўп миллиграммлар сони)	3	3	2	3	2	1
7	Смолалар миқдори (100 мл даги) мг сони ишлаб	7	5	2	5	2	2
	чиқаришда (кўпи билан) ишлатиладиган жойида	20	10	2	10	2	2

8	Олтингугурт микдори (кўпи билан % ҳисобида).	0,15	0,15	0,10	0,15	0,10	0,10
---	--	------	------	------	------	------	------

сонини ёки «камбағал» аралашмалар билан ишлангандаги шартли навини, махражи эса «бош» аралашмаларда ишлангандаги бензиннинг шартли навини кўрсатади. 1 кг бензиннинг тўла ёниши учун назарий жиҳатдан 15 кг ҳаво керак; шундай нисбатда олинган аралашма нормал аралашма дейилади. Агар 1 кг бензинга 15 кг дан кўп ҳаво аралаштирилган бўлса, бундан аралашма «камбағал» аралашма, 15 кг дан кам ҳаво аралаштирилган бўлса «бой» аралашма дейилади. Авиабензиннинг навини аниқлашда эталон ёқилғи сифатида о.с.ни аниқлашдаги каби изооктаннинг нормал гептан билан аралашмаси эмас, балки изооктаннинг тетраэтилқўрғошин қўшилган аралашмаси ишлатилади. Лигроин нефтни бевосита ҳайдашда ёки нефть маҳсулотларини крекинглашда олинадиган суюқ углеводородларнинг 120—140°C ҳароратда қайнайдиган аралашмаси. Лигроиннинг кимёвий таркиби нефть олиниш технологияси ва нефтнинг таркибига боғлиқ бўлади. Лигроин трактор ёқилғиси, лак-бўёқ саноатида эритувчи ва баъзи асбоблар учун гидравлик суюқлик сифатида ишлатилади. Трактор ёқилғиси, асосан керосин, умуман мотор бензинларидагига ўхшаш кўрсаткичлар билан характерланади. Керосиннинг октан сони 40 дан кам бўлмаслиги лозим. Дизель ёқилғиси—керосин, газойль, соляр дистиляти—сиқилганда алангаланадиган поршенли ичдан ёнар двигателлар (дизеллар) учун ишлатилади. Дизель ёқилғиси 200—350°C оралиғида қайнайдиган фракциядан иборат.

Қозон ёқилғиси. Мазут—нефтдан енгил ва ўрта ёқилғи фракциялар ҳайдалгандан кейин қоладиган оғир ёқилғи. Ундан сурков мойлари ва битум тайёрланади. Мазутдан паровозлар, пароходлар, иссиқлик электр станциялари ва саноат печларида ёқилғи сифатида ҳам фойдаланилади. Мазутнинг анчагина қисми крекинг йўли билан қайта ишланиб, енгил мотор ёқилғисига айлантирилади. Унинг физикавий хоссалари ва кимёвий таркиби бошланғич нефтнинг таркибига ва енгил фракциялар қанчалик охиригача ажратиб

олинганлигига боғлиқ.

Реактив двигателлар учун ёқилғи нефтни бевосита ҳайдашдан олинган турли хил дистиллятлардан иборат; булар қайнаш ҳароратси $150\text{—}280^{\circ}\text{C}$ орасида бўлган авиация керосинлари, бензин—лигроин керосиннинг ($60\text{—}280^{\circ}\text{C}$ қайнайдиган) фракциясининг ва жуда баландда нихоятда тез учадиган самолётлар учун ишлатиладиган оғир керосин ($195\text{—}315^{\circ}\text{C}$) ва бошқалардир. Анча юқорида катта тезлик билан учадиган реактив самолётнинг шароитига кўра реактив ёқилғининг ҳажм бирлига тўғри келадиган иссиқлик сиғими максимал, нисбий оғирлиги $0,75\text{—}0,85\text{ г/см}^3$ бўлиши керак; у тез ва тўлиқ ёниши лозим, қотиш ҳароратси паст (-60°C атрофида), ёқилғининг ўзи сақлаб қўйилганда ўзгармайдиган бўлиши зарур. Нефтдан олинадиган юқори сифатли реактив ёқилғи — бу цикли турлича структурали, тармоқланган, ён занжирлари алканлар аралашмасидир. Унда ароматик углеводородларнинг микдори чекланган бўлади, углеводород бўлмаган компонентлар эса мутлақо бўлмайд.

Нефтдан олинадиган сурков мойлари — турли синфга оид юқори молекуляр углеводородлар аралашмасидир. Уларнинг асосий вазифаси — механизм ва машиналар ҳаракатдаги қисмларининг қаттиқ сиртлари орасидаги ишқаланишни камайтириш ва бу қисмларнинг материални едирилишдан сақлашдир. Ишлатилишига кўра суркоз мойлари қуйидаги группаларга бўлинади:

а) ичдан ёнар двигателлар (моторлар) учун ишлатиладиган: авиация, автотрактор (автолар) ва дизель мойлари;

б) саноат корхоналаридаги асбоб-ускуналар учун ишлатиладиган индустрия мойлари ва асбоб мойлари;

в) катта нагрузкада ишлайдиган механизмлар учун ишлатиладиган трансмиссион мойлар ва ўқ мойлари;

г) поршенли буғ машиналари (цилиндрли) учун ишлатиладиган мойлар;

д) буғ ва сув турбиналари учун ишлатиладиган мойлар;

е) ҳаво компрессорлари ва совитгич машиналар (компресорли) учун ишлатиладиган мойлар.

Сурков мойлари ва айниқса ичидан ёнар двигателлар, турбиналар, буғ

машиналари ва компрессорлар учун ишлатиладиганлари турли-туман шароитда, баъзан эса юқори ҳарорат босим, намлик таъсирида ва бошқа шароитда бўлади. Шу сабабли уларнинг сифатига катта талаблар қўйилади.

Сурков мойларининг асосий характеристикаси уларнинг қовушқоқлигидир. Тушадиган солиштирма юк (нагрузка), ишқаланаётган сиртларнинг характери ва ҳаракатланиш тезлиги, шунингдек, ишқаланаётган қисмидаги ҳароратга қараб, мойнинг қовушқоқлигига ҳар хил талаблар қўйилади.

Кенг ҳарорат оралиғида ишлайдиган мойлар (автомобиль авиация мойлари ва бошқалар) учун қовушқоқлик — ҳарорат характеристикасининг катта аҳамияти бор. Мотор мойларининг қовушқоқлиги ҳароратга боғлиқ равишда кам ўзгаргани маъқул. Бу мойлар юқори ҳароратларда жуда ҳам суюқланиб кетмаслиги, паст ҳароратларда эса, аксинча, оқувчанлигини йўқотмаслиги лозим. Мотор мойларининг қовушқоқлиги улар таркибидаги углеводородларнинг тузилишига ва молекуляр оғирлигига боғлиқ бўлади.

Мой иагрузкаи катта ва тезлиги кичик бўлган шароитда ишлатиладиган бўлса, қовушқоқлиги катта бўлганда ҳам суюқлик суркаш режимини бир меъёрда сақлай олмайди. Муайян қалинликдаги бир текис сурков қатлами ҳосил қилиб бўлмайдиган ва мой ишқаланаётган сиртлардан бутунлай сиқиб чиқарилиш эҳтимоли бўлган бундай шароитларда унинг мойлилик характеристикаси (суркалиш хусусияти) муҳим аҳамият касб этади. Бу кўрсаткич мойнинг металл сиртидан анча мустаҳкам, лекин жуда юпқа (қалинлиги 0,1 дан 1,1 мкм гача) сурков қатлами ҳосил қилиш хусусиятини кўрсатади.

Сурков мойлари паст ҳароратларда ҳам (—30 дан — 60°С гача) ҳаракатчанлигини йўқотмайдиган бўлиши керак. Уларнинг бу хусусияти айниқса, совитиш машиналарида ишлатиладиган мойлар учун муҳимдир. Мойларнинг паст ҳароратлардаги ҳаракатчанлиги (осон ҳайдалиши) уларнинг қотиш ҳароратсига қараб аниқланади. Мойларнинг қотиш ҳароратси кўп жиҳатдан, улардаги қаттиқ парафинлар ва церезинларнинг миқдorigа боғлиқ. Нефть мойларининг энг муҳим сифат кўрсаткичларидан бири уларнинг ҳаво кислороди таъсирига кимёвий жиҳатдан барқарорлигидир. Бу хусусият аввало, циркуляцион мойлаш шароитида

ишлатиладиган, яъни ишқаланиш жойларидан бир неча марта ўтказиладиган мойлар учун тааллуқлидир. Парафин—нормал ва изотузилишли тўйинган қаттиқ юқори молекуляр углеводородларнинг ($C_{19}H_{40}$ — $C_{35}H_{72}$) озроқ циклик углеводородлар қўшилган аралашмасидир. Тозаланган парафин—ҳидсиз, таъмсиз оқ ёки сарғиш масса, ушлаб қўрилганда мойлангандек туйилади, сув ва спиртда эримайди, бензин ва минерал мойларда яхши эрийди. Тозаланмаган парафинларнинг $15^{\circ}C$ даги солиштирма оғирлиги 0,88—0,90, тозаланганларники 0,907—0,915. Суюқланиш ҳароратси 50 — $70^{\circ}C$; қайнаш ҳароратси 400 — $500^{\circ}C$ оралиғида. Парафинлар парафинли нефтлардан олинади. Парафин фракциясининг қотиш ҳароратси $21^{\circ}C$ ва ундан юқори бўлган парафини кўп нефтларда 2% дан кўпроқ парафин бўлади. Парафиннинг суюқланиш ҳароратси 50 — $54^{\circ}C$, таркибида мой кўпи билан 5% бўлади. Парафин қоғоз, тўқимачилик, полиграфия, кўн ва лак-бўёқ саноатларида, электротехникада, медицинада ва бошқа мақсадларда ишлатилади. У ювиш воситалари, сурков мойларига қўшиладиган модда ва бошқалар тайёрлашда ишлатиладиган юқори ёғ кислоталар ҳамда спиртлар ишлаб чиқаришда хом ашё сифатида ишлатилади.

2--§ ТАБИИЙ ГАЗЛАР

1) Табиий газларнинг, асосан, тўрт хил тури бўлади: ер пўстлоғининг чўкинди жинслар қатламида тўпланадиган ва деярли нефть аралашмайдиган соф газ конлари ҳосил қиладиган т а б и и и г а з л а р;

2) нефтда эриган ҳолда бўладиган ва нефть билан бирга чиқадиган йўлдош газлар;

3) к о н д е н с а т к о н л а р н и н г газлари, булар ер остида юқори босим остида бўлади ва таркибида одатдаги шароитда нефть таркибига кирадиган углеводородлар бўлади;

4) руда гази — ўсимлик ҳужайраларининг кўмирга айланиш жараёнида ҳосил бўлади ва кўмир қатламининг бўшлиқ ҳамда ёриқларини тўлдириб, кўмир конларининг ковакларида йиғилиб қолади.

Таркиби ва хоссалари. Табиий газ рангсиз ва кўпинча, ҳиди бўлмайди. Табиий ва йўлдош газлар метан ҳамда унинг гамологлари этан, пропан ва

бутанларнинг аралашмасидан таркиб топган. Баъзи конлардаги газлар таркибида оғирроқ тўйинган углеводородлар — пентан, гексан ва гептанлар, шунингдек, циклик ва ароматик углеводородлар ҳам бўлади. Бундан ташқари, уларга баъзан азот (2—11%), карбонат ангидрид 2—4%), водород сульфид (1—2%), гелий ва аргон ҳам аралашган бўлади. Таркибидаги углеводородларнинг миқдорига қараб табиий газлар қуруқ ва ёғли газларга бўлинади. Қуруқ газлар жумласига асосан метандан ва оғирроқ (этандан анча оғир) углеводородлардан таркиб топган газлар киради. Қуруқ газ таркибида оғир углеводородлар 50 г/м³ дан камроқ, ёғли газда эса 50 — 200 г/ж³ бўлади. Йўлдош газларнинг таркиби уларни ажратиб олиш режими билан аниқланади. Бу газлар ёғли газлар жумласига киради. Улардан енгил, газ бензини деб аталадиган бензин олинади. Газ ҳолидаги углеводородлар нефтда яхши эрийди. Уларнинг эрувчанлиги таркибига кирадиган углеводородларнинг молекуляр массаси ортиши ва босим кўтарилиши билан ортади. 1 т нефтда ўнлаб ва ҳатто юзлаб куб метр газ эриши мумкин. Агар нефть газга тўйинган бўлса, тўйинганидан ортиб қолган газ (асосан енгил углеводородлар) нефть устида эркин ҳолда бўлиб, ер ости нефть ҳовузининг устида жойлашади. Бурғқудуқ қазилганда дастлаб шу юқори қисмидаги газлар отилиб чиқади, сўнгра босим камайганидан кейин нефтда эриган газлар ажралиб чиқа бошлайди. Нефтда юқори эриш хусусиятига эга бўлган энг оғир углеводород газлар махсус ҳовузларда ажратгичларда газ ажралиб чиқади, бу ерга нефть кондан трубалар орқали келади. Айни шу ерда газ нефть оқимининг босими ва тезлиги камайиши натижасида газ нефтдан, нефть заррачаларидан, сув ҳамда механик аралашмалардан ажратилади (сепаратланади). Газ, нефть, сув ва аралашмаларнинг нисбий оғирликлари орасидаги фарқ бу моддаларни бир-биридан ажралишига имкон беради. Сепараторнинг пастги қисмидан сув, ўрта қисмидан нефть ва юқори қисмидан нефть йўлдош газлари олинади; бу газ тозаланади ва сўнгра газ қувурлари орқали газни қайта ишлаш заводида юборилади. Нефтдаги газларни бир неча босқичда ажратиб олиш уни ташиш ва сақлаш пайтида йўқолиб кетиши мумкин бўлган енгил углеводородларни максимал миқдорда йиғиб олиш ҳамда

кейинчалик фойдаланиш учун сақлаб қўйишга имкон беради. Газконденсат конларининг газлари таркибида метан, ҳамда, нефтнинг бензин, керосин, баъзан эса дизель ёқилғилари фракциялари таркибига кирадиган юқори молекуляр углеводородлар бўлади. Чуқур бурғилаш техникасининг ривожланиши натижасида жуда катта чуқурликда бўладиган газ конлари топилди. Бу ерда юқори босим (500 атм ва ундан юқори) таъсирида одатдаги шароитда бензин, керосин, баъзан эса газойль таркибига ҳам кирадиган баъзи углеводородлар ажралиб чиқади. Шундай кон бурғилаш йўли билан очилгандан кейин босим камайгач, газ ва суюқликнинг бу ўзига хос аралашмасидан қайта конденсатланиш таркибида бензин углеводородлари ва ҳатто ундан ҳам оғирроқ углеводородлар бўладиган конденсат йиғилади. Масалан, Қорадоғ конденсати таркибида 100—200°C ҳароратда қайнайдиган углеводородлар 97%ни ташкил этади. Краснодар ўлкасидаги газ конларининг конденсатлари таркиби жиҳатдан ноёб конденсат ҳисобланади. Улар таркибидаги циклик ва ароматик углеводородларнинг миқдори Қорадоғ конденсатидагига қараганда икки марта кам бўлади. Березанск конининг газларида деярли 28% циклик ва 40% ароматик углеводородлар бўлади. Тошкўмир шахталари ва конларда 96—97 проценти метандан иборат руда газли ажралиб чиқади. Шахта қанчалик чуқур бўлса унда газ таркибида метан шунчалик кўп йиғилади. Метан ҳаво билан аралашганида портлаши мумкин; унинг портлаш хавфи бор аралашмалари таркибида 5,3—15% метан бўлади, 5,5% портлашнинг пастки, 15% эса юқори чегараси дейилади.

Қарағанда кўмир ҳавзасидаги шахталарни бир суткада 100 минг м³ дан кўпроқ метан чиқади. Донбасс шахталарида ҳар суткада 2 млн м³ гача метан ажралиб чиқади. Бу ёниш иссиқлиги жиҳатидан ҳар бирининг ишлаб чиқариш унуми суткасига 1200 т бўлган иккита шахтадан қазиб чиқарилган кўмирга тенг. Текшириш мақсадида чуқур бурғилаш шуни кўрсатдики, фақат Донбасс районидаги шундай газ запаслари кўмирга айлантириб ҳисобланганда 1 млрд. тоннадан ортиқдир. Узунлиги 40 000 километрдан ортиқ бўлган магистрал газ қувурлари тармоғи ва сиқилган газни ишлатиш барча иттифоқдош республикалар газ таъминоти системасини барпо этишга имкон беради. Лекин

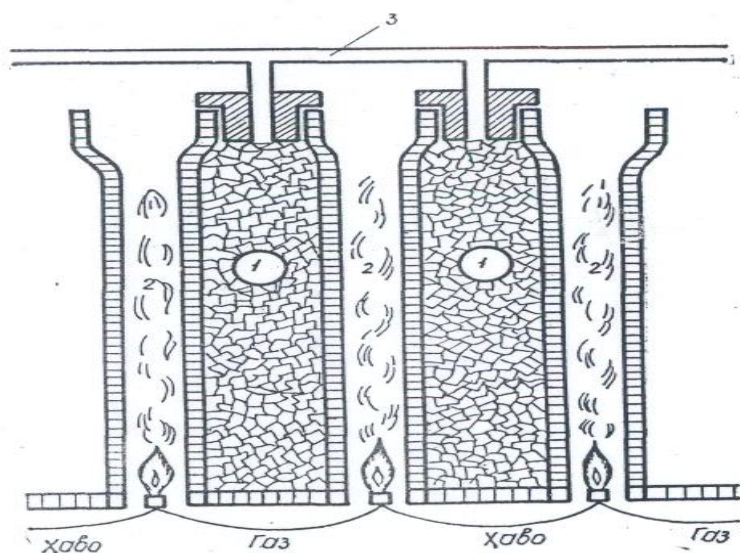
газ конларидан фойдаланишда ҳозирда ҳам газнинг анчагина миқдори исроф бўлмоқда. Газ конларини бурғилашда ва газнинг ер остидан отилиб чиқишида фақат бир йилнинг ўзида 5 млрд. м^3 га яқин табиий газ йўқолмоқда. Йўлдош газларнинг 10 млрд, м^3 га яқини исроф бўлмоқда.

3--§ САНОАТДА ОЛИНАДИГАН (СУНЬИЙ) ГАЗЛАР

Қаттиқ ва суюқ ёқилғиларни каталитик ва термик крекинг, пиролиз ёки бошқа усулда қайта ишлаб ёнувчан газлар (генератор газы, кокс газы, ёритувчи газ, сув газы, домна газы ва бошқалар) олинади. Саноатда олинadиган (сунъий) газлар газ ҳолидаги олефин углеводородлар олишнинг асосий манбаи ҳисобланади. Уларнинг таркибида, одатда, эркин ҳолдаги водород бўлади. Мазутни термик крекинг қилишда олинadиган газлар таркибида озроқ миқдорда этилен ва кўпроқ пропилен ҳамда бутиленлар бўлади. Каталитик крекинг газлари таркибида изобутиленнинг миқдори кўплиги билан фарқ қилади. Пиролиз газларида этиленнинг миқдори кўп бўлади. Босим остида крекинглашда энг кам, пиролизда энг кўп газ ҳосил бўлади. Пиролиз газлари реакцияга киришувчан олефин углеводородларга айниқса бойдир: пиролиз процессида органик синтез саноати учун хом ашё олишга имкон туғилади, шу сабабли унинг катта аҳамияти бор. Қаттиқ ёқилғини кимёвий қайта ишлаш усулларида муҳимлари пиролиз ва газификация (газга айлантириш)дир. Пиролиз — қаттиқ ёқилғини ҳавосиз жойда юқори ҳароратда қиздириш (куруқ ҳайдаш); чала кокслаш ва кокслаш ишлари пиролизга асосланган. Чала кокслаш ишлари кокслаш печларида $500\text{—}600^\circ\text{C}$ ҳароратда амалга оширилади. Натижада чала кокс, таркибида эрувчан моддалар бўлган смола усти суви, ҳар хил органик моддалар аралашган смола ва оғирлиги жиҳатдан 8—10% газ (бир тонна ёқилғида 120 м^5 гача) ҳосил бўлади. Бу газ таркибида 15—25% водород ва 55—65% метан бўлади, у ёқилғи ёки кимёвий хом ашё сифатида ишлатилади. Унинг иссиқлик бериш хусусияти жуда юқори (26400 кж/м^3).

Кокслаш — кўмирни ҳавосиз жонда $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$ ҳароратда куруқ ҳайдаш

процессидир. 500—600°C ҳароратда ҳосил бўлган маҳсулотлар (бирламчи маҳсулотлар) анча юқори ҳарорат таъсирида қайтадан иккинчи марта парчаланadi. Натижада анча оддий ва барқарор моддалар ҳосил бўлади. Шундай қилиб, кўмрдан учувчан бирикмалар ажралиб чиқади ва углерод ҳамда кулдан таркиб топган қаттиқ ғовак модда — кокс қолади (7-расм), ёниш учун зарурий газлар ва ҳаво кўмирли камералар орасидаги бўшликка киради. Камералар орасидаги бўшликда газлар ёнади ва ўз иссиқлигили камераларнинг деворларига беради. Камерадаги кўмир унинг қиздирилган иккала девори орқали қизиганлиги сабабли деворлар ёнида ҳарорат энг юқори бўлади. Кўмирнинг иссиқ ўтказувчанлиги кам, шу сабабли коксланиш процесси камера деворларининг ёнида бошланиб, камеранинг ўртача қисмига жуда секин тарқалади. Кокс газлари қайси камерадан махсус кувурлар орқали чиқади ва барча камералар учун амалий бўлган горизонтал газ йиғичга ўтади; газ йиғич кокс батареялари бўйлаб жойлашган. Кокслашда чиқадиган газ таркибида 55— 60% водород ва 24—28% метан бўлади. Газнинг унуми 300— 350 м³/т. Уваланиб кетадиган тошкўмирлардан кокс — газ заводларидан реторталарда ҳавосиз шароитда олинадиган эритувчи газнинг таркиби ҳам шунга яқин бўлади.



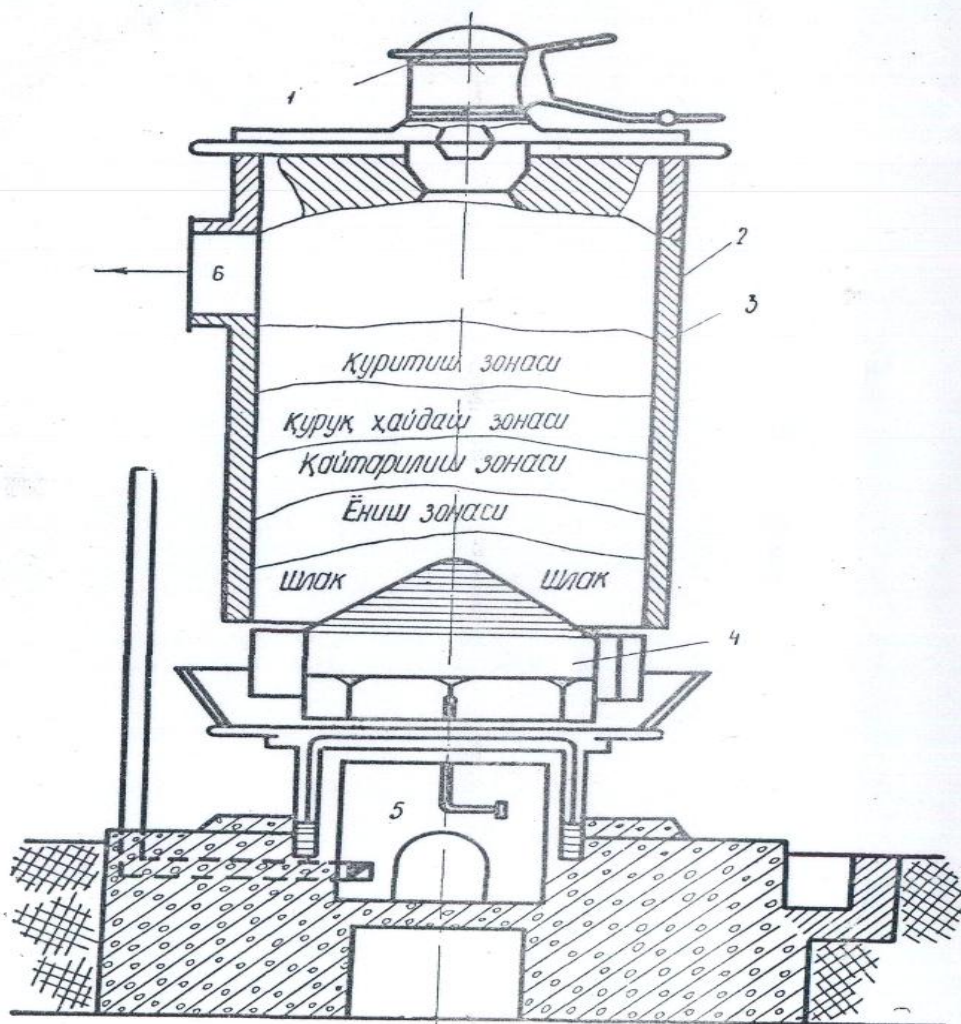
79- расм. Кокс печларининг ишлаш схемаси:

1-кўмирли камералар; 2-камералар оралиғидаги бўшлик; 3-кокс газининг чиқиш жойи.

Электр энергиясининг кенг тарқалиши муносабати билан XX асрнинг

бошларига келиб газ ёритиш мақсадларида ишлатилмайдиган бўлди шу сабабли «ёритувчи» газ деган термин ўз маъносини йўқотди.

Қаттиқ ёқилғини газга айлантириш — бу ёқилғининг органик қисмини ҳаво кислороди, сув буғи буғ-кислород аралашмаси таъсирида ёнувчан газларга айлантириш процессидир. Бу газлар водород билан углерод (II)—оксиднинг аралашмасидан иборат бўлади. Синтез газ дейиладиган бу газ органик синтез саноатида ишлатилади. Кўмирни газга айлантиришдан мақсад — арзон баҳо ва кўп қилли қаттиқ ҳолдаги ёқилғидан — хавфсиз, ташиш осон бўлган ёқилғи ва кимёвий синтезлар учун хом ашё генератор газини олишдир.

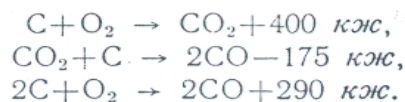


80- расм. Газ генераторининг схематик кесими:

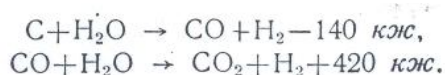
1-юклаш люки; 2-шахта; 3-ўтга чидамли ғишт; 4-колосник панжара; 5-ҳаво ҳайдаш тешиги; 6-газ маҳсулотларининг чиқиш йули.

Газга айлантиришда ишлатиладиган аппаратлар газ генераторлари дейилади. Газ генератори (8-расм) иш томони ўтга чидамли ғишт 2 билан қопланган шахта 1 бўлиб, унинг юқориги қисми 3 дан ёқилғи солинади, пастки қисми 4 дан эса ҳаво пуркалади. Ёқилғи қатламини газогенераторнинг пастки қисмида тутиб туриш учун колосник панжара 5 газ ҳолидаги маҳсулотларнинг чиқиб кетиши учун эса юқори қисмида тармоқ 6 ўрнатилган. Кўмирни газга айлантириш учун қандай реагент ишлатилишига ва шароитига қараб бир-биридан таркиби ҳамда хоссалари жиҳатидан турлича бўлган генератор газлари (ҳаво газы, сув газы, буғ-ҳаво газы, буғ-кислород газы) олинади.

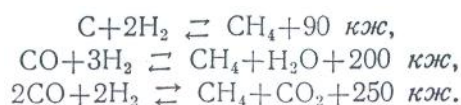
Ҳаво газы ёқилғи углероднинг ҳаво кислороди билан ўзаро таъсирлашиши натижасида ҳосил бўлади:



Сув газы — углероднинг сув буғи билан



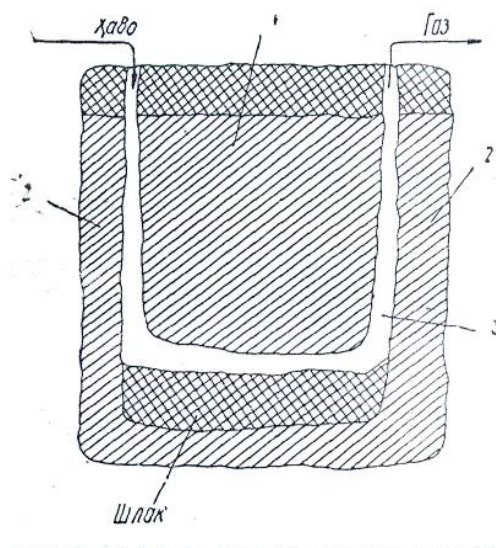
Ҳаво — сув газы ёқилғини сув буғи билан ҳаво аралашмаси таъсирида газга айлантириб олинади. Буғ-кислород газы ёқилғига буғ билан кислород аралашмасини пуфлаш йўли билан олинади. Агар ёқилғи босим остида газга айлантирилса, метан ҳосил бўлиш иккиламчи реакциялари содир бўлади:



Бу газларнинг ёнувчан компонентлари углерод (II)-оксид, водород ва метандир.

Г а з и н г сифати унинг таркиби, иссиқлик бериш хусусияти ва аралашмаларнинг миқдориға қараб аниқланади. Кўмир қазиб чиқариш—кўп меҳнат талаб қиладиган процессдир, шу сабабли кўмирни коннинг ўзида ишлатилиш районларига ташиш осон бўлган газга айлантириш мақсадга мувофиқдир. Бунда шахта усулида қазиб чиқариш фойдасиз бўлган паст навли ёқилғи қатламларидан ва кичик конлардан фойдаланишга имкон туғилади. Д.И

Менделеев 1888 йилда «Дон қирғоқларида кўмилиб ётган келажакдаги куч» мақоласида шундай деб ёзган эди: «Эҳтимол шундай давр келадикки, бунда кўмир ердан қазиб олинмайди, балки у коннинг ўзида ёнувчан газларга айлантириб, қувурлар орқали узок масофаларга узатилади». Мамлакатимизда кўмир ер остида газга айлантириладиган энг йирик станция Ўзбекистонда Ангрен кўмир районида бўлиб, у йилига 2 млрд. м³ дан ортиқ газ ишлаб чиқаради, бу газ қудратли ГРЭС эҳтиёжлари учун кетади. Ана шу мақсадда запаслари 45 млн. тоннадан ортиқ бўлган қўнғир кўмир қатлами 120 метрдан кўпроқ чуқурликда ёндирилган. Тула шаҳри яқинидаги Шатский станциясида (кўмир запаслари 27млн. тоннага етадиган ер остида кўмирни ёндириб олинган газ билан ишлайдиган дунёда биринчи газ турбинали электр станцияси ишламоқда.



Кўмирни ер остида газга айлантиришда ер усти газ генераторида содир бўладиган ёқилғи углеводороднинг ҳаво кислороди билан ўзаро таъсир этиш реакцияси кетади. Ер остида газга айлантириш схемаси қуйидагича (9-расм). Кўмир қатламигача вертикал қудуқлар қазилади ва уларнинг баъзиларидан босим остида ҳаво юборилади.

81-расм. Ер остида газга айлантириш схемаси:

Кўмир қатламидаги ёриқлар ва ғоваклар орқали ўтаётган ҳаво кўмир билан реакцияга киришади, ҳосил бўлаётган ёнувчи газ эса бошқа қудуқлар орқали юқорига чиқади. Кўмир қатлами ўт олдирилганда ёниш маркази вужудга келади ва у бир қудуқдан иккинчи қудуқга ўтиб, туташтирувчи канал ҳосил қилади, Улкан ер ости газ генератори ана шундай пайдо бўлади. Ҳосил бўлаётган ёнувчи газнинг таркиби ёқилғининг сифатига, юборилаётган газнинг таркибига ва процесснинг режимига боғлиқ бўлади (17-жадвал).

Юқорида кўрсатилган усулларнинг исталган бири билан олинган газ

истеъмолчига берилгунга кадар бир неча ишловдан ўтади. Дастлаб у скрубберларда ювилиб, қўшимчалардан тозаланади. Шундан кейин газ совитилади; бунда баъзи моддаларнинг буғлари, шу жумладан сув конденсатланади ва чанг ҳамда кум заррачалари чўкади. Газни муаллак заррачалардан яхшилаб тозалаш учун у электрофилтр, циклон—минора ва бошқа аппаратлардан ўтказилади. Сўнгга газ намни ютиб қолувчи суюқ (диэтиленгликоль ва бошқалар) ҳамда каттик моддалар (CaCl_2 , NaOH , силикагель ва бошқалар) орқали ўтказиш йўли билан қурилади. Кейинги операция-саноатда олинган газлардан аммиак ароматик углеводородлар (бензол, ксилол, нафталин) ва бошқа қимматли бирикмаларни ажратиш ҳамда йиғиб олишдир.

17-жадвал

14-жадвал

Қаттиқ ёқилғини қайта ишлашда олинadиган газларнинг таркиби
(% ҳисобида)

Газ	H_2	CH_4	Туйинмаган углеводородлар C_nH_m	H_2S	CO	CO_2	N_2	O_2	Ёнғиш иссиқлиги кж/м^3
Чала қокслаш газн	17—30	55—65	2,7	—	5,8	4—10	3—8	0,1—3	26400
Кокслаш	52—60	22—30	1,5—3	—	5,5—8	1,7—2,8	4—8	0,3—1,2	17100
Генератор	13—15	0,5—2,5	0,2—0,3	0,2—0,3	26—30	5—8	49—52	0,2	4800
Сув	48—50	0,5	—	0,3—0,5	37—38,5	6—6,5	5,5—6,3	0,2	10300
Ер остида газга айлантириш гази	12,5— 14,1	1,5—2,5	0,2	1—1,7	6,5—19	10—29	48—56	0,2—0,6	4050
Сланец	22—28	15—18	5,2 5,5	—	9—12	14—17	23—31	0,5—1,0	15100
Домна	2,7	0,3	—	0,3	28	10,2	58,5	—	3600

Лекин шундан кейин ҳам газда водород сульфид (H_2S) ва бошқа олтингугуртли, цианли бирикмалар қолади; бу бирикмалар аппаратларни коррозиялайди ва ифлослантиради маҳсулотнинг сифатини пасайтиради ва катализаторларни захарлайди. Турмуш эҳтиёжлари учун фойдаланиладиган газларда водород сульфиднинг микдори 0,0013%дан ортиб кетмаслиги керак. Газ

йиғиш тармоғидан ишлатиладиган жойгача диаметри 500—1400 мм ва ундан катта бўлган магистрал газ қувурлар ёрдамида узатиб берилади. Газ ҳар хил вақтда турлича сарфлангани сабабли йирик шаҳарлар яқинида газ омборлари ва газ тақсимлаш станциялари барпо этилади. Бунинг учун газгольдерлар, ер ости газ омборлари қурилади, шунингдек, сиқилган газ запаслари ҳосил қилинади. Газнинг катта запасларини сақлашнинг энг арзон ва хавфсиз усули уни ер остида сақлашдир, у газгольдер усулидан 200—250 марта арзонга тушади. Одатда, табиий ва йўлдош газларнинг ўзига хос ҳиди бўлмайди. Газ сизиб чиқаётганлигини ўз вақтида пайқаш учун газга ўткир ҳидли бирикмалар қўшилади. Ҳар 1000 м³ газга 15 граммга яқин одорант (ўткир ҳидли модда, масалан этилмеркаптан C₂H₅SH) қўшилади. Бунинг натижасида газнинг ҳаводаги концентрацияси портлашнинг пастки чегарасидан 5 марта кам бўлганда ҳам газнинг сизиб чиқаётганлигини пайқаш мумкин бўлади.

ГАЗ ЁҚИЛҒИ СИФАТИДА

Ёнувчан газлар —энг арзон ва қулай ёқилғидир. Газнинг ёниши учун назарий жиҳатдан зарур бўладиганига қараганда 3—10% ортиқча ҳаво керак бўлади, у газ билан осон аралашади; бу эса иссиқлик исроф бўлишини анча камайтиришга ва ф.и.к. оширишга имкон беради. Газ зарарли моддалар ажратиб чиқармай ва қурум ҳосил қилмай ёнади шлак қолмайди ва бинобарин, меҳнатнинг санитария-гигиена шароитлари яхши бўлади.

4--§ УГЛЕВОДОРОД ГАЗЛАРИ ВА НЕФТЬ ХОМ АШЁСИНИ КИМЁВИЙ ҚАЙТА ИШЛАШНИНГ АСОСИЙ ЙЎНАЛИШЛАРИ

Нефть, табиий ва синтетик газлар кимё саноати учун қимматли хом ашёдир. Нефть-кимёвий синтез бутун дунёдаги кимёвий маҳсулотларнинг 30 процентдан кўпроғини беради. Нефть-кимёвий синтез саноатида нефть ва газдан хом ашё сифатида фойдаланишнинг тобора ривожланиб бораётган йўналишлари 18-жадвалда кўрсатилган.

**Углеводород газлари ва нефть хом ашёси асосий турларини қайта
ишлаш усуллари**

Хом ашё	Қайта ишлаш усуллари	Синтез маҳсулотлари
1	2	3
Ацетилен	Гидратлаш Фенолни алкиллаш Гидратлаш Цианид кислота-ни бириктириш Гидрохлорид таъсир эттириш Сирка кислота-ни бириктириш Димерлаш, гидрохлоридлаш ва полимерлаш	Бутил спирт Бутилфенол; синтетик смолалар, сурков мойларига қўшимчалар Ацетальдегид, сирка кислота, сирка ангидрид, ацетат тола Акрилнитрил пластмассалар, синтетик каучуклар, синтетик тола Винил хлорид Винилацетат, поливинилацетат, синтетик материаллар Винилацетилен, хлоропрен, синтетик каучук
Бензол	Этилен таъсирида алкиллаш Пропилен таъсирида алкиллаш Додецен таъсирида алкиллаш Оксидлаш Нитролаш Хлорлаш Гидрогенлаш Формальдегид билан конденсатлаш	Винилацетилен, ацетон, органик елим Этилбензол Кумол Додеценбензол ювиш воситалари
Фенол	Алкиллаш Капролактамлиш учун кўп босқичли синтез қилиш	Фенол, малеин ангидрид Нитробензол, анилин Хлорбензол ва унинг ҳосилалари Циклогексан, синтетик тола Новолак ва резол смолалар, фенопластлар
Синтез газ	Углеводородлар-ни каталитик синтез қилиш Углерод (II)-оксидни гидрогенлаш Оксосинтез углерод (II)- оксид, водород ва алкенлар орасидаги	Алкилфеноллар Синтетик тола найлон ёки анид Мотор ёқилғилари, қаттиқ парафинлар ва церезинлар Метанол Альдегидлар, юқори спиртлар, ювиш воситалари
Этилен оксид	Гидратлаш Полимерлаш Аммиак билан синтез қилиш Цианид кислота билан синтез қилиш Этиленгликоль билан конденсатлаш	Этиленгликоль, синтетик толалар Полигликоллар Этаноламинлар Этиленциангидрин акрилонитрил Диэтиленгликоль

Кимёвий синтезда ишлатиладиган хом ашёлар орасида этилен биринчи ўринда туради. У АҚШда энг кўп ишлаб чиқарилади, 1965 йилда у ерда 4 млн.тонна этилен ишлаб чиқарилган эди. АҚШда этиленга бўлган талаб йил сайин 180-200 минг тоннага ортиб бормокда. Этилен ишлаб чиқариш МДХда ҳам тез ривожланмокда. 1970 йилга келиб мамлакатимизда этилен ишлатиш

1965 йилдагига қараганда деярли уч марта ортди. Унинг энг кўп миқдори этил спирт, этилен оксид, гликолар ва пластик массаэтар ишлаб чиқаришга сарфланади. Этилендан антифризлар, бритувчилар, пластификаторлар, елимловчи моддалар, фармацевтика препаратлари ва кўпгина бошқа маҳсулотлар тайёрланади. Этиленнинг ишлатилиш соҳалари ва унинг ишлатилиш структурасининг йил сайин қандай ўзгариши 19-жадвалда кўрсатилган.

19-жадвал

Этиленнинг ишлатилиш структураси (%)

Ишлатилиш соҳалари	1958 й.	1963 й.	1970 й.
Этил спирт	69,2	67,0	29
Этилен оксид, гликолар	13,7	9,7	27
Дихлорэтан	8,5	5,3	3
Этилбензол	5,5	5,5	6
Этил хлорид	2,7	1,5	1
Полиэтилен	0,4	11,0	24
Ацетальдегид	—	—	10

Нефтдан ва углеводород газларидан 3500 дан ортиқ кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқарилади. Синтетик каучук, синтетик толалар, пластик массалар, синтетик ювиш воситалари, аммиак ва бошқа маҳсулотлар ишлаб чиқариш кўлами ниҳоятда кенгайиб кетди. Яқин вақтларгача нефть кимёси олдида кимёвий хом ашё сифатида ишлатиладиган қишлоқ хўжалиги маҳсулотларидан ўз ўрнида овқат учун фойдаланиш вазифаси турар эди, бу вазифа муваффақиятли равишда ҳал этилмоқда. Агар илгари этил спирт дон ёки картошкадан олинадиган бўлса, ҳозирги пайтда у этиленни гидратлаш йўли билан олинади. Илгари совун пишириш ўсимлик мойлари ва ҳайвон ёғларидан фойдаланишга асосланган эди, ҳозирги вақтда парда ҳосил қилувчи моддалар ва синтетик ювиш воситалари, синтетик смолалар асосида олинади. Бундай мисолларни жуда кўплаб келтириш мумкин. Ҳозирги вақтда турли синтезларда

овқат бўладиган ҳам ашё ўрнига бошқа нарсалар ишлатишгина эмас, балки суюқ углеводородлардан оксил моддаларни биосинтез қилиш йўли билан ҳайвонлар учун озука моддалар яратиш имконияти туғилди; яқин келажакда эса инсонлар учун ҳам озиқ-овқат бўладиган ана шундай моддалар яратилиши эҳтимолдан холи эмас. Биосинтезни микроорганизмларнинг нормал тузилган парафин углеводородлардан танлаб фойдаланадиган аэроб формалари амалга оширади. Микроорганизмларнинг ривожланиши учун парафин углеводородлардан ташқари ҳаво ва озиқлантирувчи сувли муҳит ҳам зарур; бундай муҳит таркибида азот, фосфор, калий ва магний тузлари ҳамда одатда шўр сувда ва денгиз сувида бўладиган микроэлементлар: темир, рух, мис, марганец ва бошқа элементлар бўлади. Ҳарорат 25°C атрофида сақлаб турилади. Парафинли газойллардан 10% га яқин оксил витаминли концентрат олинади. Бу микроорганизмлар ҳужайрасини ташкил этувчи модда бўлиб, унда таркиби жиҳатдан ҳайвон оксилларига яқин бўлган 50% оксил бўлади. Ҳисоблашлар шуни кўрсатдики, нефть парафин углеводородларидан бактериялар ёрдамида оксил ишлаб чиқариш ҳайвон организмда оксил ҳосил бўлишдан 2500 марта тез содир бўлар экан. Ҳозирги пайтда нефтдан биосинтез йўли билан оксиллар ҳосил қилишга доир катта илмий текшириш ишлари ва тажрибалар олиб борилмоқда ва яқин вақтда саноатда оксиллар ишлаб чиқарила бошланади. 1970 йилда МДХда 1 млн. яқин оксил — витаминли концентратлар ишлаб чиқарилди. Биосинтез процессида оксил моддалар ҳосил бўлиши билан бирга бошланғич парафинли газойлнинг депарафинланиши (парафинининг йўқолиши) ҳам содир бўлади; натижада қотиш ҳароратси паст бўлган маҳсулот олинади. Олинадиган маҳсулотда оксиллар билан бир қаторда сувда эрийдиган В группа витаминлари ҳам бўлади. Тажрибаларнинг натижалари оксил витаминли концентратлар қишлоқ хўжалиги ҳайвонларининг озиқланиши учун муҳим маҳсулот эканлигини ва улар келажакда чорвачиликда кенг қўламда ишлатилишини кўрсатди.

5--§ НЕФТЬ ВА ГАЗЛАРДАН ФОЙДАЛАНИШНИНГ АСОСИЙ ТЕХНИКА-ИҚТИСОДИЙ КЎРСАТКИЧЛАРИ

Нефть ва табиий газлар — органик синтез саноати учун асосий хом ашё манбаларидан биридир. Табиий ва йўлдош газлар, нефть, уни қайта ишлаш маҳсулотлари таркибига кирувчи углеводородлардан органик синтез маҳсулотларини олишнинг бошқа хом ашё манбаларидан олишга қараганда жуда катта афзалликлари бор. Кўмирни кокслашда олинадиган кимёвий маҳсулотлар ҳам, ёғоч ёки торфдан олинадиган кимёвий бирикмалар ҳам, озик-овқат бўладиган маҳсулотлар ҳам буларнинг ҳеч бири иқтисодий жиҳатдан нефть ва газдан олинадиган маҳсулотларга тенглаша олмайди. Нефть-газ углеводородларининг афзаллиги шундаки, мавжуд баҳолаш системасига кўра 1 тоннага ҳисоблаганда кокс-кимё маҳсулотларининг таннархи ва уларни ишлаб чиқаришга сарфланадиган капитал маблағлар нефть-газ углеводородларникига қараганда 1,5 марта юқоридир.

Ёқилғининг иссиқлик бериш хусусиятига кўра эквивалент миқдорига айлантириб ҳисоблаганда меҳнат унумдорлиги кўмир қазиб чиқаришдагига қараганда нефть қазиб чиқаришда 10 марта, газ қазиб чиқаришда эса 30 марта юқоридир. Газ кудуқлари бурғилаш ва газ қувурлари ётқизиш шахта қуришга нисбатан 4 марта арзонга тушади. Ишчилар сони газ қазиб чиқаришда кўмир қазиб чиқаришдагига қараганда 25— 30 марта кам талаб этилади. 1 м^б шартли газ ёқилғини ташиш кўмир ташишга қараганда 8 марта арзон бўлади. Таннархи жиҳатдан олганда нефть кўмрдан 6 марта, газ эса 30 марта арзонга тушади. Кейинги йилларда Москвада кўмир ишлатиш газдан фойдаланиш ҳисобига 8 мартадан зиёд камайди, бу эса йил давомида 400 мингдан ортиқ темир йўл вагонларидан бошқа мақсадларда фойдаланишга имкон берди. Ўзбекистонда кўмир ўрнига табиий газдан фойдаланиш деярли 60 мингга яқин кончиларни ер ости ишларидан қутқарди. Нефть ва газни қайта ишлаш маҳсулотларининг турли-туманлигидан ташқари, уларнинг концентрацияси юқорилига ҳам иқтисодий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Бу маҳсулотларда ҳар қайси хом ашё турининг нисбий миқдори кўплиги туфайли уларни аралашмадан ажратиб олиш

ва синтез учун ишлатиш арзонга тушади

Органик синтез саноати овқат бўлмайдиган хом ашёдан, биринчи навбатда нефть-газ хом ашёсидан, кимёвий тузилиши ва хоссалари жиҳатидан техника мақсадларида ишлатиладиган озиқ-овқат маҳсулотларига жуда ўхшаш бўлган бирикмалар яратишга имкон беради. МДХда ишлаб чиқариладиган барча ўсимлик мойларининг деярли 60 процентга яқини овқат бўлмайдиган маҳсулотлар, асосан қаттиқ совун ишлаб чиқариш учун сарфланади. Тўйинган углеводородлардан олинадиган синтетик ёғ кислоталар ўтган беш йилликда умуман олганда 800 минг тонна ўсимлик мойи ўрнида ишлатилди, бу маҳсулотларнинг тан-нархи орасидаги фарқ эса 180 млн. сўмни ташкил этди. Синтетик каучук ишлаб чиқаришда овқат бўладиган хом ашё ўрнига бутунлай сунъий хом ашё ишлатиш натижасида йилига 2,5 млн. тоннадан кўпроқ дон тежаб қолинди. Овқат бўладиган хом ашё ўрнига нефть-кимёвий хом ашё ишлатиш этил спиртнинг таннарни 1,8 марта, меҳнат сарфини 16 марта, солиштирма капитал сарфларни эса 3 марта камайтиришга имкон беради. Спирт ишлаб чиқаришда овқат бўладиган хом ашё ўрнига углеводород хом ашёси ишлатиш натижасида 7 йил ичида (1963—1970) 530 млн, сўмдан зиёд маблағ тежалганлиги ҳисоблаб чиқилган. Нефть ва газ маҳсулотларидан хом ашё сифатида фойдаланадиган асосий соҳалар алифатик бирикмалар, аввало олефинлар (этилен, пропилен), дивинил ва ацетилен ишлаб чиқариш билан боғлиқдир. Бу моддаларнинг 80—90 процентга яқини органик синтез саноатида нефть маҳсулотларидан олинади. Нефть маҳсулотлари ароматик қатор бирикмалари (айниқса бензол ва ксилоллар) ишлаб чиқаришда хом ашё сифатида кокс маҳсулотларини тобора кўпроқ сиқиб чиқармоқда. Масалан, ҳозир АҚШда ишлаб чиқарилаётган бензолнинг 2/3 қисми нефть маҳсулотларидан олинмоқда. Ҳақиқий кокс — кимё маҳсулоти нафталин ҳам тобора кўпроқ нефтдан олинмоқда. Аиниқса синтетик каучук, пластик массаларнинг кўпгина турлари, сунъий ва синтетик толалар ишлаб чиқаришда нефть-газ хом ашёсининг салмоғи каттадир. МДХда кимёгарлар ишлаб чиқаришнинг умумий миқдори 1958 йилдагига қараганда 1965 йилда 2,5 марта, 1970 йилга келиб эса 5 марта кўпайди.

Шу йилларда саноатда углеводород хом ашёсини ишлатишининг ўсиш суръатлари тегишлича 2,8 ва 12-13 марта ортди. МДХда синтетик материаллар ишлаб чиқаришда нефть газ хом ашёсининг салмоғи жуда тез ортиб бормокда (20-жадвал).

20- ж а д в а л

Синтетик материаллар ишлаб чиқариш нефть-газ хом ашёсининг салмоғи %)

Маҳсулотлар	1958 й.	1965 й.	1970 й.
Алифатик	25	56	75—80
Ароматик	12	20	60

Чет эл мамлакатларда органик синтез саноатида ишлатиладиган хом ашёлар орасида нефть-кимёвий хом ашёнинг, салмоғи каттадир (18-жадвал).

21-жадвал

Чет эл мамлакатларнинг органик синтез саноатида нефть-кимёвий хом ашёнинг салмоғи

Мамлакатлар	1958 й.	1965 й.
АҚШ	50	53
Англия	94	95
Франция		
ГФР	80	85
Италия		

Нефть-газ хом ашёси-кимёвий хом ашёнинг бошқа энг муҳим турлари орасида ҳозир энг юқори ўринда туради. Буни МДХ да пластик массалар ишлаб чиқаришининг хом ашё базаси структурасининг ўзгариши мисолида яққол кўриш мумкин (21-жадвал).

22- ж а д в а л

**МДХда пластик массалар ишлаб чиқаришда хом ашёдан фойдаланиш
структураси (%)**

Хом ашё турлари	1960 й.	1965 й.	1970 й.
Нефть ва газни қайта ишлаш маҳсулотлари	24,5	56,0	72,0
Кўмирни қайта ишлаш маҳсулотлари	59,5	32,0	17,0
Асосий химиявий маҳсулотлар ва ўсимликдан олинадиган хом ашё	16,0	12,0	11,0

Пластмассалар ишлаб чиқаришда кўмирни қайта ишлаш ҳолатлари ўсимлик хом ашёдан фойдаланишнинг бирмунча кискариши ҳисобига нефтни ва газни қайта ишлаш маҳсулотларининг ортиши жадвалдан кўриниб турибди. Нефть-газ хом ашёсидан фойдаланишнинг тез ўсиб бориш тенденциясининг тўғрилиги органик синтезнинг баъзи энг муҳим маҳсулотлари, масалан МДХда этил спирт ишлаб чиқариш хом ашё базасининг структураси таҳлил қилинганда ҳам очиқ-ойдин кўринади (20-жадвал).

23- ж а д в а л

**МДХда этил спирт ишлаб чиқаришда хом ашёдан фойдаланиш
структураси**

Спирт олинадиган хом ашё	1958 й.	1960 й.	1965 й.	1970 й.
Озиқ-овқат бўладиган хом ашёдан	70,8	61,6	50,0	34,0
Овқат бўлмайдиган хом ашёдан	29,2	38,4	50,0	66,0
Шу жумладан:				
синтетик	16,1	24,2	32,0	48,0
гидролиз	7,7	8,4	18,0	18,0
сульфитли	5,4	5,8		

Табиий газ қазиб чиқаришнинг жадал ривожланиши ва шу газ асосида кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг техника-иқтисодий самарадорлиги юқори эканлиги (21-жадвал) мамлакатимизнинг ёқилғи балансини халқ хўжалигига катта фойда келадиган қилиб тубдан яхшилашга ва органик синтез

саноати учун қулай хом ашё базасини вужудга келтиришга имкон беради.

24-жадвал

Табиий газдан ва маҳсулотнинг таннархи 100% деб қабул қилинган)

Олинадиган бирикма	Бошқа хом ашё турларига сарфланадиган капитал маблағлар	Бошқа хом ашёдан олингандаги таннархи
Аммиак	153	200
Формалин	—	204
Синтетик этил спирт	138	125
Синтетик каучук	158	109
Пластмассалар учун полимерлар . .	237	130
Ацетилен	—	196

Аммиак ишлаб чиқаришни кокс ва кўмрдан табиий газга ўтказиш конвертор газининг олиниш технологиясини ўзгартирибгина қолмай, балки бу газни қайта ишлаш билан боғлиқ, бўлган бошқа цехларнинг ишини ҳам яхшилади. Газда карбонат ангидриднинг миқдори камайдиганлиги муносабати билан тозалаш, компрессор цехларида асбоб-ускуна (аппаратлар) борлигидан олинадиган маҳсулот унуми ортди. Бир тонна аммиак ишлаб чиқаришга кетадиган хом ашё ва материаллар сарфи нормаси камайди ва аммиак камрок меҳнат сарфлаб олинадиган бўлди. Газогенератор цехининг ва сув тозалаш цехидаги дегазация иншоотларининг чиқиндилари территорияли ифлослантириб турарди; табиий газга ўтилгандан кейин цехларда чанг ва зарарли газлар миқдори камайиши туфайли меҳнат шароитлари яхшиланди ва бу ҳам иш унумининг ортишида муҳим роль ўйнади. Аммиак ишлаб чиқариш табиий газга ўтказилганлиги қандай иқтисодий самара берганлигини кўриб чиқамиз, бунда конвертор газининг таркибини асос қилиб оламиз (25-жадвал).

**Чирчик электрохимическом комбинате природного газа до и после
использования после конвертора газовой смеси (%)**

Газ	CO ₂	O ₂ +	CO	CH ₄	H ₂
Природный газ после метанового конвертора использования	7,8	19,4	18	0,4	54,4
Метановый конвертор из (II) - оксид конвертора использования	19,8	16,5	3,4	0,3	60,0
Смесь газа: коксовый газ и коксовый газ (1960 г.)	16,4	14,4	34,8	0,5	33,6
Коксовый газ из углерода (II)- оксид кон- вертора использования	35,0	15,5	4,8	0,5	44,2

Согласно полученным данным видно, что в газогенераторной цехе при очистке газа (природного газа до и после) состав 35% карбоната ангидрида был газом, который эди. Бу газ билан тозалашни қийинлаштириб юборар эди. Газ скрубберларида ёз вақтларида 1 г аммиакка 400 м³ гача газ сарфланарди. Природный газ после использования карбоната ангидрида количество 20% гача камаиди. Газ сарфи бир тонна аммиакка 300 м³ кетадиган бўлди. Газ тозалаш скрубберидан олинadиган маҳсулот ҳажми, 1960 йилдаги 40 тоннадан 1962 йилда 52 тоннага кўпайди. Метан ва углерод (II)-оксидни конверсиялашда газдаги водород микдори кўпайди; дарҳақиқат, аммиак ишлаб чиқаришни табиий газга ўтказиш метанни конверсиялаш йўли билан водород олиш демакдир, чунки азот илгаригидек, ҳаводан олинади. Аммиак материал ва энергия кўп сарфлаб олинadиган маҳсулот. Шунинг учун материал ва энергия сарфлаш коэффициентларининг ўзгариши маҳсулотнинг таннархига катта таъсир кўрсатади. Природный газга ўтиш натижасида аммиакнинг тўлиқ таннархи 48,8% камаиди. Бунда бошқа харажатларни ҳисобга олмаганда фақат хом ашёнинг ўзгариши ҳисобига маҳсулот таннархи 22,8% камаиди. Природный газга ўтилиши муносабати билан комбинатнинг рентабеллиги ошди, йилига 360000 тоннага яқин кокс ва 30000 тоннага яқин кокс тежалadиган бўлди. Тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш кўпайиши билан бирга ком ҳосил бўлади.

I V бoб.

САНОАТ ОРГАНИК СИНТЕЗИ

1--§ САНОАТ ОРГАНИК СИНТЕЗИНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ ВА РИВОЖЛАНИШИ

Одамлар кўп йиллардан бери органик маҳсулотлардан фойдаланиб келади. Бироқ синтетик органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш фақат XIX асрда, кенг масштабда бўёқларга талаб ортганидан сўнг юзага келди. Бундай бўёқлар Европага Ҳиндистондан ва бошқа узоқ мамлакатлардан келтириладиган бўёқларга қараганда анча арзон ва қулайдир. Бу масалани ҳал этишда эндигина вужудга келган органик кимё ёрдам берди. Бензолни нитролаб нитробензол олиш, нитробензолни қайтариш билан анилин олиш, анилин бўёқлар синтез қилиш— саноат органик синтезининг дастлабки босқичларидир.

Саноат органик синтези ўзига хос баъзи хусусиятларга эга. Органик моддаларининг жуда ҳар хиллиги турли-туман кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришга ёрдам бермоқда, Органик синтез саноати маҳсулот ишлаб чиқариш ассортиментида кўра аноорганик синтез саноатидан кўп марта ортиқ. Битта хом ашёдан ҳар хил маҳсулотлар ҳосил қилинади. Бир хил хом ашё бошқалари билан ва бир хил маҳсулотлар бошқалари, кўпинча илгари ўрганилганидан сифатлироғи билан алмаштирилади. Органик кимёнинг моҳиятидан кўп кимёвий реакцияларнинг мураккаблиги (тармоқланганлиги) ҳам, яъни улар турли маҳсулотлар ҳосил қилиш мумкинлиги келиб чиқади. Шунга кўра саноат органик синтези учун мураккаб, кўпинча каталитик реакцияларни бошқариш қонуниятлари муҳим аҳамиятга эга.

Органик синтез заводлари қандай хом ашё билан ишлайди? Бу саволга жавобни саноат органик синтезининг хусусиятлари аниқ тавсифлаб беради; кимё саноат чиқиндиларидан инсон учун керакли маҳсулотлар ишлаб чиқариш имконини бермоқда. Бундай чиқиндилардан бири бўёқлар синтези масаласи юзага келган вақтда тошкўмирни кокслашда ҳосил бўладиган смола эди. Смола, кўпипчалик кокс ва органик моддаларнинг, даставвал ароматик углеводородларнинг (бензол, толуол, ксилол ва нафталиннинг), ҳозирги вақтгача

муҳим кимёвий маҳсулотлар олинаётган фенол ва бошқаларнинг манбаи бўлди. Бунинг негизида бўёқлар, фармацевтик препаратлар ва портловчи моддалар ишлаб чиқариш ўсди. Ана шундай қилиб, кимё саноатининг металлургия ва кокс-кимё заводлари билан алоқаси қарор топди. Улар ҳозир ҳам мавжуд: кокс-кимё саноати 190 га яқин кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқармоқда ва уларнинг сони тез ортиб бормоқда. Кокс-кимё саноатининг ривожланиши фан ва техниканинг бир-бири билан ҳамма ҳисса билан боғлиқлиги асосида табиий бойликлардан комплекс фойдаланиш турмушда татбиқ этилаётганининг ёрқин мисолидир. Қора металлургиянинг жадал ривожланиши билан боғлиқ ҳолда тошқўмир коксига бўлган талаб ҳам ортиб бормоқда. Аммо саноат органик синтези кокс-кимё саноатидан ўзиб кетадиган даражада ривожланмоқда (уни коксга бўлган талаб доиралари белгиламоқда). Кокс-кимё негизи тез ўсиб бораётган органик синтез саноатининг тез ўсиб бораётган ишлаб чиқариши учун камлик қилиб қолди. Кимё юқори молекуляр моддаларнинг таркиби, структураси ва хоссаларни аниқлай бошлади. Синтетик каучуклар, тола, тери, турли-туман органик конструкцион материаллар ишлаб чиқариш имконияти яратилди. Хом ашёнинг янги хиллари керак бўлиб қолди: улар нефть ва табиий ёнувчи газлардир.

XIX асрнинг охири техника соҳасидаги воқеаларни очди; унинг ривожланишини ўзидан кейинги XX аср давомида уни ҳар томонлама белгилаб берди. XX асрнинг биринчи ўн йилигидаёқ бензинга бўлган талаб 10 баробардан зиёд ортиди. Биринчи жаҳон уруши авж олган пайтда бензин сарфи тезда ўсиб кетди. Нефтьдан ҳайдаш йўли билан олинadиган бензин етмай қолди. Ўша вақтда кимёвий процесс—оғир нефть маҳсулотларнинг В.Г.Шухов ишлаган термик крекинги амалга оширилди. Юқори ҳароратда улар енгил углеводородлар аралашмаси билан оғир қолдиққа аллантирилган. Қайта ишлашнинг янги усули бензин чиқимини қайта ишланган нефть массасига кўра 30—15% дан 50% гача ва ундан ортиқ кўпайтиришга имкон берди. Шу билан бирга бензиннинг сифатига бўлган талаб тез ортиб бормоқда — ичдан ёнар двигателларнинг ф.и.к. ёки қўшимча аралашманинг сиқилиш даражаси ортиши билан кўпаяди, бу ер ости транспорти

ҳамда кўпроқ йигирманчи йилларда тез ривожлана бошлаган авиация учун катта аҳамиятга эга. Сиқилиш даражасининг ортиш имконияти ёқилғининг таркиби билан белгиланади. Бензиннинг октан сони қанча катта бўлса, у шунча фойдалидир. Бу масалани фақат кимё фанига суяниб ҳал этиш мумкин эди, у бензиннинг таркибини керакли томонга ўзгартириш учун маблағ бериши — унинг октан сонини кўгариши керак бўлган. Термик крекинг процесси бу масалани ҳал этмаган.

Қандай метод ёрдамида кимёвий реакцияларни бошқариш, берилган хоссаларга эга маҳсулотлар ҳосил қилиш мумкин? Сиз, албатта, бу саволга иккиланмасдан танлаб таъсир этадиган катализаторлар қўллаб, деб жавоб берасиз. Катализ нефтли қайта ишлаш саноатини ўзгартирди ва уни ҳозир аталишича нефтекимёга айлантирди. Нефте-кимё ҳар хил сифатли ёнувчи ва сурков материалларини ҳам, шунингдек, кимёвий маҳсулотларнинг кўпини ишлаб чиқариш вазифасини ҳам бир вақтда ҳал этади.

Нефть ва табиий ёнувчи газлар кимёси ва технологияси тарихига кўп машҳур олимлар номлари ёзилган, булардан, хусусан, Н.Д.Зелинскийни қайд этип керак. У 1911 йилда босилиб чиққан ишидаёқ танланган катализ углеводородларнинг айланишини бошқаришга ёрдам беришини — нормал парафинлардан юқори октанли изо парафинлар олиш, парафин ва лафтен углеводородлардан ароматик углеводородлар олишни кўрсатиб берган. Нефтни қайта ишлашда каталитик процесслар ривожланишининг асосий боскичлари мана бундай: каталитик крекинг, нефть маҳсулотларини тозалашнинг каталитик усуллари ҳамда нефть маҳсулотларининг сифатини ошириш ва ниҳоят, нефть ва табиий ёнувчи газларни кимёвий синтезлар учун муҳим дастлабки материаллар олинадиган хом ашёга айлантириш ҳозирги вақтда бу хом ашёнинг қандай аҳамиятга эга эканлигини кўз олдига келтириш учун улардан олинадиган маҳсулотларнинг асосий группаларини эслаш керак:

1)автомобил, трактор, авиация ҳамда стационар двигателлар учун қозон қурилмалари ва саноат печлари учун турли-туман суюқ ҳамда газ ҳолатидаги ёқилғи турлари;

2) деярли барча механизм ва асбоблар учун сурков мойлари, изоляцион ёғлар, кабеллар тўлдириладиган ёғлар, металлarnи қирқиш ва босим билан ишлашда қўлланиладиган сурков совитиш суюқликлари;

3) йўл битумлари, резина ва лак-бўёқ саноати учун махсус битумлар;

4) водород, этилен, пропилен, бутилен, изопрен, ацетилен, ароматик углеводорлар, циклогексан ҳамда аммиак, спиртлар, альдегид ва кетонлар, кислоталар, бўёқлар, доривор моддалар, пластик массалар, синтетик толалар, синтетик каучуклар. Анорганик ишлаб чиқаришнинг олтингугурт ва сульфат кислота ишлаб чиқариш, азотли бирикмалар синтез қилиш каби катта тармоғи ана шу заминда ривожланган. Ҳозирги замон кимё комбинатлари анорганик ва органик ишлаб чиқаришлар бир-бири билан боғланиб кетган комплексдан иборат. Саноатнинг замонавий, нефть ва газини қайта ишлаш каби барча йирик саноат билан бундай чамбарчас боғланиб кетгат бирорта бошқа соҳаси йўқ.

Табиат инсониятга нефть ва табиий газлар каби катта бахт инъом этган экан. Фақат бизларнинг замондошларимиз учун эмас, балки, айниқса, келажак авлодлар учун бундай табиий бойликлардан фаннинг бирор мақсадга қаратилган ривожланишида ва унинг ютуқларидан фойдаланмаслик номаъқулликдир. Бундай масалаларни ҳал этиш мақсадида янги, катта селективликка эга катализаторлар қидирилмоқда. Кейинги вақтларда, масалан гидрокрекинг— водород иштирокида крекинглашга, оғир дистиллятлар қўллаш асосида кимёнинг хом ашё базасини кенгайтиришга, алюмосиликат катализаторлар ўрнига цеолит крекинги қўлланишига эришилди.

Ҳозирги кунда органик синтез учун хом ашё базаси нефть ва табиий газ, тошқумир ва сланецдир. Физик-кимевий қайта ишлаш (крекинг, риформинг, конверсия, пиролиз, кокслаш, хайдаш, ректификация, абсорбция-десорбциялаш) натижасида бошлангич моддалар ҳисобланган бешта гуруҳ олинади:

- 1) парафин углеводлар (CH_4 дан C_{15} — C_{40} гача)
- 2) олефинлар (C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_9)
- 3) ацетилен
- 4) углерод оксид ива синтез-газ

5) ароматик бирикмалар (бензол, толуол, нафтолин ва бошк.)

Бу бешта гуруҳ моддаларидан минлаб бошка бирикмалар олинади.

Бундан ташқари органик синтез учун ноорганик моддалар ҳам кулланади: кислоталар, ишқор, сода, хлор, фтор ва бошк.

Органик синтезнинг асосий объекти бу юқоридаги бешта гуруҳни бирламчи кайта ишлашдир. Олинган маҳсулотлар иккиламчи ва ҳақ. боскичларга юборилади.

Бошлангич—Ярим маҳсулот I --- Ярим маҳсулот II --- ... --- Тайёр маҳсулот.

Масалан, нефтдан олинган бензол яхши эритувчи ҳамда фенол, стирол, нитробензол, анилин, молеинангидрид, моносulъфокислота ва бошк. олишда ҳам ашё хисобланади. Ярим маҳсулот сифатида портловчи модда, лак-бўёқ, фармацевтик препаратлар олишда ишлатилади.

Органик моддаларни олишда типик реакциялардан фойдаланилади.: оксидланиш ва кайтарилиш, гидроланиш, дегидроланиш, гидратация, дегидратация, гидролиз, алкиллаш, конденсация, этерификация, полимеризация, нитролаш, sulъфолаш, галогенлаш ва х.

Органик синтезда ҳар доим параллель, кетма-кет реакциялар содир булади. Битталиқ реакциялар деярли кетмайди.

Технологик режим параметрларига қараб (Т, Р, С, K_{00} , аралаш. даражаси) битта маҳсулотдан турлича маҳсулот олинади. Асосий маҳсулот ҳосил булиш жараенининг селективлиги қуйидагича аниқланади:

$$S = \frac{k_{ac.max}}{k_{quh.max}}$$

Шунинг учун жараен селективлигини ошириш учун асосий маҳсулотнинг чиқишини таъминлайдиган катализаторлар кулланади.

Полимерланиш ва гидроланиш реакцияси купинча босим остида олиб

борилади. Кайтар жараенлар эса (десорбция, дегидролаш) вакуум остида олиб борилади. Шундай килинса асосий маҳсулот ҳосил бўлиш тезлиги ортади.

Органик синтезда жараен тезлигини k ни ошириш учун катализаторлардан ташкари инициаторлар, фотосинтез, радиацион нурланиш кулланади. Нурланиш оркали парафинларнинг оксидланиши, бензолни хлорлаш, этиленни полимерлаш, полимерлар ҳосил бўлиши, каучукли вулканлаш ва бошқа жараенларни олиб борилади. Олинган маҳсулотлар сифати, тузилиши жихатидан оддий усул билан олинган маҳсулотлардан устун туради.

Савол ва топшириқлар

1. Саноат органик синтези структурасида органик кимёнинг структуралари қандай ёритилади?
2. Органик моддалар иштирок этадиган реакциялар кўпинча реакцияларнинг қайси синфига киради?
3. Органик саноат синтезида катализнинг роли қандай?
4. Домначиларнинг ёқилғи қайтарувчининг сифатига бўлган талабини илмий асослаб беринг.
5. Ёўлдош ва табиий ёнувчи газларда ҳамда нефтда олтингугурт бирикмалари бўлади. Улар қандай ишлатилади?

МЕТАННИ КИМЁВИЙ ҚАЙТА ИШЛАШ

2-§. Метандан қандай кимёвий маҳсулотлар олинади

Ҳаммага маълумки, табиий газ—турмуш ва саноатда қимматбаҳо ёқилғидир. Уни қазиб чиқариш биздан ҳеч нарса билан таққослаб бўлмайдиган даражада тез ўсиб бормоқда—10 йил давомида (1961 йилдан 1970 йилгача) 7 марта ортган. Унинг умумий ёқилғи қазиб чиқаришдаги солиштирма массаси ҳам ортмоқда — 1970 йилда у 19, %ни ташкил этди (калорияси жихатидан). Тош-кўмир ўрнига табиий газ ишлатишнинг иқтисодий жиҳатдан фойдаси жуда катта.

Бироқ табиий газ~кимё саноатининг энг муҳим хом ашёси эканлиги жуда машҳур эмас. Метан реакцияга киришиш хусусияти юқори бўлган бирикмаларни осон ҳосил қиладиган бўлгани учун у қисқа вақт ичида муҳим аҳамият касб этди.

Уни чала оксидлантириб водород билан углерод (II)-оксид CO аралашмасига айлантирилади, унинг таркибида маълум шароитларда ацетилен ҳам бўлади. Крекиглаб водород ва ацетилен, нитроллаб нитрометан, хлорлаб хлорли ҳосилалар, аммиак ва кислород билан ўзаро таъсир эттириб водород цианид олинади.

Табиий ёнувчи газни кимёвий қайта ишлаш маҳсулотлари заминида (дастлабки) ҳозирги вақтда муҳим ишлаб чиқаришлар барпо этилган. Бизнинг мамлакатимизда азотли бирикмаларнинг катта қисми табиий газдан ишлаб чиқарилади. Ацетилендан кальций карбид ҳосил қилишнинг эски усули ўрнига янги ва анча тежамли—метандан кальций карбид олиш усули қўлланилмоқда. Ацетилен эса сирка ангидрид, сирка кислота, хлорорганик эритувчилар, пластмассалар, синтетик каучук, кимёвий толалар олиш учун ишлатиладиган дастлабки моддадир. Углерод (II)-оксиддан ва водороднинг олефинлар билан реакцияси асосида альдегид ва спиртлар ишлаб чиқариш ривожланмоқда. Водород цианид – акрилонитрил ҳамда бошқа синтетик каучук ишлаб чиқариладиган ярим маҳсулотлар, пластмассалар ва синтетик толалар ҳосил қилиш учун дастлабки хом ашёдир. 1970 йилда қазиб чиқарилган табиий газнинг умумий миқдоридан 6,6% проценти— 13 млрд.м³ кимёвий усуллар билан қайта ишланган бўлиб, шундан 7,8 млрд. м³ аммиак ишлаб чиқариш ва I млрд. м³ метанол ишлаб чиқариш учун сарфланган. Агар чиқимли шартли равишда 90% га тенг деб олсак, табиий газдан қанча аммиак ва метанол олинганлигини ҳисобланг. Газ истеъмол этишда кимёнинг ҳиссаси тез ортиб бормоқда. Метандан водород, углерод (II)-оксид ва ацетилен олиш усуллари кўриб ўтамиз.

3-§. Қандай реакциялар ёрдамида метандан водород ва углерод (II)-оксид олиш мумкин

Сизга маълумки, метан қиздирилганда водород ва қурум ҳосил қилиб парчаланади:



Юқори ҳароратларда (1500—1600°да) олфинлар, ацетилен, метилацетилен ва бошқа углеводородлар ҳам ҳосил бўлади. Ацетилен ва водород ҳосил бўладиган реакция тенгламасини қуйидагича ёзамиз:



Метанни чала оксидлаб водородини „ажратиб“ олиш мумкинми? Бунинг учун қанақа оксидловчилар ишлатса бўлади? Биринчи навбатда 2 моль CH_4 га 1 моль O_2 нисбатида кислород олиш керак, деган фикр туғилади:



Агар ҳаво қўлланилса азот, водород ва углерод (II)-оксид аралашмаси ҳосил бўлади. Оксидловчилар сифатида сув буғи ёки углерод (IV)-оксид ишлатиш ҳам мумкин;

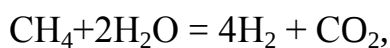


Бу реакциялардан биттаси экзотермик, қолганлари эндотермик. Процессни иссиқликка яқинлаштирмаган ҳолда автотермик қандай ўтказиш мумкин? Агар водород ва углерод (II)-оксид CO аралашмасини ҳосил қилиш лозим бўлса (3) ва (4) реакцияларни, ацетилен олишда (2) ва (3) реакцияларни қўшиш керак. Водород ва азот-водород аралашмасини ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган углерод (II)-оксид CO қайтарувчи сифатида ишлатилади:



Шу билан бирга қўшимча миқдорда водород ҳам ажралиб чиқади.

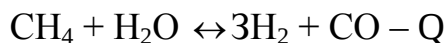
Қандай реакциялар ёрдамида водород ва углерод (II)-оксид CO ҳосил қилиш энг мақсадга мувофиқ? Бу саволга бир хил маъноли жавоб йўқ. Шароитга қараб реакцияларнинг ҳаммаси қўлланилаверади. (4) ва (6) реакциялар кўп эътибор қозонган. (4) ва (6) тенгламаларни қўшиб қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:



яъни 1 моль метан сарфлаб, 4 моль водород олинади.

4-§. Метаннинг сув буғи билан чала оксидланишининг физикавий-кимёвий характеристикаси

Метаннинг сув буғи билан реакцияси эндотермик, кайтардир:



Метаннинг мувозанат даражаси ўзгаришини қандай уч хил усул билан ошириш мумкин? Мувозанат ҳақида миқдорий маълумотлар келтирамиз.

26-жадвал

Метаннинг атмосфера босимда, моляр нисбатда $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2$ ва турли ҳароратларда мувозанат айланиш даражаси

Ҳарорат, °C ларда	CH_4 нинг ўзгариш даражаси, % ларда
527	40,9
627	73,4
727	95,8
827	99,6

Шундай қилиб, атмосфера босимидан юқори босимларда ва келтирилган бошқа шароитларда таркибида жуда кам миқдорда метан бор газ олиб бўлмайди. Масалан, $1,962 \text{ Мн/м}^3$ мувозанат аралашмада қуруқ газда 10% га яқин метан бўлади.

27-жадвал

Метаннинг 827°C да $1,962 \text{ Мн/м}^3$ босимда ва туоли моляр нисбатларда $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ мувозанат айланиш даражаси

$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ нисбати	CH_4 нинг айланиш даражаси, % ларда
2	67,9
4	86,9
6	94,3

Демак, сув буғи жуда мўл бўлганда ҳам келтирилган шароитларда яна реакцияга киришмаган кўп метан қолади. Ҳосил бўлган углерод (II)-оксид кейинчалик яна сув буғи билан реакцияга киришади. Бироқ реакция (6) нинг мувозанати дастлабки моддалар томонга силжийдиган шароитларни танлаш

мумкин. Шунинг учун реакция (4) ни оддий реакция деб қараймиз.

Метаннинг сув буғи билан реакцияси тезлиги. Метаннинг сув буғи билан 700—800°C ҳароратлардаги тезлиги жуда кичик; у ҳарорат кўтарилши билан ортади. Бироқ катализаторларда реакция 800°C га яқин ҳароратда катта тезликда боради, Бу реакция учун энг актив катализатор алюминий оксид сиртидаги металл никелдир. 80°C да атмосфера босимида ва сув буғи икки барабар (стехиометрика қараганда) кўп бўлганда газ буғ аралашмаси 100 м³ берилганда (нормал шароитларда ҳисоблаганда) 1 м³ катализаторга 1 минут давомида газлар аралашмасида фақат 0,3% метан қоладиган мувозанат ҳолатга эришилади. Катализатор заррачаларининг ўлчами кичиклашиши билан реакция тезлиги бирмунча ортади, масалан, заррачаларининг ўлчами 5 дан 1 мм гача кичрайганда реакция тезлиги 4 мартадан кўп ортади. Катализаторлар стабилдир — уларнинг активлиги кўп йиллар давомида (6 йил ва ундан ортиқ) доимий бўлиб қолади. Катализаторларга олтингугурт бирикмалари қўшилади.

5-§. Метаннинг сув буғи билан реакциясининг оптимал шароитлари

Метаннинг чала оксидланишининг асосий ўлчови қандай? Кўрилаётган реакция қайси синф учун тааллуқли? Мустақил равишда оптимал шароит танлашга ҳаракат қилинг: ҳарорат, босим, дастлабки аралашманинг таркиби, технологик процесснинг боришини (процесснинг схемасини) ҳамда реакторнинг тузилишини қайд қилинг.

Азот ишлаб чиқариш заводларида реакция ўтказаетганда ҳосил қилинган газлар аралашмаси таркибида метан, иложи борича кам бўлишига ҳаракат қилинади, бошқача айтганда, метаннинг айланиш даражаси (дастлабки моддага нисбатан % ҳисобида) катта бўлмайди. Айни ҳолда оптималликнинг асосий ўлчови метаннинг ҳосил бўладиган газлар аралашмасидаги концентрациясининг кичиклигидир.

Қандай икки сабаб метаннинг айланиш даражаси юқори бўлиши кераклигини кўрсатиб беради? Газлар аралашмасида неча процент метан қолиши учун йўл қўйилади?

Физика-кимёвий маълумотлардан маълумки, бу реакция II синф, гетероген-каталитик реакциядир. Бу реакцияни мувозанат амалда бутунлай реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиш томонига силжиган ва етарли даражада тез қарор топадиган шароитларда ўтказиш керак. Бундай натижаларга атмосфера босимида, 800°C ҳароратда, сув буғи стехиометрик миқдорга қараганда икки барабар ортиқ бўлганда, никель катализаторлигида эришилади. Ана шундай шароитларда процесс биринчи марта 1930 йилда амалга оширилган эди.

Метаннинг чала оксидланишини ҳамда реактор тузилишининг дастлабки қурилмаларининг технологик схемасини чизиб кўрсатинг. Метанга бой табиий газ хом ашёдир. Процесснинг асосий босқичлари: газни заҳарли қўшилмалардан тозалаш, газни қиздириш, уни қайноқ сув буғи билан аралаштириш, каталитик реакция ўтказиш, ҳосил бўладиган буғ газ аралашмасини совитиш. Реакция эндотермик бўлгани сабабли, катализ зонасига иссиқлик юбориш керак. Бунинг учун, масалан, катализатор ташқаридан ёқилғи газ билан иситиб туриладиган найга жойланади. Контакт аппаратдан реакция ва ёқилғи газлар билан чиқиб кетаётган иссиқлик табиий газни олдиндан қиздирпш учун ҳамда бошқа мақсадларда ҳам фойдаланиладиган сув буғи ишлаб чиқариш учун ишлатилади.

Табиий газ заводларга юқори босимда келтирилади. Аммиак ва метанол синтези ҳам юқори босим остида олиб борилади. Оралиқ процесс, яъни азот-водород аралашмаси ёки водород билан углерод (II)-оксид аралашмаси ишлаб чиқариш процессини атмосфера босими остида ўтказиш мақсадга мувофиқми? Бундан ташқари, сизга маълумки, аппаратнинг қуввати ортиши билан солиштирма маблағ сарфи камаяди, меҳнат унумдорлиги ортади, эксплуатация сарфлари камаяди, шунинг учун метан ишлаб чиқариладиган реакторлар максимал даражада йириклаштирилиши керак. Катта қувватга эга реакторларни процессни юқори босимларда ўтказиладиган қилиб яшаш мақсадга мувофиқдир.

Ишлаб чиқаришда кимёвий реакцияларни бошқаришнинг яна муҳим қонуниятини унутманг - қайноқ реакция маҳсулотлари, ёқилғи газлар ва ҳоказолар билан бирга чиқиб кетаётган иссиқликдан иложи борица тўла фойдаланиш мумкин. Сиз газлар ва сув буғи иссиқлигидан самарали фойдаланиш

мақсадида юқори босим қўлланиш ҳолларини кўрдингиз.

Газлар аралашмаси ишлаб чиқариш усулини шундай баҳолаш, асосида қандай хулосага келиш мумкин? Процессни табиий газ заводга келадиган босимда ўтказиш мақсадга мувофиқдир. Шу билан боғлиқ ҳолда ҳосил бўладиган газлар аралашмасини кейинчалик сиқиш учун энергия кам сарфланади, бутун аппаратуранинг ҳажми кичиклашади, иссиқлик тўлароқ йўқотилади, катта аппаратларни лойиҳалаш осонлашади. Бироқ босим ортганда мувозанат ноқулай томонга силжийди ва ҳосил бўладиган газлар аралашмасидан метаннинг концентрацияси белгиланганидан ортиқ бўлади.

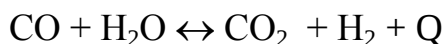
Процесс $1,962 \text{ Мн/м}^3$ босим остида ўтказиладиган қурилмада оптимал контактлаш шароитлари қандай? Метаннинг концентрациясини берилган концентрациягача камайтириш учун процессни $900 — 950^\circ\text{C}$ да тугатиш керак. Иссиқлик таъсирига чидамли трубаларда босим, масалан, $1,962 \text{ Мн/м}^2$ бўлганда, бундан ҳароратни сақлаб бўлмайди, бунинг учун бошқача тузилган аппаратлар керак. Бундай реактор оловбардош материаллар қопланган, катализатор тўлдирилган минорадан иборат. Минорага трубасимон реакторлардан буғ - газ аралашмаси ва метаннинг бир қисмини ёндириши натижасида ҳарорат ортади. Бутун процессни катта конструкцион қийинлик билан боғлиқ бўлган иссиқлақ ёрдамисиз амалга ошириш мумкин эмасми? Бундан автотермик усулда ишлаб чиқилган ва амалга оширилган. У эндотермик реакциянинг (метаннинг сув буғи билан) экзотермик (метаннинг техник кислород ёки ҳаво кислороди билан) реакция билан бирга олиб бориш принципига асосланган. Дастлаб бу процесс атмосфера босимида яқин босим остида олиб борилар эди, кейин эса 2 Мн/м^2 га яқин босим қўлланиб такомиллаштирилди. Физик-кимёвий маълумотлар асосида метанни катализаторлар иштирокида ҳам, бироқ жуда юқори 1400°C га яқин ҳароратда етарли даражада тўлиқ ва тез чала оксидлаш мумкин, деган хулосага келинди. Метанни кислород билан катализатор иштирокида оксидлашнинг катализатор иштирокида оксидлашга қараганда афзалликлари қандай? Бунда газ қимматга тушадиган, яхшилаб тозалашнинг ҳожати бўлмайди; ҳар хил хом ашё ишлатиш мумкин, фақат табиий газ эмас, балки бошқа ёнувчи газлар ва ҳатто

мазутгача суюқ ёқилғилар қўллаш мумкин; реакторнинг тузилиши оддийроқ. 3 Мн/м³ босимда, 1400°С ҳароратда ва кислород озроқ мўл бўлса, таркибида 0,4% метан бор газлар аралашмаси ҳосил бўлади.

6-§. Сувнинг углерод (II)-оксид билан реакциясида сувдан водороднинг қайтарилиши

Метан чала оксидланганда водород ва углерод (II)-оксид ҳосил бўлади. Агар бу аралашма аммиак синтези учун мўлжалланган бўлса, ундан углерод (II)-оксидни чиқариб юбориш керак.

Яхшиси ундан водород олиш учун фойдаланиш керак;



Бу реакция қайтар, экзотермик, аммо унинг иссиқлик эффекти кам. Ҳароратни пасайтириб ҳамда сув буғининг ортиқчасини кўпайтириб СО нинг мувозанат айланиш даражасини ошириш мумкин. Босимнинг ўзгариши мувозанат ҳолатига таъсир этмайди. 350°С ҳароратда ва сув буғи миқдори икки баровар кўп бўлганда (стехиометрика қараганда) мувозанат бутунлай силжийди. Масала бундай шароитларда реакцияни жуда тезлик билан ўтказиш кераклигида тўхтайди: Газлар билан реакция на бундай ҳароратда ва на ундан бир қанча юқори ҳароратларда бормайди, аммо реакцияни 350 — 400° С да тезлаштирувчи катализаторлар топилган. Ўзингизга маълум бўлган қонуниятлар асосида Н₂О нинг СО билан реакцияси учун оптимал шароитлар танланг. Кўриб ўтилаётган реакция ҳам олтингугурт (IV)-оксид оксидланиши каби физик-кимёвий характеристикага эгаллигига эътибор беринг. Яъни бу реакция ҳам оддий, қайтар, экзотермик, гетероген каталикдир. Катализаторларга қандай талаблар қўйиш мумкин? Сув буғининг ортиқча миқдорда бўлиши мақсадга мувофиқми? Оптимал ҳарорат режими қандай? Реакцияни юқори босим остида ўтказиш мумкинми? (Метандан олинган газлар аралашмаси – 2-3 Мн/м² босим остида эканлигини унутманг. Контакт аппаратининг конструкцияси қандай?)

Муҳокамага кўра қўйилган масалани сиз мустақил равишда ҳал этиб бўлганингиздан кейин жавобларингизни қуйида келтирилган, завод амалиётидан

олинган натижалар билан таққосланг. Реакторга тушаётган аралшма таркибида (қуруқ газга айлантириб ҳисоблаганда) 57% H_2 , 11% CO , 9% CO_2 , 22,75% N_2 , 0,25% CH_4 бор экан (босим 3 Мн/м² га ва ҳарорат 950⁰С га яқин. Бундай аралашма буғ - қозон утилизаторда совитилади. Сўнгра 400⁰С дан юқори ҳароратда у реакторга нисбатан юқори ҳароратларда актив ва барқарор бўлган темир-хромли катализаторга тушади. Сўнгра у реакторда сув пуркалганда совийди ва паст ҳароратли катализатор (рух-хром-мисли) қатлами орқали ўтади. Ҳосил бўладиган аралашма совийди ва углерод (IV)-оксиддан тозалаш учун моноэтаноламин эритмаси билан ювилиб турадиган адсорбцион минорага тушади. Нима учун иккита катализатор қўлланилади? Нима учун буғ-газ аралашмасини сув сепиб туриб совитган маъқул, бунда қандай физикавий процесслар содир бўлади, қандай икки масала ҳал бўлади?

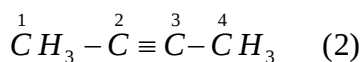
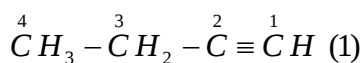
АЦЕТИЛЕН СИНТЕЗИ

7-§. Ацетилен кимёси ва ацетилен ишлаб чиқариш

Кейинги йилларда ацетилен кимёсининг аҳамияти жуда ортиб кетди. Бу углеводородни кўмир, неъфт ва табиий газдан олиш мумкин, шу сабабли у органик синтез саноати учун жуда арзон хом ашё ҳисобланади. Ацетилен этиленга нисбатан қимматроқ, лекин ацетиленли бирикмалардан кўп функционал моддалар синтез қилиш мумкин, олефинлардан фойдаланилганда эса бундай моддаларни синтез қилиб бўлмайди. $\equiv C - H$ группанинг водород атоми металлга ва алкил группага алмаштирилиши мумкин. Бундан ташқари, оксидланиши натижасида $\equiv C - H$ руппа $\equiv C - C \equiv$ группага айланиши мумкин. Химия саноатининг кўпчилик ярим маҳсулотлари фақат ацетиленнинг ўзидан синтез қилинади. Молекуласида учламчи боғ борлиги сабабли ўзига хос хусусиятларга эга бўлган ацетилен углеводородлар тритерпеноид ва стероид витаминлар ҳамда гормонлар синтез қилишда ишлатилади.

Ацетилен углеводородлар. Уч валентли иккита қолдиқ (радикал) CN ўзаро бирикиб, эмпирик формуласи C_2H_2 бўлган, ацетилен дейиладиган углеводород

молекуласини ҳосил қилади. углеводород атомлари бир – бири билан бирикишга метан қатори каби битта ва иккита этилен қатори сингари эмас, балки учта валентлик бирлигини сарфлайди, деган фикрга асосланиб, ацетиленнинг структура формуласи $\text{HC} \equiv \text{CH}$ тарзида ёзилади. Молекуласида метан қаторининг тегишли углеводородларидагига қараганда тўртта, олефинлардагига қараганда иккита водород атоми кам бўлган углеводородларда битта учламчи боғ бўлади. Уларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, учламчи боғланишли тўйинмаган углеводородлар қаторининг биринчи аъзоси ацетилен. Бу гомологик қаторнинг аъзолари ацетилен углеводородлар дейилади. Уларнинг бошқача номи – *алкинлар* – метан қатори аъзоларининг алканлар номидан; *ин* қўшимча эса учламчи боғборлигини кўрсатади. Ацетиленнинг биринси гомологи (женева номенклатурасига кўра ацетиленнинг ўзи этин дейилади) пропин C_3H_4 нинг тузилиши $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$; уни метилацетилен дейиш ҳам мумкин. Кейинги гомологи – бутин C_4H_6 иккита структура – изомер ҳолида бўлиши мумкин, улар пропиннинг чекка углерод атомларидаги биттадан водород атоми метилга алмашилишдан ҳосил бўлади.



1 – бутин женева номенклатурасига кўра бутин – 1 дейилади; илгариги, рационал номенклатура бўйича бу модда этилацетилен дейилади. 2 – бутин бутин – 2, бошқача айтганда диметилацетилен ҳам гомологик қаторини тузиш мумкин. Бу қаторга пропин (аллилен, метилацетилен) C_3H_4 , бутин – 1 (этилацетилен), бутин – 2 (диметилацетилен) C_4H_6 пентинлар C_5H_8 ва бошқалар киради.

Женева номенклатурасига кўра ацетилен қатори углеводородларининг номи тегишли тўйинган углеводород номидаги *ан* қўшимча ўрнига *ин* қўшимча қўшиш йўли билан ҳосил қилинади. Учламчи боғнинг ўрни рақам билан – шу боғ бошланадиган углерод атомининг номери билан кўрсатилади.

Физикавий хоссалари. C_2H_2 дан C_4H_6 гача бўлган углеводородлар одатдаги шароитда газлар, молекуласида бешта углерод атоми бор углеводороддан бошлаб суюқликлар, зан-жирида 16 тадан кўп углерод атоми бор юқори алкинлар қаттиқ

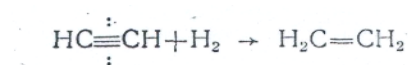
моддалардир. Бу қаторнинг биринчи аъзоси—ацетилен суюқланиш ҳароратсига яқин ҳароратда қайнайди. Одатда, ацетилен гомологларининг қайнаш ҳароратси тегишли алкенларнинг қайнаш ҳароратсидан 10—20°C юқори ва алкенларга қараганда алканларнинг қайнаш ҳароратсига яқин бўлади. Алкинларнинг суюқ ҳолатдаги зичлиги алкенларникига қараганда бир оз катта бўлади.

28 - жадвал

Алкинларнинг физикавий хоссалари

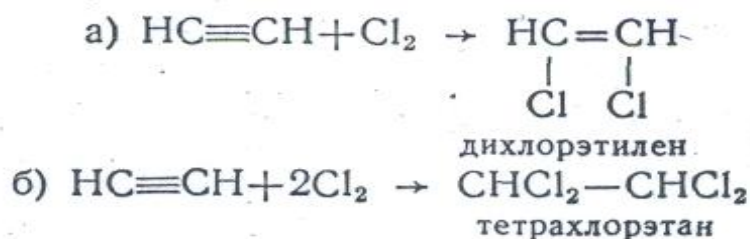
Бирикма	Форму Ласи	Углерод скелети	Суюқла ниш хароратси , °C	Қайна ш харорат си °C
Ацетилен.....	C ₂ H ₂	C≡C	- 81,8	- 83,4
Метилацетилен	C ₃ H ₄	C – C ≡ C	- 101,5	- 23,3
Этилацетилен.....	C ₄ H ₆	C – C – C ≡ C	- 122,5	8,6
Диметилацетилен.....	C ₄ H ₆	C – C ≡ C – C	- 28,0	27,2
Пентин 1.....	C ₅ H ₈	C – C – C – C ≡ C – C	- 98,0	39,7
Пентин 2.....	C ₅ H ₈	C – C – C ≡ C – C	- 101,0	55,5
3 – метилбутин–1	C ₅ H ₈	C – C – C ≡ C	- 124,0	28,0
Гексин 1.....	C ₆ H ₁₀	C – C – C – C ≡ C ≡ C	- 92,0	71,0
Гексин 2.....	C ₆ H ₁₀	C – C – C – C ≡ C – C	- 51,0	84,0
Гексин 3.....	C ₆ H ₁₀	C – C – C ≡ C – C – C	- 81,0	82,0
3,3 – димелбутин 1....	C ₆ H ₁₀	C – C – C ≡ C		38,0
Октадецин– 1.....	C ₁₈ H ₃₄	C – (C) ₁₅ – C ≡ C	- 28,0	180,0

Кимёвий хоссалари. Ацетилен углеводородлар этилен углеводородларга қараганда яна ҳам кўпроқ тўйинмаган бирикмалардир. Уларда бирикиш реакциялари икки босқичда боради: дастлаб этилен қатори бирикмалари ҳосил бўлади, сўнгра бу бирикмалар тўйинган бирикмаларга айланади. Улар учун қуйидаги реакциялар ҳосилдир. Водороднинг бирикиши. Бу реакцияда дастлаб учламчи боғ узилади ва қўшбоғ, яъни этилен қатори углеводороди ҳосил бўлади:



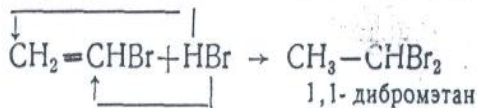
Реакция олефинлардаги сингари, катализаторлар: Pt, Pd ва Ni иштирокида боради. Галогенларнинг бирикиши. Галогенлар ҳам учламчи боғга бирикиб,

этилен углеводороднинг иккита водороди алмашинган галогенли ҳосиласини (бир молекула галоген бирикканда) ёки парафин углеводородларнинг тўртта водороди алмашинган галогенли ҳосиласини (икки молекула галоген бирикканда) ҳосил қилади:.



Шуни эсда тутиш керакки, ацетиленга хлор бириктиришда портлаш хавфининг олдини олиш учун ниҳоятда эҳтиёт бўлиш лозим.

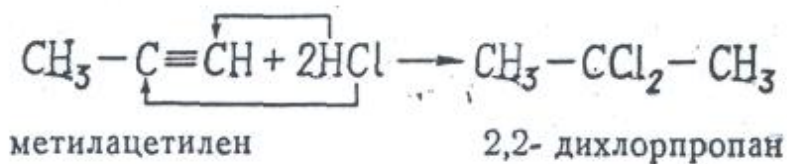
Галогеноводородларнинг бирикиши. Бир молекула галогеноводород



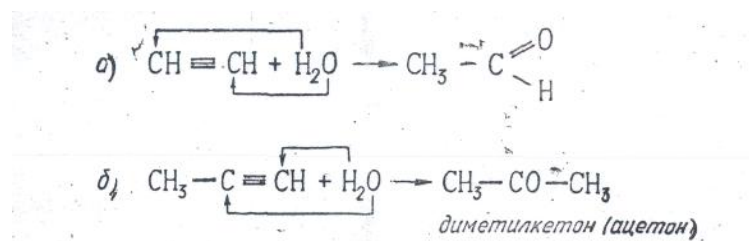
бирикканда этиленнинг моногалогенли ҳосиласи олинади:.

Иккинчи молекула галогеноводород бирикканда этиленнинг иккита водороди алмашинган ҳосиласи олинади:

Бунда водород атоми тўйинмаган углерод атомларидан энг гидрогенланганига бирикади (В.В. Марковников қонидаси), натижада битта углерод атомига иккита галоген атоми бириккан бирикма олинади:



Сувнинг бирикиши. Сув ацетилен углеводородларга турли катализаторлар, айниқса икки валентли симоб ва сульфат кислота иштирокида осон бирикади. Бунда ацетилендан ацетальдегид (а), ацетиленнинг гомологларидан эса кетонлар (б) ҳосил бўлади:

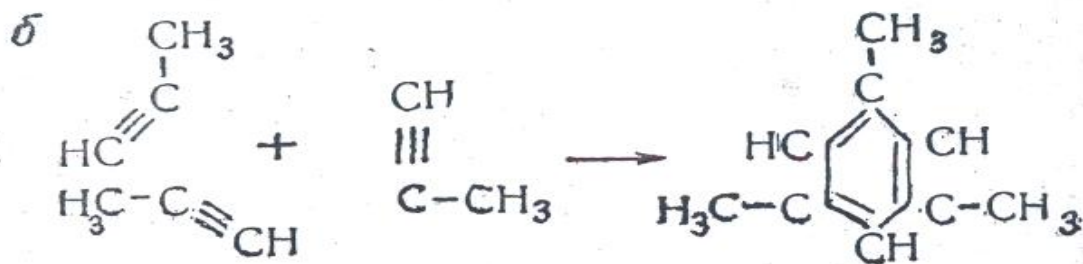
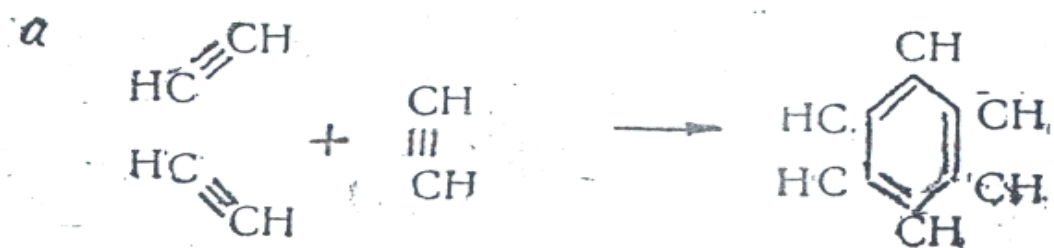


1881 йилда рус химиги М. Г. Кучеров томонидан кашф этилган бу реакциядан ҳозирги пайтда ҳам ацетальдегид ишлаб чиқаришда фойдаланилади. Бунда альдегидни оксидлаб сирка кислота, қайтариш йўли билан эса этил спирт олинади.

Оксидланиши. Ацетилец қатори углеводородлари турли хил оксидловчилар таъсирида осон оксидланади. Кучли оксидланганда углерод занжири учламчи боғ бор жойдан узилади. Ацетилен қатори углеводородлари оксидловчилар таъсирига этилен қатори углеводородларга қараганда ҳам таъсирчанроқдир.

Металларнинг таъсири. Агар ацетилен углеводородларда учламчи боғли углеродда водород атоми бўлса, бу атом металларга ўрин алмашина олади. Масалан, кумуш нитратнинг ($\text{Ag}:\text{NO}_3$) аммиакли эритмасидан ацетилен ўгказилса, кумуш ацетилениднинг $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$ - оқ чўкмаси тушади. Металл ацетиленидларга кислоталар таъсир эттирилганда яна қайтадан ацетилен ажралиб чиқади.

Полимерланиши. Ацетилен углеводородлар осон полимерланади, бунда, кўпинча, молекуляр оғирлиги уч барабар катта, бензол (ароматик) углеводородлар жумласига кирадиган углеводородлар олинади. Масалан, ацетилен юқори ҳароратда қиздирилганда бензолга (а) айланади, метилацетиленга сульфат кислота таъсир эттирилса, у симметрик триметилбензолга (мезитиленга) (б) айланиши мумкин:

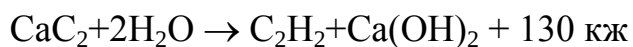


Н. Д. Зелинский ва Б. А. Казанский ацетилен активланган кўмир устидан ўтказилганда осонлик билан бензолга айланишини аниқладилар. Бензол олишнинг бу усули ацетилен кўп ва арзон бўлгандагина амалий аҳамият касб этиши мумкин. Ж. Ньюленд ходимлари билан ацетиленни полимврлашнинг янги усулини бир валентли мис тузлари эритмаларининг каталитик таъсири остида полимерлашни кашф этдилар. Бунда ацетилен полимерланиб винилацетиленга $\text{CH} \equiv \text{C} \text{---} \text{CH}_n\text{CH}_2$ айланади. Буни ацетилендаги водород атомининг винил радикалига ---CH---CH_2 алмашилишидан ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин. Винилацетилен синтетик каучуклар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Ацетилен (этин) $\text{CH} \equiv \text{CH}$, молекуляр массаси 26,04. У ацетилен углеводородлар гомологик қаторининг биринчи аъзоси, рангсиз газ, соф ҳолда салгина эфир ҳиди келади; суюқланиш ҳароратси $-80,8^\circ\text{C}$, каттиқ ҳолатдаги ацетиленнинг сублиматланиш ҳароратси $-84,1^\circ\text{C}$, қайнаш ҳароратси $83,8^\circ\text{C}$, суюқ ҳолатдаги ацетиленнинг зичлиги 0,463, газ ҳолдагисиники 1,172 г/л; элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги 58 ккал/моль, ёниш иссиқлиги 312 ккал/моль, иссиқлиги 312 ккал/моль. Ацетилен элементлардан ҳосил бўлишида кўп иссиқлик ютилиши ва шунинг оқибатида ёнганда анчагина иссиқлик чиқиши сабабли у ҳаво билан аралашганда ўт олиш ва ортлаш хазфи ниҳоятда катта бўлган аралашмалар ҳосил қилади; бу аралашмаларнинг портлаш чегаралари жуда кенг ацетиленнинг миқдори 3дан 82% гача бўлган ораликда портлайди. Эндотермик модда бўлган

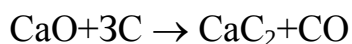
ацетилен — портловчи моддадир, лекин атмосфера босими остида у фақат детонаторлар таъсиридагина портлаши мумкин. Юкори босимда ва айникса сукюк ёки қаттиқ ҳолатда ацетилен жуда осон портлайди. Ацетиленнинг кўпгина метали ҳосилалари, айникса кумушли, симобли ва мисли ҳосилалари ниҳоятда портловчан бўлади. Ацетиленга бошқа газлар — азот, метан ёки пропан қўшилганда унинг портловчанлиги камаяди; унинг бу газлар билан 1:1 нисбатдаги' аралашмаси босим остида ҳам хавфсиздир. Кислород-ацетилен алангасининг максимал ҳарорати 3150°C . Ацетилен сувда бошқа газларга нисбатан ёмон эрийди, (15°C ва нормал босимда 1 ҳажм сувда 1,15 ҳажм ацетилен эрийди), ацетонда— 80°C ва нормал босимда 2000 ҳажм ацетилен эрийди; хлороформда анча яхши эрийди. Ацетилен жуда дудли, равшан аланга бериб ёнади, таркиби бўйича энг кам углерод бўлган метан (20%С) деярли рангсиз, шуълаланмайдиган аланга бериб ёнади; таркибида углерод кўпрок (33,2% С) бўлган этилен бир оз тутаб ёнади; ниҳоят, углеродга энг бой бўлган ацетилен (50% С) равшан шуълаланадиган жуда дудли аланга бериб ёнади.

Ацетиленни 1836 йилда Э. Дэви кашф этади, унинг бирикмаларини М. Бертелло (1862 й.) чуқур ўрганди. Бертеллонинг кўмир билан водороддан ацетилен синтез қилиши жуда катта тарихий аҳамиятга эга бўлди, чунки бу муҳим органик бирикмалар (спирт, сирка кислота, ацетон ва бошқалар) олиш мумкин бўлган энг оддий углеводороднинг биринчи бор бевосита синтез қилиниши эди. Бертелло агар водородли муҳитда кўмир электродлар орасида электр ёйи вужудга келтирилса, водород 2500°C да ,углерод билан бирикиб, ацетилен, метан ва этан ҳосил қилишини кўрсатди. 1862 йилда Ф. Велер кальций карбиддан ацетилен олишни кашф этди. 1892 йилда А. Муассан кўмир билан оҳак аралашмасини электр ёйли печда қиздириб кальций карбид ҳосил қилди. Кальций карбид ҳосил қилишнинг бу усули ва ундан ацетилен ишлаб чиқариш саноатда 1895—1896 йилларда ўзлаштирилди. Ҳозирги пайтда ацетилен кальций карбиддан ва метанни крекинглаб олинади. 50-йилларга қадар ацетиленнинг ҳаммаси тузилиши кальций карбид CaC_2 дан (кальций ацетиленидан) олинар эди.

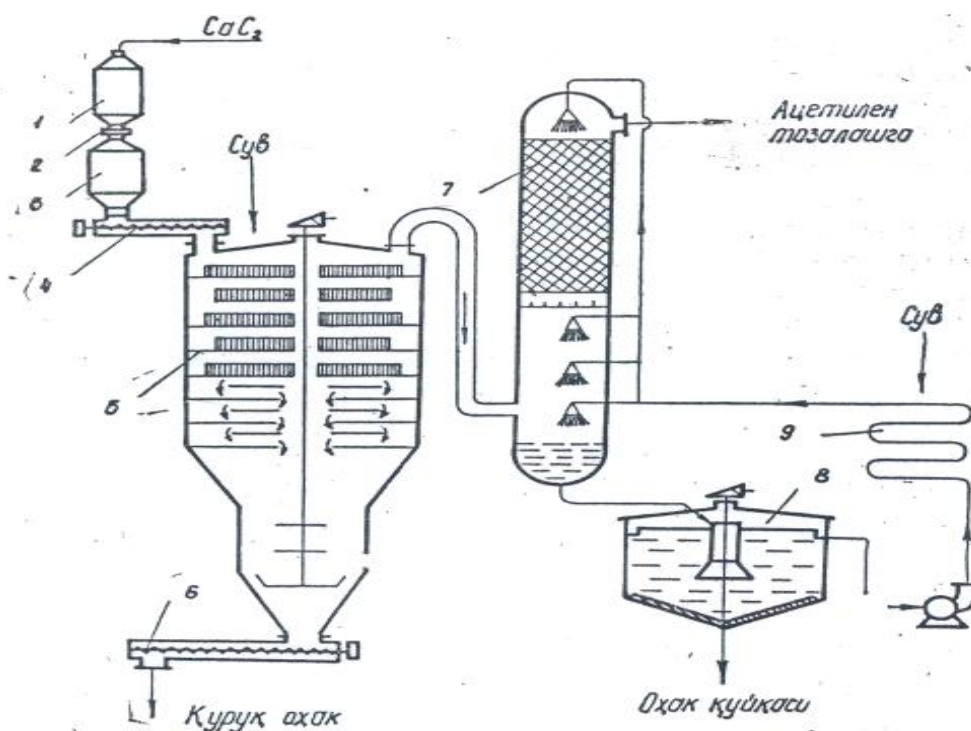
Кальций карбидни парчалаш йўли билан ацетилен ишлаб чиқариш. Карбид усули билан ацетилен ишлаб чиқариш ацетилен генераторларида ҳўл ва курук усулда қуйидаги реакцияга кўра амалга оширилади:



Кальций карбид олиш учун сўндирилмаган оҳак кўмир билдан бирга электр печда киздирилади:



Тоза кальций карбид — оқ модда, унда ацетиленнинг металл ҳосилаларидан кўпчилигига хос бўлган портлаш хусусияти мутлақо йўқ. Карбид усули билан ацетилен ишлаб чиқариш схемаси 82-расмда кўрсатилган. Кальций карбид шнек 4 ли ва шлюз затвори бор бункер 3 дан генератор 5 нинг юқориги токчасига тушади. Пуркагич қурилма сувни юқориги токчага пуркайди ва жуда ҳўл бўлган кальций карбид токчаларнинг марказида ва чеккалардаги кетма-кет тешиклардан эшикчалар воситасида спираль бўйича юқоридан пастга тушиб боради. Кальций карбид бир токчадан иккинчи токчага ўтган сари аралашиб боради ва деярли тўлиқ (98%) ацетиленга ҳамда кальций гидроксидга айланади. Курук кукун (пушонка) ҳолидаги кальций гидроксид генераторнинг аралаштиргичли конуссимон



82- Расм. Кальций карбиддан ацетилен олиш схемаси: 1— карбид солинадигам бункер; 2 — автоматик затвор; 3 — буферли бункер; 4 ва 6- шнеклар; 5 — ацетилен генератори; 7 — скруббер; 8 — тиндиргич; 9-совитгич.

қисмидан шнек 6 ёрдамида чиқариб юборилади. Реакция натижасида ажралиб чиққан ацетилен ҳарорати 100°C атрофида бўлган сув буғлари ва бирга ишлаб чиққан оҳак чанги билан биргаликда юқорисидан сув ёғилиб турадиган скруббер 7 га юборилади. Бу ерда газ $20 - 30^{\circ}\text{C}$ гача совиётган ва чангдан ажралгач водород фосфид ($300-600 \text{ мг/м}^5$), водород сульфид ($200-400 \text{ мг/м}^3$) ҳамда аммиакдан тозаланади. Ҳосил бўлган оҳак сути скруббер 7-нинг пастки қисмида узлуксиз равишда тиндиргич 8 га чиқариб турилади. Шлам тиндиргичнинг пастки қисмидан насос ёрдамида ктахлиляцияга чиқариб ташланади, тозаланган сув эса насос билан совитгич 9 орқали яна қайтадан скруббер 7-га юборилилади. Газ аралашмалардан гипохлориднинг актив хлор қўшилган сувдаги эритмаси ёки натрий бихроматнинг суюлтирилган сульфат кислотадаги эритмаси билан ювиш орқали тозаланади. Қурилган газ кимёвий қайта ишлаш учун юборилади. Карбиддан олинадиган ацетилен асосида ацетальдегид (Кучеров реакцияси), сирка кислота, хлоропенли каучук ва бошқа баъзи маҳсулотлар ишлаб чиқариш йўлга қўйилган эди. Карбид ишлаб чиқариш анча қувватли (400000, кейинчалик эса 60000 кВт) печлар ўтнатиш, ударни геметитизациялаш, печдан чиқаётган газлардан оҳактошни куйдиришда фойдаланиш, ишлаб чиқариш процессларини механизациялаш ва меҳнат шароитини яхшилаш хиссоёига аста секин такомиллашиб борди. Лекин барча бу такомиллаштиришлар карбид усулига хос бўлган: ишлаб чиқариш катта жойни эгиллаши, кўп капитал маблағлар сарфланиши, 1кг ацетилен олиш учун 15кг гача қаттиқ материалга иўлов бериш зарурлиги сабабли, кўп меҳнат сарфланиши, электроэнергиянинг солиштирма сарфи жуда юқорилиги (1кг ацетиленга 10—11кВт) ва жуда кўп чиқиндилан чиқиши асосий камчиликларни йўқота олмади.

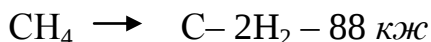
8-§. Табиий газлардан ва нефть хом ашёсидан ацетилен ишлаб чиқариш

Мааълумки, углеводородлардан ацетилен олиш процесслари жуда эндотемик

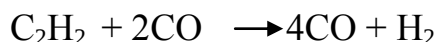
бўлиб, юқори ҳароратларда (1400 – 1500 °C) боради. Шунинг учун ацетилет ишлаб чиқариш реакция бораётган муҳитга иссиқлик бериш усуллари билан бири-бирдан фарқ қилади. Иссиқликни реакция бораётган жойнинг ўзида ҳосил қилиш (генерациялаш) га асосланган усуллар энг кўп тарқалган. Электр ёйи ёрдамида пиролиз қилиш усулида иссиқлик юқори кучланиш ёрдамида ҳосил қилинади, оксидлаш пирозизида дасмтлабки углеводородларнинг бир қисми реакция бораётган камерада ёндирилади. Иссиқликни реакция бораётган зонада ҳосил қилишнинг технолигик жихатидан баъзи афзалликлари бор. Лекин бу усул ҳам айрим еамчиликлардан холи эмас. Ҳароратнинг реакция бораётган зонада нотекис тақсимланиши туфайли кўпинча керак бўлмайдиган маҳсулотлар жуда кўп ҳосил бўлишига олиб келади. Электродлар сиртида ҳарорат жуда юқорилиги сабабли электр ёйи усулида қурум жуда кўп ҳосил бўлади. Оксидлаш пиролизтида реакция учун зарурий иссиқлик қимматли углеводородларни ёндириш ҳисобига ҳосил қилинади. Метан ва унинг гомологларидан ацетилен ҳосил бўлиш процесини куйидаги реакция тарзида ифодалаш мумкин:



бунда куйидаги қўшимча реакция ҳам содир бўлиши мумкин:



Ҳароратнинг кўтарилиши ва босимнинг камайиши процесни ацетилен ҳосил бўлиш томонига силжитишга имкон беради. Лекин юқори ҳароратларда (1400–1500°C) ацетилен ҳамда углеводородлар термодинамик жихатдан беқарор бўлиб қурум билан водородга ажралади ёки ацетилен бошқа газлар билан куйидаги реакциялар асосода ўзаро таъсирлашади:



Ҳарорат пасайиши билан асосий реакцияларнинг тезлиги кескин камаяди. Ацетиленнинг унумини кўпайтириш ва қўшимча реакцияларни сусайтириш учун газларнинг ҳажмий тезлиги жуда оширилади. Хомашё юқори ҳароратда (1300°C дан юқорида) фақат секунднинг мингдан бир улушлари қадар вақт бўлади. Шундан кейин ацетиленнинг парчаланиб кетишини олдини олиш учун ҳосил

Мамлакатлар	1950 й.	1955 й.	1960 й.	1963 й.	1964 й.
АҚШ	175	270	380	458	499
Япония	52	81	283	400	400
ГФР	210	255	360	394	400
Италия	—	—	193	225	238
Франция	—	—	143	158	160
Англия	—	—	140	150	150
Жами			1504	1777	1878

30- ж а д в а л

бўлган маҳсулотлар тез совутилади (“тобланади”). Электр ёйи ёррдамида пиролиз қилиш (электр крекингни) электродлар орасида ўзгармас ток ёрдамида ёй ҳосил қилинадиган электр ёйи реакторида олиб борилади. Саноатда

юқордагилардан ташқари термик крекинг усулидан ҳам фойдаланилади. Метандан ацетилен $1100 - 1300^{\circ}\text{C}$ да ва 15 мм симоб устунига сийраклаштирилган ҳаволи регенератив печларда олинади.

Термооксидлаш крекинг. (пиролиз) энг кўп тарқалган усулдир. Унда зарурий иссиқлик метаннинг бир қисмини ёндириш ҳисобига ҳосил қилинади. Печда температура $1400—1500^{\circ}\text{C}$ ушлаб турилади, оксидлаш учун кислород ишлатилинади. Табиий газни крекинглашда ацетилен билан биргаликда водород ва углерод 2 оксиди ҳам ҳосил бўлади. Ҳар тонна ацетиленга 3—4т аммиак ишлаб чиқаришга етарли миқдордаги водород тўғри келади. Электр крекингда яна 100 килограммгача қурқм ҳам ажралиб чиқади. Термик оксидлаш крекинг хозирги пайтда ацетилен ишлаб чиқаришнинг энг пргрессив усулидир. Бу усулнинг прогрессивлигини ва тежамлиги мамлаеатимизда яқин йиллар ичида ацетилен ишлаб чиқариш структураси ҳам тасдиқлайди.

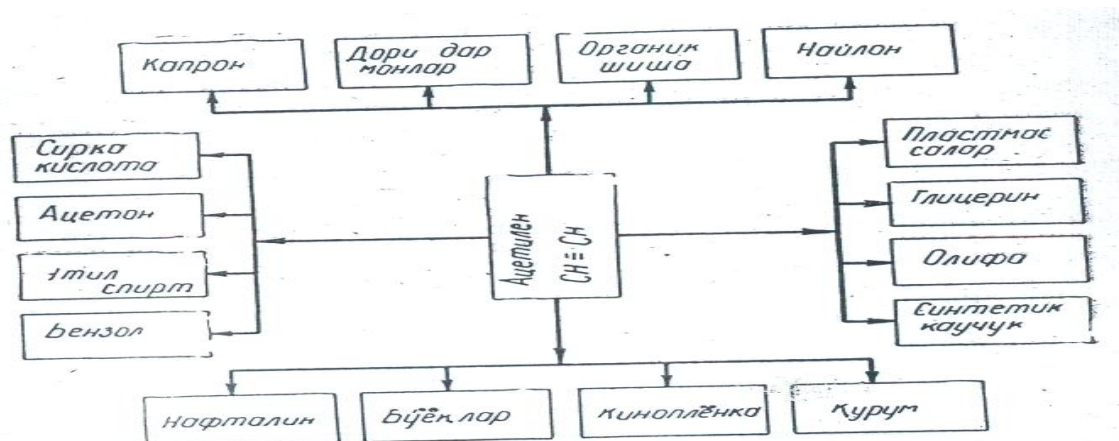
9-§.Ацетиленнинг ишлатилиши.

29- ж а д в а л Турли мамлакатларда ацстилен ишлаб чиқариш (минг тонна ҳисобида).

Ацетилен синтетик каучук, пластик массалар, сунъий ва винтетик толалар, эритувчилар, лак, бўёқ ва бошқалар олиш да ишлатилади. Ацетилен асосида қудратли органик синтез саноати барпо этилди; бу саноат ацетальдегид, винилацетат, сирка кислота, сирка ангидрид, винилхлорид, акрил кислотанинг натрийли, хлорорганик эритувчилар (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен ва шунга ўхшашлар), хлоропрен ва бошқа кимёвий. маҳсулотлар ишлаб чиқаради. Бу маҳсулотларнинг баъзиларини (хлоропрен каучук, винилацетат, винилхлорид ва бошқалар) ишлаб

чиқаришда ацетилен ҳозиргача ягона хом ашё ҳисобланади. Турли мамлакатларда ацетилен жуда кўп ишлаб чиқарилмоқда (29-жадвал).

Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, АҚШ, Япония ва бошқа капиталистик мамлакатларда ҳозирги пайтда синтетик ацетальдегид ҳамда акрил кислотанинг нитрили ишлаб чиқариш хом ашёнинг бошқа турларига, шу жумладан этилен ва пропиленга асосланган.



30-жадвал. Ацетилендан олинадиган асосий маҳсулотлар.

МДХда ацетиленнинг ярмидан кўпроғи кимё саноати эҳтиёжлари учун ишлатилади, қолган қисми эса металлларга газ алангаси билан ишлов беришга сарфланади. (30,31-жадваллар).

31 - ж а д в а л

МДХда ацетиленнинг кимёвий синтез учун ишлатилиши (96 ҳисобида)

Ишлатилиш соҳалари	1963 й.	1965 й.	1970 й.
Каучук (хлоропрен каучук)	20,0	18,0	20,0
Винилхлорид	6,5	18,0	26,0
Ацетальдегид	20,0	25,0	24,0
Акрил кислотанинг нитрили	—	—	6,5
Трихлорэтилен, перхлорэтилен	3,0	3,0	2,5
Винилацетат	1,5	2,0	5,5
Металларга газ алангаси билан ишлов бериш	49,0	33,0	15,5

Ацетилен асосида қилинадиган янги синтезларнинг пайдо бўлиши —

полипирролидон тола, плёнка ҳосил қилувчи моддалар, поливинил спиртдан сунъий тола, пропаргил спирт, бутиндион, бутандион ва бошқаларнинг синтез қилиниши туфайли ацетилен ишлаб чиқариш кенгайиши лозим. Ацетилен қайси усулда олинишидан қатъи назар, қуйи олефинлардан (этилен ва пропилендан) анча қиммат бўлганлиги сабабли жаҳон саноат практикасида, шу жумладан МДХда ҳам, кейинги йилларда энг муҳим органик маҳсулотларни ацетиленга асосланиб ишлаб чиқариш усуллари этилен ва пропиленга асосланган усуллар сиқиб чиқармоқда. Ацетальдегид, сирка кислота, қисман винилхлорид ва винилацетат ишлаб чиқаришда ацетилен ўрнига бирин-кетин этилен, акрилнитрил ишлаб чиқаришда эса пропилен - ишлатилмоқда. Агар нархи қуйи олефинларникидан юқори бўлмаган ацетилен олиш усули топилмаса кейинги йилларда ҳам ацетилен ўрнига ана шу моддаларни ишлатиш давом этаверади. Лекин ацетилен хлоропрен, трихлорэтилен, бутандиол қисман винилхлорид, акрилнитрил, винилацетат ва баъзи бошқа синтетик маҳсулотлар ишлаб чиқаришда асосий хом ашё сифатида ҳали кўп йиллар давомида ишлатилади.

Савол ва топшириқлар

1. Демонстрация қилиб кўрсатиш мақсадларида коллектив бўлиб, ҳозирги турмушда табиий ёнувчи газларнинг ролини аниқ кўрсатадиган кўргазмали қўлланма тайёрланг.
2. Завод шароитида метаннинг сув буғи билан реакцияси ҳароратсини нима белгилайди?
3. Метаннинг сув буғи билан ўзаро бирикишидан бир босқичли процесда нима учун водород олиш мумкин эмас, балки уни икки поғонага ажратишга тўғри келади?
4. Сув буғи таъсирида метандан водород ишлаб чиқариш учун оптимал шароитлар танлашда оддий қайтар реакцияларни бошқаришда қандай қонуниятлардан фойдаланилади?
5. Водород ишлаб чиқариш учун оптимал шароитлар танлашда техник катализнинг қандай қонуниятларидан фойдаланилади.?
6. Водород ишлаб чиқаришда иссиқлик регенерацияси принципи қандай амалга

оширилади?

7.Юқори босим остида аммиакли селитра, нефть маҳсулотларини термик крекинглаш ва метандан водород олишнинг шу бирикмаларни атмосфера босими остида олиш усулларига қараганда афзалликлари қандай?

8.Ацетилендан кимёвий маҳсулот сифатида фойдаланишнинг аҳамиятини кўрсатувчи кўргазмали қўлланма тайёрланг.

9.Карбид методи ва углеводородларни оксидловчилар таъсирида пиролиз қилиш методи билан ацетилен ишлаб чиқариш усуллариининг афзалликларини ҳамда камчиликларини таққосланг.

10.Метанни пиролиз қилишнинг оксидловчи процесслари ва азот (II)-оксид NO нинг синтези қандай умумий белгиларга эга? Улар нима билан тушунтирилади?

УГЛЕВОДОРОДЛАРНИ ДЕГИДРАТЛАШ

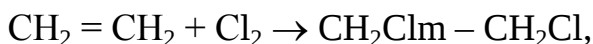
10-§. Этилен, пропилен, дивинил, изопрен ва ароматик углеводородлар ишлаб чиқариш

Алкенлар ва алкадиенлар водород ва углерод (II)-оксид

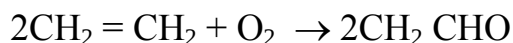
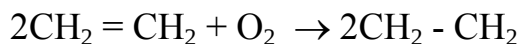
билан бир қаторда ҳозирги замон кимё саноатининг пойдеворидан иборат. Уларнинг реакцияларга киришиш хусусияти кучли бириктириб олиш, оксидланиш ва полимерланиш реакцияларига киришади. Масалан, этилендан этил спирт олинади (яқин вақтларгача этилен этил спиртдан олинадиган эди):



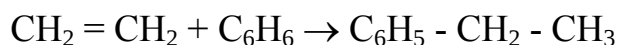
Этиленни хлорлаб дихлорэтан олинади:



дихлорэтан — винал хлорид (пластмассалар ишлаб чиқариладиган маҳсулот) олинади. Этиленни оксидлаб органик синтезнинг энг муҳим маҳсулотлари - этилен оксид ва ацетальдегид олинади:



Этилен ва бошқа алкенларнинг углерод (II)-оксид ва водород билан реакциясидан саноатда альдегид ва кислоталар олишда фойдаланилиши эслатиб ўтилган эди. Оксосинтез (алкенларнинг углерод (II)-оксид иа водород билан реакцияси шундай аталади) билан пропион альдегид ҳосил қилиш реакциясини тенгламасини тузинг. Бензолнинг этилбен о ҳосил қилиб алкилланиш реакцияси ҳам катта аҳамиятга эга.



ундан дегидратлаш йўли билан стирол ҳосил қилинади. Этиленнинг полимеризацияланишидан полиэтилен олинади. Этиленнинг бу ёки бошқа қўлланилиш соҳалари тез ўсиб бормокда ва ҳозирги вақтда ҳам этилен энг кўп қўлланадиган хом ашёга айланган. Бутун дунёда йилига 14 млн.т га яқин этилен ишлаб чиқарилади. Қайта ишлаб чиқарилаётган этиленнинг миқдорига кўра биринчи ўринда полиэтилен, сўнгра этилен оксид ва этил, спирт ишлаб чиқариш туради.

Йилдан-йилга пропиленнинг аҳамияти ҳам ортиб бормокда. Пропиленни гидратациялаб изопропил спирт яхши эритувчи олинмокда; оксидлаб - кўп синтезларда этилен оксид ўрнида ишлатилаётган пропилен оксид олинмокда. Оксосинтезлаб н-мой альдегид ва изомой альдегид олинади; аммиак ва кислород билан ўзаро таъсирлашуvidан (оксидловчи аммонолиз реакцияси) акрилонитрил - юқори полимер моддалар ишлаб чиқариладиган ярим маҳсулот олинади. Пропилендан олинадиган акрилонитрил ацетилендан олинадиган акрилонитриldан деярли икки баробар арзон. Полипропилен имлаб чиқариш ўзлаштирилгаи ва кенгайтирилмокда. Изопропил гидропороксиддан фенол ва ацетон олиш усулининг топилиши билан йилига юз минглаб тонна изопропилбензол ишлаб чиқарила бошланди. Проилендан олинадиган маҳсулоглардан изопропилбензол биринчи ўринни, полипропилен иккинчи ўринни эгаллайди. Саноатда пропиленни қайта ишлашга ёрдам берадиган реакцияларнинг тенгламаларини тузинг.

1,3- бутадиен (дивинил) ва 2-метил -1,3-бутадиен (изопрен) юқори сифатли каучуклар олиш учун ишлатиладиган асосий мономерлар бўлиб, булардаи

стереорегуляр - полидивипил ва полиизопрен каучуклар энг муҳимдир.

Тўйинмаган углеводородлар қандай хом ашёдан олинади? Сиз тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўладиган баъзи ишлаб чиқариш процесслари билан танишсиз. Бу нефть маҳсулотларининг термик крекинги — крекинг газлари таркибида бундан бирикмалар анча кўп бўлади. Кокс газида ҳам этилен бўлади. Бундай газларга бўлган талаб камаймагунча улар тўйинмаган углеводородлар манбаи бўлиб хизмат қилган. Углеводородларнинг қўлланилиш соҳалари ҳозир улар органик синтез саноатида шундай ўринни эгаллайдики, қўшимча маҳсулотлар билан кифояланиб бўлмайди, деган хулосага олиб келади. Хом ашё сифатида мувофиқ газлар ва нефть дистиллятларидан фойдаланиш керак.

11-§ Этаннинг дегидратланишининг физика-кимёвий характеристикаси

Этан ва бошқа парафин углеводородларнинг дегидратланиш реакцияси иссиқлик ютилиши билан боради, у қайтар реакциядир — ҳарорат ортганда ва босим камайганда мувозанат реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиш томониغا силжийди. Бу иккала факторнинг мувозанатга миқдорий таъсирини қуйидаги маълумотлардан кўриш мумкин:

32-жадвал

Ҳарорат, °C да	Этиленнинг концентрацияси 0,49 Мн/м ² да, ҳажмига кўра % ҳисобида
627	9,1
827	33,3
1027	47,1

33-жадвал

Босим, Мн/м ² да	Этиленнинг концентрацияси, 827°C да, ҳажмига кўра % ҳисобида
0,49	33,3
0,981	27,4
1,47	2-4.0

Этаннинг пиролизида (юқори ҳароратларда парчаланиши), шунингдек бошқа реакциялар ҳам боради, уларнинг турли-туманлиги ҳақида маҳсулотларнинг таркибидан хулоса чиқариш мумкин. Масалан, 800°C да, атмосфера босимида ва

реакция вақти 1,5 сек бўлганда (ҳажмига кўра % ҳисобида): 36,5% C_2H_4 , 40,8% H_2 , 2,9% CH_4 , 0,3% C_3H_8 , 0,6% C_3H_6 12% C_4 ва ундан юқори углеводородлар, 17,2% реакцияга киришмаган C_2H_6 лардан иборат аралашма ҳосил қилинган. Шунингдек смоласимон моддалар ва кокс ҳам ҳосил бўлади. Алкенларнинг термик парчаланиши, уларнинг полимерланиши ва циклланиши натижасида ҳамда углеводородларнинг термик крекинги учун хос бўлган бошқа реакцияларда қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Этаннинг юқорида санаб ўтилган барча маҳсулотлар ҳосил қиладиган пиролиз реакцияси тенгламасини тузинг.

Этаннинг пиролиз тезлиги ҳарорат ортиши билан қуйидагича ўзгаради: агар тезликни $825^{\circ}C$ да бир деб олсак, ҳарорат 100° га ортганда у тахминан 15 га тенг бўлади. Бироқ мураккаб реакцияларнинг бориш қонуниятларига мувофиқ маълум ҳароратда ҳосил бўладиган этилен миқдори максимумга етади. Бундай боғлиқлик реакция вақти учун ҳам кузатилади. Иккала фактор — реакциянинг ҳарорати ва вақти ўзаро боғлиқ максимал миқдорда этилен ҳосил қилиш учун ҳарорат ортиши билан реакция вақтини камайтириш керак. Экспериментал маълумотларнинг кўрсатишича хом ашё массасига кўра сув буғи 10% ва атмосфера босимида ҳарорат $825^{\circ}C$ га ва реакция вақти 1 сек га яқин бўлганда этиленнинг максимал чиқими 54% га яқин бўлади. Физика-кимёвий маълумотларни қўшиб, реакцияни қисқача қуйидагича тавсифлаш мумкин: бу эндотермик, мураккаб, қайтар, гомоген реакциядир.

12- §. Этаннан этилен ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитлари

Айни ҳолда оптимал шароитлар танлашда даставвал қўшимча газ ҳолатидаги, смоласимон ва қаттиқ моддаларнинг ҳосил бўлишини минимумга етказишни мақсад қилиб қўйиш керак. Бу масалани ҳал этишга қайтар ва мураккаб масалаларни бошқариш қонуниятлари ёрдам беради.

Босим танлаш. Реакцияни иложи борица жуда паст босимда ўтказиш мақсадга мувофиқдир. Аммо реакция ўтказиладиган аппаратда вакуум ҳосил қилиш қийин. Қайта ишлаётган газнинг босимини бошқача йўл билан камайтириш—уни сув буғи билан суюлтириш мумкин. Шунга кўра мувозанат

кулай томонга силжийди ва шу билан бир вақтда қўшимча маҳсулотлар, хусусан, каттиқ моддалар ҳосил бўлиши ҳам камаяди (нима учун?).

Реакция ўтказиши учун ҳарорат ва вақт танлаш. Ҳарорат кўтарилганда мувозанат керакли томонга силжийди ва этиленнинг ҳосил бўлиш тезлиги ортади. Аммо ҳарорат ва вақтнинг таъсири реакцияга киришиб бўлган этанга қараганда этиленнинг чиқими учун муҳим аҳамиятга эга.

Процесснинг технологик схемаси қандай? Реакция мураккаб бўлгани учун газлар аралашмаси реакторда чиқишда таркибида реакцияга киришмаган кўп этан бўлгани учун этанни циркуляция қилиш керак (аммиак ишлаб чиқаришда азот-водород аралашмасининг циркуляциясига ўхшаш). Йўлдош газлар ёки бошқа манбаларни ажратиш билан ҳосил қилинган этан циркуляция қилинаётган газ ва сув буғи билан аралаштирилади ҳамда оптимал ҳароратгача қиздирилади. Этаннинг пиролизи ҳам худди пропаннинг пиролизи каби трубасимон печларда ўтказилиб, бундай печлар нефтни ҳайдаш ва нефть маҳсулотларини-термик крекинглаш мақсадларида, аммо жуда юқори ҳароратларда ишлатилади. Шунинг учун трубасимон печлар жуда пишиқ, легирланган пўлатлардан ясалади. Иссиқликни бевосита қайноқ иссиқлик ташувчи узатиб турадиган бошқа тип реакторлар ҳам топилган. У реакторнинг „қайнаётган“ қаватида жойлашиши ёки оғирлик кучи таъсирида аралашиб кетиши мумкин. Бундай реакторлар фойдали бўлиб, уларда керакли маҳсулотлар трубасимон печлардагига қараганда кўп ҳосил бўлади. Аралашма қайноқ зонадан чиққан заҳоти тезда совитилади (нима учун, қандай қилиб?). Кейин яна совитилганда смола ажралиб чиқади. Этилен, этан ва бошқа моддаларни турли методлар ёрдамида ҳосил қилиш билан газлар аралашмасини ажратиш мумкин. Водород ҳосил қилиш мақсадида кокс газини ажратиш учун қўлланиладиган метод энг кенг ёйилган бўлиб, у газлар аралашмасини жуда паст ҳароратларгача совитишга ҳам-а ҳосил бўлган фракцияларни аралашмалардан тозалашга асосланган. Бу метод билан газлар аралашмасидан ундаги этиленнинг 98% ини ажратиб олиш ва ҳаммаси бўлиб 0,02% га яқин қўшилма бўлган маҳсулот ҳосил қилиш мумкин. Янги ишлаб чиқаришни яратишда – этанни пиролиз қилишда кимё технологиясининг илгари

топилган умумий қонуниятларидан ва баъзи маҳсулотларнинг ишлаб чиқарилиш тажрибасидан фойдаланилган. Жадвал чизинг ва унда бу боғланишларни ёзиб кўрсатинг.

Қандай қонуниятлардан фойдаланилган	Илгари қандай ишлаб чиқаришларда учраган
--	---

Кейинроқ амалга оширилган пропаннинг пиролизи этаннинг пиролизига ўхшашдир. Пропилен ва этилен ҳосил бўладиган реакцияларнинг тенгламаларини тузинг. Этан ва пропанни пиролиз қилишнинг оптимал ҳароратсини аниқланг. Пропанни пиролиз қилишнинг технологик схемасини ва пропанни пиролиз қилинадиган реакторларни этанни пиролиз қилинадиган реакторга ўхшатиш мумкинми?

Нефтнинг енгил суюқ фракцияларини пиролиз қилиб, этилен ва пропилен олиш мумкинми? Хом ашё танлаш маҳаллий шароитларга боғлиқ.. Масалан, Японияда, ўзининг нефть ва йулдош нефть газлари бўлмагани учун этилен қуйи октанли бензин фракцияларини пиролиз қилиб олинади; АҚШ да— йўлдош нефть газларини пиролиз қилиб олинади.

13-§. н- бутан ва н- бутиленларни дегидратациялашнинг физика-кимёвий характеристикаси

1,3-бутадиен (дивинил) ишлаб чиқаришнинг кўп усулларида кўпроқ тежамлилиги энг арзон хомашё — йулдош нефть газини ёки нефть маҳсулотлари ишлатиладиган усулдир. Масалан, бутандан дивинил олиш учун сарфланадиган маблағ этил спиртдан дивинил олишга сарфланадиган маблаҳдан уч қиссга кам.

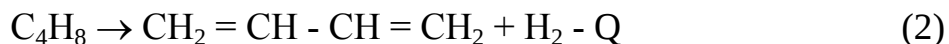
Бутан ва бутиленлар қиздирилганда (катализаторлар иштирокисиз) ажралиш реакциялари бориб, С-С боғ узилади, чунки боғнинг узилиш энергияси (272 кж/моль) С-Н боғнинг узилиш энергияси (363 кж/моль) дан кичик. Пиролиз натижасида метан, этилен, пропилен, этан, пропан, смоласимон моддалар ва кокс ҳосил бўлади. Қандай реакциялар натижасида бундай маҳсулотлар ҳосил бўлади? Реакцияларнинг тегишли тенгламаларини ёзинг.

Бироқ селектив таъсир этувчи катализаторлар қўлланиб, реакцияларни дегидратловчи маҳсулотлар ҳосил бўлиш томонига йўналтириш имконияти бор.

н-бутаннинг дегидратланиши натижасида н-бутиленлар аралашмаси ҳосил бўлади:



Бутиленлар дегидратланганча ёки изомерланиши натижасида қўшбоғнинг жойини ўзгартириб, бевосита дивинилга айланади:



Ҳарорат ортганда ва босим камайганда (1) ва (2) реакцияларнинг мувозанати дегидратланиш томонига силжийди.

34-жадвал

Атмосфера босимида н-бутан ва н-бутиленларнинг дегидратланиш даражасининг ҳароратга боғлиқлиги (ёрдамчи реакцияларни ҳисобга олмаган ҳолда)

Ҳарорат, °C ларда	Дегидратланиш даражаси	
	н-бутаннинг	н-бутиленларнинг
400	2,9	-
500	13,5	15,1
600	40,6	39,6
700	75,2	70,2

Алюминий оксид устига чўккан хром (III)-оксид Cr_2O_3 бутаннинг дегидратланишида катализатор ролини ўйнайди. Катализатор калий оксид билан промоторланганда селективлиги ва стабиллиги ортади. У процесс давомида қаттиқ чўкиндилар билан қопланиб қолишига қарамасдан бир хил ва ундан ортиқ муддатгача пухта ишлайди. Унинг сиртидаги қаттиқ чиқиндини вақт-вақти билан куйдириб туриш керак бўлади. Бутиленларни дегидратлаш катализатори таркибида 90% га яқин темир (III)-оксид, озроқ хром (III)-оксид Cr_2O_3 ва калий оксид K_2O бўлади. Шундай қилиб иккала реакция қайтар (мувозанат ноқулай шароитда бўлади), эндотермик, газларнинг ҳажми ортиш билан боради, мураккаб, гетероген-каталитик реакция, катализаторлар сиртида қаттиқ маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан боради.

14-§. Дивинил ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитлари

Кўпинча процесс (1) ва (2) реакцияларга мувофиқ икки босқичда боради. Саноатда бир босқичли процесс ҳам амалга оширилган.

Реакцияларнинг физик-кимёвий характеристикасидан кўриниб турибдики, дивинил ишлаб чиқариш учун оптимал шароитлар танлашда оптимизациянинг сиз айна курсни ўрганишда танишиб чиққан деярли барча қонуниятлари керак бўлади.

Мувозанат ҳолати нотўғри қайтар реакцияларни бошқариш қонуниятларидан фойдаланиб, биринчи ва иккинчи реакциялар реакцияга киришмаган моддаларни ёппқ циклда айлантириш билан ўтказилади. Бироқ реакцияларнинг мураккаблиги билан бирга ҳосил бўлган маҳсулот миқдори реакцияга киришган хомашё миқдоридан ортиқ бўлган шароитлар (ҳарорат, босим ҳамда бирикиш вақти) оптимал шароитлардир. Биринчи реакция учун бу ҳарорат 580°C атрофида, бирикиш вақти 2 сек га яқин. Иккинчи реакция учун анча кескин шароитлар: бирикиш вақти 2 сек га яқин бўлган вақт ичида ҳароратда 650°C атрофида, бутиленлар буғ босими $0,01 \text{ Мн/м}^2$ дан кам бўлиши керак. Босимни камайтириш мақсадида бутиленлар ҳажмига нисбатан 1:10 нисбатда сув буғи билан суюлтирилади. Бундай шароитларда катализатор орқали бутилен бир марта ўтганида 26% га яқини реакцияга киришиб, шулардан 75% га яқини дивинилга айланади.

Катализатор сиртида смола ва қаттиқ моддалар ҳосил бўлиши билан борадиган гетероген-каталитик реакцияларни ўтказиш учун ҳаракатга келтирувчи катализаторли реакторлар, масалан, қайнаётган қаватли реакторларни (каталитик крекингдагидек) қўллаш мақсадга мувофиқдир. Бутан ана шундан дегидратланади. Бутиленлар катализатор қавати суст реакторларда дегидратланади, чунки сув буғи мўл бўлганда катализатор кам, суткасига тахминан бир марта, 1 соат давомида регенерациялайди.

15-§. Табиий маҳсулотнинг хоссаларига эга каучук синтез қилиш масаласи ҳақида

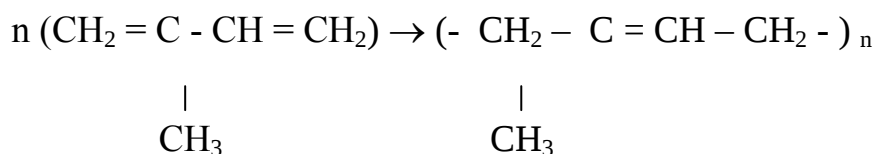
Изопрен табиий каучукнинг мономеридан эканлиги аниқланганидан буён кўп ўн

йилликлар давомида изопренни полимерлаб, табиий каучук хоссаларига эга синтетик каучук олишга эришилди. Бироқ эндгина бу интилишлар муваффақият қозонди ва изопрен каучук ишлаб чиқариш жуда тез ўса бошлади - мамлакатимизда тўққизинчи беш йиллик давомида кўп янги қурилмалар барпо этилди.

Изопрен каучук синтез қилиш саноатининг узоқ вақт тўхтатилиб қолиши нима билан тушунтирилади? Иккита асосий сабабни айтиш мумкин: биринчидан қулай ва арзон хом ашёдан изопрен ишлаб чиқариш усули йўқ эди ва иккинчидан изопренни полимерлаб стереорегуляр маҳсулот ҳосил қилиш методи маълум эмас эди.

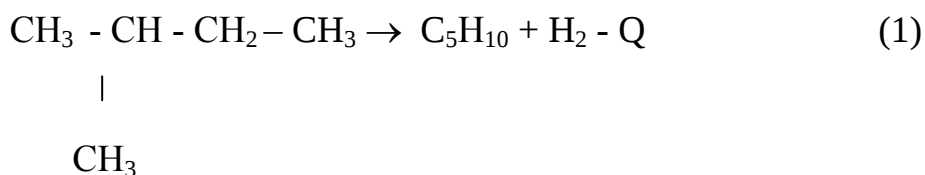
Изопрен ишлаб чиқариш йўллари ахтариш дастлаб хом ашё сифатида ацетон, ацетелин, формальдегид, изобутилен ҳамда бошқа қимматбаҳо маҳсулотлар талаб қилинадиган усуллари яратишга олиб келади. Йўлдош нефть газлари ва нефть фракцияларидан фойдаланиш асосида бу масала муваффақиятли ҳал этилди. Кўп минг тоннали маҳсулот ишлаб чиқаришни шундай замин асосида ривожлантириш мумкин.

Стереорегуляр цис-1,4- полизопрен ҳосил қиладиган катализаторлар топилишидан кейин иккинчи масала ҳал этилди.

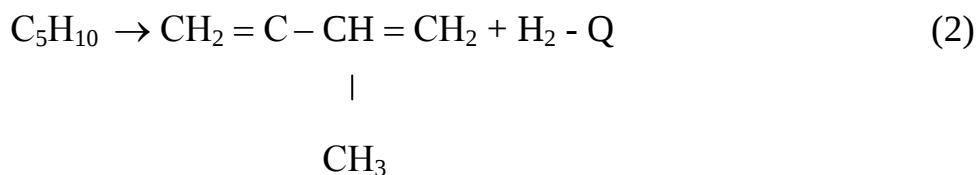


16-§. Парафин ва олефин углеводородларни дегидратлаб изопрен олиш

Изопрен ҳосил қилиш реакциялари қайтар, эндотермик ва мураккабдир. Изопрендан катализатор иштирокисиз н-амиленлар, ҳалқали бирикмалар ва бошқа маҳсулотлар ҳосил бўлади. Селектив таъсирга эга катализаторлар иштирокида изоамиленлар аралашмаси ҳосил бўлади.



Изоамиленларни дегидратлаб 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен) олинади:



Биринчн реакциянинг мувозанати (ёрдамчи реакцияларни ҳисобга олмасдан ҳисоблаш маълумотларига қараганда) қуйидаги сонлар билан характерланади(35-жадвал):

35-жадвал

Ҳарорат, °С ларда	Изопентаннинг изомелинларга айланиш даражаси, % ларда
440	20
490	40
545	60
605	80
695	95

Оптимал шароитлар мураккаб қайтар реакцияларни бошқариш қонуниятлари асосида танланади; изопентан ёпиқ ҳалқада циркуляция қилинади; мунозанат иложи борица керакли томонга силжийдиган ҳарорат танланади, асосий реакциянинг тезлиги эса қўшимча реакциянинг тезлигидан анча катта бўлади, бирикиш вақти қатъий чегараланади. Процесс 575⁰ С га яқин температурада, изопептаннинг айланишини 40% гача етказиб (изопентан 70% бўлган мувозанатда), аммо селективлиги юқори бўлганда ўтказилади -реакцияга киришмаган изопентаннинг 82% га яқини изоамиленларга айланади. Изоамиленларни дегидратларни ҳам худди н-бутиленни дегидратлаш каби паст босимда ўтказиш мақсадга мувофиқдир, шунинг учун изоамиленлар сув буғи билан аралаштирилади. Бир босқичли процессда 560°С га яқин ҳароратда ва бирикиш муддати 4 сек. га яқин бўлганда изопентандан изоамиленларни ажратиб чиқармасдан изопрен олиш мумкин. Бир ўтишда ҳосил бўладиган изопрен миқдорн 40% га тенг.

Кўп, минг тоннали ишлаб чиқариш учун етарли миқдор аизопентанни қандай манбалардан олиш мумкин? Изопентанни тоза ҳолда йўлдош газдан, шунингдек нефтни стабилизациялаш газларидан (ундан эриган газларни чиқариб юбориш)

ажратиб олиш мумкин. У нефтни ҳайдашнинг энг осон фракциясида - бензин газида ҳамда крекинг маҳсулотларида (изоамиленлар билан бирга) бўлади.

17-§. Бензинларни ароматизациялаш ҳамда ароматик углеводородлар ишлаб чиқариш муаммоси

Нефть маҳсулотларини каталитик крекиглаш нефтдан бензин ва бошқа мотор ёқилғилари олишни кўпайтиришга ва шу билан бир вақтда тўғри ҳайдаш йўли билан олинган ҳамда термик крекинг бензинига қараганда детонацияга энг чидамли маҳсулот ишлаб чиқаришга ёрдам беради. Аммо у ҳам ҳозирги замон талабларини қондира олмайди. Юқори октанли бензин ишлаб чиқариш масаласи - нефтни қайта ишлаш саноати олдида турган энг муҳим масалалардан биридир. Бу масалани ҳал этиш йўллари баъзи углеводородларнинг октан сонларини таққослашни кўрсатиб беради: Н—гексан учун—25, Н-гепсан учун —0, циклогексан учун—77, метилциклогексан учун—71, бензол учун —108, толуол учун— 104.

Демак, бу масала нефть маҳсулотларини бундай кимёвий қайта ишлаш йўли ҳал этилиб, унда нормал парафин ва нафтен углеводородларнинг катта қисми ароматик углеводородларга айланади. Бундай процесс, реформинг номи билан саноатда амалга оширилган ва жуда тез суръатлар билан ривожланмоқда.

Юқори октанли ёқилғи ишлаб чиқариш масаласи билан бир вақтда бошқа масала—органик синтез саноати процессларини ароматик углеводородлар билан таъминлаш масаласи ҳам пайдо бўлди; бундай органик синтезлар сони тўхтовсиз ортиб бормоқда, ишлаб чиқариш масштаблари эса кенгаймоқда. Ароматик углеводородларни нитролаш, сульфолаш ва хлорлаш (нитробензол ва бошқа нитробирикмалар, бензол-сульфокислоталар, хлорбензол, хлорорганик инсектицидлар ва юзлаб бошқа маҳсулотлар олиш) билан бир қаторда ён занжиридан оксидланиб бензой ва терефтал кислоталар ҳосил қилиш ҳамда фтал ва малеин ангидридлар ҳосил бўладиган деструктив оксидланиш процесслари катта аҳамият касб этади. Ароматик углеводородлари алкиллаб этилбензол (ундан эса стирол) ва изопропилбензол (кумал) — фенол ва ацетон ишлаб чиқариш учун

ишлатиладиган хом ашё олинади. Турли маҳсулотлар, шу жумладан юқори молекуляр маҳсулотлар ишлаб чиқаришда ароматик углеводородларнинг қанчалик роль ўйнаши ҳатто ана шу қисқа мисоллардан ҳам кўриниб турибди. Нефть маҳсулотларини пиролиз қилиш натижасида (шароитларига кўра кокслаш процессига ўхшайди) ароматик углеводородлар ҳосил булади: Боку нефтидан олинадиган керосин 800°C да пиролиз қилинганда 6,5% га яқин бензол ҳосил бўлади. Бироқ селектив таъсирга эга катализаторлар қўлланилганда таққослаб бўлмайдиган даражада яхши натижаларга эришилади. Бундай катализаторларни 1911 йилдаёқ Н.Д.Зелинский топган эди. Масалан, платина ва баъзи бошқа металллар циклогексаннинг бензолга айланишини тезлаштиради:

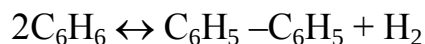


Метилциклогексаннинг дегидратланишидан толуол ва бошқа шунга ўхшашлар ҳосил бўлади. н-гексаннинг бензолга, н-гептаннинг толуол ва ҳоказоларга айлантирадиган каталитик реакцияларнинг топилиши (дегидроциклизация) Зелинский ва бошқа олимларнинг мактабига мансубдир;



Масалан, н-гептандан 490°C да, атмосфера босимида, катализаторда (алюминий оксид сиртидаги хром (III)-оксид Cr_2O_3 бир марта ўтганда гептан массаси ҳажмининг 40% миқдорида толуол ҳосил бўлади. Ҳарорат ҳамда дастлабки углеводород молекуласидаги углерод атомларининг сони ортиши билан бу реакцияларнинг тезлиги ҳам ортади. Масалан, бир хил шароитларда гексаннинг ўзгариш даражаси 19,5%, гептанники — 36%, октанники — 46% га тенг.

Асосий реакциялар билан бир вақтда албатта, қўшимча шу жумладан, конденсирланган бирикмалар ҳосил қиладиган реакциялар ҳам боради. Натижада катализатор сиртида кокс ажралиб қолади. Бу процесснинг бошланғич босқичи - икки молекула бензолдан бир молекула дифенил ҳосил бўлишидир:



Водород босими ортганда ноқулай шароитлар яратилади. Нафтен углеводородларни дегидратлаб ва парафин углеводородларни дегидроциклизация

қилиб бензинларнинг октат сонини ошириш ва индивидуал ароматик углеводородлар ишлаб чиқариш ҳажмини амалда чексиз кўпайтириш мумкин.

18-§. Ароматик углеводородлар ҳосил қилишнинг оптимал шароитлари

Ароматизациялаш учун қандай хом ашёдан фойдаланиш энг мақсадга мувофиқ? Хом ашёда ароматик углеводородларга айланиш хусусиятига эга нормал парафин ва нафтен углеводородлар анча миқдорда бўлиши керак.

Циклогексан, гексан ва уларнинг яқин гомологларининг қайнаш ҳароратсидан кўриниб турибдики, қонга ишлаб реформинг-бензин олиш учун тўғридан-тўғри ҳайдаб олинган, қайнаш ҳароратлари тахминан 180°C га тенг бўлган бензинлар ва лигроинлар тўғри келади. Тоза углеводородлар олиш учун яхшиси қисқа ҳарорат доирасида қайнайдиған фракцияларни танлаш керак.

Саноатда катализатор сифатида алюминий оксид сиртидаги платина (0,5% яқин) энг кўп қўлланилади. Бу катализатор юқори селективликка эга, аммо унга сульфидли бирикмалар қўшилади. Кокс ҳосил бўлиш тезлигини камайтириш учун реакцион аралашма таркибига водород (1 моль углеводородга 10 мольгача) юборилади. Бунинг учун реакторда юқори босим (хом ашё таркиби ва ишлаб чиқариш мақсадларига қараб 2—7 Мн/м² га яқин) сақлаб туриш керак. 500°C га яқин ҳарорат оптимал бўлиб, бу ҳароратда асосий каталитик реакциялар етарли даражада тез боради. Мисол учун қайнаш ҳароратси 85 – 110°C оралиғида бўлган нефть фракциясини қайта ишлаш ҳақидаги қуйидаги маълумотларни келтирамиз: 490 С, 2 Мн/м² да ароматик углеводородлар чиқими 35% га яқин. Шу билан бир вақтда қўшимча маҳсулот - концентрланган водород ҳам ҳосил бўлади. У аммиак синтез қилиш, гидрокрекинглаш (Н₂ иштирокида крекинглаш) ёки нефть маҳсулотларини тозалаш (гидротозалаш) учун ишлатилади.

Технологик процесснинг схемаси қандай? Сульфидли бирикмалардан тозаланган нефть фракцияси айланаётган водород билан аралаштирилиб печда қиздирилади ва платина катализаторли реакторга киритилади. Содир бўладиган процесс бутунлай эндотермик бўлгани учун реакция вақтида иссиқлик бериш керак, шу мақсадда реакторларга иситгич ўрнатилади. Буг-газ аралашмаси

совиганидан кейин водород конденсирланиб бўлган суюқликдан ажратилади ва унинг бир қисми реакторга қайтарилади. Бир нечта реактор ўрнатиб, булардан биттаси навбат билан коксни ёндириб, катализаторни регенерациялаш учун ўчириб турилади.

19-§. Ароматик бирикмаларнинг саноатда олиниши

Тошкўмирни қуруқ хайдаш, юқорида айтиб ўтилганидек, ароматик углеводородлар олишнинг асосий манбаидир. Тошкўмир реторталарда ёки кокслати печларида ҳаво киритмасдан 1000-300°C да қиздирилса унинг таркибидаги органик моддалар парчаланиб қаттиқ, суюқ ҳамда газсимон маҳсулотлар ҳосил қилади. Қуруқ хайдалганда олинадиган қаттиқ ҳолатдаги маҳсулот — кокс — кул аралашган углероддан иборат ғовак массадир. Кокс металлургияда металллар олишда, асосан пўлат ишлаб чиқаришда қайтарувчи сифатида ишлатилади. Қуруқ хайдашда олинадиган суюқ ҳолатдаги маҳсулот тошкўмир смоласи (аммиакли сув)дир. Газсимон маҳсулотлар эса умумий ном билан кокс гази дейилади. (IV бобга қаранг.) Тозаланмаган кокс гази таркибида 25—35 г/м³ миқдорда ароматик углеводородлар аралашмаси бўлиб, уларнинг 70—80 проценти бензол, 16—20 проценти толуол, 5 проценти ксилол ва 9 проценти бошқа бирикмалардан иборат бўлади. Кокс газининг таркиби кумирнинг нави ҳамда, кокслаш режимига боғлиқ. Одатда кокс гази таркибида водород (тозаланган кокс газида ҳажм жиҳатдан 52%), метан (32%) ва озроқ миқдорда углерод (II)-оксид карбонат ангидрид, азот, этилен углеводородлар ҳамда бошқа моддалар бўлади. Кокс батареяларида олинадиган кокс гази смолалар, аммиак ҳамда таркибида 60% атрофида ароматик моддалар бўлган енгил мойни тутиб қолувчи ютгичлар орқали ўтказилади. Енгил мойни тутиб қолишнинг муҳим иқтисодий аҳамияти бор: ундан олинадиган бензол тошкўмир смоласидан олинадиган бензолдан деярли икки баравар арзонга тушади. Ҳозирги пайтда бензолнинг кўп қисми (90%га яқини) худди ана шу усулда ва фақат озгина қисмигина тошкўмир смоласини фракциялаб хайдаш йўли билан олинади. Тозаланган кокс газидан кокслаш батареяларини қиздириш учун

фойдаланилади. Тошкўмир смоласини қайта ишлаш. Газ заводларида тошкўмирни кокслаш пайтида олинадиган тошкўмир смоласи дастлабки пайтларда ишлатилмасдан ташлаб юборилар эди. Кейинчалик унинг таркибида кўпгина фойдали моддалар топилди, ҳозирги пайтда эса тошкўмир смоласидан 120 хилдан ортиқ турли маҳсулотлар, шу жумладан ароматик углеводородлар ҳам ажратиб олинган. Кўмирни кокслаш пайтида унинг оғирлигига нисбатан олганда 3—6% тошкўмир смоласи ҳосил бўлади. Тошкўмир-смоласи фракциялаб ҳайдалганда қуйидаги моддалар олинади:

1) 160°C гача ҳароратда ҳайдаладиган енгил мой; таркибида (смола оғирлигининг 2 .проценти гача) бензол, толуол, ксилол ва бошқа моддалар бўлади.

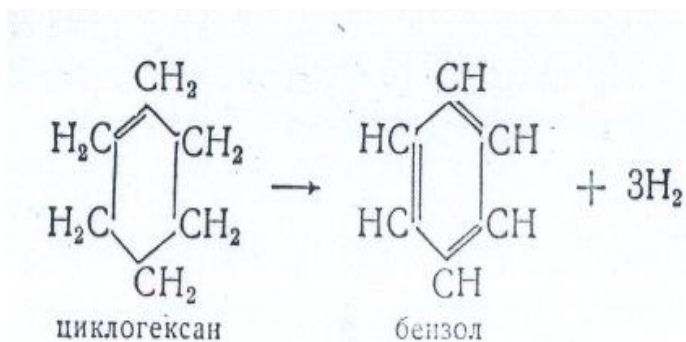
2) 160—230°C да ҳайдаладиган ўрта (карбол) мой, феноллардан таркиб топган бўлиб, у смола оғирлигининг 12 проценти гача миқдорда ҳосил бўлади.

3) 230—270°C да ҳайдаладиган ва таркибида нафталин бўладиган оғир мой (креозот мойи), у смола оғирлигининг 8—10 проценти миқдорида ҳосил бўлади.

4) 270—360°C да ҳайдаладиган, таркибида антрацен ва бошқа бирикмалар бўладиган яшил мой (антрацен мойи) смола оғирлигининг 18—23 проценти ҳосил бўлади.

Тошкўмир смоласи ҳайдалгандан кейин қуюқ масса қорамой қолади, у лаклар тайёрлашда, йўлларни асфальтлашда ва шпалларга шимдиришда ишлатилади. Қуруқ ҳайдашда олинадиган ароматик углеводородлар кенг умумий унуми кўмир оғирлигига нисбатан тахминан 1 процентни ташкил этади.

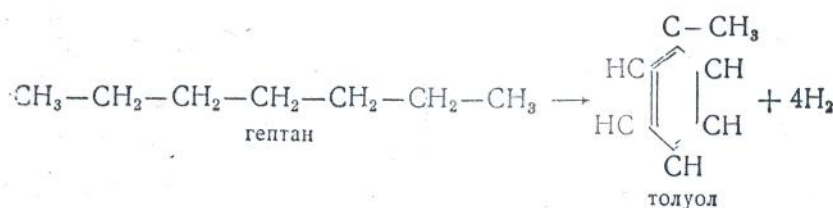
Ароматик углеводородларнинг нефтдан олиниши. Жадал ривожланиб бораётган синтетик материаллар саноатини таъминлаш учун кокс-кимё саноатининг ароматик углеводород ресурслари етарли бўлмай қолди. Нефть бундай моддалар олиш учун янги манба бўлиб қолди. Унинг таркибидаги



углеводородларни қайта ишлаш саноат учун зарур бирикмалар олишни таъминлайдиган процессларни муайян йўналишда амалга оширишга имкон беради. Бу жихатдан олганда тош-кўмирни курук ҳайдаш нисбатан кам имкониятларга эга.

Нефть маҳсулотларидан ароматик углеводородлар олишнинг асосий усули биринчи марта Н.Д.Зеленский. Б.А.Казапский ва бошқа совет олимлари томонидан яратилган нефтни каталитик дегидрогенлаш усулидир. Алюминий оксид сиртига қопланган платина одатда катализатор вазифасини ўтайди. Шунинг учун бу процесс платформинг дейилади. У 500°С га яқин ҳарорат ва 30—40 атм босим таъсирида олиб борилади унда нафтен углеводородлар дегидрогенланади.

Реакция маҳсулотлари таркибида, одатда, 50 процентгача ароматик углеводородлар бўлади.



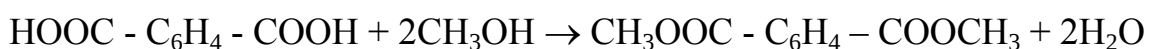
Савол ва топшириқлар

- 1.Органик маҳсулотлар синтез қилиш учун ишлатиладиган углеводородларни дегидратлашнинг аҳамиятини кўрсатадиган схема тузинг.
- 2.Алкенлар ва алкадиенларнинг реакцияга киришиш хусусияти кучлилиги нима билан тушунтирилади? Булар учун реакцияларнинг қайси типлари хос?
- 3.Алкенлар, алкадиенлар ва ароматик углеводородлар ишлаб чиқариш учун ишлатиладиган барча хом ашё турларини таққосланг, уларни қиёсий баҳоланг.
- 4.Этанни, бутанни дегидратлаш ва углеводородларни ароматлаш каби физика-кимёвий хусусиятларга эга реакцияларни бошқаришнинг умумий қонуниятлари қандай? Булар қайси синфларга тааллуқли?
- 5.Материални умумлаштириб, мувозанат, кинетика хомашё ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитлари, реакторларнинг тузилиши, технологик схемалар ҳақидаги маълумотларни ўз ичига оладиган дегидратлаш процессларини характерлаб беринг.

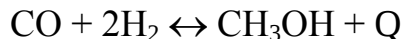
МЕТАНОЛНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ

20-§. Метанолнинг қўлланиши ва ишлаб чиқариш усуллари.

Метанол асосий кимёвий маҳсулотлар жумласига киради. У кўп ишлаб чиқаришларда ярим маҳсулот ҳамда эритувчи сифатида ишлатилади. Метанолнинг кўп қисми оксидланиб, формальдегидга айланади. Метанол метилловчи модда сифатида ишлатилади. Масалан, терефтал кислота билан метанолнинг ўзаро реакцияга киришуvidан диметилтерефталат (лавсан сингез қилиш учун дастлабки модда) олинади:



Дастлаб ёғочни ҳаво иштирокисиз (қуруқ ҳайдаб) қиздириб, писта кўмир ва сирка кислота билан бир қаторда метанол ҳам олинар эди. Полимерлар ишлаб чиқариш ривожланиши билан метанол синтез қилиш усулини ишлаб чиқиш зарурати туғилди. 1923 йилда биринчи марта углерод (II)-оксид CO ва водороддан метанол синтез қилиш қурилмаси ишга туширилди:



Тошкўмир коксини газлаштириб дастлабки газлар аралашмаси олинар эди. Ҳозирги вақтда метанол синтез қилиш ҳам худди аммиак синтези каби, табиий ёнувчи газга асосланади. Метанол ишлаб чиқаришнинг бу усули ҳозирги вақтда жуда мукамал. Парафин углеводородларни (метан, этан, пропанни), углерод (II)-оксид ва водородга қайта ишлаш босқичини, четга қолдириб бевосита метанолга айлантириш мукинми? Бу соҳада 30-йиллардан бери ишлар олиб борилади, аммо ҳалигача катта ютуққа эришилгани йўқ.. Асосий қийинлик шундан иборатки, метанол ва углеводородларнинг чала оксидланишидан ҳосил бўлган бошқа маҳсулотлар процесс давомида осон оксидланади. Натижада турли моддалар аралашмаси, жумладан углерод (IV)-оксид ва сув, озроқ метанол ҳосил бўлади.

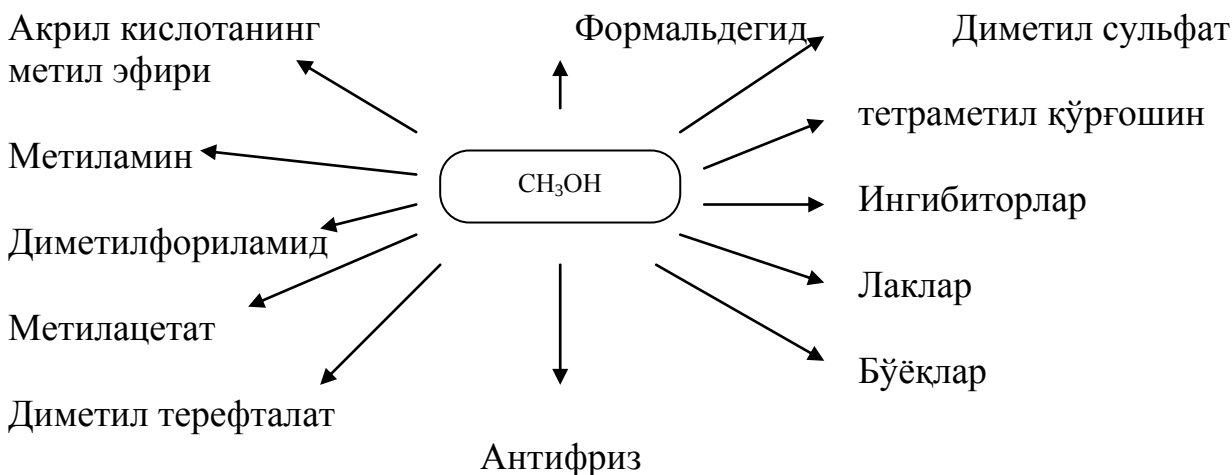
21-§. Углерод (II)-оксид CO ва водороддан метанол синтез қилишнинг физика-кимёвий характеристикаси

Метил спирти (метанол, CH_3OH) – кўплаб маҳсулотлар олиш учун муҳим бирикма ҳисобланади. (82-расм) Тоза ҳолда метанол эритувчи ва мотор ёқилғиси сонини оширувчи реагент сифатида қўлланилади. У рангсиз суюқлик бўлиб, молекуляр оғирлиги $32 \rho = 793 \text{ кг/м}^3$ (20°C) қайнаш ҳарорати $64,8^\circ\text{C}$ ($337,8\text{K}$).

Суюқланиш ҳарорати – $97,8^\circ\text{C}$ ($175,2\text{K}$)/ ($\text{кг}\cdot\text{K}$) Ўртача солиштира иссиқлик сифими $2,516 \text{ кДж}$.

Метанол буғларининг ҳаво билан ҳосил қилган аралашмасининг портлаш чегараси $5,5 - 36,5\%$ (ҳажм усулида)

82-расм. Органик синтезда метанолнинг қўлланилиши.



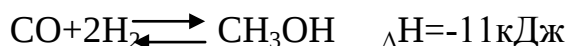
Метанол синтези учун ҳам ашё сифатида CO ва H_2 олинади. Метил спиртининг синтези физик-кимёвий шароитлари жихатидан, ҳамда технологик қурилмалари аммиак синтезига ўхшашдир. Жараён юқори ҳарорат ва босим остида катализатор иштирокида олиб борилади. Маҳсулот чиқиши жуда кам бўлгани учун жараён циклик равишда олиб борилади. Битта циклнинг чиқиши 4% .

22-§ Метанол синтез қилинадиган оптимал шароитлар

Жараён $620-680 \text{ K}$ $20-30 \text{ мПа}$ да, ҳажмий тезлиги $V=35000/40000 \text{ соат}^{-1}$ цинкхромли катализатор ($\text{ZnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$) иштирокида олиб борилади, ёки $490-570 \text{ K}$ $5-10 \text{ мПа}$ ва $V=8000/10000 \text{ с}^{-1}$ паст ҳароратли, мис тутувчи катализатор

(CuO+ZnO+Al₂O₃ еки CuO+ZnO+Cr₂O₃) иштирокида олиб борилади.

Синтез учун газлар аралашмаси 1/4 дан 1/8 нисбатда олинади. Метанол синтези қайтар экзотермик жараёндир.



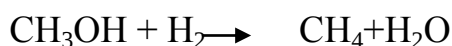
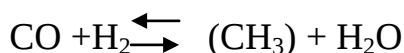
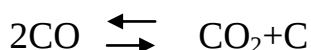
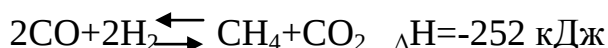
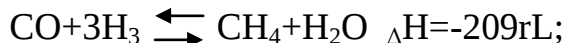
Мувозанат константаси қуйидаги тенглама орқали ифодаланилади:

$$K_1 = \frac{P \cdot \text{CH}_3\text{OH}}{P \cdot \text{CO} \cdot P \cdot 2\text{H}_2}$$

Ҳарорат кўтарилиши, билан Kp пасаяди ва кундаги тенгламадан топилади:

$$\lg K_p = 10,826 + 3886/T - 8,1421 \lg T + 2470 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Паст ҳароратда мувозанат ўнг томонга кучли силжитилса реакция жуда секин кетади. Босимни пасайтириб, ҳарорат кўтарилса кундаги қўшимча реакциялар кетади:



Катализатор активлиги ва олинган маҳсулотларнинг таркибига қараб қўшимча маҳсулот миқдори турлича ҳосил бўлади. Кўпинча метан аралашма таркибида бўлади.

Реакциянинг умумий тезлиги Телекин тенгламаси орқали топилади:

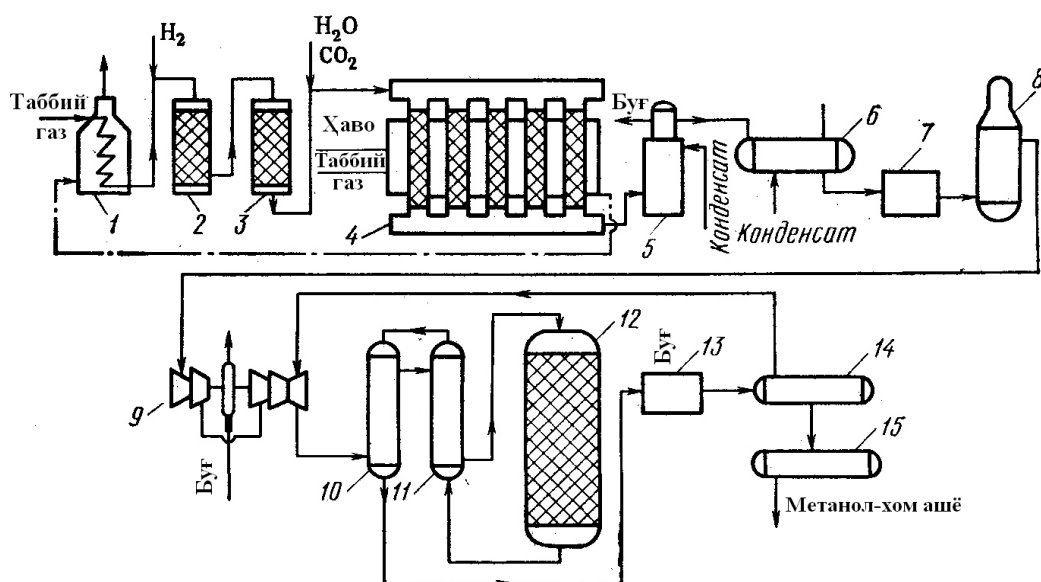
$$V = \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}^{0.25}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.25}} - k_2 \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.25}}{P_{\text{CO}}^{0.25}}$$

k_1 ва k_2 тўғри ва тескари реакция тезлиги. Тўғри реакциянинг энергия активацияси 100 кДж/моль га тенг.

Жараён экзотермик бўлгани сабабли ва T аниқ бошқарилган бўлиши кераклиги учун дастлабки реагентлар, яъни синтез-газ совуқ ҳолда аппаратга юборилади. Синтез газ полкалар оралиғида текис тақсимлангач харорат кўтарилади. Полкаларга катализатор жойлаштирилгандир. Аппарат деворлари водород таъсирида коррозияга учрамаслиги учун, яна темирпентокарбонил ҳосил бўлишини камайтириш учун, деворлар легирланган пўлатдан ясалади. Темирпентокарбонил термик парчаланиб майда дисперс темирга айланади ва у қўшимча реакцияларни катализлаши мумкин.

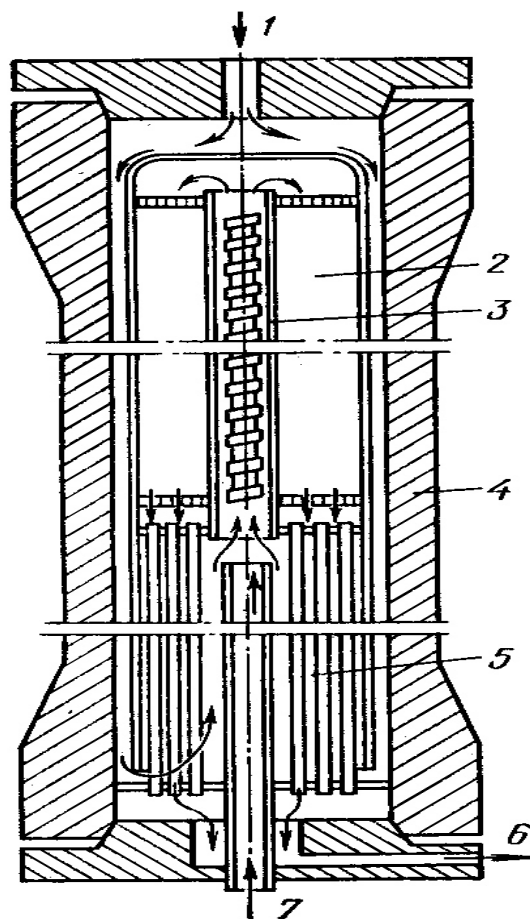
Метанол синтезининг технологик схемаси 83-расмда берилган. Синтез-газ 1-2 мПа босимда скрубберга сув билан ювилиши учун юборилади. (CO_2 ювилиб чиқиб кетади). Сўнг газ керакли босимгача сиқилиб актив кўмир тўлдирилган адсорберга темирпентокарбонилдан тозалаш учун юборилади.

Ундан иккита оқим бўлиб чиқади. Биринчи оқим иситилиб синтез колонкага юқоридан



83-расм. Метанол синтезининг схемаси.

1-скруббер, 2-адсорбер, 3-иссиқлик алмашгич, 4-синтез минораси, 5-совитгич, 6-сепаратор (ажратгич), 7,8-ректификацион миноралар, I-синтез-газ, II-сув, III-реакция газы, IV-метанол маҳсулоти, V-димтил эфири, VI-метанол, VII-юқори спиртлар.



84-рasm. Метанолни синтез қилувчи миноранинг схемаси.

1- асосий газнинг кириши; 2- катализаторли кути; 3- электр иситкичлар; 4- минора деворлари; 5- иссиқлик алмаштиргич; 6- газ чиқиши; 7- байпасли газнинг кириши.

беради(84-рasm). Иккинчи оқим эса газ таксимлагич орқали катализатор қатламларига юборилади. Ҳар бир полка (катализатор қатлами) адиабатик режимда ишлайди. Аппарат бутунлигича эса – поғонали газни совитувчи принципда ишлайди. Айрим ҳолларда трубали политермик режимда ишловчи аппаратлар қўлланади.

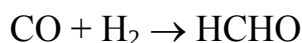
Газ аралашмаси 5-совитгичда совитилиб 6 ажратгичга тушади. Бу ерда конденсат реакцияга киришмаган газлардан ажратиблиб жараёнга қайтарилади. Конденсат, яъни метанол хом-ашё 7 ректификацион колонкага келади. Колонканинг энг тепа қисмида диметилэфир хайдаб олинади.

Қолган куб суюқлик 7 дан 8 минорага юборилади. Бу ерда дистиллят сифатида метанол сув билан бирга ажратибли олинади. Сўнгра метанол сувдан кучли буғ ёрдамида ажратибли олинади. 8 минорада қолган куб аралашма юқори

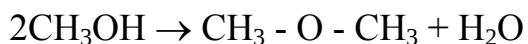
спиртлар аралашмаси бўлиб улар ҳам чиқазиб юборилади. Метанолнинг умумий чиқиши 85-95% ни ташкил қилади.

Жараён пайтида чиқадиган чиқинди газлар буғ қозонларида буғ олишда ёқилғи сифатида ишлатилади. Метанол ишлаб чиқаришда чиқган оқава сувлар таркибида 0,3% метанол ва углероднинг кислородли бошқа бирикмалари бўлади. Бу сувларни тўлиқ тозалаш учун биологик усул қўлланади. Актив ил бўлган агротенкалар кислород билан тўйинтирилади ва ундан оқава сув ўтказилганда микроорганизмлар биологик оксидланиш жараёнида иштирок этиб органик аралашмаларни CO_2 ва H_2O гача айлантириб берадилар.

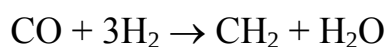
Углерод (II)-оксид CO водород билан катализатор иштирокисиз ўзаро таъсирлашуvidан метанол ҳосил бўлмайди. Углерод (II)-оксид ва водороднинг ўзаро реакциясини метанол ҳосил бўлиш томонига йўналтирадиган моддалар маълум: — булар, рух оксид ва мисдир. Рух оксид ва хром (VI)-оксид CrO_3 дан ҳамда мис, рух тузларига алюминий оксид (рух-алюминий-мис) қўшиб саноат талабларига жавоб берадиган катализаторлар олинади. Рух-хромли катализаторлар $380\text{—}400^\circ\text{C}$ да, мисли катализаторлар эса 250°C даёқ активдир. Катализаторларга сульфидли бирикмалар қўшилади; сульфидли бирикмалар мисли катализаторларга тез таъсир этади. Метанол синтез қилинадиган энг қулай шароитларда спирт-хом ашё таркибида 5% гача сув ва турли органик бирикмалар, булардан диметил эфир ва юқори спиртлар бўлади. Метанол синтез бўлиши билан бир вақтда бошқа реакциялар ҳам боради:



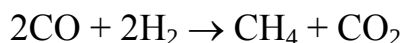
Чумоли альдегид



Диметил эфир



Метан



Метан

1 т тоза маҳсулот учун CO билан H₂ нинг стехиометрик аралашмасидан 2500 м³ сарфланса, амалда қанча метил спирт ҳосил йўлишини ҳисобланг.

Мувозанатни метанол ҳосил бўлиб, томонига силжитиш учун ҳарорат, босим ва дастлабки газлар аралашмасини қайси йўналишда ўзгартириш керак?

Сифатга баҳо бериб, мувозанат ҳақидаги миқдорий маълумотларга (қўшимча реакциялар ҳисобга олинмайдиган ҳисоблаш маълумотлари) қаранг. Метанолнинг мувозанат концентрациясининг реагентларнинг стехиометрик нисбатида босимга ва ҳароратга боғлиқлиги қуйидагича:

Босим, Мн/м ² ларда	Метанолнинг концентрацияси, ҳажмга нисбатан % ҳисобида	
	300°С да	350° С да
0,981	0	0
9,81	26,3	- 8,2
19,62	54,0	24,0
29,43	75,5	40,04
39,24	86,0	55,5

Шундай қилиб, 1 Мн/м² гача босимда ва 300-350°С ҳароратда метанол амалда ҳосил бўлмайди. Фақат юқори босимдагина қанча бўлмасин кўпроқ унум билан метанол ҳосил қилиш мумкин. Аммиак билан метанолнинг синтезини таққослаб, сиз уларнинг бир-бирига яқинлигини тезда пайқайсиз. Аммо метанол синтези, аммиак синтездан фарқ қилиб мураккаб реакциядир. Шунинг учун ҳарорат, босим ва реагентлар ўзаро нисбатининг ўзгариши фақат метанолнинг мувозанати силжишигагина эмас, балки бошқа реакцияларга ҳам таъсир этади. Масалан, дастлабки газлар аралашмаси стехиометрик таркибга эга бўлганда метанолнинг мувозанат чиқими энг юқори бўлади. Аммо экспериментал маълумотларга кўра дастлабки аралашма бундай таркибга эга бўлганда қўшилмалар спирт хом ашё таркибида водород мўл бўлгандагина кўп бўлади — водороднинг углерод (II)-оксидга нисбатининг ортиши (маълум чегарагача) натижасида қўшимча маҳсулотлар кам ҳосил бўлади. Метанол чиқими оддий, қайтар, экзотермик реакциялардан фарқ этиб, маълум ҳароратда (бошқа омиллардан ва дастлаб катализаторнинг таркиби ўзгариши билан ўзгарадиган) максимал бўлиб қолади. Шундай қилиб, кўриб ўтилаётган реакция мураккаб, қайтар (нотўғри мувозанат

ҳолатга эга), экзотермик, гетероген-каталитикдир.

22-§ Метанол синтез қилинадиган оптимал шароитлар

Савол ва топшириқлар

Аммиак синтез қилинадиган қурилмалар барпо этилганидан кейин тез орада саноатда углерод (II)-оксид ва водороддан метанол синтез қилиш амалга оширилди. Ҳар икки синтезнинг оптимал шароитлари ҳамда барча жиҳозлари шу даражада ўхшаш-ки, у ёки бу маҳсулотга бўлган талабга қараб цехларда бир неча марта гоҳ аммиак синтез қилинади, гоҳ метанол ишлаб чиқарилади. Ушбу китоб муаллифи шу параграф охирида берилган саволларга сизнинг мустақил жавоб қайтаришингизга умид қилади.

1. Нима учун айланаётган газнинг бир қисмини циклдан чиқариб юбориш керак?
2. Аммиак синтез қилиш ва метанол синтез қилиш учун ишлатиладиган дастлабки газлар аралашмаси таркибини танлаш нима билан фарқланади?
3. Метанол синтез қилинадиган ва аммиак оксидланадиган оптимал ҳарорат танлашда қандай умумлик бор?
4. Аммиак синтез қилиш ва метанол синтез қилиш учун вақт танлаш нима билан фарқ қилади?
5. Метанол синтез қилинадиган оптимал шароитлар танланг, метанол синтез қилинадиган колоннанинг тузилиш принципини кўрсатинг, технологик процесснинг схемасини ва колоннанинг эскизини чизинг. Бу топшириқни бажаришда процесс тўғрисидаги физик-кимёвий маълумотлардан, айти синф реакцияларининг бошқариш қонуниятларидан ҳамда бу топшириқлар сиз илгари ўрганган ишлаб чиқаришларда қандай ҳал этилганлиги ҳақидаги маълумотлардан фойдаланинг. Ўзингизнинг жавоб ва хулосаларингизни қуйида келтирилган маълумотлар билан таққосланг.

Ж а в о б. Процесс реакцияга киришмаган реагентларни ёпиқ циклда айланиши схемаси бўйича ўтказилади. Рух-хромли ёки рух-алюминий-мисли катализатор қўлланилади. Бутун катализ зонасида кўпроқ ёки камроқ бир хил ҳарорат, масалан, рух-хромли-катализаторда $370\text{—}395^{\circ}\text{C}$, рух-алюминий-мисли катализаторда $230\text{—}275^{\circ}\text{C}$ сақланади. Босим ҳам аммиак синтез қилиш

мулоҳазаси асосида танланади, аммо унинг қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлишига таъсир этишини ҳисобга олиш керак - бу $25-40 \text{ Мн/м}^2$, янги, анча актив катализаторларда 5 Мн/м^2 га тенг.

Янги ҳосил қилинган газ сульфидли бирикмалардан тозаланган ва таркибида оз микдорда (инерт газлар (азот, метан, аргон) бўлиши керак. Синтез колоннасига стехиометрик микдорга қараганда водород микдорида икки баравар кўп газлар аралашмаси юборилади. Бирикиш вақти (бошқа шароитларга боғлиқ ҳолда) 10—40 сек белгиланади (бирикиш муддати тўрт марта қисқарганда катализаторнинг унумдорлигига тахминан икки баравар ортади. Учувчан темир карбонилнинг (пўлатга юқори ҳароратда углерод (II)-оксид СО нинг таъсиридан ҳосил бўлган маҳсулот ҳосил бўлишини бутунлай йўқотиб бўлмагани учун айланадиган газлар аралашмаси активлаштирилган кўмир билан филтрларда тозаланadi. Метанол синтез қилинадиган колоннанинг тузилиши аммак синтез қилинадиган колоннанинг тахминан айнан ўзидир. Синтез колоннасининг қуввати кейинги йилларда кескин ортиб кетди, суткасига 100 дан 1000 т га ва ундан ортиққа кўпайди, шунга кўра солиштирма маблағ сарфи ҳамда маҳсулотнинг таннархи анча камайиб бормоқда, меҳнат унумдорлиги ортмоқда, реакцияда ҳосил бўлган иссиқликдан яхши фойдаланилмоқда. Процессни бошқариш автоматлаштирилган каталитик оптимал ҳароратси (колоннага газ боршини автомат суратда ўзгартириб туриш орқали), босим, йиғичдаги метанолнинг микдори ва бошқалар сақланмоқда.

6. Табиий газдан метанол ва аммиак ишлаб чиқаришни қандай қилиб бир-бирига ўхшаши мумкин.

7. Сизнинг фикрингизча метанол синтез қилинадиган цех аппаратчисининг вазифаси нима ва метанол синтез қилинадиган катта қурилмани бошқариш учун у қандай билимга эга бўлиши керак?

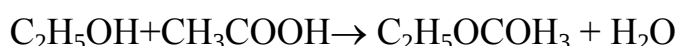
ЭТАНОЛ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

23-§. Этил спирт (этанол) нинг ишлатилиши ва ишлаб чиқарилиш усуллари

Этил спирти ишлаб чиқарилиш хажми жихатидан органик моддалар ичида

биринчи ўринни эгаллайди. Йилдан йилга озиқ-овқат хом-ашёсидан, яъни табиий маҳсулотлардан спирт олиш жараёни синтетик усулда спирт олишга қараганда ахамиятини йўқотмокда. Илгари вақтларда этил спирт фақат крахмал ёки глюкозани — целлюлозанинг гидролизланиш маҳсулотини бижғитиб олинар эди. Органик синтезнинг ривожланиши билан уни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқиш зарур бўлиб қолди. Синтетик усулда олинган спирт табиий усулда олинган спиртга қараганда арзонга тушади, кам меҳнатни талаб қилади.

Синтетик этил спирт этиленни гидратациялаш билан олинади:



Дастлаб саноатда икки босқичдан иборат процесс: алкилсульфат ҳосил қилиш ва унинг гидролизи ўзлаштирилган эди. Бу усул ҳозирги вақтда ҳам қўлланилади, аммо этиленни биз кўриб ўтаётганимиздек, тўғридан-тўғри гидратациялаш анча самаралидир.

Этилен гидратацияси икки хил усулда амалга оширилади: 1. сульфат кислота иштирокида 2. тўғридан-тўғри сув буғлари билан катализатор иштирокида.

Этил спирт эритувчи ҳамда суюқ ёқилғи сифатида, мураккаб эфирлар, ацетальдегид ва бошқа маҳсулотлар олиш учун хом-ашё сифатида кенг ишлатилади. Этилацетатнинг кўп миқдори нитроцеллюлоза лакларни ишлаб чиқаришда эритувчи сифатида ишлатилади. Этилендан (анча қиммат турадиган ацетилен ўрнига) ацетальдегид ишлаб чиқариш усуллари билан бири этил спиртни дегидратациялашдир.

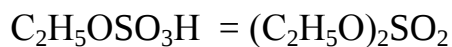
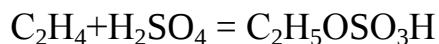
Сульфат кислотали гидратация усулида этанолни олиш

А.М Бутлеров томонидан кашф этилган бу усул уруш йилларидан сўнг саноатда қўлланилди. Сульфат кислотали гидротация тўртта босқичдан иборат:

- 1) этиленнинг сульфат кислота билан абсорбцияси ва эфир ҳосил бўлиши;
- 2) ҳосил бўлган эфирнинг гидролизи;
- 3) спиртни ажратиб олиш ва уни ректификацияланиши;
- 4) сульфат кислотани концентрлаш.

Этиленни сульфат кислота билан таъсирлашуви икки босқичдан иборат. Аввал этилен сульфат кислотада физик эрийди. Сўнг иккала компонент гомоген

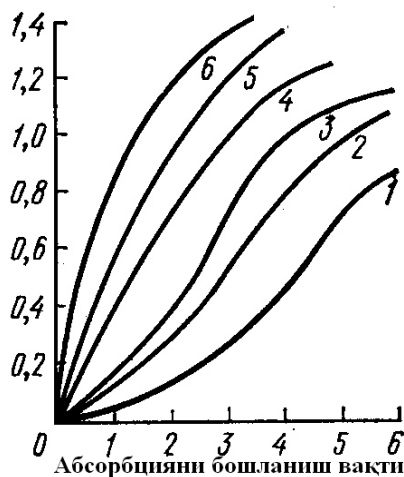
таъсирлашиб алкилсульфат ҳосил қилади:



Сульфат кислотанинг концентрацияси қанчалик юқори бўлса, шунчалик этиленни эриши юқори бўлади. Шунинг учун жараёнда 97-98% кислота ишлатилади. Жараённинг оптимал ҳароратси 65-75⁰С. Ҳароратни янада оширсак этил сульфат кислотанинг ҳосил бўлиши камайиб боради.

Жараёнга босимнинг тасвири 84-расмда график кўринишда берилган.

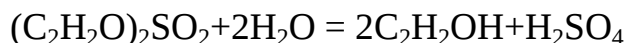
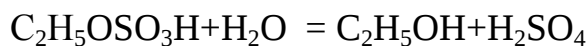
Босим кўтарилиши билан этиленнинг кислотага адсорбцияси ортиб боради. Жараён учун реагентларнинг аралашishi хам катта аҳамиятга эга. Саноатда насадкали минорага қараганда аралаштиришни тўлиқ таъминлайдиган барботажли миноралар қўлланилади.



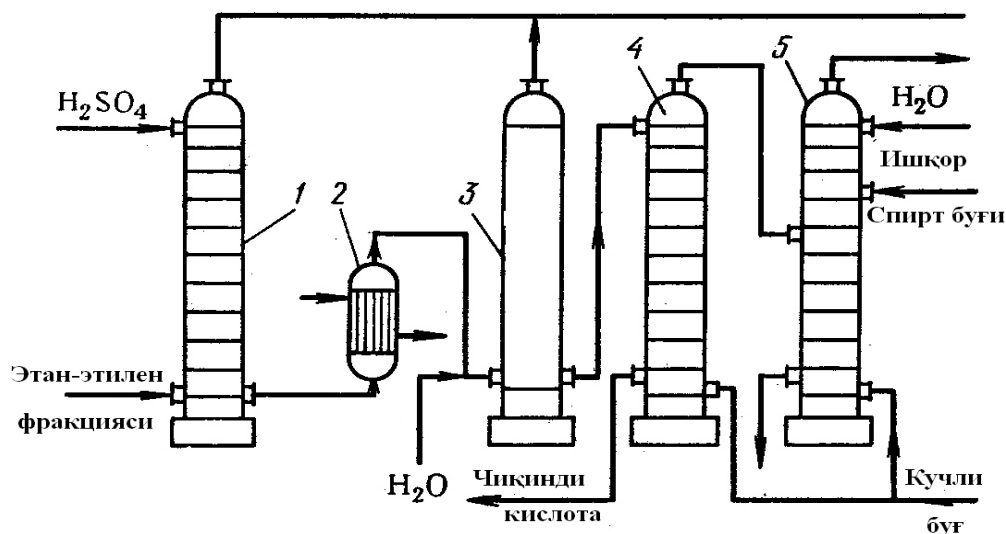
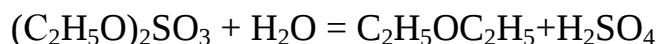
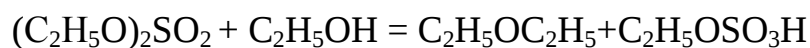
84 – Расм. Босимнинг сульфат кислотанинг этилен билан тўйиниш даражасига бўғлиқлиги.

1-1 мПа; 5-1,65 мПа; 6-2,36 мПа.

Иккинчи босқичда қуйидаги гидролиз реакцияси кетади:



асосий реакциядан ташқари қўшимча реакциялар кетади:



85- расм. Этил спиртини сульфат кислотали гидратация усулида ишлаб чиқариш. 1-абсорбер; 2- иссиқлик алмаштиргич; 3- гидролизёр; 4- буғлатувчи минора; 5- нейтралловчи минора.

қўшимча маҳсулот сифатида диэтил эфири, ацеталдегид, этилен полимерлари ҳосил бўлади. Диэтил эфирини ҳосил бўлишини камайтириш учун жараён тез олиб борилади ва ҳосил бўлган спирт дарҳол хайдаб олинади. Этиленнинг сульфат кислота иштирокида гидратланиш технологик схемаси 85-расмда берилган.

24-§. Этиленни бевосита гидратациялашнинг физик-кимёвий характеристикаси

Тўйинмаган углеводородларнинг ҳамма гидратация реакциялари каби бу реакция ҳам қайтар, мураккаб, экзотермик (озроқ иссиқлик эффектига эга) ва каталитикдир.

300°C да ва реакцияга киришувчи моддаларнинг стехиометрик таркибида этиленнинг (қўшимча реакцияларни ҳисобга олмаган ҳолда) этил спиртга айланиш мувозанат даражаси босим кўтарилиши билан ортади:

Босим, Мн.м ² ларда	Этиленнинг ўзгариш даражаси, % ларда
4,9	6,7
7,85	10,3
9,8	12,5
14,7	18,3

7, 85 Мн/м² да ва аралашманинг стехиометрик таркибида этиленнинг айланиш даражаси ҳарорат ортганда камаяди:

Ҳарорат, °С да	Этиленнинг ўзгариш даражаси, % да
150	65
200	38,7
250	21,4
300	10,3
350	5,6

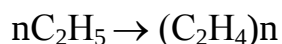
H₂O : C₂ H₄ (7,85 Мн/м², 290⁰С) нисбат ортганда айланиш даражаси кўпаяди:

H ₂ O: C ₂ H ₄ нисбати	Этиленнинг ўзгариш даражаси, % да
0,6	8,53
0,8	10,15
1	11,6

Этиленни гидратациялашда катта юзадаги, масалан, крекингнинг алюмосиликат катализаторидаги фосфат кислота катализатор бўлиб хизмат қилади. 300⁰С да реакция жуда тез боради. Дастлабки моддалар ва этил спирт бу ҳароратда буғ ҳолатида бўлади, демак бу гетероген каталитик реакциядир. Бундай шароитларда фосфат кислота секин-аста учиб кетади ва катализаторнинг активлиги камаяди. Бундай камчиликлардан холи бўлган катализаторлар кидирилмоқда. Вольфрам оксид WO₃ бундай катализаторлар жумласидандир, у этил спирт синтез қилиш шароитларида учиб кетмайди. Фосфат кислотали катализаторда қўшимча реакцияларни бутунлай йўқотий бўлмайди.

Энг қулай шароитларда этиленнинг 93% и этил спиртга айланади, қолган 5% и - қўшимча маҳсулотлар, шу жумладан смолаларга — этилениинг жуда кучли полимерланиш маҳсулотига айланади. Улар катализатор орасига йиғилади ва тахминан бир ойдан кейин унинг активлиги шу даражада камайиб кетадики, смолани ёндириб ва қўшимча фосфат кислота шимдиришга тўғри келади. Этилен ва этил спиртнинг кимёвий хоссаларидан этил спирт синтез қилишда қандай қўшимча реакциялар бориши мумкинлигини ўйлаб кўринг.

Қўшимча реакциялардан этиленнинг полимерланиш диэтил эфир ва ацетальегиднинг ҳосил бўлиш реакциялари энг катта аҳамиятга эга:

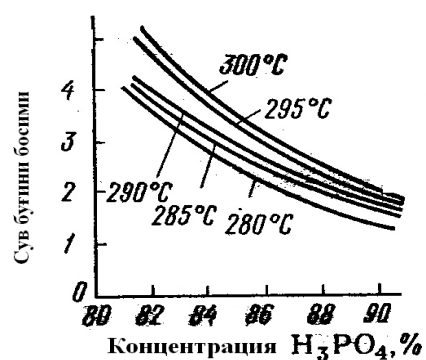
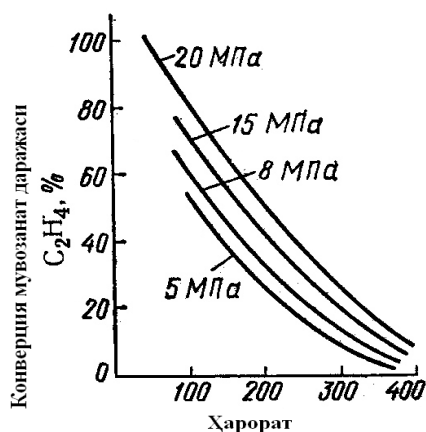


Реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси ортиши билан реакциянинг тезлиги ортади, аммо сув бўғининг босими маълум чегарагача ортганда фақат кислота уни кучли адсорбциялайди, унинг концентрацияси камаяди ва реакциянинг тезлиги пасаяди.

Ҳосил бўладиган этил спиртнинг реакцияга киришган этиленга нисбатан ҳароратга боғлиқлиги ва бирикиш муддати худди барча мураккаб реакцияларникига ўхшашдир. Ҳарорат кўтарилиши билан этиленнинг гидратланиб спиртга айланиш тезлиги ортади, унинг миқдори 300°C да максимумга етади ва сўнгра қўшимча реакцияларнинг тезлиги нисбатан жуда ортиши ҳисобига камаяди. Энг яхши бирикиш вақти 20 сек га яқин.

25-§. Этиленни тўғридан-тўғри гидратлашнинг оптимал шароитлари

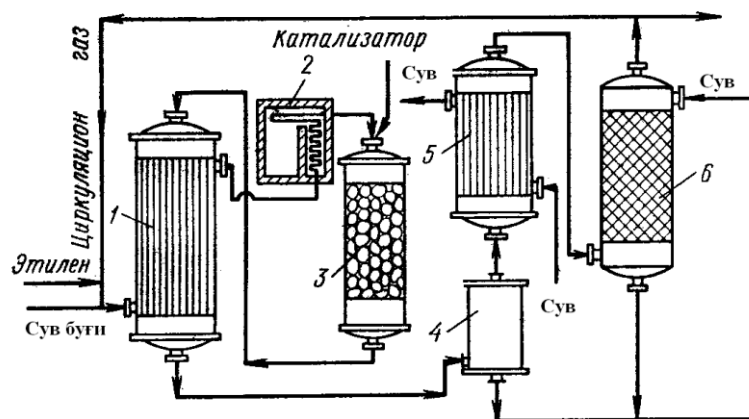
Этиленнинг гидратация реакцияси фақат физик-кимёвий характеристикаси билан эмас, балки асосий параметрларининг сон қийматлари билан ҳам метанол синтезига ўхшашлигини пайқаш қийин эмас. Оптимал шароитлар танлашда асосан унинг ўзига хос хусусиятларига диққатни тўплаш керак.



86 – Расм. Этиленнинг спиртга мувозанат ҳолатида конверсияланиш даражасининг ҳарорат ва босимга боғлиқлиги	87 – Расм. Турли ҳароратларда сув буғи босимининг фосфат кислота концентрациясига боғлиқлиги.
---	--

Фосфат кислотадан катализатор сифатида фойдаланишда босим ортганда мувозанатнинг силжиши мумкинлиги максимал даражада йўл қўйилиши мумкин бўлган сув буғи босими—3 Мн/м² билан чегараланади(86,87-расмлар). Процесс 8 Мн/м² га яқин умумий босим остида этилен бир оз мўл бўлганда ($H_2O : C_2H_2$ қ 0,6), 280 —300°С ҳароратда, бирикиш вақти 20 сек атрофида бўлганда олиб борилади. Этиленнинг бир мартада этил спиртга айланиш даражаси 4,5%.

Этилен ёпиқ циклда айланади. Унда қўшилмалар иложи борица кам бўлиши керак. Циркуляция газидаги инерт газлар концентрацияси ундан аралашманинг бир қисмини вақти-вақти билан чиқариб туриб, бир хил (15% га яқин) сақланади. Ҳосил бўлган буғ-газ аралашмаси совитилганда спиртнинг сувдаги 15% ли эритмаси ҳосил бўлади. Реакциянинг иссиқлиги жуда кам бўлгани учун катализаторнинг ҳароратсини бошқаришнинг кераги йўқ,, бу реакторнинг тузилишини соддалаштиради. Реактор — баландлиги 10 м, диаметри 1,5 м бўлган йўғон цилиндр. Реакторнинг пўлат корпусига берилган шароитларда коррозияланмайдиган мис листлар қопланади. Катализатор-панжарага ўрнатилган бўлади(88-расм).



88 – расм. Этил спиртини этилендан буғ фазали каталитик гидратациялаш усули билан ишлаб чиқариш технологик схемаси.

1- трубкалик иссиқлик алмаштиргич; 2- печ; 3- реактор; 4- йиғгич; 5- совутгич; 6- насадкали ювувчи минора.

Савол ва топшириқлар

1. Этиленнинг гидратация процесси учун оптимал ҳарорат, босим ва реагентлар нисбатини танлаш нима билан аниқланади?
2. Катализатор қандай аппаратда регенерация қилинади?
3. Этиленнинг гидратацияланиш процесси схемасини тузинг ва унга тегишли изоҳлар беринг. Хусусан, реактордан чиқаётган қайноқ буғ-газ аралашмасининг иссиқлигидан фойдаланиш масаласини ёритиб беринг.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ ОКСИДЛАШ БИЛАН ҚАЙТА ИШЛАШ

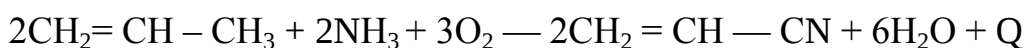
26-§. Формальдегид, ацетальдегид ва сирка кислота ишлаб чиқариш

Углеводородлар ҳамда бошқа органик бирикмаларни кислород иштирокида қайта ишлаш ҳозирги вақтда нефть-кимё саноатида етакчи ўринни эгалламоқда, шу муносабат билан ишлаб чиқаришнинг эскидан қўлланилиб келаётган усуллари сиқиб чиқарилмоқда. Ишлаб чиқаришнинг бу соҳаси ривожланганлиги иккита асосий сабабга кўра тушунтирилади: 1) углеводородли хом ашё билан оксидловчи —ҳаво кислородининг (шу билан бирга таннархи тўхтовсиз арзонлашиб бораётган), хусусан, қурилмаларнинг катталаштирилиши билан боғлиқ техник

кислороднинг (ҳам арзон ва қулайлиги); 2) техник процессларнинг нисбатан оддийлиги, ишлаб чиқариш босқичларининг кам сонлилиги, аппаратуранинг оддийлигидир. Бу қоидаларни исботлайдиган бир нечта мисол келтирамиз:

н-Бутанни суяқ фазада катализатор иштирокида оксидлаб, асосий маҳсулот сифатида сирка кислота ҳосил қилинади. (Сизга органик кимё курсидан маълум сирка кислота ишлаб чиқариш усули билан таққосланг.)

Этилен оксид кейинги 10—15 йил ичида барпо этилган қурилмалардан катализаторда этиленни тўғридан-тўғри (ҳаво кислороди ёки тоза кислород билан) оксидлаб олинади. Саноатда кенг қўлланиладиган этиленнинг тўғридан-тўғри оксидлантириб ацетальдегид олиш усули жуда катга аҳамиятга эга. Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ — олишнинг энг янги усули пропилен билан аммиакнинг биргаликда каталитик оксидланишидир (оксидловчи аммолиз):

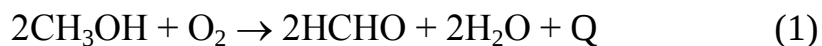


1 т акрилонитрил ишлаб чиқариш учун керакли хом-ашёнинг таннари ацетилен ишлатилганидан бир неча марта арзон. Циклогексанни ҳаво кислороди билан оксидлантириб бевосита адипин кислота олинади. Нафталин ва о-ксилолни оксидлаш билан о-фталъ кислота ва фталъ ангидрид-лавсан ва бошқа маҳсулотлар ишлаб чиқариладиган хом ашё олинади. Метамолни оксидлаб формальдегид олиш ҳозирги вақтда бу муҳим муҳсулот ишлаб чиқаришнинг асосий саноат усулидир. Турли оксидловчи процесслар умумий хом ашё негизига — табиий ва йўлдош газлар ҳамда нефтга эга. Тўғридан-тўғри ҳавонинг ўзидан ёки ундан ажралиб чиққан кислороддан оксидловчи сифатида фойдаланилади. Бу реакцияларнинг ҳаммаси мураккабдир - ҳамма ҳолда ҳам кислородли моддалар аралашмаси ҳосил бўлади. Улар экзотермик, амалда қайтмас, асосан селектив таъсирга эга катализаторлар иштирокида газ ҳолатидаги моддалар ўргасида боради. Демак, барча реакциялар учун оптимал шароитлар танлаш мураккаб, қайтмас, экзотермик, гетероген-каталитик реакцияларни бошқариш қонуниятлари асосида ўтказилади. Формальдегид, ацетальдегид ва сирка кислота ишлаб чиқаришини кўриб ўтамиз.

27-§. Метанолдан формальдегид олиш

Формальдегид атмосфера босими остида -19°C да суюкланади, сув билан гидрат ҳосил қилади, молекуласидаги иккита водород атоми билан боғланган карбонил группа ҳисобига реакцияга жуда яхши киришади, осон полимерланади (таркибида ҳажмига кўра 40% формальдегид бор эритмага чуқур полимерланишининг олдини олиш мақсадида озроқ метанол кўшилади). Формальдегид захарли (уруғларни дорилаш ва сабзавотхона ҳамда дезинфекциялаш учун ишлатилади).

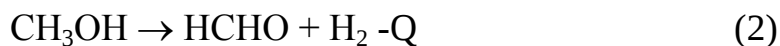
Метанол билан ҳаво аралашмаси мис (симтўр ҳолидаги) ёки кумуш (пемзага шимдирилган) катализатор иштирокида тахминан формальдегид ҳосил бўлади:



1 моль оксидланган метанолдан 156 кЖ иссиқлик ажралиб чиқади.

Метан билан ҳаво аралашмаси портлашининг энг қуйи чегараси 5%, энг юқориси 15% бўлгани учун реакцияни жуда мўл миқдор ҳаво билан ўтказишга тўғри келади, бу эса маҳсулот ажралиб чиқиниши осонлаштиради.

Метанол ҳавосиз жойда қиздирилганда у дегидратланади:

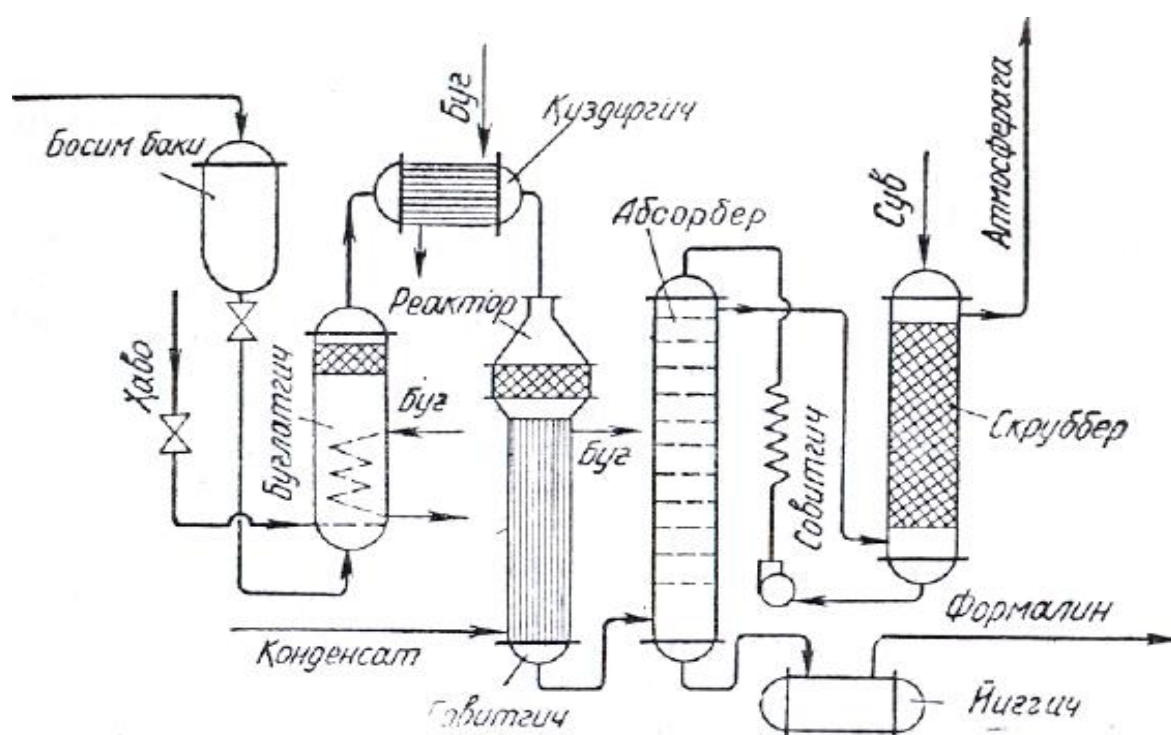


1 моль, метанол реакцияга киришганда 85,2 кЖ иссиқлик ютилади. (2) реакцияда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори (2) реакция учун етадиган миқдорда бўлиши учун метанолни етарли миқдор ҳаво билан аралаштириш, иккала реакцияни бирга олиб бориш мумкин.

Процесс автотермик бориши учун (иссиқликнинг атмосферага чиқиб кетишини ҳисобга (олмаганда) метанолнинг қанча қисми (1) ва (2) реакциялар бўйича оксидланиши кераклигини ҳисобланг. Жавобингизни амалда олинган маълумотлар билан таққослаш биринчи реакцияда 55%, иккинчи реакцияда 45% метанол дегидратланади. Бундай аралашма портлаш учун хавфлими? Ушбу аралашмадан метанолнинг процент миқдорини ҳисобланг ва портловчанлик ҳақидаги маълумотлар билан таққосланг.

Бу ва бошқа реакциялар қўшимча реакциялар: дегидратланиш, гидратланиш ва анча кўп оксидланиш билан бир вақтда боради: CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 ва

бошқалар ҳосил бўлади. Иккала реакцияни бир вақтда олиб бориб, фақат формальдегиднинг концентрацияси юқори бўлган газгина ҳосил қилинмайди, балки қўшимча маҳсулотлар, хусусан, метанолнинг тўла оксидланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиши ҳам камайтиради. Ҳар қандай мураккаб реакция учун бўлганидек, маҳсулот маълум ҳароратларда ва бирикиш вақтида 600°C га яқин ҳароратда 0,01 сек. давомида максимал даражада ҳосил бўлади. Босим оширилганда маҳсулот ҳосил бўлиши камаяди, чунки (2) реакциянинг мувозанати чапга силжийди. Бундай шароитларда ҳосил бўладиган формальдегид миқдори 90% га тенг (89-расм).



89-расм. Фармальдегид ишлаб чиқариш схемаси

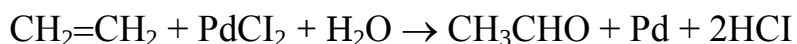
28-§. Ацетальдегид ишлаб чиқариш

Ацетальдегид — органик синтезнинг энг муҳим маҳсулотларидан биридир. Ҳамма ишлаб чиқариладиган ацетальдегиднинг ярмига яқини сирка кислота тайёрлаш учун ишлатилади. Ацетальдегид 21°C да қайнайди, осон полимерланиб, қайнаш ҳароратси 124°C бўлган тример ҳосил қилади. Бундай ҳолда уни сақлаш ва ташиб келтириш қулай. Ацетальдегид саноатда ацетиленни гидратация қилиб, этанолни дегидратлаб ва этиленни бевосита оксидлаб олинади. Ацетальдегид

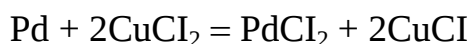
ишлаб чиқаришни такомиллаштиришнинг перспективалари ҳақида фикр юритиш учун иқтисодий кўрсаткичларни таққосланг 1 гидратация йўли билан ацетилен ишлаб чиқариш кўрсаткичлари 100% га қабул қилинган:

Ишлаб чиқариш усули	Капитал харажатлар	Таннархи
Этанолни дегидратациялаш	65	90
Этиленнинг оксидланиши	50	58

Жадвалдан кўриниб турибдики, биринчи усул, хусусан этиленни бевосита оксидлашга қараганда анча қимматга тушади. Процесс катализаторнинг сувдаги эритмасида боради. Этилен палладий хлорид билан реакцияга киришиб, ацетальдегид ҳосил қилади:



Палладий шу заҳотиёқ эритмадаги мис (II)-хлорид билан реакцияга киришади:



Ҳосил бўлган мис (I)-хлорид кислород таъсирида оксидланади:

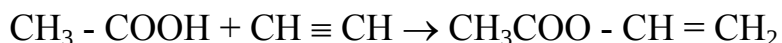


Палладий хлориднинг регенерацияси билан этиленнинг оксидланишини кўшиб туриб, процессни бир босқичда ўтказиш мумкин. Реакторга ҳароратси 120°C га яқин бўлган катализатор эритмаси тўлдирилади. Этилен реакторининг паст томонидан тушади ва катализатор эритмасига ютилади. Этилен пуфакчалари йўқолаётган даражада кислород берилади. Ҳосил бўлган газ ва суюқлик аралашмаси сепараторда ажратилади. Катализатор реакторга қайтариб солинади, газдан эса сув билан бирга ацетальдегид ажратиб олинади. Колган газ ҳам реакторга юборилади. Ацетальдегид сувли эритмадан ректификация қилиб ажратилади. Агар 1 т маҳсулот ишлаб чиқариш учун 0,670 т 99,8 процентли тоза этилен сарфланса этилендан қанча ацетилен ҳосил бўлишини ҳисобланг.

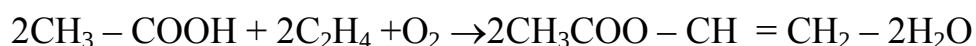
29- §. Сирка кислотанинг ишлатилиши ва уни ишлаб чиқариш усуллари

Сирка кислота ҳамда ундан олинadиган ярим маҳсулотлар (кетен, сирка

ангидрид, хлорсирка кислота ва бошқалар) эритувчилар, полимерлар, гербицидлар ишлаб чиқаришда ҳамда саноат органик синтезининг бошқа соҳаларида катта роль ўйнайди. Сирка кислотанинг кўпгина мураккаб эфирлари (этилацетат, бутилацетат) целлюлоза ацетатларини ва нитратларини, синтетик полимерлари, табиий ёғларни ва бошқа органик моддаларни яхши эритади. Ванилацетат пластмассалар ишлаб чиқариш учун ишлатилади. Ванилацетат сирка кислота билан ацетиленнинг ўзаро реакциясидан ҳосил қилинади:



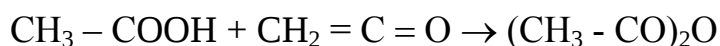
Ҳозирги вақтда сирка кислота ва этиленни оксидлаш методи билан ванилацетат олишнинг янги усули тезда жорий этила бошлади:



Сирка кислотанинг дегидратланишидан кетен — реакцияга киришиш хусусияти жуда кучли модда ҳосил бўлади:



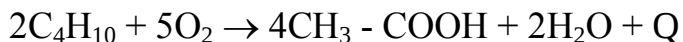
Сирка кислотанинг кетен билан ўзаро таъсирлашуvidан сирка ангидрид ҳосил қилинади:



Сирка ангидрид ацетиллаш реакциясини ўтказиш учун кенг қўлланилади. Целлюлозага сирка ангидрид таъсир эттириб ацетилцеллюлоза - ацетат толалари ва плёнкалар ишлаб чиқариладиган дастлабки модда олинади. Илгари вақтларда сирка кислота метил спирт билан бирга „ўрмонкимё" маҳсулотларига кирар эди; „ўрмонкимё" маҳсулотлари қайта ишланган ёғоч массасига қараганда ёғоч-қурук ҳайдалганда ниҳоятда оз миқдорда ҳосил қилинар эди. Органик маҳсулотлар ишлаб чиқариш ривожланиши билан чексиз миқдордаги хомашёдан исталган ҳажмда маҳсулот олишга имкон берадиган синтетик сирка кислота ишлаб чиқариш усулларики мукаммаллаштириш керак бўлади. Ишлаб чиқаришнинг бир нечта усули мукаммаллаштирилган бўлиб, ҳозирги вақтда булардан иккитаси - бутаннинг ва ацетальдегиднинг оксидланиши эиг кўп тан олинган.

30-§. Бутандан сирка кислота ишлаб чиқариш

Бутандан сирка кислота ишлаб чиқариш, хусусан, катта фойдалидир, чунки хомашё йўлдош ва нефть- завод газлари таркибидаги углеводород бўлиб, у бевосита сирка кислота каби қимматбаҳо маҳсулотга айланади:



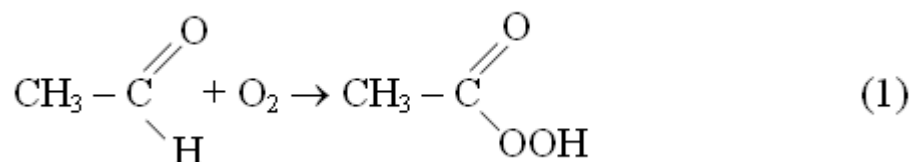
Тўғри ҳайдалган бензиннинг енгил фракциясидан ҳам фойдаланиш мумкин.

Бу реакцияни завод шароитларида ўтказишнинг асосий қийинлиги шундаки, бунда бир вақтда кўп модда ҳосил бўлади. Илгари кўриб ўтилган ҳоллардагидек вазифа селектив таъсир этувчи катализатор танлаш, реагентлар ўртасидаги алоқа, ҳарорат, босим ва реакция вақти танланади. Катализаторлар сифатида ёғ кислоталарнинг оксидланиш даражаси ҳар хил бўлган металллар ҳосил қилган тузлари — маргинец, кобальт ёки бошқалар ишлатилади. Бутан билан бирга реакция маҳсулотларининг бир қисми ҳам реакторга кайтариб солинади. Сирка кислота ҳосил бўлишида ҳарорат максимумга, уртача 180°C га етганда процесснинг суюқ фазада бориши учун 5 Мн/м² га яқин босим керак. Бундай шароитларда кобальт катализатори иштирокида реакцияга киришиб бўлган бутанга кўра ҳисоблаганда тахминан 65% сирка кислота ҳосил бўлади. Шу билан бир вақтда чумоли кислота, метанол, этанол, мураккаб эфирлар ва бошқалар, шу жумладан газ ҳолатидаги (CO₂, CO, CH₄, C₂H₆) маҳсулотлар ҳосил бўлади.

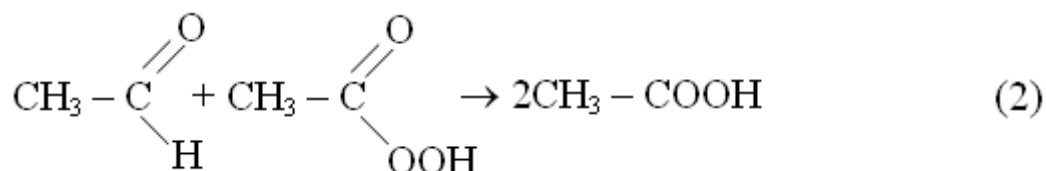
31-§. Ацетальдегиддан сирка кислота ишлаб чиқариш

Ҳозирги вақтда сирка кислота ишлаб чиқаришнинг асосий усули ацетальдегидни молекуляр кислород билан оксидлашдир. Адабиётда келтирилган ҳисоблашларда бутандан олинаниган кислотанинг таннархи ацетальдегиддан олинган кислотанинг таннархига нисбатан ҳаммаси бўлиб 70%ни ташкил этишига қарамасдан, бу усул, хусусан сирка кислота билан сирка ангидридип бир вақтда олишда ўз аҳамиятини йўқотмаган.

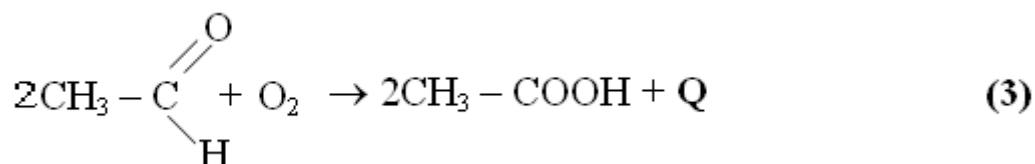
Ацетальдегидни оксидлашнинг биринчи маҳсулоти персирка кислотадир:



Персирка кислота 50°C ва ундан юқори ҳароратдаёқ беқарордир. Марганец ацетат катализатори иштирокида персирка кислота оксидланиб ацегальдегидга айланади:



Иккала тенгламани қўшсак, қуйидаги ҳосил бўлади:



Шу билан бир вақтда қўшимча реакциялар ҳам бориб, чумоли кислота, мураккаб эфирлар ва бошқа маҳсулотлар ҳосил бўлади. Реакция (3) бошқа оксидланиш реакциялари каби экзотермик, амалда қайтмас, мураккаб (IV синф), гетероген ($\text{C}+\text{ГқС}$ типиди), каталитикдир. Реакцияни сирка кислота ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун ҳам биринчи, ҳам иккинчи реакцияни бир хил тезлатадиган катализатор керак. Агар биринчи реакция иккинчидан тезроқ борса персирка кислота йиғилади, у кислород ажратиб чиқариб парчаланади ва ацетальдегид CO_2 ва H_2O ҳосил қилиб оксидланади; портловчан аралашма ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Реакция хавфсизлигини таъминлаш учун реакцияни мўл миқдорда ацетальдегид иштирокида олиб бориш керак.

Реакциянинг ҳароратси тахминаи $50 - 80^\circ\text{C}$ бўлиб, реакция аралашмада персирка кислота йиғилмайдиган ва қўшимча реакцияларнинг тезлиги минимал бўлиши керак. $0,3\text{—}0,4 \text{ Мн/м}^2$ босим остида ва кўрсатилган ҳароратда процесс суюқ фазада боради. Оксидловчи сифатида ҳаво ёки кислород ишлатилади. Реакциянинг физик-кимёвий характеристикасидан кўриниб турибдики, оптимал

режимга жуда қатъий риоя қилиш керак экан. Оптимал режимдан четга чиқиш ҳосил қилинадиган маҳсулот миқдорини фақат камайтирибгина қолмасдан, балки қурилмани портлатиб юбориши ҳам мумкин. Айниқса берилган ҳарорат оралиғида қатъий риоя қилиш керак. Шу билан бир вақтда реакция анча миқдорда иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради, шунинг учун реакторга ичи ковак цилиндрсимои бир нечта совиткич ўрнатилади. Бу усул бўйича ҳосил қилинган сирка кислота миқдори 98% га етади. Нима учун: 1) ацетальдегид намакоб билан совитилади; 2) кислород реактор баландлигининг бир неча жойидан киритилади; 3) азот колоннанинг тепа томонидан берилади; 4) реакция учун олинган модда диркуляция қилинади. Шуларнинг сабабини тушунтиринг.

Савол ва топшириқлар

Формальдегид ишлаб чиқаришнинг технологик схемасидан фойдаланган ҳолда қуйидаги 89 - расмдаги асосий операцияларини кўриб чиқинг ва тушунтириб беринг.

- 1) нима учун ҳаво метанол қатлами орқали берилади;
- 2) портловчан аралашма ҳосил бўлишига йўл қўлмаслик мақсадида автомат бошқаргичлар ўрматилган бўлиши керак;
- 3) буғ-ҳаво аралашмасини иситмасдан ҳам процессни автотермик йўл билан бориш мумкин бўлса, нима учун бундай аралашмани контакт аппаратида киритишдан олдин иситилади (тахминан 110°C гача).
- 4) буғ-газ аралашмаси контакт аппаратидан чиққанидан кейин нима учун тезда совитилади (100°C дан паст ҳам эмас, ортиқ ҳам эмас)
- 5) метанол билан стаблланган формадин ҳосил қилиб, формальдегидни газлар аралашмасидан қандай ажратиб олиш керак?

2. Метанолни оксидлантириш билан дегидратлаб формальдегид ишлаб чиқариш процессининг оптимал шароитлари, теҳнологик схемаси ҳамда реакторнинг тузилиши жиҳатидан сиз ўрганган процесслардан қайсиларига ўхшаш.

3. Формальдегид, ацетальдегид ва сирка кислотасининг қўлланилиши ҳақида ҳамма маълумотларни ўз ичига оладиган жадвал тузинг

4.Демонстрацион жадвал тузинг, унда углеводлар ва бошқа органик бирикмаларни қайта ишлаш процессларининг аҳамиятини қайт этинг. Жадвалларга шунингдек олдинги бобларда кўриб ўтилган углерод (II)-оксид, СО, водород ва ацетилен ишлаб чиқариш процессларини ҳам киритиш керак. Органик синтезнинг ривожланиш ғояларини кўриб ўтинг, бунда оксидлаш методлари билан саноатдан қандай процесслар сиқиб чиқарилаётганини қайт этинг.

5.Ацетилдегиднинг оксидланиб, сирка кислотага айланиш реакциясида катализатор қандай роль ўйнайди.

6.Умумийлаштирилган физика-кимёвий характеристика, ҳарорат босим, реагентлар нисбати, реакция вақтини танлаш принципи, реакцион аппаратларнинг ишлаш схемаси тузилишидан фойдаланиб, органик бирикмаларни кислород иштирокида қайта ишлаш процессларини тавсифлаб беринг, шунингдек ҳосил бўладиган асосий маҳсулотларни кўрсатинг.

V боб

САНОАТДА ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

1 -§. Полимерланиш жараёнлари

Кимёнинг энг жадал ривожланиб бораётган тармоқларидан бири юқори молекуляр бирикмалар — полимерлар ҳақидаги фан бўлиб у полимерларнинг ҳосил бўлиш процесслари ва хоссалари, уларнинг кимёвий таркиби ва структурасига боғлиқлигини ўрганади. Полимерлар — пластик массалар, синтетик толалар, каучук ва резиналар, химоя копланмалари, ион алмаштирувчи смолалар, синтетик елимлар, шимдириладиган моддалар — буларнинг ҳаммаси турмуш, техника, қурилиш, қишлоқ хўжалиги практикаси ва медицинада мустаҳкам ўрин олди.

Кўп мамлакатларда юқори молекуляр бирикмалар кимёси физикаси ва физикавий-кимё соҳасидаги тадқиқотлар кейинги ўн йилликда анча ривожланди. Юқори молекуляр бирикмалар ҳақидаги ҳозирги замон тасаввурларининг кенгайишида Г. Штаудингер, В. А. Каргин, Г. Марк, П. П. Шоргин, В. В. Коршак,

В. Карозерс, А. П. Александров, П. Флори, С. С. Медведев, Е. Гут, В. Кун, П. П. Кобеко, ўзбек олимларидан Х.У. Усмонов, М.А. Асқаров ва уларнинг шогирдлари ҳамда бошқа кўпгина физиклар, кимёгарларнинг ишлари муҳим аҳамиятга эга бўлди.

Табиатда учрайдиган турли-туман моддалар орасида бошқаларидан ўзига хос физикавий хусусиятлар, эритмаларининг қовушқоқлиги, юқорилиги, тола ва плёнкалар ҳосил қила олиши ҳамда бошқа хусусиятлари билан фарқланадиган бирикмалар группаси кескин ажралиб туради. Улар жумласига ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида кенг тарқалган целлюлоза, лигнин, пентозанлар, крахмал, оксиллар ҳамда нуклеин кислоталар киради; бу бирикмалар организмларнинг ҳаёт фаолияти натижасида ҳосил бўлади.

Бу моддалар ўсимлик ва ҳайвон организмлари қуруқ массасининг асосий қисмини ташкил этади. Геохимиягарларнинг ҳисоблашига кўра, коинотдаги океанлар, қуруқлик ва атмосферадаги барча ҳайвон ва ўсимлик организмларининг қуруқ массаси тахминан 10^{17} тонна келади, бу эса ер қобиғидаги никель, хром, мис, рух, кўрғошин, қумуш ва олтиннинг ҳаммасини қўшиб ҳисоблагандаги барча запаслари оғирлигидан 2,5 марта кўпдир. Бундан кўриниб турибдики, юқори молекуляр бирикмалар кишиларнинг ҳаёти ва фаолиятида нихоятда катта аҳамиятга эга. Лекин уларнинг кишилар ҳаёти билан шунчалик чамбарчас боғланганлигига, кенг тарқалганлиги ва арзонлигига қарамай, бу моддаларнинг тузилиши ва табиати яқин вақтлардагина аниқланди. Узоқ вақт давом этган илмий мунозаралардан кейин нихоят оксил, целлюлоза, крахмал, лигнин ва баъзи бошқа муҳим моддалар, масалан каучук ва табиий смолалар мураккаб молекулалардан — гигантлардан, макромолекулалардан тузилганлиги аниқланди. Бу моддалар умумий ном билан юқори молекуляр бирикмалар деб аталди. Кимёгарлар, физиклар ва технологларнинг жуда кўп тадқиқотлари натижасида баъзи табиий, юқори молекуляр бирикмаларнинг тузилиши аниқланибгина қолмасдан, арзон хом ашёдан шу бирикмалар ўрнида ишлатса бўладиган моддаларни синтез қилиш усуллари ҳам топилди. Саноатнинг янги тармоқлари вужудга келди, синтетик

каучук, сунъий ва синтетик толалар, пластик массалар, лак ва бўёқлар, чарм ўрнига ишлатиладиган материаллар ва бошқалар ишлаб чиқариш бошланди. Дастлабки пайтларда синтетик материаллар табиий материаллар ўрнидагина ишлатилар эди. Ҳозирги вақтда юқори молекуляр бирикмалар кимёси ва физикасининг муваффақиятлари ва уларни ишлаб чиқариш технологиясининг такомиллаштирилиши натижасида битта моддада исталган хусусиятларни мужассамлантириш мумкинлиги туфайли синтетик юқори молекуляр бирикмалар аста-секин саноатнинг барча тармоқларига кириб бормоқда ва мутлақо тенги йўқ конструктив ҳамда коррозияга чидамли материаллар сифатида ишлатилмоқда.

Юқори молекуляр бирикмалар асосида олиннадиган пластик массалар ва бошқа материаллар қимматли хоссаларга эга бўлганлиги сабабли тобора кўпроқ ишлатилмоқда. Масалан, пластмассада тайёрланган деталлар мустаҳкамлиги бир хил бўлгани ҳолда металлдан ясалган деталларга қараганда анча енгил бўлади (масалан, 1000 м узунликдаги водопровод трубасти тайёрлашга пластмассада 250 кг, металлдан эса 2 т кетади). Бу нарса пластмасса деталлар ишлатиладиган машина ва буюмлар конструкциясини енгиллаштиришга, уларни ремонт қилишга кетадиган харажатларни камайтиришга, хизмат қилиш муддати ва мустаҳкамлигини оширишга имкон беради. Бундан ташқари пластмасса деталлар тайёрлашга металлдан тайёрлашдагига қараганда 7—10 марта кам меҳнат сарфланади.

1 т кимёвий тола ишлаб чиқаришга табиий материаллардан шунча тола ишлаб чиқаришга қараганда 2 — 4 марта кам меҳнат сарфланади. Кимёвий толалар хоссалари жиҳатидан табиий толалардан қолишмайди, кўпинча эса пишиқлиги, едирилишга чидамлилиги, ғижимланмаслиги ва кимёвий барқарорлиги жиҳатидан улардан устун туради. Синтетик юқори молекуляр бирикмалардан 1 т маҳсулот ишлаб чиқариш учун табиий материалдан капитал маблағ ишлаб чиқаришга қараганда икки, баъзан эса беш марта кам маҳсулот сарфланади.

Ҳар қандай полимерни синтез қилиш икки босқичдан: мономер олиш ва уни полимерга айлантиришдан иборат бўлади.

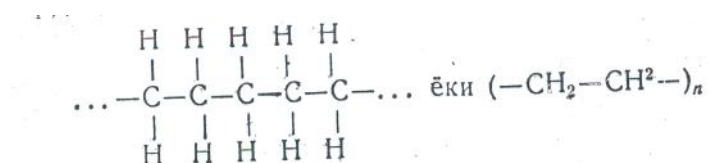
Мономерлар — юқори молекуляр моддалар синтез қилиш учун ишлатиладиган бошланғич маҳсулотлардир. Улар қуйи молекуляр бирикмалар бўлиб, молекулалари ўзаро бирикиб макромолекулалар (полимерлар) ҳосил қилади. Реакция яхши бориши учун мономер молекуласида каррали боғлар, беқарор цикл ёки реакцияга яхши киришадиган функционал группалар (камида иккита) бўлиши керак.

Тўйинмаган (этилен, диен ва ацетилен) углеводородлар — синтетик материаллар саноати учун энг муҳим хом ашё манбаидир. Улар табиатда эркин ҳолда учрайди ва одатда, суюқ ҳамда қаттиқ ёқилғини қайта ишлаш вақтида қўшимча маҳсулотлар сифатида ҳосил бўлади ёки тўйинган алифатик углеводородлардан ва хом ашёнинг бошқа турларидан махсус синтез қилинади.

Мономерлар ишлаб чиқариш учун асосий хом ашё манбалари нефть, йўлдош ва табиий газлар бўлиб, булардан энг тоза бирикмалар олинади; тошқўмирни ва қаттиқ ёқилғининг бошқа баъзи турларини қуруқ хайдаш маҳсулотлари бирмунча камроқ аҳамиятга эга.

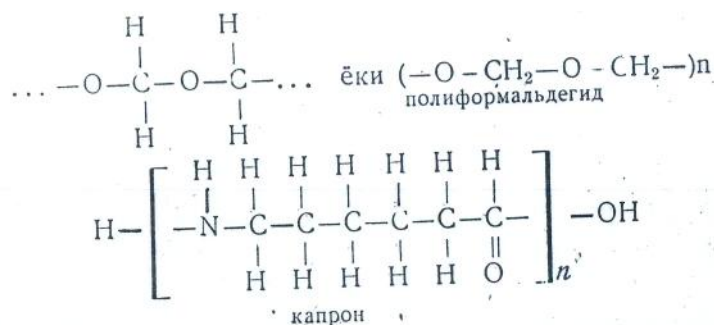
Кимё саноатининг кўпчилиқ тармоқларини ва биринчи __ навбатда синтетик материаллар ишлаб чиқаришни ривожлантириш тўйинмаган углеводородлар олиш процессларининг техника-иқтисодий кўрсаткичларини яхшилашга ва уларни ишлаб чиқариш кўламини катталаштиришга боғлиқ.

Юқори молекуляр бирикмалар таркиби жиҳатидан гетрозанжирли ва карбозанжирли бирикмаларга бўлинади. Карбозанжирли полимерларнинг асосий занжири ўзаро боғланган углерод атомларидангина иборат бўлади (полиэтилен, полипропилен, полистирол, фторопластлар, органик шиша ва бош-қалар); масалан полиэтилен қуйидагича тузилган:



Гетерозанжирли полимерларнинг молекуляр занжирларида углероддан ташқари кислород, азот, олтингугурт ва бошқа элементларнинг атомлари ҳам бўлади

(целлюлоза, капрон, анид, лавсан, полиформальдегид ва шунга ўхшашлар); масалан, полиформальдегид ва капрон молекулалари куйидагича тузилган:



Юқори молекуляр бирикмалар полимерлаш ва поликонденсатлаш реакциялари орқали синтез қилинади. Бунда тегишлича полимерлаш синтетик полимерлари ва поликонденсатлаш синтетик полимерлари олинади. Полимерлаш синтетик полимерлари куйи молекуляр моддаларнинг (мономерларнинг) ўзаро таъсири натижасида олинади, бунда қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлмайди. Бундай полимерларга мисол тариқасида полиэтилен, прлипропиден, поливинилхлорид, полистирол ва политетрафторэтиленни кўрсатиш мумкин. Поликонденсатлаш полимерлари ҳам куйи молекуляр органик моддалардан олннади, лекии уларнинг ҳосил бўлиш процессида қўшимча маҳсулотлар, жумладан, сув ажралиб чиқади. Бундай синтетик материалларга фенолформальдегид, мочевина-формальдегид смолалар, мураккаб полиэфирлар яққол мисол бўла олади.

Юқори ҳароратдаги ҳолатига қараб синтетик полимерлар термопластик ва термореактив полимерларга бўлинади. Термопластик полимерлар қиздирилганда юмшайди ва қовушоқ-оқуичан бўлиб қолади, совитилганда эса дастлабки хоссаларини ўзгартирмай туриб қаттиқ ҳолатга ўтади. Термореактив полимерлар (смолалар) совукда ёки қиздирилганда (агар қаттиқ бўлса аввал юмшайди) суюқланмайдиган ва эримайдиган қаттиқ материалларга айланади.

2-§. ПЛАСТИК МАССАЛАР

Асосий компоненти синтетнк полимер бўлган материаллар пластик массалар (пластмассалар) дейилади. Пластмассаларнинг баъзилари полимер ва қўшимча моддалардан (бўёқ, сурков мойи, стабилизатор) таркиб топган бўлса,

баъзиларининг таркибида булардан ташқари тўлдиргичлар ва пластификаторлар ҳам бўлади.

Революцияга қадар Россияда пластик массалар деярли ишлаб чиқарилмас эди. 1912 йилда бир группа рус химиклари— Г.С.Петров, В.И.Лисев ва К.И.Тарасов— фенол (карбол кислота C_6H_6ON ёки крезолларни $CH_3C_6H_4ON$ нефть сульфо-кислоталари (Петров „контакты“) иштирокида. формальдегид CH_2O билан кондексатлаб термореактив пластмасса—карболит ҳосил қилдилар. Карболит электр-изоляция дотериали сифатида техника чинниси ўрнида ишлатилади. 1914 йилда бу пластмасса Орехово-Зуеводаги кичикроқ заводда ишлаб чиқарила бошланди. Бу завод 1922 йилгача мамлакатдаги ягона корхона эди. 1925 йилда Москва яқинида казеин ва формальдегид асосида оксилли пластик — галалит ишлаб чиқарадиган завод ишга туширилди. Ленинграддаги Охотинск кимё комбинатида 1926 йилда коллексинин асосида целлулбид ишлаб чиқариш ташкил этилди. Шундан кейин копал (кам эрийдиган фенол-формальдегид смола), текстолит учун анилин-аммиакли бакелит, бензилцеллюлоза, автомобиль штурваллари ишлаб чиқариш учун нитро ва ацетилцеллюлоза этроли, ацетилцеллюлоза плёнкаси, фото ва рентген плёнкалари, винилпласт, поливинил-бутираль плёнкалар, заррачалар ҳосил қилмай синадиган шиша, юқори босимда олинадиган полиэтилен, эпоксид смолалар, стиролнинг акрил кислота нитрили билан ҳосил қилган сополимери ва бошқа материаллар ишлаб чиқариш йўлга қўйилди.

МДХда 1938 йилда полиметилметакрилат ва поливинил-хлорид, 1939 йилда эса аминопластлар ишлаб чиқарила бошланди. Урушдан кейинги биринчи беш йилликда (1946—1950 йиллар) пластмассалар ишлаб чиқариш уч марта кўпайди. Фенол-формальдегид смолалар ва фенопластлар, карбамид смолалар ҳамда аминопластлар, поливинилхлорид ишлаб чиқариладиган йирик корхоналар вужудга келтирилди. 1949 йилда полистирол, 1950 йилда, юқори босимда олинадиган полиэтилен, 1955 йилда эса ион алмаштирувчи смолалар ишлаб чиқарила бошланди. Мамлакатимизда полимеризацион пластмассалар ишлаб чиқариш бўйича янгидан-янги қувватлар ишга туширилмоқда, улар учун арзон ва

кенг тарқалган нефть-кимёвий хом ашёдан — нефть, нефтни қайта ишлаш-маҳсулотлари ва табиий газлардан фойдаланилмоқда. Умумий пластмассалар ишлзб чиқаришда нефть-кимёвий хом ашёнинг салмоғи 1958 йилдаги 15% ўрнига 1965 йилда 70% га етди.

Пластмассалар саноатини янги хом ашё базасига ўтказиш меҳнат унумдорлигини оширади ва маҳсулот таннархини 2 — 3 марта камайтиради.

Ривожланган капиталистик мамлакатларда ҳам пластик массалар ишлаб чиқариш анча кўпайди, уларда полимер материаллар ишлаб чиқариш умумий ҳажмининг энг катта қисми учта пластик — полиэтилен, поливинилхлорид ва полистирол ҳоссасига тўғри келади. Бу пластиклар ишлаб чиқариладиган барча полимерлаш материалларининг 90% ини ташкил этади ва уларнинг миқдори ишлаб чиқариладиган поликойденсациялаш пластмассаларига қараганда 2,2 марта ортиқ. Баъзи капиталистик мамлакатларда пластик массалар ишлаб чиқаришга. оид маълумотлар 32-жадвалда келтирилган.

32- ж а д в а л

Пластик массалар ишлаб чиқариш
(1964 йил учун, минг т ҳисобида)

Мамлакатлар	Умумий ишлаб чиқариш	Поликон- денсация- лаш пласт- массалари	Полимеризациялаш пластмассалари			
			жами	поливи- нилхлорид	полиэтилен	полисти- рол
АҚШ	4583	1265	3245	743	1208	783
ГФР	1727	650	972	341	242	152
Англия	881	294	497	178	235	82
Япония	1379	476	903	474	320	100
Франция	602	140	420	207	79	64
Италия	728	131	560	292	140	82
Жами	9900	2956	6597	2235	2224	1263

Пластик массалар саноатн мамлакатимиз халқ хўжалигининг турли соҳалари учун маҳсулотнинг қуйидаги асосий турларини ишлаб чиқаради;

а) қолиплаш материаллари; прессланадиган кукун моддалар; смолалар шимдирилган толали массалар ва тўқималар (газламалар); қуйма ва экструзион гранулят — бевосита ва қуйма пресслаш усулида буюмлар яшаш, босим остида қуйиш, марказдан қочма усулда қуйиш ҳамда экструзия учун материаллар;

б) саноатнинг турли тармоқларида ишлатиш ва кейин механик ишлов бериш, пресслаш, штамплаш, вакуумда ҳамда пневматик қолиплаш ва бошқа

усулларда ишлов бериб буюмлар яшаш учун плита, плёнка, труба ва турли шаклдаги бошқа ярим тайёр маҳсулотлар;

в) тўлдиргичларга шимдириш, орасига тола қўйилган ҳажмдор буюмлар тайёрлаш; турли мақсадларда ишлатиладиган лаклар тайёрлаш учун шимдириладиган ва лакли смолалар (суюқ ҳамда қаттиқ);

г) турли қолиплаш усуллари билан тайёрланган ва тайёр ҳолда ёки машина, асбоб ва ускуналарни комплектлаштириш учун ишлатиладиган пластмасса буюмлар;

д) газ тўлдирилган пластмассалар (қўпик пластлар ва ғовак пластлар);

е) материалларга шимдириш, деталларни маҳкам ўрнатиш, герметизациялаш ва бошқа мақсадларда буюмлар ичига қуйиладиган шимдириш ва қуйиш компаундлари (суюқ ва қаттиқ бўлади, қуйиладиган совукда ёки иссиқда қотадиган бўлади);

ж) бир жинсли ёки ҳар хил материалларни иссиқ, ҳолда ва совукда бир-бирига ёпиштириш учун ишлатиладиган елимлар ва елим компонентлари;

з) замазкалар, герметиклар, чангитиб сепиладиган кукунлар ва бошқа материаллар;

и) ион алмаштирувчи смолалар.

3-§.Полимерланиш смолалари ва улар асосида олинадиган пластик массалар

Полиолефинлар. Номидан. кўриниб турибдики, юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси жуда катта бўлади. Бу ўн минглаб, юз минглаб ва ҳатто миллионлаб бош-ланғич молекулалардан таркиб топган улкан молекулалар (макромолекулалар) дир. Бошланғич молекулаларнинг бундай кўп миқдори ўзаро бирикиши натижасида макромолекулада тегишли равишда янги сифат хусусиятлар пайдо бўлади. Бундай улкан молекулалар кимёвий бирикиш реакцияси натижасида ҳосил бўлади. Шу типдаги одатдаги реакциялардан фарқли равишда, бу ерда бир хил, оддий тузилган қуйи молекуляр органик бирикмаларнинг мономерларнинг жуда кўп молекулалари ўзаро бирикади.

Олефинлар инициаторлар¹ таъсирида (инициаторли полимерланиш) инерт газлар иштирокида фақат ҳарорат таъсирида (термик полимерланиш) занжирли механизм бўйича полимерланиши мумкин. Олефинларни полимерлашда мономерларни полимерлашнинг барча асосий учала вариантдан — соф ҳолидаги мономернинг блокли полимерланиши, эритмада полимерланиши ва эмульсион полимерланиш усулларида фойдаланиш мумкин.

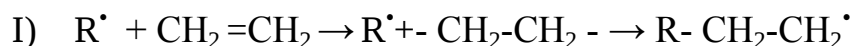
Саноатда соф мономерларнинг блокли полимерланиши ва эмульсия усули қўлланилади. Юқори молекуляр бирикмалар (полимерлар) ҳосил бўлишига олиб келувчи реакциянинг умумий схемаси қуйидагича:

$nM \rightarrow (M)_n$, бу ерда M —мономер молекуласи,

n —полимерланиш даражаси (олинган молекулалар сони). Бу деган сўз, n мономер M нинг n молекуласи ўзаро кимёвий бирикиб, битта катта занжирли молекула ҳосил қилади демакдир; бу занжирда мономер бирликмалари n марта такрорланган бўлади:

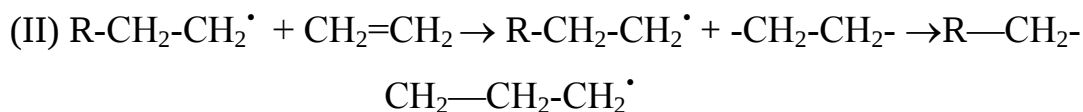


Бундай бирикиш реакциялари полимерланиш реакциялари деб аталади ва қаррали боғланган (қўшбоғли ва учламчи боғли) бирикмаларда содир бўлади. Қўпинча, бу бирикмалар икки қўшни углерод атоми, масалан, худди этилен молекуласидаги $H_2C = CH_2$ каби қўшбоғ билан бириккан органик моддалардир. Тўйинмаган бундай бирикмаларни (олефинларни) полимерлаш бўйича дастлабки тажрибалар ўтган асрдаёқ А.М. Бутлеров томонидан олиб борилган. Бу билан полимерланиш процессларини ўрганишга асос солинди. Қўшбоғли бирикмалар энергияга бой ва уни қўшбоғнинг узилиши вақтида ажратиб чиқара олади. Молекуладаги қўшбоғ, одатда, бўш валенти бўлганлиги туфайли реакцияга киришиш хусусияти кучли бўлган эркин радикал таъсирида узилади. Эркин радикал (метил, этил, пропил, фенил ва шу кабилар) ушбу мисолда этилен молекуласига бирикиб, уни бир учидан бўш валенти бўлган янги радикалга айлантиради:

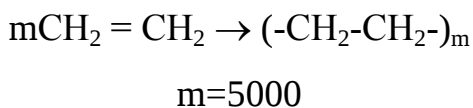


Бундай радикал (I) жуда актив ва ўз навбатида этиленнинг бошқа

молекуласини бириктириб олиб, ўзида эркин валенти бўлган янада узунроқ радикал (I I) ҳосил қилиш хусуслятига эга:



Этиленнинг учинчи, тўртинчи ва бошқа молекулалари ҳам худди шу тарзда бирикади. Бунда айнан занжирли реакция содир бўлади, бу реакциянинг механизми Н.Н. Семенов ва унинг ходимлари томонидан кашф этилган ва ўрганилган. Бундай тез борадиган занжирли реакция натижасида полимер занжири «ўсади» ва полимерларга алоҳида хоссалар берадиган макромолекула ҳосил бўлади. Кўрилатган мисолда газсимон этилендан полиэтилен деб аталадиган қаттиқ, эгилувчан полимер ҳосил бўлади. Молекуляр массаси 140000 га тенг бўлган полиэтиленнинг ҳосил бўлишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

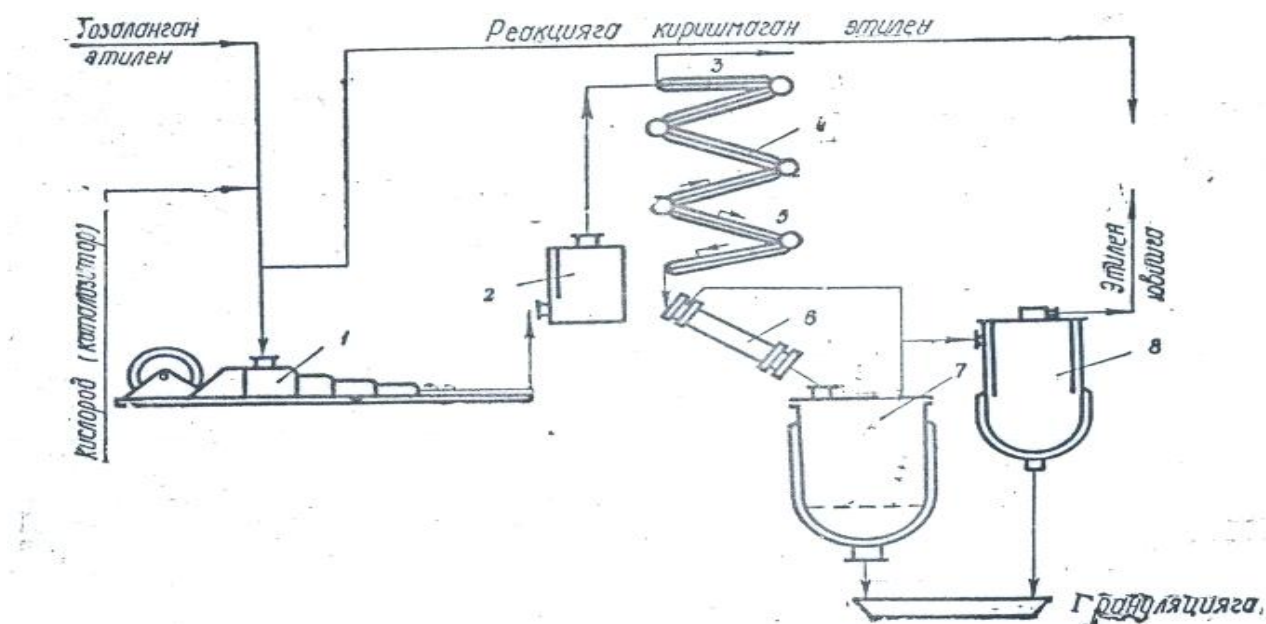


Бу деган сўз, газсимон этилен — мономернинг (молекуляр массаси 28) 5000 молекуласи полимерланиш реакциясида ўзаро бирикиб полиэтиленнинг битта мураккаб макромолекуласини ҳосил қилади демакдир. Унинг асосий занжири ўзаро мустаҳкам карбозанжирли кимёвий боғ билан боғланган 5000 - этилен звеносидан таркиб топган бўлади.

Этилен молекулаларини полимерланиш реакциясига киритиш, яъни бири бири билан бирикиб узун занжир ҳосил қилши учун махсус катализаторлар зарур. Олимлар узоқ вақтгача полиэтиленнинг узун занжирини олишга муваффақ бўла олмадилар. Махсус катализаторлар бўлмаганда этиленнинг бир неча (10—20) молекуласи ўзаро бирикиб, жуда калта занжир ҳосил қилади. Натижада қуйи молекуляр суюқ маҳсудотлар ҳосил бўлади. Юқори босим (1000—2000 атм.), юқор ҳарорат (180 — 200°C) ва инициатор сифатида оз миқдорда кислород (0,005—0,05%) ишлатиб, тадқиқотчилар ва ишлаб чиқариш ходимлари молекуляр оғирлиги 20000 — 40000 бўлган, қаттиқ, эгилувчан плёнка ҳолидаги юқори

молекуляр полиэтилен олишга муваффақ бўлдилар. Этиленни босим остида полимерлаш (15-расм) трубали аппаратларда ёки аралаштиргичли реакторларда олиб борилади. Этилен зарур миқдордаги кислород билан бирга газгольдердан компрессор 1га келади, бу ерда 1500 атм. гача сиқилади, кейин мой ажраткич 2 га юборилади. Полимерланиш процесси реактор 4 да 200°C да боради. Суюқ полиэтилен ва реакцияга киришмай қолган этилен аралашмаси сепаратор 6 га кейин йиғгич 7 га ўтади. Босим пасайгач газ полимердан ажралади, полимер стабилизацияга, бўйшга ва грануляцияга юборилади. Этилен тутиб қолгич 8 дан ювишга юборилади. Этилен бир марта ўтганда унинг 10—12 проценти полимерланади. Этиленнинг бир неча марта айланиши натижасида умумий полимерланиш 95—97% га етади. Ишлаб чиқариш технологияси узоқ вақт жуда мураккаблигича қолаверди. Полиэтилен полимерланишнинг кимёвий реакция тенгламасида ифодаланганига нисбатан анча мураккаб тузилган бўлиб, бу ўз навбатида, унинг физик-механикавий ва электр хоссаларини ёмонлаштирар эди. Металл-органик катализаторлардан (титан (IV)-хлорид ва триэтилалюминий) фойдаланиш полиэтиленни паст босимда атмосфера босими ёки 2 — 6 атм. босимда ва унча юқори бўлмаган ҳарорат (60 — 70°C) да олишнинг оддий усулини ишлаб чиқаришга имкон берди. Инерт суюқликда муаллақ ҳолдаги катализатор бўлган реакторга қиздириб ва аралаштириб турган ҳолда газсимон этилен берилади. У жуда тез полимерланади ва оқ кукун ҳолида реактор тубига чўкади. Бу кукун аралашмалардан ювиб тозаланади, қурилади ва тайёр буюмларга айлантирилади.

Атмосфера босимида олинган полиэтиленнинг таркиби полимернинг кимёвий формуласига айнан мос келади ва юқори босим остида олинган полиэтиленга нисбатан зичлиги, молекуляр массаси (3 млн. гача) катта ва юмшаш ҳароратси анча юқори бўлади.



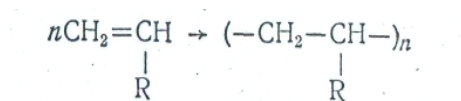
90-расм. Юқора босим остида полиэтилен олиш схемаси:

1 — компрессор; 2—мой ажратгич; 3— юқори қисмдаги (200°С) қайиоц сув цикли; 4 — трубаполимеризатор; 5 — реакторнинг пастки қисмидаги (100°С) цаннок сув цикли; 6 — сепаратор; 7— йиггич; 8 — газларни тутиб қолиш асбоби (тутгич).

Бу полимер-полимерланиш шароитига қараб битта мономер (этилен) нинг ўзидан молекуляр массаси ва физик-механикавий хоссалари турлича бўлган полимерлар ҳосил қилиши мумкинлигини кўрсатади. 33-жадвалда паст ва юқори босим остида олинган полиэтиленларнинг хоссаларига оид солиштирма маълумотлар берилган.

Полиэтилен — каттиқ, шохсимон, оқиш масса. У турли қалинликдаги плёнка, лента, лист, блок, труба, хивич ва бошқалар ҳолида ишлаб чиқарилади. Бу пластик, ўзининг навига қараб шаклини 80—120°С гача сақлайдн, совуққа жуда чидамли (эластиклигини фақат —60°С дан паст ҳароратдагина йўқотади), жуда яхши диэлектрик хоссалари, сув, газ, кислота, ишқор, туз, мой ва баъзи эритувчилар таъсирига чидамлилиги билан ажралиб туради. Ҳаттоки концентрланган сульфат кислота ҳам унга одатдаги ҳароратда сезиларли таъсир кўрсатмайди. Ундан ташқари, полиэтиленнинг солиштирма оғирлиги кичик (0,92—0,97) ва едирилишга чидамли, механик ишлов бериш осон, елимланганда яхши ёпишади, мустаҳкам чок ҳосил қилиб пайвандланади; уни турли рангга

бўяш мумкин. Ана шундай қимматли хоссаларни ўзида мужассамлантирганлиги сабабли бу универсал материал жуда кенг кў-ламда ишлатилади. Яхши диэлектрик сифатида у юқори частотали техникада (телевидение, радиолокация) тенги йўқ материалдир. Ундан кислота узатиш қувурлари, турли идишлар, зичлаш ҳалқалари, прокладкалар, шланглар, жўмраклар тайёрланади; полиэтилен изоляцияси бир жуфт кабелдан бир вақтда гаплашиш сонини 12 — 20 дан 480 — 500 гача оширишга имкон берди. Полиэтилендан челақ, бутилка, тоғора, ванна, ҳалтачалар, дастурхон, қоп ва бошқалар тайёрланади. Турли аппарат, бак ва деталларнинг металл юзасини коррозиядан сақлаш учун уларнинг сиртига газ-алангали пуркаш усулида полиэтилен қуқуни қопланади. Ботириб олиш усули ҳам кенг қўлланилади. Полиэтилен қувурлар пишиқ, енгил, силлиқ сиртли, паст ҳарорат таъсирига чидамли. Уларни чексиз узунликда чоксиз ишлаб чиқариш мумкин. Бу қувурлар турли суюқлик ларни, шу жумладан, коррозияловчи суюқликларни узатиш учун ишлатилади, ундан вентилятор қурилмалари тайёрланади. Улар эластиклиги туфайли сув музлаган вақтда ёрилиб кетмайди. Этиленнинг кўпгина ҳосилалари турли-туман материаллар ишлаб чиқаришда мономерлар сифатида кенг кўламда ишлатилади. Бу моддаларнинг молекулаларида кимёвий актив группа $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ (винил группа) бор. Шунинг учун бу ҳосилалар (галогенли ҳосилалар, кислоталар, эфирлар, спиртлар) кимёвий жиҳатдан бир-биридан катта фарқ қилишига қарамай, уларнинг ҳаммаси бир хил типда қўшбоғнинг узилиши билан полимерланади:



бу ерда R—этилен ядроси билан бириккан атомлар группасини (стиролда— C_6H_5 , акрилонитрилда—CN, пропиленда — CH_3 , винил спиртда—OH ва шу кабилар) ифодалайди.

34-жадвал. Полимерлаш усули билан олинадаган асосий смола ва пластмассалар

Полимер	Дастлабки мономер	Мономер олиш учун асосий хом ашё	Полимернинг тузилиши	Ишлатилиши
Полиэтилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Крекинг газлари ва табиий газлар (этан, пропан ва бошқалар)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Қўйма буюмлар, плёнка, қувур, тола, изоляция каучуклари
Полипропилен . .	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Крекинг газлари, пропан	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$	.
Поливинилхлорид	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}}{\text{CH}}\text{Cl}$	Ацетилен, этилен, водород хлорид	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}}{\text{CH}}\text{Cl})_n$	Пластиклар, қувурлар, толалар, (хлорин) изоляция, плёнка ва бошқалар
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Этан, этилен, пропан, бутан ва фтор	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	Пластиклар, қувурлар, толалар пленка, каучуклар, изоляция
Полистирол	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	Бензол, этилен, этилбензол	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$	Пластиклар, ион-алмаштириш смолалари, плёнка, елим, изоляция каучуклари
Полиакрилонитрил .	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}}{\text{CH}}\text{CN}$	Ацетилен, этилен, водород цианид	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}}{\text{CH}}\text{CN})_n$	Тола: нитрон, ордон ва бошқалар
Полиакрил смолалар	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$	Этилен, акрил ва метакрил кислотада	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-)_n$	Органик шиша, идиш, линзалар, лак, каучук, елим ва бошқалар

Давоми

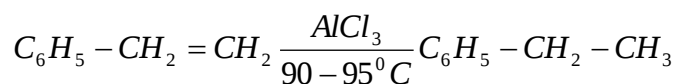
Полимерлар	Дастлабки мономер	Мономер олиш учун асосий хом ашё	Полимернинг тузилиши	Ишлатилиши
Поливинилацетат .	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCONH}_2}{\text{CH}}$	Ацетилен, сирка кислота	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-)_n$	Елимлар, поливинил спирт, қоплама ва бошқалар
Полибутадиен . . .	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутан, бутилен, этилен, этил спирт	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	Умумий фойдаланиш каучуклари
Полиизобутилен . .	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Изобутан	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-)_n$	Қоплама, бутилка, каучук
Полихлорпрен (неприт, неопрен)	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}}{\text{C}}\text{HCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Ацетилен, водород хлорид	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}}{\text{C}}\text{HCl}-\text{CH}=\text{CH}_2-)_n$	Кислота ва мойлар таъсирига чидамли каучуклар
Бутадиен ва стирол сополимери (СКС)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	Бутан, бутилен, этилен, этил спирт, бензол, этилбензол	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ $(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_m$	Умумий фойдаланиладиган каучуклар

Этилен, ҳосилалари — энг муҳим мономерларнинг формулалари ва улардан олинадиган полимерларнинг тузилиши 34-жадвалда келтирилган.

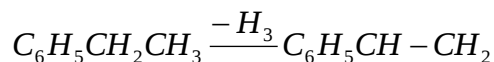
Бу жадвал маълумотларидан ва реакциянинг юқорида келтирилган схемасидан фойдаланиб, этилен ҳосилаларининг ҳар қайсиси учун полимерланиш реакцияси тенгламасини осонлик билан ёзиш мумкин. Этилен ҳосилаларининг тузилиши бир-бирига ўхшаш бўлганлиги туфайли полимерланиш процессларининг химизми ва технологияси бир-бирига анча яқин. Одатда, этиленнинг моноҳосилалари этиленнинг ўзига нисбатан анча осон полимерланади.

Полипропилен, полиэтилен каби, қурилиш деталлари, вентиляция қурилмалари, коррозияга чидамли аппаратлар, трубалар ва бошқа буюмлар тайёрлашда конструкцион материал сифатида кенг ишлатилади. Бу полимердан тола, газлама, сувда чиримайдиган ва чўкмайдиган арқонлар тайёрланади. Эритувчи ва пластификаторларсиз қуруқ усулда тўқиладиган полипропилен тола тобора кўп ишлатилмоқда. Полипропилен полиэтиленга нисбатан енгилроқ (полипропиленнинг зичлиги 0,9), лекин жуда мустаҳкам ва иссиққа (150—160°С гача) чидамли. Полипропиленнинг камчилиги 0°С дан паст ҳароратда мўрт бўлишидир. Полипропиленни олиш технологияси паст босимда полиэтилен олиш технологиясига ўхшайди. Кейинги вақтда сополимерлар — занжири турли хил мономерлар звеноларидан тузилган полимерлар кенг ишлатила бошланди. Этилен билан полипропилен сополимерларининг эластиклиги зичлиги кам бўлган полиэтиленнинг эластиклигига, пишиқлиги ва иссиққа чидамлилиги эса зичлиги катта бўлган полиэтиленникига ўхшайди; паст ҳароратда полипропиленга хос бўлган мўртлик сополимерларда бўлмайди. Шунингдек, этилен билан бутиленнинг сополимери ҳам ишлатилмоқда. У жуда тиниқ ва ундан плёнка тайёрлаш осон. Этилен билан юқори олефинларнинг сополимерлари иссиққа жуда чидамли бўлади.

Полистирол — стиролнинг полимери — яхши маълум бўлган ва батафсил ўрганилган юқори молекуляр бирикмалардан биридир. Бу кенг тарқалган полимер босим остида қуйиш усулида ва вакуумда қолиплаш усулида турли буюмлар — плёнка, ип, қувур кўпикпласт ва бошқалар тайёрлаш учун яроқлидир.



Этилбензолни тўғридан-тўғри дегидрогенлаб стирол олиш бошқа усуллардан анча оддийлиги ва жуда самарадорлиги билан фарқ қилади. Ҳозирги вақтда синтетик стирол асосан ишлаб чиқарилади: шу усулда



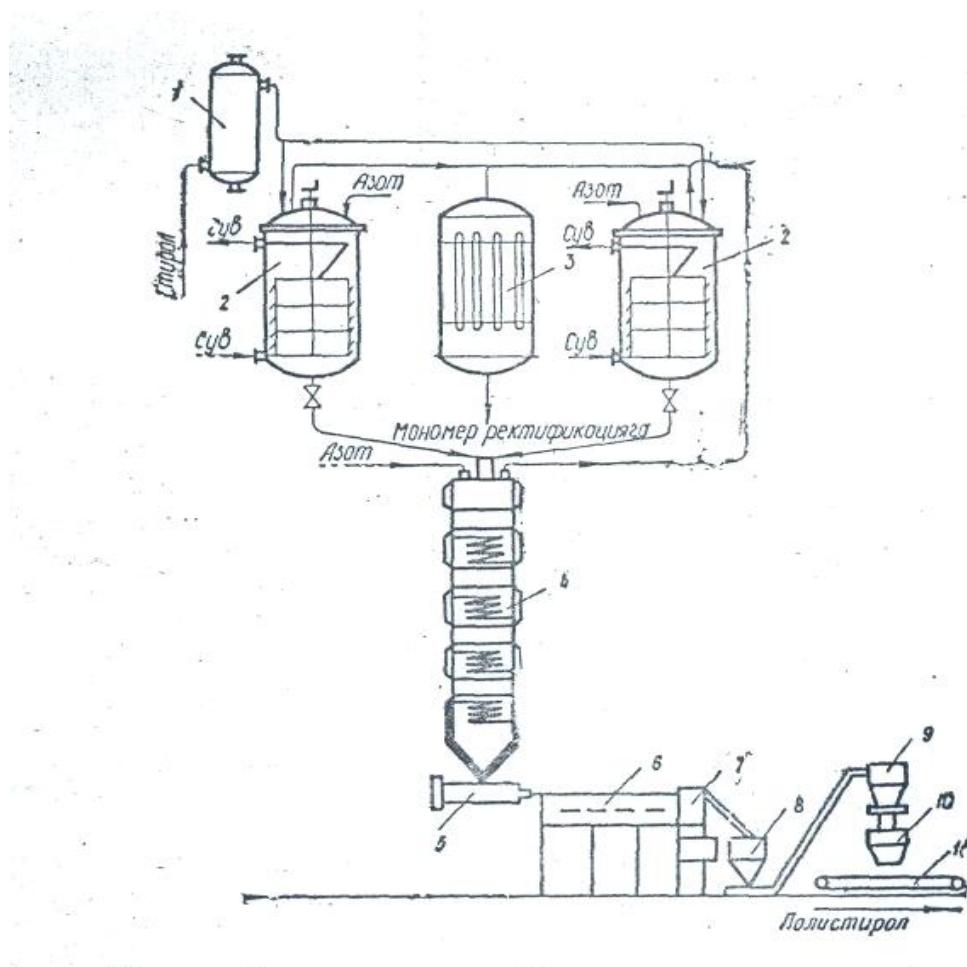
Этилбензолни дегидрогенлаш процесси 650—700°C да катализаторлар (ZnAl₂O₃, мис-хромли; калий билан активлаштирилган рух оксиди; уч валентли темирнинг ишқорий оксидлари) иштирокида боради.

Стиролнинг полимерланиши нисбатан осон, айниқса инициаторлар иштирокида занжирли механизм бўйича жуда осон боради. Стиролни полимерлашда босқичли полимерлаш усули деярли қўлланилмайди. Стиролни термик полимерлаш узлуксиз минора усулида 150—200°Cда ҳавосиз шароитда амалга оширилади. Стиролни инициаторлар иштирокида полимерлаш (органик ва анорганик пероксидлар инициаторлар вазифасини ўтайди) катта тезликда боради ва бириктириш реакциясини паст ҳароратда эритувчилар иштирокида ёки сувли эмульсияда олиб боришга имкон беради. Стиролни даврий равишда (стационар) блокли полимерлаш қуйидагича боради: тоза стирол қолипларга қуйилади, у ерда вақт ўтиши билан, одатда қиздириш натижасида, ҳаво ёки инерт газ (CO₂) иштирокида, инициаторлар билан ёки уларсиз стирол аста-секин қуюқлашади ва қаттиқ, тиниқ материалга — блокка айланади. Блок процесс олиб борилган идишнинг шаклини олади. Бу усул қатор камчиликларга эга, чунончи: процесснинг жуда экзотермиклиги ва полимернинг иссиқликни ёмон ўтказувчанлиги айрим қисмларнинг қизишиб қолган қисмларнинг қизимай қолишига ва полимернинг ҳар хил қисмларида полимерланиш турлича — марказда кам ва сиртида кўпроқ даражада боришига олиб келади.

Узлуксиз полимерлаш усуллари техникада тобора кўпроқ қўлланилмоқда. Бу усуллар мономер деярли аралашмаган, молекуляр оғирлиги катта, стандарт полистирол олишга имкон беради. Узлуксиз усулларда процессни бошқаришни автоматлаштириш, иш шароитларини яхшилаш, меҳнат унумдорлигини ошириш

ва маҳсулот таннархини камайтириш мумкин.

91-расмда стиролни узлуксиз (минорали) блокли полимерлашнинг технологик схемаси берилган. Процесс икки босқичда боради. Биринчи босқич — форполимерланиш даврий равишда ишлайдиган реактор 2 да боради; реакторга йиғгичдан инициатор эритилган стирол келади. Реакторда ҳарорат 60—80°C атрофида ушлаб турилади, бу ҳароратда инициатор парчаланади ва стирол полимерлана бошлайди. Реакция аралашмасида иссиқлик бир хил тарқалиши учун аралаштириб турилади. Полимернинг мономердаги 27—30% ли қовушок эритмаси реактор 1 лардан узлуксиз ишлайдиган кўп секцияли колонка 4 га узатилади.



91-расм. Стиролни узлуксиз блокли полимерлаш схемаси:

7 — сиғим; 2 — форполимеризаторлар; 3 — иссиқ алмаштиргич; 4 — полимерлаш колонкалари; 5 — шнек-насос; 6 — совитиш ваннаси; 7 — гранулятор; 8 — бункер; 9 — элак; 10 — лозатор; П — транспортёр.

У олти-саккиз секциядан иборат бўлиб уларнинг ҳар бирида маълум ҳароратда режими + (биркинчй секцияда 80—85°C дан, охириги секцияда 210—212°C гача) сақлаб турилади. Колонканинг пастки учи конуссимон бўлиб, у ерда ҳарорат 215°C гача етади. Колонканинг узлуксиз ишлашини таъминлаш учун форполимерланиш кетадиган иккита реактор билан уланади. Форполимер колонка орқали 25—30 соат давомида, полимер билан аста-секин бойиган ҳолда оқиб тушади. Мономер буғлари колонка орқали юқорига кўтарилиб, совитиш ва конденсацияга узатилади. Конденсат йиғгичга қайтарилади. Колонка конусидан суюқланган, мономердан бутунлай тозаланган полистирол узлуксиз оқим ҳолида шнек-пресс 5 га тушади. Шнек-пресс полимерни совитиш ваннаси 6 га сиқиб чиқаради. Бу ерда полистирол совиб, тиниқ шишасимон масса ҳосил қилади. Бу масса кейин гранулятор 7 да майдаланади ва йиғгичга туширилади. Бу усулда олинган полистиролнинг ўртача молекуляр массаси 150000—200000 га тенг.

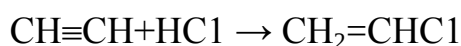
Стиролни сув-эмульсияли полимерлаш усули процессни ўртача ҳароратда катта тезликда олиб боришга ва молекуляр массаси катта (100000—200000 дан 1000000 гача ва ундан катта) бўлган полимер олишга имкон беради. Бунда полистирол таркибида мономер бўлмайди (дастлабки модда қолдиқлари буғ ёрдамида осонлик билан ҳайдалади) ва полистирол жуда майда кукун ҳолида ҳосил бўлади. Бу кукунни кейинчалик вальцовка қилиш (ёйиш) ёки таблеткалаш осон бўлади.

Хлорланган ва фторланган углеводородлар, формальдегид, акролеин ва унинг ҳосилалари, акрил кислота ва унинг эфирлар, акрилнитрит асосида олинган полимер материаллар йилдан-йилга кўп аҳамият касб этмоқда. Улардан баъзилари билан танишиб чиқамиз. Поливинилхлорид ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n Баъзи тараққий этган капиталистик мамлакатларда (ГФР, Япония, Франция ва Италия) поливинилхлорид бошқа полимерлаш пластикларига қараганда кўп ишлаб чиқарилади. АҚШ ва Англияда полиэтилен энг кўп ишлаб чиқарилади, ундан кейинги ўринда эса поливинилхлорид туради. Бунга сабаб поливинилхлоридда қатор қимматли хоссалар борлигидир: у катта механик таъсирларга яхши бардош

беради, сульфат ва хлорид кислота каби кучли кислоталар таъсир қилмайди, ёнмайди, музламайди, сувда деярли бўкмайди, сурков мойлари таъсир этмайди, тез эскирмайди ва яхши диэлектрикдир. Поливинилхлориднинг камчиликларидан бири унинг иссиққа чидамсизлигидир: у—30°C дан паст ва +60°C дан юқори ҳароратга чидамайди. Поливинилхлориддан ҳозирги кунда 100 хилдан ортик маҳсулот ишлаб чиқарилмоқда. Поливинилхлорид пластиклар — жуда яхши химоя ва изоляция материалларидир. Улардан кабель ва электр симлар учун химоя ва электр изоляция қопламалари тайёрланади. 1970 йили СССРда поливинилхлорид ишлаб чиқариш 1965 йилга нисбатан деярли 4 марта ошди. Поливинилхлорид — винил хлорид $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ нинг пола-мерланиш маҳсулотидир.

Винил хлорид ацетилен ёки этилендан олинади. Винил хлорид одатдаги ҳарорат ва нормал босимда ёқимли эфир ҳидига эга бўлган рангсиз газдир; унинг қайнаш ҳарорати—14°C; суюқланиш ҳарорати—159,7°C; 43°Cда; ўт олиб кетади; 545—550°Cда у ўз-ўзидан алангаланаяди. Винилхлориднинг ҳаво билан аралашмаси (4—22% газ) портлайди. У ацетонда, этил спиртда, ароматик ва алифатик углеводородларда эрийди. Винилхлорид саноатда икки хил усул билан олинади:

1) ацетиленга водород хлорид бириктириш:



2) этиленни хлорлаб олинган дихлорэтандин водород хлорид ажратиб олиш:



Винил хлорид ёруғлик (фотополимерланиш), иссиқлик ва турли инициаторлар таъсирида осон полимерланади. Саноатда суюқ ҳолатдаги винил хлоридни инициаторлар ёрдамида полимерлаш асосий ўринни эгаллаган.

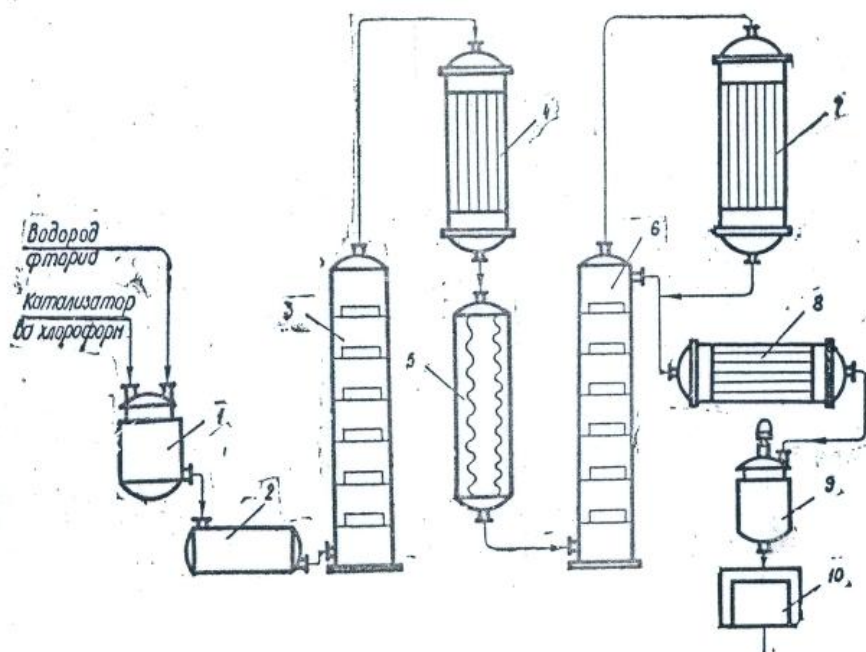
Винилхлорид полимерланишининг ўзига хослиги шундан иборатки, ҳосил бўлган полимер мономерда эримади ва реакция жараёнида мономердан ажралиб чўкмага тушади. Бу ҳол табиийки, полимерлашнинг блок усулини татбиқ этишга

имкон бермайди. Шунинг учун полихлорвинил эритувчилар ёки сув эмульсия усули билан полимерлаб олинади.

Эритувчиларда полимерлаш процесси узоқ давом этдши ва эритувчилар кўп сарфланиши туфайли бу усул кенг жорий қилинмаган.'

Винилхлорид саноатда асосан сув-эмульсия усули билан полимерланади. Эмульсион полимерлаш, инициатор(сувда эрийдиган пероксидлар, масалан, водород пероксид, калий ёки аммонийперсульфат), эмульгатор(турли совунлар, масалан, ализаринли, триэтаноламинли совунлар, изобутилсульфонафталин кислотанинг натрийли тузи — некаль) ва сув(дистилланган ёки икки марта ион алмашиш усули билан тозаланган) иштирокида амалга оширилади. Процесс баландлиги 7—8 м, диаметри 1,5—1,8 м ли автоклавда 30—60°C ҳарорат ва 5—7 атм. босим остида боради. Автоклавда буғ билан иситиш ёки совитиш ғилофи бўлади. Ўлчагич 1 дан (92-расм) инициатор эритмаси, винилхлорид, сув ва эмульгатор эритмаси юқори қисмида парракли аралаштиргич боравтоклав 2га юборилади. Ҳосил бўлган латекс (полимернинг сувдаги суспензияси) автоклавнинг пастки қисмидан чиқиб, полимернинг йирик заррачаларини ажратиб олиш учун горизонт I тал филтър 3 га оқиб тушади, кейин центрифуга 4 дан ўтиб I қуритиш аппарати 5 га келади.

Кимёвий жиҳатдан барқарорлиги ундан вентиллар, қорғич валлари, насослар ва кимё саноатининг кучли агрессив муҳитда ишлайдиган бошқа ускуналари учун зичлаштирувчи материал сифатида фойдаланишга имкон беради.



92- расм. Фторопласт олиш схемаси:

1 ва Р — автоклавлар; 2 — йиғгич; 3, 6-- реактификация колонналари; 4 — совитгич! 5 — пиролиз печи; 7 Ба 8 — иссиқлпк алмаштнр^^пчлар; 10 — куритгнч,

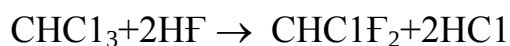
Фторопласт-4 нинг ишқаланиш коэффиценти жуда кичик, шунинг учун ундан механизм ва машиналарнинг деталларини тайёрлаш мумкин, бунда уларни мойлашга эҳтиёж бўлмайди. Ундан қалинлиги 3—5 мм бўлган жуда юпқа плёнка ва ички диаметри 0,3—0,2 мм бўлган найчалар тайёрланади.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ рангсиз, ҳидсиз, заҳарсиз газ, қайнаш ҳароратси $76,3^\circ\text{C}$, музлаш ҳароратси— $142,5^\circ\text{C}$

Тетрафторэтилен моноклоридфторметандаи 400°C да пиролиз қилиш йўли билан синтез қилиб олиниши мумкин:



Моноклоридфторметан олишда хом ашё сифатида. хлороформ ва водород фториддан фойдаланилади:



92 - расмда фторопласт 4 олиш схемаси кўрсатилган. Автоклав 1га катализатор, сурьма (V)-хлорид, хлороформ ва водород хлорид юборилади. Моноклоридфторметан ва реакциянинг бошқа маҳсулотлари йиғгич 2 орқали ректификация минораси 3 га ўтади ва водород хлорид ажратиб олингач совитгич 4 да совитилади. Кейин кам даражада фторланган маҳсулотлардан тозаланган

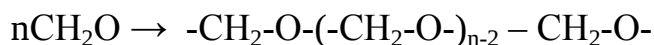
монохлоридфторметан пиролиз учун печь 5 га юборилади. У ерда платина ёки кумуш иштирокида, юқорида келтирилган реакция асосида тетрафторэтилен ҳосил бўлади. Мономер минорада бошқа маҳсулотлардан ажратилади ва иссиқ алмаштиргич 7,8лардан ўтгач, полимерлаш учун автоклав 9га юборилади. Олинган политетрафторэтилен қурилади, идишларга жойланади ва буюм тайёрлашга юборилади. Фторопласт-4 дан тайёрланган буюмларнинг физик-механикавий хоссалари қуйидагича бўлади: зичлиги 2,1—2,3 г/см³ иссиққа чидамлилиги 60°C, парчаланиш ҳарорати 330°C дан юқори, совуққа чидамлилиги—250°C, нисбий зарбий қовушоқлиги 100 кгс/см² дан ортиқ, чўзилишга мустаҳкамлик даражаси 250 кгс/см² гача, эгилишга 150 кгс/см² гача, қаттиқлиги, Бринел бўйича 3—4 кгс/мм², узилишдаги нисбий чўзилиши 200—250%, сув шимиши 0,0%. Кўп пластмассалар бундан мустаҳкамроқ, лекин муҳим механик хоссаларини шундай кенг ҳарорат оралиғида (деярли 300°C гача) фторопласт-4 каби сақлаб қоладиган пластик йўқ. Политетрафторэтиленнинг камчиликлари ёмон оқувчанлиги ва ундан мураккаб шаклдаги буюмлар тайёрлаш қийинлигидир. Бу камчиликларни йўқотиш учун шунга ўхшаш, лекин фтор атомларидан бири бошқа элемент атоми билан алмаштирилган полимерлар олинган. Шундай полимерлардан техникада кўп ишлатиладиган политрифторхлорэтилендир. Политрифторхлорэтилен —CF₂—CFCl)—фторопласт-3 трифторхлорэтилен F₂C=CFCl ни полимерлашда ҳосил бўлади. У ўз навбатида 1, 2, 2-трихлор—1, 1, 2—трифторэтанга спиртли муҳитда рух таъсир эттириш орқали олиниши мумкин:



Одатдаги шароитда бу газсимон модда, унинг қайнаш температуаси—26,8°C ва суюқланиш ҳарорати—157,5°C. Трифторхлорэтилен осон полимерланади ва тўйинмаган бирикмалар билан сополимерланиш реакциясига киритишга мойил. У юқори ҳароратда ишлов беришда. политетрафторэтиленга нисбатан яхши оқувчанлик хоссасига эга ва ундан буюмлар тайёрлаш осон. Политрифторхлорэтилен кимёвий жиҳатдан политетрафторэтиленга нисбатан

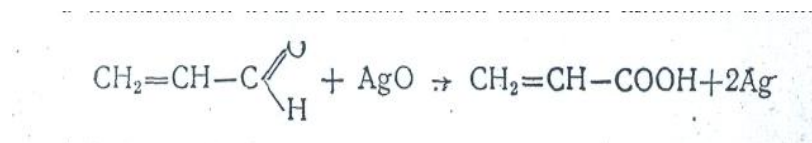
чидамсизрок, лекин унинг агрессив муҳит таъсирига чидамлилиги анча юқори. Унинг диэлектрик хоссалари ва бошқа кўрсаткичлари ҳам анча паст. Шунга қарамай, фторопласт-3 фторопласт-4 дан кейинги энг яхши юқо-ри молекуляр полимерлардан биридир. Полиформальдегид $(\text{—CH}_2\text{—O—})_n$ — формальдегид CH_2O ёки (НСОН) нинг полимерланиш маҳсулотидир.

Юқорида таъкидланганидек, дастлабки маҳсулотларда углерод атомлари орасида қўшбоғ бўлгандагина у полимерланади. Бу полимерланишда энг кўп учрайдиган ҳол, лекин полимерланишда фақат қўшбоғ иштирок этади, деб ҳам бўлмайди. Амалда мономер молекуласидаги ҳар қандай боғ полимерланиш реакциясида қатнаша олади, деб таъкидлаш мумкин. Бунга мисол тариқасида химик, биолог ва ботаникларга 30—40% ли формалин эритмаси тарзида маълум бўлган формальдегиднинг полимерланишини келтириш мумкин. Формалиннинг сувли эритмадан ивиқсимон оқ чўкма бериши маълум, Г. Штаудингер бу ивиқсимон чўкма формальдегиднинг қуйи молекуляр полимери эканлигини аниқлади. Формальдегиднинг полимерлари анча илгаридан маълум бўлишига қарамай ниссиққа етарли даражада чидамли ва техникада ишлатса бўладиган маҳсулотлар фақат кейинги вақтлардагина олинди. Формальдегиднинг полимерланиши инерт эритувчиларда (алифатик ёки ароматик углеводородларда) катализатор (масалан, аминлар) иштирокида -50^0 дан $+ 70^0\text{C}$ гача ҳароратда (катализаторнинг тури ва миқдорига қараб) олиб борилади. Реакция қуйидаги тенглама бўйича боради:

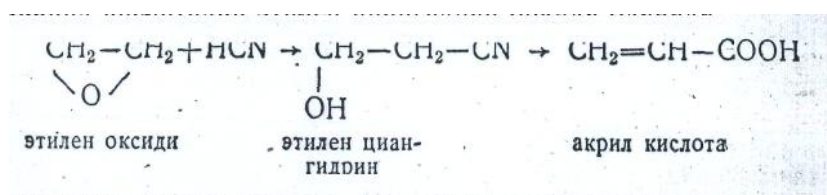


Полиформальдегид эритувчидан ажратилади, сув ва спирт ёрдамида қуйи полимерлардаи ювилади ва $40\text{—}60^0\text{C}$ да қуригилади. Намнинг бўлиши ниссиқлик таъсирига унча чидамли булмаган қуйи молекуляр полимерлар ҳосил бўлишига имкон яратади. Бу полимернинг яхши хоссалари бор ва нархи арзонлиги туфайли ундан пишиқ толалар, мойлаш талаб қилмайдиган подшипниклар, плёнка ва бошқа буюмлар тайёрлаш мумкин. Полиформальдегиднинг механик жиҳатдан жуда пишиқлиги ундан рангли ва қора металлларнинг ўрнини бутунлай боса оладиган пластик массалар тайёрлашга имкон беради. Акрилатлар— акрил $(\text{CH}_2 =$

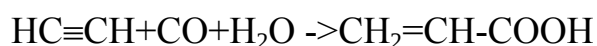
CH — COOH) ва метакрил (CH₂ = C(CH₃) — COOH) кислоталарнинг ҳосилалари асосида олинган пластик массалардир. Акрил кислота энг оддий тўйинмаган карбол кислотади.



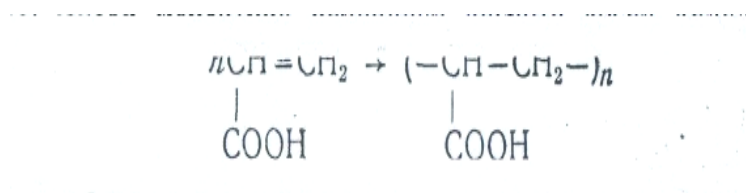
Техник мақсадлар учун акрил кислота этилен оксид ва цианид кислотадан этилен циангидрин орқали олинади:



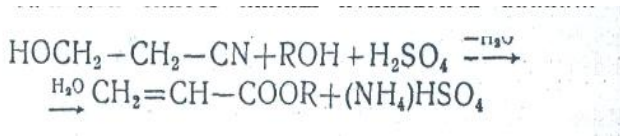
Ёки ацетилен ва углерод (II) – оксиддан тўғридан – тўғри синтез қилиб олинади:



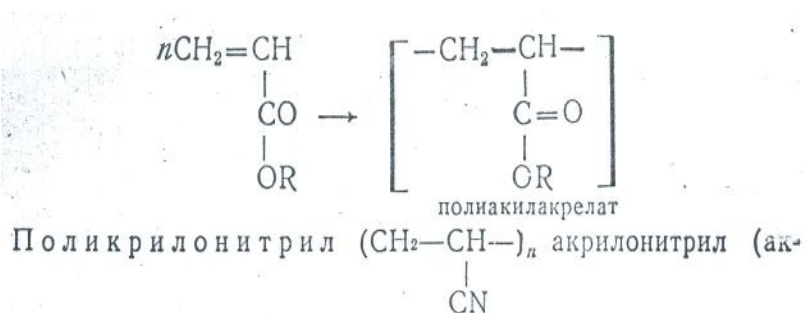
Акрил кислота рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик бўлиб, унинг суюқланиш ҳарорати 13°C, қайнаш ҳарорати 140°C. У водород пероксид иштирокида сувда ёки 80°Cда ксилолда-ги эритмасига бензол пероксид қўшилганда осон полимерланиб, юқори молекуляр полиакрил кислота ҳосил қилади:



Полиакрил кислота — мономерда эрмайдиган, сув ва формамидда эрувчан, ароматик ва хлорланган углеводородларда, кетон ва сирка кислотада кам эрийдиган оқ рангли кукундир. Акрил кислотанинг эфирларидан метил, этил ва бутил акрилатлар кўп ишлатилади. Эфирларнинг саноатда олиниш усуллари асосийлари этиленциангидринни алкоголиз ва дегидратация қилиш ҳамда ацетилен, углерод (II)-оксид ва спиртдач синтез қилишдир. Акрил кислота эфирларини этиленциангидриндан синтез қилиш қуйидагича боради:



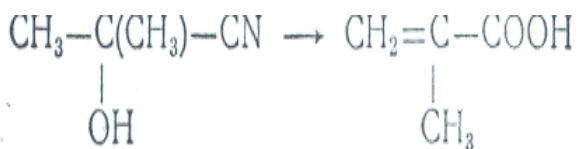
Эфирлари циздирганда ва ҳатто одатдаги ҳароратда тез полимерланади. Пероксидлар полимерлар ҳосил бўлиш процессини анча тезлаштиради; Акрил кислотанинг полимер олинадиган эфирларидан пластик массалар, боғловчи ва плёнка ҳосил қилувчи моддалар тайёрланади. Акрил кислота эфирлари қуйидаги схема бўйича полимерланади:



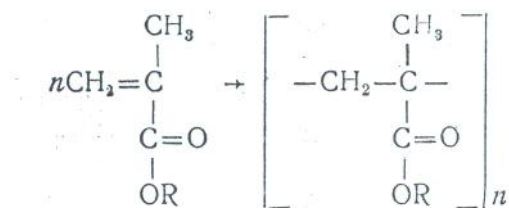
рил кислота нитрили) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$ нинг полимерланиш маҳсулотидир. У муҳим юқори молекуляр синтетик материаллар жун ўрнида ишлатиладиган синтетик тола (нитрон ёки орлон, акрилан ва бошқалар), бензин таъсирига чидамли каучуклар, пластмассалар олишда хом ашёдир. Акрилнитрил саноатда пропилен ва аммиакни катализатор иштирокида бирга оксидлаб олинади. Акрил кислотанинг сувли эритмадан полимерланиши натижасида (эмульсион полимерланиш) ҳосил бўлади. Метакрил кислота синтези икки босқичда боради. Аввал ацетон ва цианид кисло-тадан ацетон циангидрин олинади:



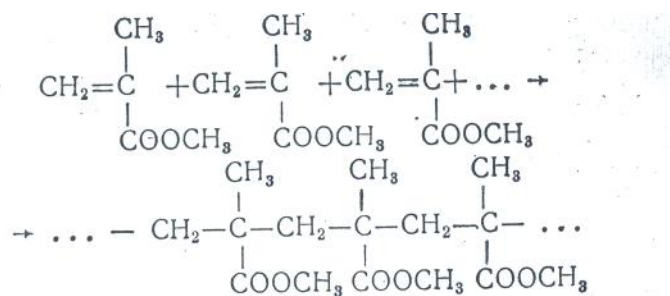
Бу реакция 40—45°C да 1,5—2 соат давомида олиб борилади. Катализатор сифатида анион алмаштиргич смолаларнинг ишлатилиши ацетонциангидрин ҳосил бўлишини (унумини) оширади. Кейин ацетонциангидринни сульфат кислота ёрдамида дегидратлаш ва совунлаш йўли билан метакрил кислота олинади:



Метакрил кислота 16°C да суюқланадиган, $160\text{—}161^{\circ}\text{C}$ да қайнайдиган рангсиз суюқлик.



Метакрил кислотанинг юқори молекуляр мураккаб эфирлари — полиалкилметакрилатлар қуйидаги схема бўйича олинади:



Улардан техникада, кўпинча, шишасимон шаффоф пластмассалар — органик шиша (плексиглас) ишлаб чиқаришда фойдаланилади. Полимерланиш процессини қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин.

Акрил ва метракрил кислоталарнинг ҳамда ҳосилаларнинг, асосан эфирлари ва нитрилларининг полимерлари умумий ном билан полиакрилатлар дейилади. Полиакрилатларнинг хоссалари радикалларнинг тузилишига ва полимерланиш шароитига боғлиқ. Одатда, булар рангсиз, тиниқ, шишасимон, молекуляр оғирлиги кичик, механик мустаҳкамлиги ва ёруғлик таъсирига чидамли бўлган моддалардир. Полиакрилатлар синганда майдаланиб кетмайдиган кўп қаватли шишаларда қаватлар орасига қўйиладиган қатлам сифатида, кабелларни изоляциялашда, ёғоч ва газламаларни елимлаб ёпиштиришда, газламаларни газ ўтказмайдиган қилиш учун уларни шимдиришда ва шу кабиларда ишлатилади. Юқори молекуляр спиртларнинг энг муҳим вакили поливинил спирт ҳисобланади. Шунингдек, полиаллил спирт ва поливинил этилкарбиноллар ҳам маълум.

Поливинил спирт $(-\text{CH}_2-\text{C}-)_n$ поливинилацетатни кислота ёки ишқор таъсирида гидролизлаб олинади.

Поливинил спиртнинг зичлиги $1,3 \text{ г/см}^3$, шишаланиш ҳарорати 80°C . У крахмал каби йод таъсирида кўк рангга бўялади. Совуқ сувда ва суюлтирилган ишқор эритмаларида эриб, ковушоқ эритмалар ҳосил қилади. Бу эритмалардан тола ва плёнкалар тайёрланади. Поливинил спиртнинг сувдаги эритмалари қайнатилса у чўкмага тушади. Бу спирт сувли эмульсиялар эмульгатори сифатида озиқ-овқат ва фармацевтика саноатида, мой ва бензол таъсирига чидамли эгилувчан трубалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Сополимерлаш жараёни орқали қимматли хоссаларга эга бўлган сополмерлар олинади. Ҳозирги вақтда полимер материалларнинг хоссаларини кенг кўламда ўзгартиришга имкон берадиган сопол имерлаш реакцияларидан жуда кўп фойдаланилмоқда. Фақат этилен ва стиролдаги каби, бир хил мономер молекулаларини эмас, балки агар углерод атомлари орасид қўшбоғ бўлса турли кимёвий хоссага эга бўлган мономерларни ҳам биргаликда полимерлаш мумкин.

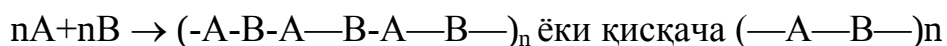
Ацетилен ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) га водород хлорид (HCl) бириктириб, викил хлорид (битта водород атоми хлор атоми билан алмаштирилган этилен) олинади:



Винил хлорид газсимон модда бўлиб техникада ва турмушда кенг ишлатиладиган юқори молекуляр полимерга осон айланади. Полихлорвинилдан электр симлари учун изоляция, трубалар, сунъий чарм ва атторлик буюмлари: аёллар сумкаси, камар, портфеллар ва кўпгина бошқа буюмлар тайёрланади. Бу кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли бўлган қаттиқ ва эгилувчан материалдир. Ацетилен ва сирка кислота (CH_3COOH) дан винилацетат олинади:



Винилацетат — бу битта водород атоми сирка кислота қолдиғи билан алмаштирилган этилендир. Винилацетат — тиниқ суюқлик, у осонлик билан жуда эластик ва шаффоф полимер ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) n ҳосил қилади. Бу полимер кислота ва ишқорлар таъсирида осон парчаланади. Агар винил хлорид ва винилацетат бирга полимерланса, макромолекуласида винилацетат билан винил хлорид галмагал жойлашган янги полимер материал ҳосил бўлади. Бирга полимерланиш реакцияси қуйидаги схема бўйича боради (А — винил хлорид, В — винилацетат):



Винилацетат билан винил хлориднинг сополимери ўзининг пишиқлиги, эластиклиги ва шаффофлиги билан ажралиб туради. У газламаларни, сим ва полларни қоплаш ҳамда сунъий толалар олиш учун ишлатилади. Бирга полимерланиш процессида дастлабки олинган моддаларнинг мономерларнинг ўзаро нисбатини ўзгартириб, сополимерлар хоссасини кенг кўламда ўзгартириш мумкин. Винил хлорид қанча кўп миқдорда олинса, сополимер шунча қаттиқ бўлади, агар винилацетатнинг процент миқдори оширилса, сополимер юмшоқроқ ва эластикроқ бўлади. Сополимерлаш турли хоссаларга эга бўлган юқори молекуляр моддалар олишнинг энг муҳим усулларида биридир, чунки бунда битта бирикмада дастлабки олинган мономерларнинг турли хоссаларини мужассамлантириш мумкин бўлади.

ПАЙВАНД СОПОЛИМЕРЛАР

Кейинги йилларда сополимерлашнинг янги усули — пайванд сополимерлаш тез ривожланмоқда. Бу ном кимёга ботаникадан келган бўлиб, шу кимёвий процесснинг маъносини жуда аниқ ифодалайди. Одатдаги сополимерланишда иккита қуйи молекуляр дастлабки мономерлар иштирок этиб



улар биргаликда полимер занжирини ҳосил қилади. Пайванд сополимерлашда эса тайёр полимер занжирига бошқа полимер модда ён шохчалар тарзида пайвандланади:

Масалан, юқори молекуляр полиэтилен плёнкага юқоридан полистирол В ни ён шохчалар тарзида улаш мумкин (20- расм.) ён занжирлар сони ва узунлигини ўзгартириб, материаллар хоссаларини ўзгартириш мумкин. Бундай пайвандлашни

радиация таъсирида амалга ошириш қулай. Пайванд сополимерлар олиш — полимер материаллар хоссаларини сезиларли даражада ўзгартириб, уларда янги қимматли хоссалар пайдо қилишнинг самарали усулидир.

БЛОК СОПОЛИМЕРЛАР

Сополимерлар олишнинг бошқа янги усули блок сополимерлаш деб аталади. Одатдаги сополимерлашдан фарқли равишда, бу ерда полимер занжири дастлабки моддаларнинг бир хил звено группаларининг (блокларининг) такрорланадиган қисмларидан тузилади. Агар мономерларни А ва В билан, уларнинг полимерларини эса $A-A-A-$ ва $-B-B-B$ билан белгиласак, блок сополимернинг полимер занжирини қуйидагича тасвирлаш мумкин: $-A-A-A-B-B-B-A-A-A-$. Полимер занжири қисмларининг бундай аниқ галма-гал келиши полимерларда янги қимматли хоссалар пайдо бўлишига олиб келади. Сополимерларнинг бу типига стирол ва каучукнинг механик-кимёвий усуллар билан олинадиган блок-сополимери киради. Полимерлар смолаларини махсус аппаратларда азотли муҳитда ишқалаш йўли билан полимер занжири узилади. Узилган занжирчаларнинг бўш учлари иккинчи полимернинг узилган занжир учлари билан бирикади ва иккинчи хил полимернинг алоҳида-алоҳида блок-звеноларидан ташкил топган янги гибрид полимер материаллар ҳосил бўлади.

4-§. Каучук ва резина

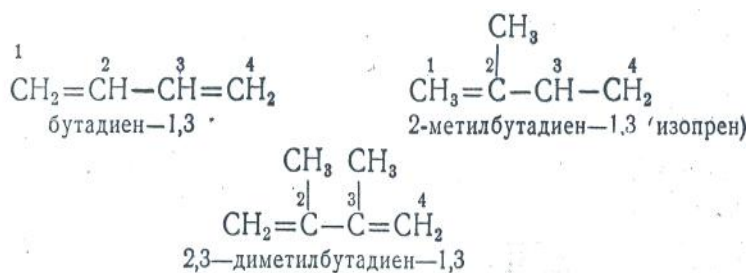
Табиий каучук изопрен молекулаларининг ўзаро бирикиш процессида ҳосил бўлган улкан молекулалардан ташкил топганлиги аниқланган. Синтетик каучуклар иккита қўшбоғ уг-леводородлардан олинади. Шунинг учун, каучукни ўрганишдан олдин иккита қўшбоғли углеводородлар билан, уларнинг хоссалари, тузилиши ва шу тўйинмаган углеводородлар синфи бирикмаларининг энг муҳим вакиллари билан танишиб чиқамиз.

ИККИ ҚЎШБОҒЛИ УГЛЕВОДОРОДЛАР

Маълумки, ҳар қайси қўшбоғ молекулада водород атомлари сонини иккитага, учламчи боғ эса тўрт атомга камайтиради. Демак, иккита қўшбоғли углеводородларнинг таркиби ацетилен каторидаги тегишли углеводородларнинг таркиби каби бўлади, яъни уларнинг таркиби C_nH_{2n-2} формула билан

ифодаланади. Женева номенклатураси бўйича иккита қўшбоғли (этилен боғли) углеводородларнинг номида, тегишли парафии углеводородларидаги ан қўшимчаси ўрнига -диен қўшимчаси бўлади. Иккита қўшбоғли (этилен боғли) углеводородлар шу сабабли алкадиенлар ҳам дейилади. Иккита этилен боғли углеводородларнинг энг оддийси C_3H_4 аллен (пропадинен) деб аталади, унинг тузилиши $CH_2 = C = CH_2$. Кейинги углерод атомлари билан қўшбоғ орқали боғланган углерод атомларининг номерлари рақамлар билан кўрсатилади: 1,2,3,4.

Масалан, $CH=CH-CH=CH$ тузилишга эга бўлган углеводород, Женева номенклатурасига кўра, бутадиен-1,3 деб аталади. У дивинил $(CH_2=CH-CH=CH_2)$ радикали винил деб аталади) ҳам дейилади. Иккита қўшбоғли углеводородлардан қуйидагилар катта аҳамиятга эга:



$>C=C=C<$ группали углеводородлар кетма-кет келадиган қўшбоғли диенлар, $C=C-C=C$ группали углеводородлар эса оралатма (сопряженный) қўшбоғли углеводородлар дейилади; агар қўш боғлар бир-биридан янада узоқроқ жойлашган бўлса углеводород ажралган қўшбоғли диенлар дейилади.

БУТАДИЕН—1,3 (ДИВИНИЛ) ВА УНИНГ ГОМОЛОГЛАРИ

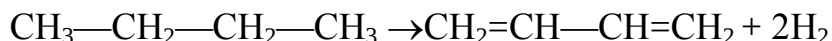
Бутадиен—1,3 (дивинил) — $5^\circ C$ да суюқланадиган газ; изопрен ва диметил бутадиен тегишли равишда 34° ва $70^\circ C$ да қайнайдиган суюқликлар. Бу углеводородлар оралатма қўшбоғли бирикмалар сифатида изомер бирикмаларга нисбатан ўзига хос хусусиятларга эга. Оралатма қўшбоғли углеводородларнинг иккинчи энг муҳим хоссаси уларнинг полимерланишга жуда мойиллигидир. Бу типдаги углеводород молекулалари маълум шароитда полимерланса каучукка жуда ҳам ўхшаш модда ҳосил бўлади. Бутадиен ва унинг ҳосилалари техникада жуда катта аҳамиятга эга, чунки улар синтетик каучук олишда асосий хом ашё бўлиб хизмат қилади. Яқин вақтларгача СССРда бутадиен С. В. Лебедев усули билан тўғридан-тўғри этил спиртдан, унинг буғини $400 - 500^\circ C$ да махсус

катализатор устидан ўтказиб олинади:



этил спирт бутадиен

Қўшимча маҳсулотлардан тозаланган бутадиен металл ҳолидаги натрий иштирокида полимерланади, бунда хоссалари, жиҳатидан табиий каучукка ўхшаш масса ҳосил бўлади. Бу масса вулканизация (олтингугуртнинг углерод сульфид ёки олтингугурт хлориддаги эритмасида $-120—150^\circ\text{C}$ да ишлов бериш) дан кейин резинага айланади. Ҳозирги вақтда бутадиен, асосан, йўлдош нефть газларида бўладиган бутандан олинади. 600°C ҳарорат ва тегишли катализатор иштирокида бутан дегидрогенланиб (водород аж- ралиб чиқиб), бутадиен ҳосил бўлади:



Гевея, кок-сагаза ва бошқа ўсимликлар иштирокидан (ла-тексидан) ишлов бериб тайёрланган эластик аморф масала табиий каучук дейилади.

Табиий ва синтетик каучук жуда кўп ишлатилади: ундан автомобиль ва самолётлар учун резина шиналар, поездларнинг тормозлари учун резина енглар, резиналанган мотор тасмалари, электр симлари учун изоляция, противьогазларнинг резина маскалари, автомобиль ва тракторларнинг клапанлари, калишлар, резинотехника, медицина ва уйда ишлатиладиган буюмлар ҳамда қатор бошқа нарсалар тайёрланади. Каучук асосан транспортда кўп ишлатилади. 1970 йилда ватанимизда автомобиль ишлаб чиқариш деярли 1,5 млн. донага етди. Конвейердан деярли ҳар 25 секундда битта янги маши-на чиқиб турди. Автомобиль ва мотоцикл шиналари ишлаб чиқариш 1970 йилда деярли 40 млн. донага етди, 1975 йилда эса у йилига 50 млн. донага етиши керак. Шиналарнинг иш-лаш муддати бир ярим барабар ортади, бу эса қўшимча равишда 40 млн. дона шина ишлаб чиқариш билан барабардир. Автомобиль шиналари ишлаб чиқаришга бизда ишлатилаётган ҳамма каучукнинг ярмидан кўпи сарф бўлади. Автомобилда шинадан ташқари резинадан тайёрланган юзлаб бошқа буюмлар ўрнатилган. Ҳар бир юк машинасига 250 кг га яқин каучук сарфланади. Каучук, шунингдек, резина-техника буюмлари саноатида,

сунъий чарм, кабель ва асботехник буюмлар ишлаб чиқаришда, қоғоз соиоатида ва саноатнинг бошқа тармоқларида ҳам кўп миқдорда ишлатилади.

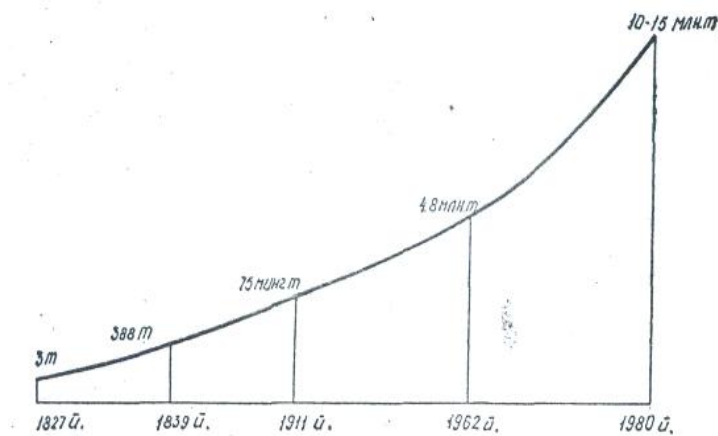
Каучукни тегишли ингредиентлар билан аралаштириб ва сўнгга вулканизация қилиб резина олинади. Резина кенг ҳарорат оралиғида ҳам эластиклигини сақлаб қоладиган ишқаланишга катта қаршилик кўрсатадиган, газ ва ҳавони кам ўтказадиган, кўп марта деформацияга, агрессив муҳит ва мойлар таъсирига бардош берадиган, жуда яхши электр изоляция хоссаларига ва кичик нисбий оғирликка эга бўлган қимматли конструкцион материалдир. Бу хоссаларнинг ҳаммаси мужассамланган ҳолда резинани кўпинча тепги йўқ материал даражасига кўтаради. 39- жадвалда резина ва бошқа конструкцион материалларнинг механик хоссаларига оид чоғиштира маълумотлар берилган.

37- ж а д в а л

Турли конструкцион материалларнинг механик хоссалари

Кўрсаткичлари	Резина	Эбонит	Пўлат	Ёғоч	Шиша
Ўзилишдаги пухталиги, кг с/см ²	220—280	700	7000	1000	600
Ўзилишдаги чўзилиш % ҳи- собида	600	3	0,1	—	0,01

21-расм. Жаҳон саноатида каучукка эҳтиёжнинг ортиши.



Каучук ишлатишнинг йил сайин кўпайиши (21-расм), унинг халқ хўжалигидаги аҳамияти тобора ортаётганлигидан далолат беради.

Табиий каучук — ўсимликдан олинadиган модда. У кўпгина ўсимликларда турли шаклда учрайди. Француз тадқиқотчиси Кандаминнинг 1735 йилда Жанубий Америкага қилган сафари ҳақидаги ҳисоботи европаликларни каучук

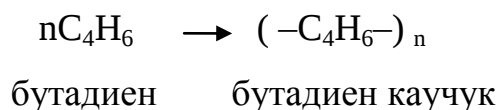
билан биринчи марта таништиради. Таниқли португалиялик денгиз сайёҳи Ф. Магеллан XVI асрда каучук қалам изларини ўчиришини маълум қилди, шунинг учун у *india rubber*, яъни ҳинд ўчиргичи деб аталган. Англияда каучук ҳозирги вақтгача *rubber* — ўчирувчи деб» аталади. Каучукли ўсимликлар асосан экватор атрофидаги тропик зоналарда, яъни Жанубий Америка, Африка ва Малайя архипелагида ўсади. Каучук берадиган энг яхши дарахт бразилия гевеясидадир. Бу баландлиги 45—50 м, айланаси 2,5—3 м бўлган чиройли дарахтдир. Гевеяда каучук унинг танасидаги сутга ўхшаш шарбатда бўлади, каучук деган ном ҳам шундан келиб чиққан (ҳинд тилидан) таржима қилинганда дарахтнинг кўз ёши — као дарахт, о — чу — йиғлаш деган маънони билдиради. Гевеянинг сутга ўхшаш шираси каучук латекси деб аталади, унинг қандай ҳосил бўлиши ҳозирги кунгача батафсил аниқланмаган; бу шира дарахтнинг тилинган жойидан йиғиб олинади.

1823 йилда англиялик фабрикачи (Глазго шаҳридан) К. Макинтош газламага каучукнинг сольвент — нафтадаги эритмасини шимдириб, сувда бўкмайдиган газламалар ишлаб чиқаришни ташкил қилди. Бундай материаллардан тайёрланган плашчлар ҳозиргача Макинтош номи билан аталади. 1824 йилдаёқ каучук буюмлар, айниқса калишлар кенг тарқалади. Лекин ўша вақтдаги калишлар иссиқ ҳавода деярли тиззагача чўзиларди. Англиялик кашфиётчи Ч. Гудьир 1839 йилда каучукни олтингугурт билан аралаштириб ва қиздириб, мустаҳкам ҳамда чидамли резина олиш усулини кашф этди. Бунда эластик ёпишмайдиган ва пишиқ резина ҳосил бўлди. Каучукни резинага айлантириш усули вулканизация (лотинча *vulcanus*-олов сўзидан олинган) деб аталди. Бу тарихий кашфиёт резина буюмлар ишлаб чиқаришнинг ривожланишида кучли туртки бўлди. 1860 йилда Петербургда резина буюмлар ишлаб чиқарадиган биринчи корхона — «Треугольник» заводи ишга туширилди. Резина саноати чор Россияси даврида бутунлай чет элдан келтириладиган табиий каучук асосида ишлар эди.

Синтетик каучук. Совет ҳокимияти барпо бўлган дастлабки йиллариёқ мамлакатни хусусий каучук билан таъминлаш зарурияти туғилди. 1926 йилда халқ хўжалигида синтетик каучук ишлаб чиқаришнинг энг яхши усули учун

конкурс эълон қилди. Биринчи мукофот 1931 йили этил спирти асаосида . натрий-бутадиен каучуги олган органик –химик С.В, Лебедевга берилди.

Бутадиен полимерлаш процессида катализатор сифатида С.В. Лебедев натрий металини танлади, натрий биринчи мартаба рус химиги А. А. Кракау томонидан тўйинмаган углеводородларни полимерлашда катализатор сифатида ишлатилган эди. 1932 йилда мамлакатимизда Лебедев усули билан саноат миқёсида синтетик каучук олина бошланди. Шундай қилиб, собиқ Совет иттифоқи синтетик каучукнинг ватани хисобланади. Фақатгина 1938-йили Германияда, 1943-йили эса АҚШда ҳам синтетик каучук ишлаб чиқарила бошлади. Олинган бутадиен аралашмалардан яхшилаб тозалангач, металл ҳолатидаги натрий катализатори иштрокида полимерланиши учун автоклавга юборилади:



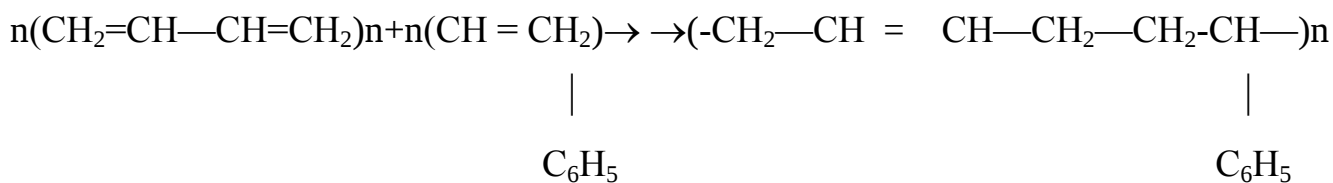
15—20 соатдан кейин полимерлаш процесси тугайди автоклавда ҳарорат ва босим пасаяди. Автоклав очилади ва оғирлиги 1т га яқин бўлган каучук блоки (оч сариқ рангли катта бўлак) чиқариб олинади. Полимерланиш шароитига қараб синтетик бутадиен каучук СБК нинг ҳар ҳил турлари олинади.

Ҳозирги вақтда бутадиен нефть газ ҳам ашёси таркибида бўладиган бутан ва бутилендан олинади. Бутан ва бутилендан олинган 1т синтетик каучукнинг нарҳи озиқ-овқат ҳам ашёсидан этил спирт билан бутадиендан ишлаб чиқарилган каучукдан уч мартда арзон туради. Бутандан бутадиен олиш учун у дегидрогенланади (водород сиқиб чиқарилади). Бу процесс бир ёки икки босқичда олиб борилади — аввал бутилен олинади, сунгра водород яна сиқиб чиқарилиб бутадиен олинади.

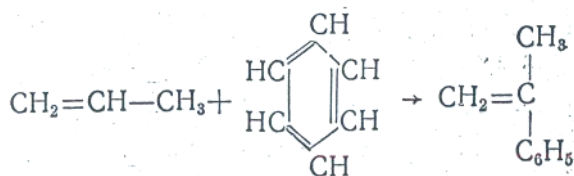
Полимерланишни бир ҳил муҳитда — массада — блок усулида ёки сувли муҳитда эмульсион полимерлаш усули ёрдамида олиб бориш мумкин. Ҳозирги вақтда асосан, эмульсион полимерлаш усули қулланилмоқда. Бу усул углеводородларнинг сувда эримай уларнинг майда заррачалари сувда эмульсия

ҳосил қилишига асосланган эмульсия барқарор бўлиши учун унга эмулгаторлар (турли совунлар) қўшилади. Эмульсион полимерлаш реакция муҳитида ҳароратни ростлаб туришга ва процессни узлуксиз олиб боришга имкон беради, блок усулида эса буни деярли амалга ошириб бўлмайди.

Эмульсион полимерланишда аввал таркибида 30% каучук ва 70% сув бўлган синтетик латекс ҳосил бўлади. Олинган латексдан кислота ёки минерал тузлар таъсирида каучук чўктирилади. Олинган каучукдан лента қуйиш машинаси 11 ёрдамида сув сиқиб чиқарилади. Сув ундаги эриган моддалар билан биргаликда лентадаги тешиклар орқали чиқарилади, каучукнинг паға-паға заррачалари валчалар ёрдамида прессланиб лента ҳолига келтирилади. Лента сув билан бир неча марта ювилади, қуритилади, унга тальк сепилади ва рулон қилиб ўралади. Синтетик латекс каучук олишдан ташқари, буюмларни йиғишда елим сифатида, сунъий чарм ишлашда, газламаларга шимдиришда, сувда эрийдиган маҳсус бўёқ ва бошқалар тай- ёрлашда ишлатилади. Асосий мономер — бутадиенга қўшимча мономерлардан бутадиен билан бирга эмульсион полимерлаш орқали анча қимматли хоссаларга эга бўлган қатор сополимерлар олинади. СКС" — бутадиен стирол каучук — бутадиеннинг стирол билан бирга полимерланиш маҳсулотидир. Стирол (фенилэтилен) $C_6H_5-CH=CH_2$ синтетик каучук заводларида этилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_3$ ни дегидрогенлаб олинади. Каучук синтез қилишда дастлабки маҳсулотларнинг концентрацияси ва тозалиги ҳал қилувчи аҳамиятга эга. Мономер қанчалик тоза ва концентранган бўлса, ундан полимер олиш реакцияси шунча тез ва охиригача боради ҳамда олинган каучук стандартга шунча яқин ва яхши сифатли бўлади. Масалан, бутадиен таркибида 0,1% ацетилен бўлса у суяқ муҳитда натрий ёрдамида полимерланиш процессини 1000 соатга кечиктиради. Бутадиен стирол каучуги — СКС олишни қуйидаги реакция тенгламаси билан ифодалаш мумкин:

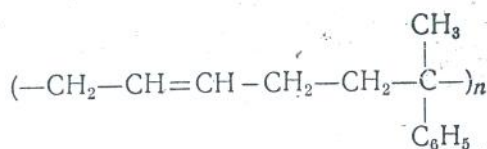


Бутадиен метилстирол каучуклар — СКМС ҳам СКС каучукка ўхшаш каучуклардир уларда қўшимча мономер сифатида метилстиролдан фойдаланилади. Метилстирол олишда пропилен ва бензол дастлабки хом



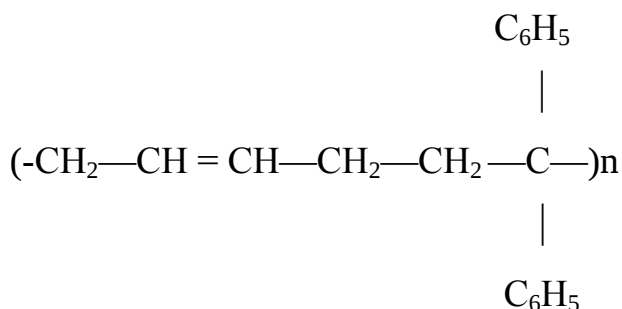
ашё сифатида хизмат қилади:

Бутадиенни метилстирол билан бирга полимерлаб СКМС олинади:



Стирол ва метилстиролнинг миқдориغا қараб бутадиен-стирол ва бутадиен-метилстирол каучукларнинг бир неча хили олинади, масалан, СКС — 10 ва СКМС—10, СКС — 38 ва СКМС —30, СКС —50 ва СКМС — 50 (10, 30 ва 50 рақам-лари стирол-метилстиролнинг процент миқдорини кўрсатади).

Ишлаб чиқарилаётган синтетик каучуклар умумий ҳажмининг 80 процентига яқини бутадиен-стирол ва бутадиен-метил-Бутадиенни метилстирол билан бирга полимерлаб СКМС олинади:



Стирол ва метилстиролнинг миқдориغا қараб бутадиен-стирол ва бутадиен-метилстирол каучукларнинг бир неча хили олинади, масалан, СКС – 10 ва СКМС – 10, СКС – 30 ва СКМС – 30, СКС – 50 ва СКМС – 50 (10, 30 ва 50 рақамлари стирол-метилстиролнинг процент миқдорини кўрсатади).

Ишлаб чиқарилаётган синтетик каучуклар умумий ҳажмининг 80 процентига

яқини бутадиен стирол ва бутадиен метилстирол каучуклар ҳиссасига тўғри келади.

СКС ва СКМС каучуклар жуда пишиқлиги, эластиклиги ва ишқаланишга катта қаршилиқ кўрсатиши билан ажралиб туради. Улардан автомобиль шиналари ва камералари, узатиш ленталари ва бошқа буюмлар тайёрланади. Лекин бу каучуклар асосий истеъмолчи — шина саноатининг ҳозирги замон талабларини тўла қондира олмайди. Уларни табиий каучук ўрнида ҳамма ерда бемалол ишлатиш мумкин, деб бўлмайди. Катта шиналар тайёрлашга ҳозирда ҳам, асосан, табиий каучук ишлатилмоқда. Стеребрегуляр тузилишга эга бўлган изопрен каучуги — ИСК табиий каучукка анча яқин бўлиб, у СКД ва бошқа турдаги синтетик каучуклар билан биргаликда табиий каучукнинг ўрнини бутунлай эгаллаши мумкин.

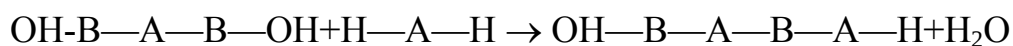
Кейинги йилларда мой тўлдирилган каучуклар олиш усули ишлаб чиқарилди, бу маҳсулот таннархини анча пасайтирибгина қолмай (қиммат ҳам ашё қисман анча арзон мой билан алмаштирилади), балки каучукнинг эластиклиги ва ишқаланишга қаршилигини оширади. Бундай каучук олиш учун латекслар нефть мойи, масалан, автол билан аралаштирилади ва таркибида 25% га яқин мой бўлган каучук олинади. Бу каучуклар автомобиль шиналари ишлаб чиқаришда муваффақият билан ишлатилмоқда. Мойли каучукка ишлов бериш осон, у силлиқ сиртли, кам киришадиган пластик аралашма ҳосил қилади.

Қурум қўшилган каучуклар ҳам катта аҳамиятга эга. Латексга қурум қўшиб хоссалари яхши каучук олинади. Улардан вулканизация қилингандан кейин ишқаланишга чидамли резина ҳосил қиладиган бир жинсли аралашмалар тайёрланади.

Бутадиен нитрил каучуги — СКН. Бутадиен акрил кислота нитрили ($\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — акрил кислота, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ эса акрил кислота нитрили) билан бирга полимерлаб, бутадиен нитрил каучуги — СКН олинади. Унинг структурасини қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин.

5-§. Саноатда поликонденсация процесслари

Полимер материалларининг катта бир группаси дастлабки моддалардаги қўшбоғларининг очилиши ҳисобига эмас, балки, учувчан маҳсулотлар кўпинча сувнинг ажралиб чиқиши билан борадиган кимёвий реакциялар натижасида ҳосил бўлади. Бу реакциялар поликонденсатланиш реакциялари деб аталади. Поликонденсатланиш усли билан полимерлар ҳосил бўлишини умумий ҳолда қуйидагича тасаввур қилиш мумкин. Агар А моддада қўзғалувчан водород атомлари (масалан, органик кислоталарда), В моддада (спиртлар, феноллар) эса реакцияда лаёқатли гидроксил группалар бўлса, полимер моддалар қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



ва ҳоказо.

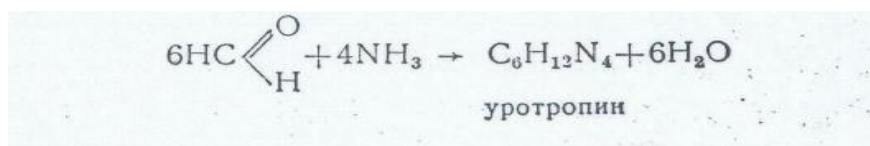
Поликонденсатланиш процессида полимер занжири босқичли равишда, аста-секин ўсиб боради. Натижада юқори молекуляр бирикма ҳосил бўладн. Сувни ўз вақтида йўқотиб туриш полимер маҳсулотнинг ҳосил бўлишини тезлаштиради. Одатда, бунинг учун қиздириш ва вакуумдан фойдаланилади.

Поликонденсатланиш процесслари техникада фенолформальдегид, аминокформальдегид, полиэфир, эпоксид, кремнийорганик ва бошқа тур смолалар, шунингдек, синтетик толалар олишда кенг қўлланилади. Улар асосан термореактив бўлиб, фақат баъзиларигина термопластикдир. Поликонденсация усули билан олинган смолалар қотгандан кейин кенг ҳарорат оралиғида узоқ вақт ишлатилади. Ҳарорат қўлланилиши билан уларнинг физик-механик хоссалари, полимерлаш усули билан олинган смолаларникига нисбатан камроқ даражада ёмонлашади. Бу синфга оид смолаларнинг камчилиги сифатида уларнинг зарбий қовушоқлиги пастлигини кўрсатиш мумкин.

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИД СМОЛАЛАР- ФЕНОЛПЛАСТЛАР

Фенолформальдегид смолалар фенолларни формальдегид билан поликонденсатлаб олинган синтетик смолалардир. Улар' техникада бакелит (1909 йилда бу смолаларни чуқур ўрганган Бекеланд шарафига) деб аталади. Фенолформальдегид смолалар термопластик (новолак) ва термореактив. (резол) смолаларга бўлинади. Новолак смолалар таркибида ортикча миқдорда фенол (7 моль фенолга 6 моль формальдегид) бўлган бошланғич аралашмани кислотали катализаторлар, масалан хлорид кислота иштирокида поликонденсатлаш натижасида ҳосил бўлади. Резол смолалар эса ортикча миқдорда формальдегид (6 моль фенолга 7 моль ва ундан ортик формальдегид) олинганда ва одатда ишқорий катализаторлар иштирокида ҳосил бўлади. Формальдегид смолалар асосида тайёрланган пластик массалар фенопластлар деган умумий ном билан аталади. Фенопластлардан электротехника ва радиотехника деталлари, телефон аппаратлар, машиналарнинг қисмлари, халқ истеъмол буюмлари тайёрланади. Бу смолалар фанер тайёр-лашда боғловчи модда сифатида ишлатилади. Пластмассаларнинг янги турлари пайдо бўлишига қарамай, фенопластлар ҳозирги кунгача ўз аҳамиятини йўқотгани йўқ. Фенолформальдегид смолалар олишда фенол ва формальдегид асосий хом ашё ролини ўйнайди. —20°С даги солиштирма оғирлиги 0,815, қайнаш ҳарорати — 19,2°С. Формальдегид саноатда метил спиртни ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади. Бунинг учун спирт буғи ва ҳаво юқори ҳароратда мис катализатори устидан ўтказилади.

Формальдегид аммиак билан реакцияга киришиб, уротропин ҳосил қилади:

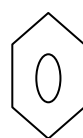
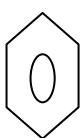
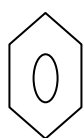


Фенол ва формальдегиддан фенолформальдегид смолаларнинг ҳосил бўлиш механизми анча мураккаб. Уни схема тарзида қуйидагича ифодалаш мумкин:

ОН

ОН

ОН



о-окси бензил

CH₂OH

спирт

п- окси бензил спирт

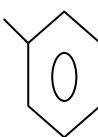
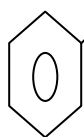
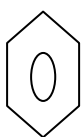
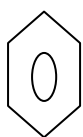
Ҳосил бўлган о - ва п-изомерлар сув ажралиб чиқиши билан конденсацияланади:

ОН

ОН

ОН

ОН



CH₂OH

CH₂OH

Реакция шароитига, айниқса, дастлабки моддалар миқдорига қараб, ҳосил бўладиган димерлар ўз навбатида бир бири билан ва, шунингдек, формальдегид ва фенол молекулалари билан конденсирланиши мумкин. Натижада оксифенол қолдиқлари метилен кўприкчалари билан боғланган мураккаб тўрсимон структурали маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Новолак смола куйидаги реакция асосида ҳосил бўлади:



Фенолформальдегид новолак смолалар оч сарикдан то тўқ жигар ранг тусгача бўлади. Уларнинг зичлиги 1,2—1,22 г/см³ чамасида бўлади. Улар кўп марта суюқланиб яна қотиши мумкин, спирт ва ацетонда яхши эрийди.

Кўпчилик фенопластлар таркибига смоладан ташқари, тўлдиргичлар, пластификаторлар, бўёқлар ва бошқа компонентлар ҳам киради. Фенопластлар асосан пресслаш усули билан буюмга айлантирилади. Тўлдиргичнинг тури ва майдаланиш даражасига қараб прессматериаллар кукунсимон (пресскукун), толасимон, увоқсимон ва қатламли турларга бўлинади. Пресскукунлардан умумий ва махсус мақсадларда ишлатиладиган буюмлар тайёрланади. Тўлдиргич снфатида, асосан, ёғоч кукундан фойдаланилади, толасимон, асбест, слюда ва кварц кукун, дала шпати ва бошқалар камроқ ишлатилади. Толасимон прессматериаллар резоль смолалар асосида тайёрланади. Толасимон тўлдиргич

пластларнинг нисбий зарбий қовушоқлигини оширишга имкон беради. Волокнитлар — тўлдиргичи пахта целлюлозаси бўлган прессматериаллардир. Тўлдиргич сифатида шиша тола ишлатилган прессматериал стекловолкнит дейилади. Унинг механик мустаҳкамлиги сув ва иссиқлик таъсирига чидамлилиги толали бошқа материалларга нисбатан юқори бўлади.

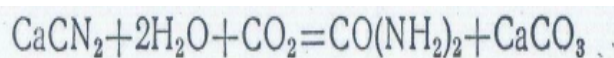
Увоқсимон прессматериаллар резоль смола билан газлама ва қоғоз парчалари, ёғоч пайраха бўлаклари (увоқлари)дан қилинади. Уларнинг нисбий зарбий қовушоқлиги бошқа пластикларникига нисбатан анча юқори бўлади. Катламли прессматериаллар катта лист, плита қувур, стержень ва бошқа шаклдаги буюмлар кўринишида ишлаб чиқарилади. Тўлдиргич сифатида текстолитда ип-газлама, шиша-текстолитда шиша тола, асботекстолитда асбест, гетинаксада қоғоз, ёғоч-катламли пластикларда ёғоч пайраха ишлатилади.. 40-жадвалда баъзи фенопластларнинг асосий хоссалари берилган.

АМИНОАЛЬДЕГИД СМОЛАЛАР АМИНОПЛАСТЛАР

Аминоальдегид смолаларга мочевина формальдегид ва меламина-формальдегид смолалар, уларнинг биргаликда конденсацияланиш маҳсулотлари, шунингдек, анилин-формальдегид-смолалар киради. Улар термореактив смолалар жумласидан, бўлиб, суюқланувчан ва эрувчан ҳолатдан суюқланмайдиган ва эримайдиган фазовий полимерга айлана олади. Умумий номи карбамид смолалар деб аталадиган мочевина формальдегид ва меламина-формальдегид смолалар ҳамда улар асосида олинadиган пластмассалар — аминопластлар техник аҳамиятга эга. Қуйида шулар билан танишиб чиқамиз. Аминопластлар ўзининг физик-механик хоссалари ва поликонденсатланишда ҳосил бўлган оралиқ ва охириги маҳсулотларнинг тузилиши бўйича кўп жиҳатдан фенопластларга ўхшайди. Бу пластикларнинг ишлатилиш соҳалари ва уларни қайта ишлашдаги технологик процесслар ҳам анча ўхшашдир.

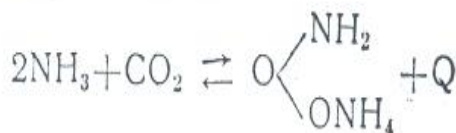
Аминопластлар рангсиз ва ёруғлик таъсирига чидамли, сув таъсирида заҳарловчи моддалар ажратиб чиқаради. Мочевина-формальдегид ва меламина-формальдегид смолалар ишлаб чиқаришда мочевина асосий хом ашё бўлиб хизмат қилади. Мочевина (карбамид CO NH_2)₂—кристалл ҳолатдаги рангсиз модда, сувда

яхши эрийди. Яқин вақтларгача мочеви́на цианамид усули билан ишлаб чиқари́лар эди. Бу усул кальций цианамидни углерод (IV) - оксид ёрдамида парчалашга асосланган:

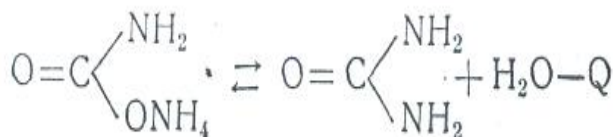


Бу усул жуда оддий бўлишига қарамай, кальций цианамиднинг нархи жуда қиммат бўлгани учун йирик саноат миқёсида жорий қилиш қийин. Бундан ташқари, мочеви́нанинг, жуда суюлтирилган эритмаларига ишлов бериш кўп энергия сарф қилишни талаб этади. Ҳозирги вақтда саноатда мочеви́на аммиак билан карбонат кислота́дан синтез қилиб олинади. Бу усулни 1870 йилда рус хими́ги А. И. Базаров кашф этган ва техника мақсадларида биринчи марта 1920 йилда фойдаланилган. Мочеви́нани аммиак ва углерод (IV)-оксиддан синтез қилиш икки босқичда боради:

1) аммоний карбамит олиш:



2) аммоний карбамитни дегидратлаш (сувни сиқиб чиқариш):

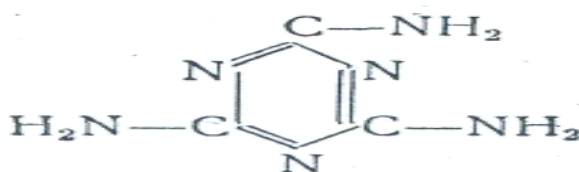


Баъзи фенопластларнинг асосий хоссалари

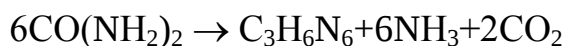
Хоссалари	Карболит	Волокнит	Текстолит	Гетинакс	Шиша текстолит	Асбо текстолит
1	2	3	4	5	6	7
Зичлиги, (кўпи билан) $г/см^3$	1,4	1,35—1,45	1,3—1,4	1,32—1,40	1,6—1,8	1,6
Нисбий ҳажми (кўпи билан) $см^3$	2,2—2,8	—	—	—	—	—
Эгилдаги мустаҳкамлик даражаси (ка- мида), $кг\ c/см^2$	600—700	800—900	1200—1600	750—1500	1100—2500	1000—1200
Нисбий зарб қовушоқлиги (камида) $кг/ссм/см^2$	4,5—6	9—15	25—35	13—15	50—150	25
Оқувчанлиги $мм$ (чамасида)	90—190	—	—	—	—	—
Ишлов бериш муддати (кўпи билан), $сек$	50—60	—	—	—	—	—
Ҳисобий қисқариши %	0,6—1,0	—	—	—	—	—
Сув ютиши (кўпи билан), $г/дм^2$	0,08—0,1	0,3—0,4	0,35—0,7	0,5—0,7	0,1—0,5	2,0
Иссиқликка чидамлиги, Мартенс бўйи- ча, (камида) $^{\circ}C$	120—125	140	120—125	150—160	180—185	250
Нисбий юза қаршилиги (камида), $см$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{11}$	—	$10^9 - 10^{12}$	—
Нисбий ҳажмий қаршилиги (камида), $олм-см$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{11}$	10^{10}	$10^{10} 10^{13}$	$10^{10} - 10^{12}$	—
50 $г/г$ да диэлектрик исрофлар тангенс бурчачи	0,08	60 $г/г$ да 0,08	—	—	0,06	—
Ўтиб кетувчи кучланиш (камида), $кг\ мм$	11—15	4—6	5—6	11—30	12—20	—

Аммиак ва карбонат ангидрид (айниқса, улар табиий газдан, метан билан углерод (II)-оксидни конверсиялаб олинса) мочевианага нисбатан арзонроқ туради. Карбамид — оқ рангли кристалл ҳолатдаги қаттиқ модда. Карбамиднинг асосий физик-кимёвий хоссалари қуйидагича: молекуляр оғирлиги 60,06; солиштирма оғирлиги $20^{\circ}C$ да $1,335\ г/см^3$, кристалл ҳолатдаги карбамиднинг тўкма оғирлиги $0,52—0,64\ г/см^3$;

грануланган карбамиднинг тўкма оғирлиги 0,7—0,8 г/см³; суюқланиш ҳарорати 132°C; 19°C да сувда эриш иссиқлиги 60,08 ккал/кг. Карбамид сув, спирт ва суюқ аммиакда яхши эрийди; эфир, бензол ва метанолда ёмон эрийди. Сувнинг ҳарорати кўтарилиши билан карбамиднинг эрувчанлиги ортади. Халқ хўжалигида кенг қўламда карбамид-- смолалар ва улар асосида олинган аминопластлар лак, елим, қуйма буюм бўёқлари, сунъий толалар, азотли қимматли ўғит, қора мол учун ем сифатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Меламин (2, 4, 6-триамино—1,3, 5-триазин) C₃H₆N₆ — кристалл ҳолатдаги оқ кукун, унинг структура формуласи қуйидагича:

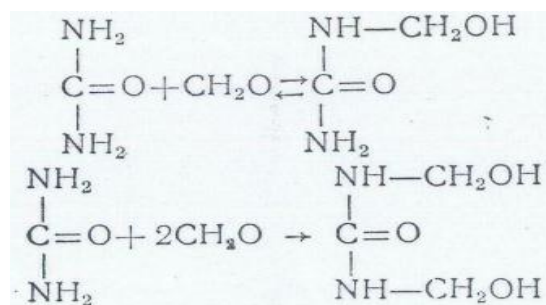


Саноатда у дициандиамид $3(\text{H}_2\text{CN})_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ дан 500°C ҳарорат ва 150—200 атм босим остида олинади. Меламинни 350—500°C ҳарорат ва 400 атм чамаси босим остида мочевинадан олиш иқтисодий жиҳатдан мақсадга мувофиқдир.



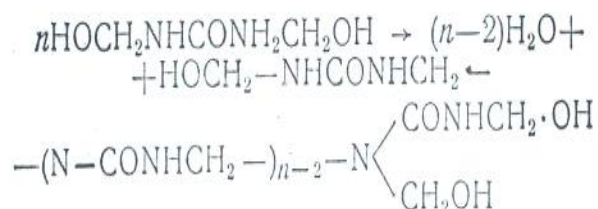
Меламин суюқ аммиакда, ўювчи натрий ва ўювчи калий вритмаларида яхши эрийди, сувда ёмонроқ, эфир ва бошқа органик эритувчиларда жуда ёмон эрийди, Пластмасса, лак, елим ишлаб чиқаришда, тўқимачилик саноатида, қоғоз, ошловчи моддалар ва бошқа маҳсулотлар олишда ишлатилади.

Мочевина-формальдегид смолалар мочевинанинг формальдегид билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади. Бунда аввал мочевинанинг моно — ёки диметил ол хосилалари олинади:



Сўнгра монометилолмочевинадан смолалар ҳосил бўлади.

Диметилолмочевинадан чизиксимон ва циклик звеноли смолалар олинади. Чизиксимон тузилган смолалар ҳосил бўлишини қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин:



Мочевина-формальдегид смолалар кучсиз ишқорий, нейтрал ва кучсиз кислотали муҳитда турли ҳароратларда (20—100°C), конденсирловчи моддалар иштирокида олиниши мумкин. Реакция вақтида сувни қисман ёки бутунлай чиқариб юбориш лозим. Мочевина ва формалиндан саноатда конденсацион эритмалар, смолаларнинг эритмалари ва қуруқ смолалар тайёрланади. Смолалар ишлаб чиқариладиган реакторлар зангламайдиган пўлатдан ясалади. Буғларни конденсациялаш, ва реакторга қайтариш учун реакторга совитгич уланади. Реакция аралашмаси, кўпинча, сийраклаштирилган босимда сувсизлантирилади. Шунинг учун аралашма тайёрланадиган қурилмада вакуум-насос ва конденсатни йиғиш учун йиғгич идиш-ҳам бўлади. Конденсатланиш даражаси водород ионларининг концентрациясига, ҳароратга ва реакция аралашмасидаги эркин ҳолдаги формальдегид миқдорига қараб текшириб турилади. Меламин-формальдегид смолалар ҳам худди мочевина-формальдегид смолаларга ўхшаш ҳосил бўлади. Смолаларга турли қўшимчалар (пластификаторлар, тўлдиргичлар, бўёқлар ва бошқалар) қўшиб қиздириб

пресслаш ёки қуйиш усулида суюқланмайдиган ва эримайдиган буюмлар ҳамда чала фабрикатлар тайёрланади. Формалиннинг мочевина ёки меламин билан реакцияга киришишининг дастлабки босқичларида поликонденсатланишбошланғич маҳсулотларининг сувдаги эритмалари — ёпишқоққиёмсимон эритмалар ҳосил бўлади. Қоғоз, газлама ёки бошқа қатламли тўлдиргичларга ана шу қиёмсимон эритмалар шимдирилиб ва қуритилган листлар пакетларини пресслаб бумолит, текстолит олинади. Улардан девор ва тўсиқлар учун рангли коплама ва безак материаллар тайёрланади. Сувда эрувчан аминопластлар эритувчи ёки эмульсия тайёрлашни талаб қилмаганлиги учун ёғоч-қипик плиталар ишлаб чиқаришда жуда қулай.

Прессланадиган карбамид кукуни мочевина-формальдегид ёки меламин-формальдегид смолалари целлюлоза, бўёқ ва бошқа-моддалар билан биргаликда, $120—180^{\circ}\text{C}$ да қиздириб ва $250—350\text{ кг/см}^2$ босим остида пресслаб тайёрланади. Ундан уй-рўз-ғор буюмлари (кути, тарелка, стакан, стол лампалари, абажур^шунингдек, телефон кутиси ва трубкаси, электр-техника буюм-лари ва бош^алар) тайёрланади. Фенопластлардан фарқли равишда, аминопластларни хоҳлагани рангга бўяш мумкин. Мочевина-формальдегид пластмассалар сув таъсирига унча чидамсиз бўлишига қарамай, бу камчилик меламинформальдегид пластмассаларга хос эмас, бундан ташқари уларнинг физик-механик ва диэлектрик хоссалари ҳам жуда яхшидир. Карбамид смолаларнинг эритмаларини фанер ишлаб чиқаришда ҳайвон, маҳсулотларидан олинадиган елим ўрнида муваффақият билан ишлатиш мумкини; бу смолаларнинг жуда кучсиз эритмалари шимдирилган газламалар ғижимланмайдиган бўлиб қолади. Мочевина-формальдегид смолалар полиэфир смолалар билан биргаликда эгилувчан лак қатламлари ҳосил қилади. Полиэфир смолалар ва тез қурийдиган мойлар қўшилган меламин-формальдегид смолалар шаффофлиги, иссиққа чидамлилиги ва яхши диэлектрик хоссалари бнлаи ажралиб туради.

ПОЛИЭФИР (АЛКИД) СМОЛАЛАР

Кўп асосли кислота ва кўп асосли спиртларнинг ўзаро бирикишидан ҳосил бўладиган смолалар полиэфир (алкид) смолалар деб аталади. Бу смолалар турли соҳаларда ишлатилади; улардан лак ва бўёқлар, пластик массалар, пластификаторлар тайёрланади, қоғозга шимдиришда, резина саноатида, типолитография ишида, кўн саноатида абразивлар, линолеум ва клеёнка, тормоз ленталари, граммофон пластинкалари ва бошқалар ишлаб-чиқаришда ишлатилади. Лекин алкидлар асосан лак-бўёқлар саноатида ишлатилади, бу ерда улар бошқа сунъий смолалар ичида етакчи роль ўйнайди. Одатдаги табиий смолалар (каҳрабо, даммар, шеллак ва бошқалар) смолали кислоталарнинг карбоксид группалари билан таннол, резинол ва оксидкислоталар гидроксил группаларининг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлиши яъни улар аслида полиэфир эканлиги ҳисобга олинса, алкидларнинг лак тайёрлашда кенг кўламда ишлатилиш сабаби тушунарли бўлади. Алкидлар атмосфера таъсирига чидамли қопламалар, айниқса иссиқда яхши қурийдиган қопламалар ҳосил қилади.

Кимёвий маҳсулот турлари ичида лак-бўёқ материаллари энг кўп ишлатилади. Саноатнинг деярли ҳамма тармоқларида буюмлар лак ва бўёқ билан қоплангандан кейингина ишлатишга яроқли ҳолга келади ва буюм кўринишини олади. Лак-бўёқ қопламаларининг иқтисодий аҳамияти ниҳоятда катта, чунки улар металл буюмларни коррозияланишдан сақлашнинг асосий воситасидир. Статистика маълумотига қараганда, йилига ишлаб чиқарилаётган металлнинг 10% га яқинн коррозия натижасида йўқоладиган металлнинг ўрнини қоплашга сарф бўлар экан. МДХ да коррозия натижасида йилига тахминан 3—4 млн. т қора металл йўқолади, коррозия етказадиган йиллик умумий зарар эса жуда катта рақамга — тахминан 3 млрд. сўмга етади. Қора металлдан тайёрланган буюмлар айниқса тез емирилади, шунинг учун уларни ҳимоя қопламалари билан қоплаш ниҳоятда зарур. Металлмас қопламалар металлни ҳимоя қилишдан ташқари, биноларни атмосфера таъсирида емирилишдан ҳимоя қилиш, шунингдек, мебеллар ва ёғочдан ясалган бошқа буюмларни бўяшда кўп ишлатилади. Бундап ташқари, кенг истеъмол буюмлари қоплама билан қоплангач, анча гигиеник бўлади, турли бўёқларга бўяш эса харидорларнинг талабларини кондиришга

имкон беради. Жадал суръатлар билан ривожлаиётган социалистик саноат, асосан оғир индустрия ва халқ хўжалигиинг бошқа тармоқлари плёнка ҳосил қилувчи моддалар ишлаб чиқаришни узлуксиз кўпайтиришни талаб қилади, бундай моддаларнинг асосийлари алкид смолалардир. Плёнка ҳосил қилувчи моддалар сифатида ишлатиладиган алкид смолалар ишлаб чиқаришда қуйидагилар: ўсимлик мойлари, глицерин, пентаэритриг, фталъ ангидрид ва канифоль асосий хом ашё ҳисобланади.

ЎСИМЛИК МОЙЛАРИ

Лак-бўёқ саноатида, асосан, ҳавода қуриб қоладиган мойлар — тунг мойи, зиғир мойи, перил мойи, наша мойи, лаллеманц мойи ишлатилади. Озроқ қурийдиган мойлар — кунгабоқар мойи, кўкнори уруғи мойи ва ёмон қурийдиган пахта мойи кам ишлатилади. Плёнка ҳосил қилувчи моддалар олишда озроқ қурийдиган ва ёмон қурийдиган мойлар ишлатилиши яхши хом ашё етишмаслиги билан боғлиқ (ўсимлик мойлари ишлаб чиқаришнинг умумий кўпайишидан ҳавода қуриб қоладиган мойлар ишлаб чиқаришнинг кўпайиши орқада қолмоқда), ҳосил бўлган плёнкалариинг сифати эса паст бўлади. Қуриб қоладиган мойлар танқислигнни йўқотиш усуллари кидириб топиш ва техника мақсадларида ишлатиладиган овқат бўладиган мойлар ўрнига бошқа маҳсулотлардан фойдаланиш лак-бўёқ ва ёғ-мой саноати ходимларининг олдида турган энг муҳим масалалардан бири.

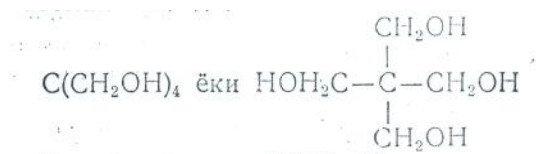
Сирен баргли катальпа уруғидан олинган мойлар айнан шу нуқтаи назардан ўрганилган эди (М. Д. Бодня), унинг хоссалари тунг мойи хоссаларига жуда яқин келиб, баъзи ҳолларда ундан устунлик ҳам қилар экан. Лак-бўёқ технологиясида ишлатиладиган мойларнинг асосий хоссаси уларнинг тез қуриб қолишидир. Мойлар шу белгисига кўра классификацияланади.

Ҳамма мойлар 5 гурппага бўлинади. Ҳар қайси гурппага шу гурппа учун энг характерли бўлган мойнинг номи қўйилган. Шундай қилиб, тунг типдаги мойлар гурппаси (тунг мойи, ой-тисик мойи ва катальпа мойи) зиғир гурппаси (зиғир мойи, перилл ва наша мойлари), кўкнори гурппаси (кўкнори мойи, кунгабоқар

мойи, жўхори мойи, соя ва кўзикорин мойлари), зайтун группаси '(зайтун, пахта ва индов мойлари) ва канакунжут типи —канакунжут мойи бўлади. Тунг, ойтисик ва катальпа мойлари энг мустахам парда ҳосил қилади; зиғир мойи ва бу группадан бошқа мойлар ҳам анча пишиқ қатлам ҳосил қилади; кўкнор мойи бўшроқ парда ҳосил қилади, зайтун ва канакунжут мойи қатлам ҳосил қилмайди. (Ёғлар ҳақида VIII бобга —«Қарбол кислоталар ва уларнинг ҳосилалари»га қаранг.)

Глицерин $\text{HOCH}_2\text{—CHON—CH}_2\text{OH}$ мол ёғи ўсимлик мойлари таркибига киради. Бу уч атомли энг оддий спирт. Глицерин — ширин таъмли рангсиз ковушқок, суюқлик. Сув ва спирт билан ҳар қандай нисбатда аралашади, 100% ли глицериннинг солиштирма оғирлиги 1,26 музлаш ҳароратси паст. Глицерин-сувли эритмалар хавони совитиш учун ишлатиладиган совитгичларда (автомобиль радиаторлари ва бошқалар) совитувчи суюқлик сифатида ишлатиладн. Энг паст музлаш ҳароратси ($-46,5^\circ\text{C}$) 66,7% глицерин ва 33,3% сувдан иборат аралашмага тўғри келади.

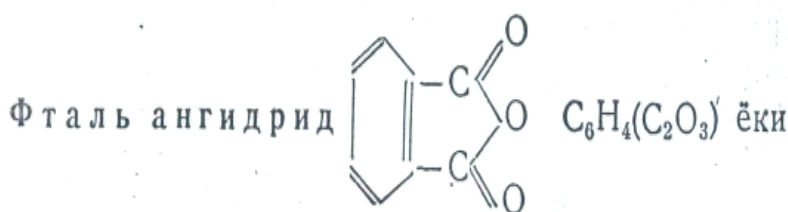
Пентаэритрит — ҳамма гидроксил группалари бирламчи бўлган турт атомли спиртдир:



Бу суюқланиш ҳароратси 253°C бўлган рангсиз кристалл модда. Пентаэритрит сув ва спиртта яхши эрийди. Бирламчи гидроксил группалар иккиламчиларга нисбатан анча актив бўлганлиги сабабли, бу модда синтетик алкид смолалар ва ҳавода қуриб қоладиган мойлар ишлаб чиқаришда қимматли хом ашё ҳисобланади. Битта гидроксил группаси иккиламчи бўлган глицерин тўла мураккаб эфирлар олиниш тезлиги бўйича пента-эритритдан кейин туради.

Канифоль. Нинабаргли дарахтлардан оқиб тушадиган живица учувчан бўлмаган моддаларнинг спиртдаги эритмаси бўлиб, канифоль шу моддалардан ташкил топган. Живица дарахтни тилиб олинади. Бунинг учун қарағай дарахтлари пўстлоғи тилинади ва шу жойдан живица оқиб тушади. Скипидар ҳайдалгач, канифоль қолади, у тилма канифоль дейилади. Канифоль, шунингдек,

нинабаргли дарахтларнинг тўнкаларидан ҳам олинади, бунинг учун майдаланган пайрахалар бензин билан экстракция қилинади. Бензин ва скипидар ажратиб олингач, канифоль қолади. У экстрацион канифоль дейилади. Бу канифоль тилма канифолга нисбатан қорамтирроқ ва сифати пастроқ бўлади. Канифоль деярли ҳамма органик эритувчиларда эрийди. Унинг солиштирма оғирлиги 1,07—1,09. Қиздирилганда у 50—60° даёқ юмшайди ва 115—130°C да бутунлай суюқ ҳолатга ўтади.



$C_6H_4(CO_2)O$ ароматик углеводородларнинг ҳосиласи ҳисобланади, унинг суюқланиш ҳарорати 128—131°C.

АЛКИД СМОЛАЛАР ВА УЛАР АСОСИДА ЭМАЛЛАР ОЛИШ

Ўсимлик мойлари қўшиб ўзгартирилган полиэфир смолалар лак-бўёқ заводлари ишлаб чиқараётган маҳсулотнинг асосий қисмини ташкил қилади; шунинг учун бу смолаларни синтез қилишнинг энг яхши усулини топиш катта аҳамиятга эга. Ҳозирги вақтда мамлакатимиздаги лак-бўёқ заводларида глифталъ смолалар синтез қилишда, асосан, парчаланмаган мойдан фойдаланилмоқда; мой қўшиб ўзгартирилган глифталъ смолалар саноатда, асосан алкоғолиз усулида ишлаб чиқарилади, бунда смола икки босқичда синтез қилинади:

- 1) мойларни глицерин билан алкоғолиз қилиб (қайта этерификациялаб) моно ва диглицеридлар олиш;
- 2) олинган моно ва диглицеридларни фталъ ангидрид билан этерификация қилиш.

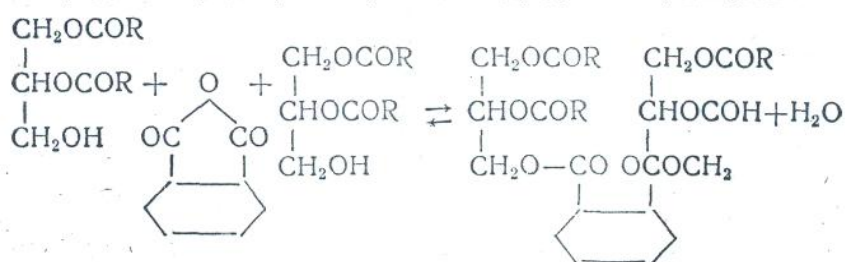
Мойларни глицерин билан алкоғолиз қилиш учун мой ва глицерин аралаштириб турган ҳолда қиздирилади. Асосий реакция қуйидаги схема бўйича боради;

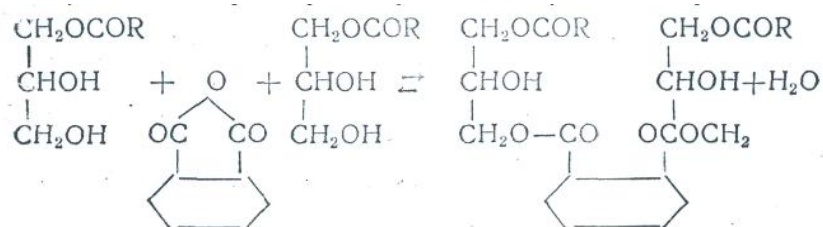


Алкоголиз — қайтар реакция, шунинг учун реакция массаси реакция тугашига яқин тўртта компонентдан: моно ва диглицеридлар, мой ҳамда глицерин аралашмасидан иборат бўлади. Реакция аралашмасининг таркиби процессининг қанчалик тўлиқ бориши билан аниқланади: алкоголиз процесси қанчалик охирига борган бўлса, аралашма таркибида моноглицеридлар шунчалик кўп бўлади, яъни тажрибадан кузатилган мақсадга тўлароқ эришилади. Переэтерификатнинг ҳосил бўлган асосий компонентлари фталъ ангидрид билан реакцияга киришиб (этерификация босқичи) турли бирикмалар беради. Бу бирикмалардан баъзилари мутлақо номақбул бўлиб, процесснинг боришига ҳалал беради.

Реакция қуйидаги схемалар бўйича боради:

а) Диглицеридларнинг фталъ ангидрид билан реакцияси:





.6) Моно ва диглицеридларнинг фталъ ангидрид билан реакцияси:

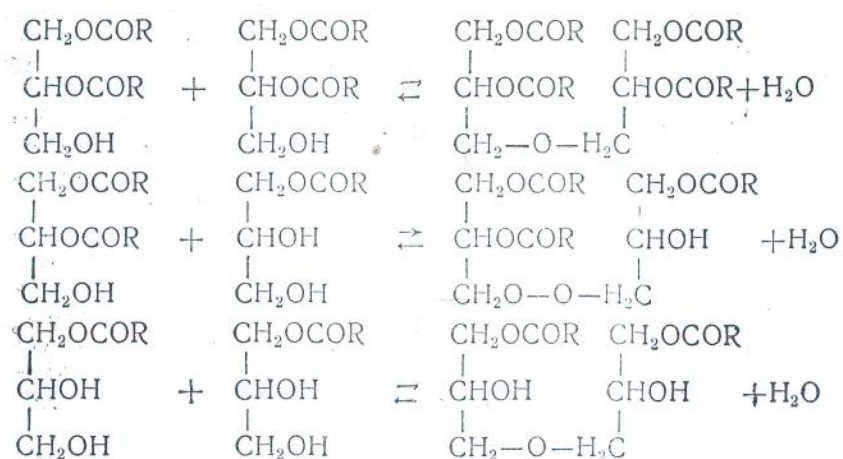
в) Моноглицеридларнинг фталъ ангидрид билан реакцияси:

Переэтерификации фталъ ангидрид билан қиздирганда бориши мумкин бўлган юқорида келтирилган реакциялардан кўриниб турибдики, бир атомли спиртлар сифатида қаралиши мумкин бўлган диглицеридлар («а» схема) функционаллиги бўлмаган куйи молекуляр бирикмалар ҳосил қилади: улар кейинги реакцияларга кириша олмайди ва шунинг учун смола ҳосил бўлиш процессини секинлаштиради. Моно ва диглицеридлар фталъ, ангидрид билан реакцияга киришганда («б» схема) фақат бир томонлама функционаликка эга бўлган (f-1) бирикмалар ҳосил бўлади; фақатгина моноглицеридлар («в» схема) фталъ ангидрид билан реакцияга киришганда икки томонлама функционаликка эга бўлган (f-2), яъни юқори молекуляр ва, демак юқори сифатли смолалар ҳосил қилишга лаёқатли бўлган бирикмалар олинади. Мой моноглицеридга тўлиқ айланса (қайта этерификацияланиш процессининг мукаммали) алифатик кислоталарнинг радикаллари жуда тенг тақсимланади ва бир жинсли смолалар ҳосил бўлади. Қайта этерификацияланиш пайтида реакцияга киришмаган глицериннинг бўлиши иккинчи фазада мойда ва ёғли глифталда эримайдиган тоза глицерофталатлар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу эса лакларнинг рангини хира қилиб қўяди.

Қайта этерификацияланган маҳсулотда функционаликка эга бўлмаган ҳам мой (қайта этерификацияланмаган)нинг бўлиши смоланинг сифатини пасайтиради, қуришни секинлаштиради ва плёнка қаттиклигини камайтиради, бу айниқса чала қурийдиган мойлардан фойдаланилганда яққол кўринади, чунки ҳавода қуриб қоладиган мойнинг ўзи анча сифатли қоплама ҳосил қилади; бундан ташқари, переэтерификатда қолган қурийдиган мой синтезнинг иккинчи босқичида — переэтерификатни фталъ ангидрид билан бирга қиздирганда — ёғ кислота радикаллари кўш боғлари бўйича полимерланиши ҳисобига алкид

комплекси билан бирикиб, ягона молекула ҳосил қилиш мумкин. Шундай қилиб, охиригача борадиган алкоголиз юқори сифатли грифталъ смолалар ҳосил бўлишига имкон яратиши аниқланган. Переэтерификатлар ГИПИ—4 (лак-бўёк саноатининг Бутун иттифоқ илмий-текшириш институти) да таҳлил қилинганда, ҳаттоки анча чуқур қайта этерификацияланганда ҳам (намунанинг 95% ли этил спиртдаги эрувчанлиги 1:~ гача) реакция аралашмасида озроқ миқдорда реакцияга киришилмаган мойлар (триглицеридлар) қолиши аниқланган. Бунда моноглицеридларнинг миқдори 20% дан (переэтерификатнинг спиртдаги эрувчанлиги 1:1) 75% гача смоладаги молекуляр фракциянинг миқдори 13,8-.. дан 24,2% гача ортади.

Физик-техникавий текшириш маълумотларига кўра, юқори молекуляр фракцияларнинг лак қатламлари жуда тез қуриши, қаттиқлиги, сув таъсирига яхши чидамлилиги бўйича дастлабки олинган смоладан анча устун туради. Бу хулоса А. Я. Дринбергнинг «юқори молекуляр моддалар ёмон эрувчан, кам учувчан ва кимёвий инерт бўлади» деган фикрига тамоман мос келади. Қуйи молекуляр фракцияларнинг қатлам (парда) ҳосил қилиш хоссалари жуда кучсиз: қатлам ёмон қурийд, кўчганга ўхшаш жойлари узок вақт сақланади ва сув таъсирига жуда чидамсиз бўлади. Этерификация ёки зичлашиш босқичида юқорида келтирилган моно ва диглицеридларнинг фталъ ангидрид билан поликонденсатланиш реакциясидан ташқари, моно ва диглицеридларнинг поликонденсатланиш ҳамда алифатик кислота радикаллари бўйича полимерланиш процесслари ҳам содир бўлади. Моно ва диглицеридларнинг поликонденсатланиши қуйидаги схемалар бўйича боради:



Моно ва диглицеридларнинг фталъ ангидрид билан полиэтерификацияланиши ҳамда моно ва диглицеридларнинг поликонденсатланиши натижасида оддий эфирлар ҳосил бўлиши этерификация босқичида асосий реакциялар ҳисобланади. Бу иккала реакция ҳам сув ажралиб чиқиши билан боради. Кинетика нуқтаи назардан биринчи реакция иккинчисига нисбатан боради, натижада биринчи реакцияда ажралиб чиққан сув иккинчи реакцияни чап томонига силжитади, лекин бунинг учун реакция ҳарорати $230\text{—}250^\circ\text{C}$ дан кам бўлмаслиги керак. Смолаларнинг зичлашиш босқичида алифатик кислоталарнинг радикаллари бўйича полимерланиш содир бўлиши смолаларнинг иод сони камайиши билан тасдиқланади; бу ҳодиса шу смолалардан ажратиб олинган алифатик кислоталарнинг иод сонини аниқлаганда янада яққолроқ кўринади. Масалан, зиғир мойи асосида 230 ва 270°C ҳароратда синтез қилинган глифталъ смолалардан ажратиб олинган алифатик кислоталарнинг иод сони тегишли равишда 158 ва 142 га тенг, дастлабки мойдаги алифатик кислоталарнинг иод сони эса $180,8$ га тенг. Глифталъ смолалар ишлаб чиқаришнинг ҳар иккала босқичида ҳарорат асосий роль ўйнайди: ҳароратни тез кўтариш ва уни муайян максимумда сақлаб туриш процессни тўғри йўналтиришга имкон беради; паст ҳарорат эса процесснинг чўзилишига ва натижада сифати паст смолалар ҳосил бўлишига олиб келади. Глифталъ смолалар ишлаб чиқаришнинг юқорида баён қилинган усулининг қатор камчиликлари бор. Улардан асосийлари қуйидагилардир: .

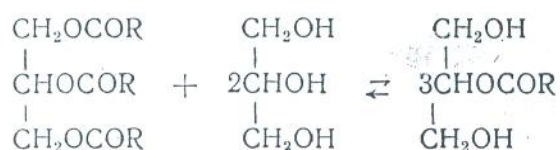
а) Переэтерификатларда диглицеридларнинг борлиги смола ҳосил бўлишига ҳалал беради, чунки уларнинг фталъ ангидрид билан этерификацияланишида ҳосил бўлган бирикмалар функционал (гидроксил) группалари йўқлиги туфайли кейинги кон-денсатланиш реакцияларига кириша олмайди; смолада қуйи молекуляр бирикмаларнинг бўлиши қатлам (парда) ҳосил қилувчи модданинг сифатини ёмонлаштиради.

б) Ўзгармай қолган мой (триглицеридлар) смола ҳосил бўлишида қатнашмайди.

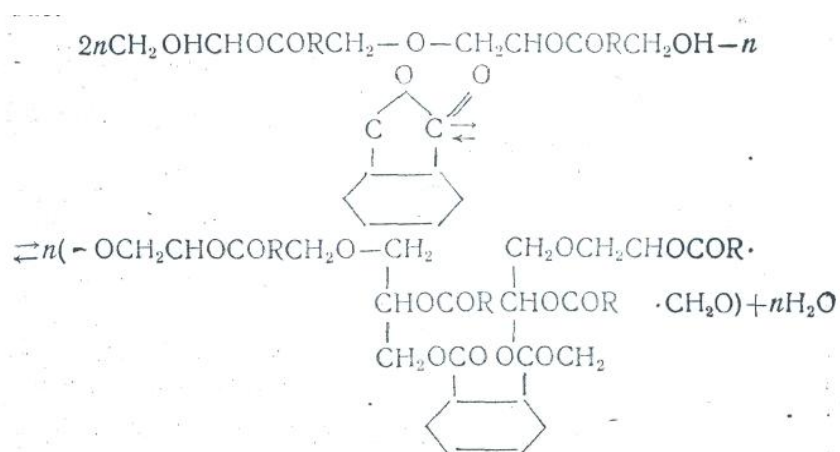
в) Смолаларнинг таркиби бир жинсли бўлмайди.

г) Этерификация босқичи узоқ вақт (30 соатгача давом этади, натижада полиэтерификация маҳсулотлари қисман деструкцияланади, бу эса процесс боришида қўшилган қимматбаҳо хом ашё — фталъ ангидриднинг 25%гача миқдори йўқолишига олиб келади.

Ҳозирги вақтда лак-бўёқ саноатида алкид смолалар ишлаб чиқариш процессини интенсивлаштиришнинг учта асосий усули мавжуд; улардан икkitаси олдиндан оксидланган ва полимерланган мойлар ишлатишга асосланган. Авторлар группаси (М. Д. Бодня, Г. М. Барановская, В. В. Хроль, М. А. Осовецкий ва бошқалар) томонидан ишлаб чиқилган учинчи усул олдинги икки усулдан тубдан фарқ қилади ва уларга нисбатан муҳим афзалликлари бор. Дастлабки икки усул алкид смолалар ишлаб чиқариш процессига ҳеч қандай янгилик киритмади; улар асосан мойга олдиндан ишлов бериш ҳисобига процессни тезлатишни ўз олдига мақсад қилиб қўйган эди. Амалий аҳамиятга эга бўлган ҳолатлар — процесснинг такрорийлиги, ишлаб чиқарилаётган маҳсулотнинг стандартлиги ва унинг сифатини яхшилаш, фталъ ангидрид сарфини камайтириш ва процесснинг умумий давом этиш вақтини қисқартиришга юқоридаги икки усул ёрдамида эришиб бўлмайди. Алкид смолалар тайёрлашнинг таклиф қилинган учинчи усули процессни уч босқичда олиб боришга асосланади. Биринчи босқич мойларни глицерин билан моноглицеридлар ҳосил бўлгунча қайта этерификациялашдан иборат,



Иккинчи босқич моноглицеридларнинг сув ажралиб чиқиши билан конденсатланишидир:



Ва, ниҳоят, учинчи босқич конденсатланиш маҳсулотларининг фталъ ангидрид билан полиэтерификацияланишидан иборат.

Таклиф қилинган бу усул алкид смолалар ишлаб чиқаришнинг саноатда қабул қилинган усулидан қуйидаги ўзига хос хусусиятлари билан фарқ қилади:

- а) Переэтерификация триглицеридлар моноглицеридларга тўлиқ айлангунча давом эттирилади. Бу реакция массасининг қовушоқлиги НИИЛК воронкаси бўйича 20°C да 75—80 секундга етганда рангининг ўзгаришидан кўринади.
- б) Янги конденсатланиш босқичи киритилади — моноглицеридларга юқори ҳароратда ишлов бериш ҳисобига улар қўшимча конденсацияланади. Саноатда ҳозир қўлланилаётган усулда ҳам бу реакция этерификация босқичида боради, бунда у асосий процессни секинлаштиради; авторлар бу реакцияни мустақил босқич сифатида ажратиб, умумий процессга ҳалал бермайдиган қилдилар; бунда ҳосил бўладиган реакцион массанинг активлиги катта бўлади, шу сабабли этерификация реакцияси тезроқ кетади. Қонденсация маҳсулотларида моноглицеридлардаги каби иккита гидроксил группа бўлади, бу эса полиэтерификация, яъни смола ҳосил бўлишига қулай шароит яратиб беради. Переэтерификатни НИИЛК воронкаси бўйича 20°C даги қовушоқлиги 100—110 секундгача зичлаштириб олинган смолада юқори молекуляр фракция 40% дан ортиқни ташкил қилади (қовушоқлиги Тошкент лак-бўёқ- заводининг МЗЛ да ГИПИ—4 усули бўйича аниқланган), яъни алкоғолиздаги 1:10 га нисбатан деярли икки марта кўп бўлади. Бу эса таклиф қилинган усулнинг ҳал қилувчи омилдир.

в) Переэтерификатни вакуум остида зичлаштириш таклиф қилинади: қозондаги массанинг ҳарорати $260 \pm 5^\circ\text{C}$ га етгач, маҳсулотнинг спиртдаги эрувчанлиги 1:10 бўлгунча пере-этерификация қилинади, шундан кейин системага вакуум уланади ва унча катта бўлмаган вакуум остида (30—40 мм симоб устуни) переэтерификат зичлаштирилади. Переэтерификатнинг қовушоқлиги НИИЛК воронкаси бўйича 20°C да 100—110 секундга етгач, переэтерификация босқичи тугаган ҳисобланади ва этерификация босқичи бошланади. Переэтерификацияни вакуум остида зичлашда зичлаш тезлиги кескин ортади, бу операцияга сарф бўладиган вақт фақат 30—60 минутни ташкил қилади, холос.

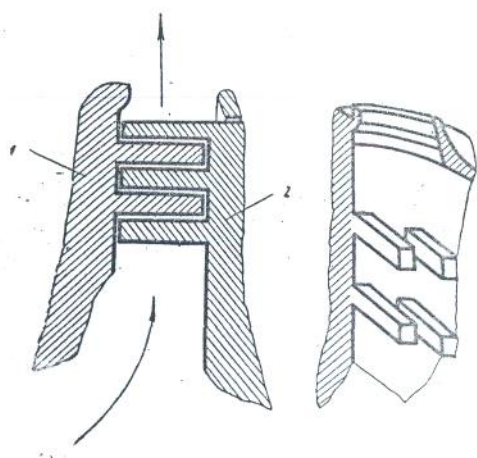
г) Фталъ ангидрид асосида борадиган этерификация босқичи ҳаммаси бўлиб 4—6 соат давом этади, бунда полиэтерификатлар деструкцияга учрамайди ва демак, фталъ ангидриди йўқолмайди. Ҳақиқатдан ҳам фталъ ангидрид сарфи қабул қилинган усулдагига нисбатан 8—10% камаяди, маҳсулотда унинг миқдори 4—5 га ортади.

д) Чуқур переэтерификация ва қўшимча конденсация қилиш натижасида асосда смола қисми миқдорининг кўпайганлиги ва смоланинг бир жинсли бўлганлиги қопламаларнинг сифатини айниқса сув таъсирига чидамлилигини оширади. Бу нарсаси А. Я. Дринберг ва А. А. Благоднарова томонидан ишлаб чиқарилган «полифункционал кислоталар эфирларни спиртли қолдиғи атомлилигини таъсири назарияси» билан мос келади. Спирт қолдиғининг атомлилигини ошириш ва одатда сув таъсирига чидамлиликини пасайтирувчи эркин гидроксил группалар сонини камайтириш учун тўлиқсиз эфирлар конденсацияланади.

Ҳозир мамлакатимиз лак-бўёқ заводларида қабул қилинган эзиш машиналари ёки шарли тегирмонларда эмаллар тайёрлаш технологияси процессни узлуксиз қилишга имкон бермайдди. Бу технологияни механизациялаштириш ва автоматлаштириш кийин, асбоб-ускуналарнинг кўпчилиги чет элдан келтирилади (бўёқ эзиш машиналари «Ногема» фирмасиники, шарли тегирмонлар «Кефама» фирмасиники ва ҳоказо). Технологик процесс оғир меҳнатли жуда кўп операциялардан ташкил топ-

ган.

Авторлар группаси (М. Д. Бодня, Г. М. Барановская, И. Н. Семилеткова, -М. А. Осовецкий, М. В. Баришников, М. В. Мельников, М. В. Шиловский, И. Д. Савельева) томонидан эмаль ишлаб чиқаришда пигментларни сирена типдаги нурлатгичлар ёрдамида нурлантириш йўли билан диспергирлашнинг узлуксиз процесси ишлаб чиқилди. Радиаль типдаги сирена цилиндрларида ўйиклари бўлган статор ва ротордан (93- расм) таркиб топган. Ротор ва статор орасидаги бўшлиқ тешикни бутунлай бекитиш учун жуда кичик бўлиши керак.



Ротор ва статорнинг ўйиклари ҳамма цилиндрларда барабар очиладиган ва ёпиладиган қилинган, яъни ротор айлانганда унинг тешиклари статорнинг тешикларига гоҳ тўғри келади, гоҳ тўғри келмайди. Шундай қилиб, сиренага келаётган суспензия йўли бир очилиб ёпилиб туради. Суспензия оқимининг узилиши натижа сида унинг заррачалари бир неча марта

93-расм. Радиал типдаги

сирена: 1-статор; 2-ротор.

сиқилади ва кенгаяди, натижада товуш тебранишлари ҳосил бўлади. Тебраниш чистотаси цилиндрлардаги тешиклар сонига ва роторнинг айланиш тезлигига боғлиқ. Асосий зарбий тўлқинлар частотаси қуйидаги формула билан аниқланади:

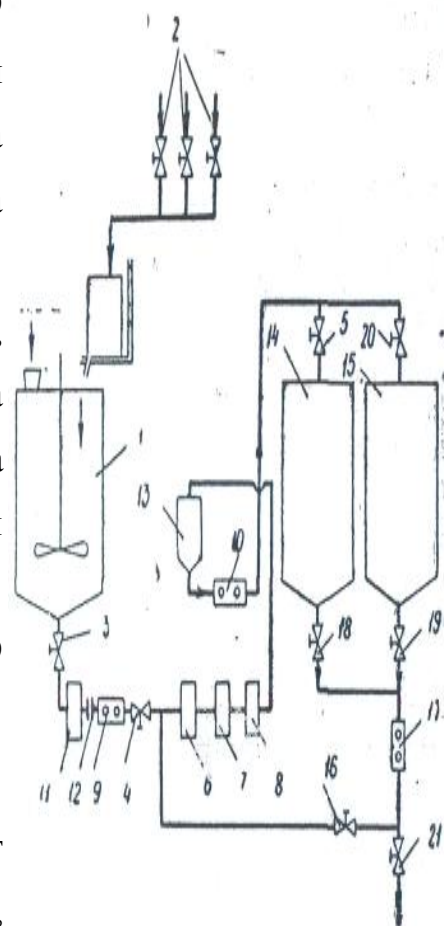
$$f = (n_{\text{айл./минут}} * n_{\text{тешик}} / 60) 24$$

Бизнинг мосламамизда ротор минутига 3000 марта айланиб, тешиклар сони 68 га тенг бўлганда частота 3400 гц бўлади. Қурилманинг технологик схемаси 25 – расмда тасвирланган. Аралаштиргич 1 га тегишли миқдорда тортилган пигмент солинади. Тарозидаги бункерга сақлагич баклардан шестерняли насосо ёрдамида суюқ компонентлар (лак, сиккатив, эритувчи юборилади, тортилади ва аралаштиргич 1 га ўзи оқиб тушади (ёки насос ёрдамида узатилади). Унга аввал суюқ компонентларнинг ярми солинади; кейин қорғич ишлаб тургани ҳолда аралаштиргичга люк орқали пигмент тўкилади ва шу вақтнинг ўзида суюқ

компонентларнинг иккинчи қисми қуйилади. Аралаштиргич тўлдирилгач 3-5 жўмаклар очилади ва 6-8 сиреналар ҳамда 9 ва 10 шестерняли насослар кетма – кет ишга туширилади. Сиренага узатилаётган паста миқдори филтър 11 дан кейин шайба 12 қуйилганлиги туфайли муаян миқдорда ва ўзгармас бўлади. Пастага ишлов бериш процессида унинг майдалик даражаси «Клину» бўйича ва қовушқоқлиги (оралиқ бочка 13 дан намуна олиш йўли билан) экспресс таҳлил, қилинади, шунингдек, пастанинг сиренага киришдан олдинги ва ундан чиққандан кейинги ҳароратси ўлчанади. Сиреналар моторларига тушаётган нагрузка доим текшириб турилади. Бутун партия ишлов бериб бўлгач, тайёр маҳсулот аралаштиргичи 14 ёки 15 дан пастанинг ўртача намунаси олинади. Агар яна ишлов бериш талаб қилинса, жўмак 16 очилади ва пастга аралаш тиргич 14 ва 15 лардан айланма йўл билан насос 17

ёрдамида сиреналарга узатилади; бунда 18 ва 19 жўмаклар очик бўлади. Агар паста аралаштиргич 14 дан сарф бўлаётган бўлса, аралаштиргич 15 га қабул қилинади; бу ҳолда жўмак 20 очик ва жўмак 5 ёпиқ бўлади.

Талаб қилинган майдалик даражасига эришилгач, тайёр маҳсулотнинг ранги ва қовушқоқлигини тобига келтириш учун у аралаштиргичга (94-расмда кўрсатилган) узатилади. Бунинг учун аралаштиргичга борадиган йўлдаги жўмак 21 очилади, насос 17 ишга туширилади ва 18 ёки 19 жўмаклар аста секин очилади.



94-расм. Эмаллар ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси: 1 – аралаштиргич; 2 – лак, сиккатив ва эритувчини узатиш қувурлари;

3 – 5, 16, 18, 21 – жўмаклар;

6 – 8 сиреналар; 9, 10, 17 – шестерняли насослар;

11 - фильтр; 12 – шайба; 13 – оралиқ бочка.

Маҳсулот унумини ростлаб туришга имкон берадиган, узлуксиз равишда ишлайдиган сиренали қурилманинг яратилиши жуда катта иқтисодий самара келтириши мумкин. Бу қурилмаларда иш унуми мавжуд технологиядагига нисбатан 10 ва ундан ортиқ марта юқори; меҳнат, энергия сарфи ҳамда бошқа харажатлар ва натижада маҳсулот таннархи анча камаяди. Сиреналар мавжуд НФ—2,5 ва 6Н—8 ёки бошқа маркали марказдан қочма насослар асосида тайёрланиши мумкин. Бу нурлантирувчиларни бисер тегирмонлари билан бирга ишлатишнинг умумлаштирилган схемаси меҳнат унумдорлигини ошириш ва маҳсулот сифатини яхшилашга имкон беради.

ЭПОКСИД СМОЛАЛАР

Мамлакатимизда саноат миқёсида эпоксид смолалар ишлаб чиқариш тахминан 1960 йиллардан бошланган. Шу вақт ичида янги материал саноатининг қатор муҳим тармоқларида самолётсозлик ва кемасозликда, электротехника ва радиоэлектроникада, машинасозликда, саноат ва уй-жой қурилишида кенг қўламда ишлатиладиган бўлди. Эпоксид смолалар ишлатишнинг тез ўсиши унга ишлов беришнинг осонлиги ва ундан олинadиган материалларнинг қимматли хоссаларга эга эканлиги билан тушунтирилади.

Смола билан котирупчи аралашмаси маълум ҳарорат шароитида қимматли техникавий хоссаларга эга бўлган, суюқланмайдиган ва эримайдиган қотган маҳсулотларга айланади. Эпоксид смолаларнинг қотиши полибирикиш реакциясидан иборат бўлиб, натижада полимер маҳсулот ҳосил бўлади. Бу учувчан қўшимча маҳсулот ажралиб чиқмайдиган қайтмас процессдир. Қотирилган смолаларнинг хоссалари кўп жиҳатдан қотирувчининг турига боғлиқ. Эпоксид смолалар жуда мустаҳкамлиги, атмосфера ва коррозия таъсирига чидамлилиги, шиша, керамика, ёғоч, пластмасса ва металларга яхши адгезияси билан ажралиб туради. Ўлар мустаҳкам шиша пластиклар, ғовак пластлар ва пресслашда катта оқувчанликка эга бўлган пресскомпозициялар тайёрлашда юқори сифатли лак-бўёқ материаллар сифатида ишлатилади. Эпоксид смолалар

электр ва радиотехникада қуйиш компаундлари сифатида ишлатилади. Компаундлар куруқ смолага плас-тификаторлар ва кейин тўлдиргичлар қўшиб тайёрланади. Эпоксид смолалардан металлни совуқ ҳолатда чўзиш учун штамплар, технологик асбоб-ускуналар, жумладан, прессқолиплар, моделлар ва стерженли яшиқлар тайёрланади. Бунда ишлаб чиқаришга сарф бўладиган меҳнат ва вақт 2—5 марта камаяди, технологик асбоб-ускуналарнинг оғирлиги 6—10 марта енгиллашади, кўп ишлаб чиқариш майдони ҳамда кўпгина асбоб-ускуналар бўшайди, демак капитал қурилишга сарф бўладиган маблағ анчагина камаяди. Қуймалар нуқсонларини эпоксид смолалар билан ямаш қимматли деталь ва қуймаларни сақлаб қолишга ва тузатгичдан кейин хоссаларининг ўзгармаслигига имкон бсради. Шунга қарамай, эпоксид смолаларнинг нархи иисбатан юқорилигн туфайли уларни ишлатилиш тармоқлари ҳали етарли даражада кенг эмас.

6-§. Синтетик толалар

Узунлиги ўзининг жуда кичик бўлган, одатда, микронлар билан ўлчанадиган кўндаланг кесимидан кўп марта ортиқ бўлган жисмлар толалар деб аталади. Толалар олинishiга қараб табиий — жун, пахта, зиғир толаси ва бошқалар ҳамда кимёвий толаларга бўлнади. Кимёвий толалар ўз навбатида табиий юқори молекуляр бирикмалардан (ёғоч целлюлозаси, сутдан ёки баъзи ўсимлик оқсилларидан: буғдой, соя, люпин ва бошқалардан олинадиган оқсил-казеин тайёрланган сунъий ҳамда синтетик толаларга бўлинади. Синтетик толалар (полиамид тола) поливинил полиэфир толалар, полиуглеводородли ва бошқа толалар мономерлардан сннтез килинган молекуляр полимерлардан олинади.

Табиий толалар масалан, олов, сув ва ёруғлик таъсирига чидамлилиги жиҳатидан техника ва маданиятнинг талабларини анчадан бери тўла таъминлай олмаяптп. Кўп йиллик изланишлар натижасида табиатда ўтга чидамли факат иккита материал: ас-бест (ёнмайдиган «тоғ зиғири») ва капок (сувда чўкмайдиган «ўсимлик жуни») топилди. Лекин бу матерпалларни техника мақсадлари учун ярокли бўлган газламаларга айлантиришнинг иложи бўлмади. Кимёвий толалар табиий толалардан фаркли равишда ўзида кўпгина қимматли

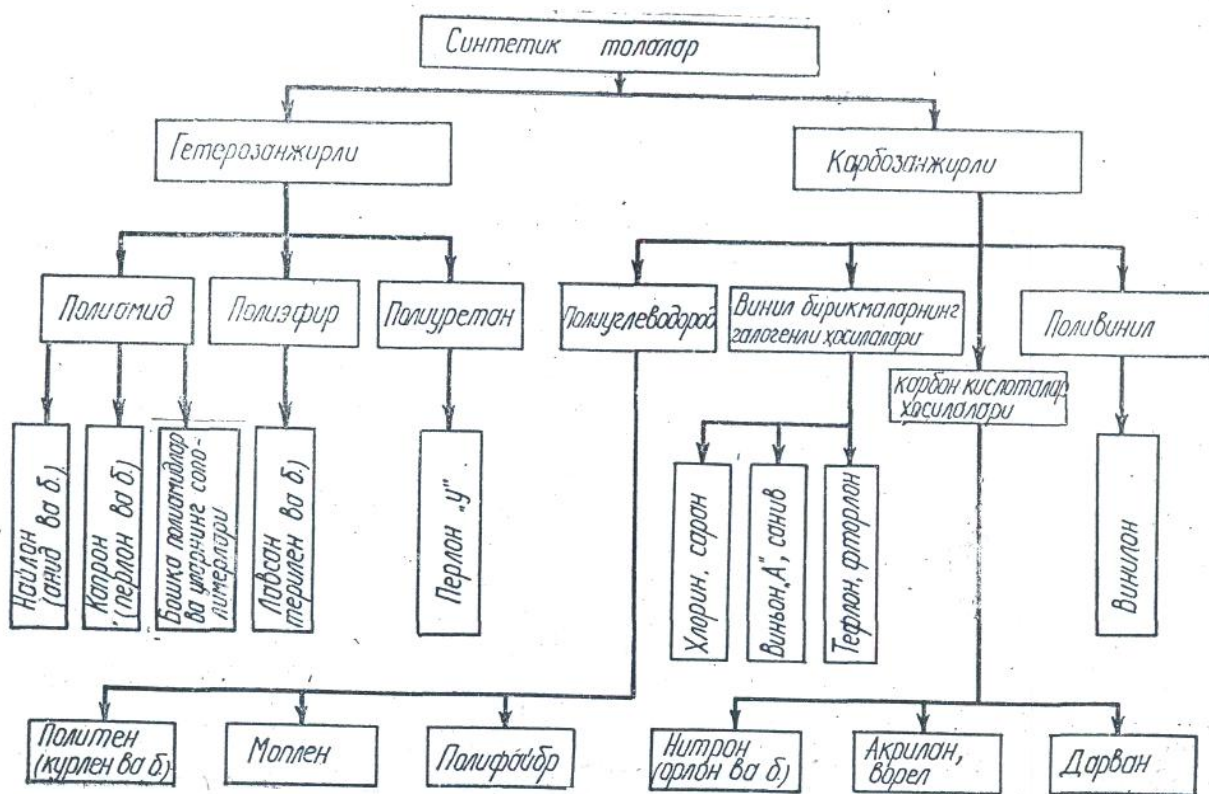
хоссаларни мужассамлаштириши ва халқ хўжалигида кенг қўламда ишлатиш учун ярокли бўлиши мумкин. Уларнинг кўпчилиги табиий толаларда бўлмаган хоссаларга эга. Улар кимёвий жиҳатдан барқарор, юқори ҳарорат, ёруғлик ва сув таъсирига чидамли, чиримайди, микроорга-низмлар таъсир этмайди ҳамда куя тушмайди. Уларнинг баъзилари ғоваклиги сабабли иссиқлик ва товушни ёмон ўтказди, ҳамда жуда енгил — уларнинг хажм оғирлиги сувниқидан деярли 30 марта кам бўлади.

Қандай полимердан олинганлигига караб синтетик толалар карбозанжирли ва гетерозанжирли толаларга бўлинади.

Ҳозирги вақтда дунё бўйича йилига 5 млн. т га яқин кимёвий тола ишлаб чиқарилмоқда, шундан 25% га яқини синтетик толалар улушига тўғри келади

ПОЛИАМИД ТОЛАЛАР

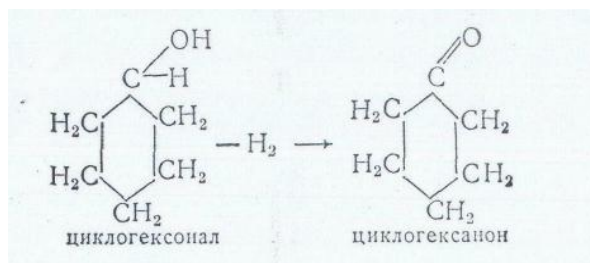
Полиамидларнинг асосин звеноси таркибига амид группа CONH_2 ёки — CONH — киради. Агар макромолекула занжри углерод атомларидан тузилиб, амид группалар ён занжирида жойлашган бўлса, бундай полиамидлар карбозанжирли полиамидлар дейилади. Агар амид группалар макромолекуланинг асосий занжирида жойлашган бўлса гетерозанжирли полит амидлар дейилади. Саноатда асосан гетерозанжирли синтетик полиамидлар — капрон, нейлон, энакт ва бошқалар ишлаб чиқарилади. Капрон ω —аминкапрон кислотанинг $\text{H}_2\text{N}—(\text{CH}_2)_5—\text{CO}—\text{OH}$ поликонденсатланиш маҳсулоти — капрон энг кўп тарқалган полямид ҳисобланади. Полимернинг номи шу кислотанинг номидан олинган (ω харфи



26-расм. Синтетик тодаларнинг асосий турлари.

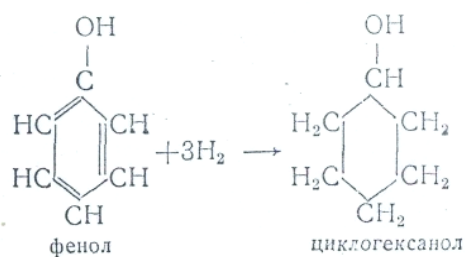
амингруппа занжирининг

чекка углерод атоми билан бирикканлигини кўрсатади). Аминкапрон кислотада полимер олиш учун иккинчи компонент керак эмас, чунки бу кислотанинг ўзи бифункционал бирикмадир. Унинг молекуласида углерод атомлари занжирининг бир учида амингруппа, иккинчи учида эса карбонил группа жойлашган. Шунинг учун бу кислотанинг кўп молекулалари бир-бири билан реакцияга киришганда қуйидагича тузилган полиамид ҳосил бўлади:



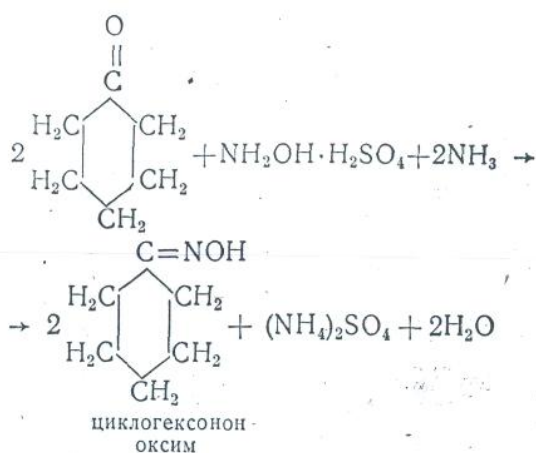
Полиамид капрон бошқача қилиб найлон — 6 ҳам деб аталади, чунки бу кислотада

олтита углерод атоми бор. Саноатда полиамид смола капрон аминакапрон кислотанинг ўзидан эмас, балки унинг капролактама деб аталадиган ҳосиласидан олинади. Капролактама фенолдан олинади. Аввал фенол гидрогенлаб спиртга — циклогексанолга айлантирилади:

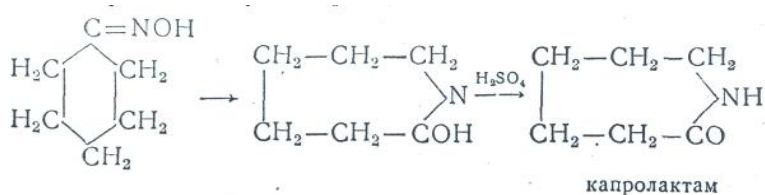


Кейин циклогексанолни рух-темир ёкп мис катализатор устидан ўтказиб оксидлаш оркали қисман дегидрогенланади ва кетонциклогексанон ажратиб олинади:

циклогексанон гидроксиламин сульфатнинг аммиакли эритмаси ҳолида қўшилган гидроксиламин билан реакцияга киришади. Натижада циклогексанон оксили ҳосил бўлади:

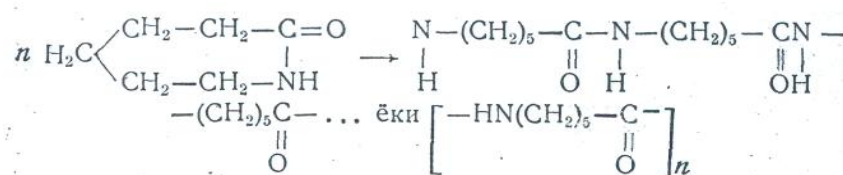


Реакция вақтида ажралиб чиққан иссиқлик ҳароратни 90°C гача кўтаради ва ҳосил бўлган оксим жуда майда томчилар ҳолида ажралиб чиқади. Оксим ўзига хос ўзгаришга учрайди. Бу ўзгариш уни кашф этган химикнинг номи билан бекман қайта группаланиши деб аталади. Бу процессда сульфат кислота катализатор ролини ўйнайди. Азот атоми ён занжирдан ҳалқага ўтади ва капролактама ҳосил бўлади:



Капролактама озроқ сув (активатор) иштирокида 200—250°C гача қизидирилса

цикл узилади ва молекулалар бир-бири билан бирикиб капролактан (капрон)нинг узун занжирини ҳосил қилади:



Капрон тузилиши билан жун оқили таркибидаги полипептид занжирига ўхшайди.

Полиамидлар, одатда, икки боскичда олинадилар. 27-расмда поликапроамид ишлаб чиқариш схемаси тасвирланган. Реактор 1 да мономер (ушбу ҳолда капролактан) озроқ сув иштирокида тиклиги, ишқор, углеводородлар, спирт, кетон, микроорганизм ва замбуруғлар таъсирига яхши чидамлилиги билан ажралиб туради.

Полиамид толаларнинг кам гигроскопиклиги уларнинг ўзидан трикотаж кийимлар тўкишга ҳалакит беради. Бу мақсадда одатда улар табиий толалар (жун ва ипак) билан аралаштириб ишлатилади.

Капролон. Кейинги йилларда МДХ да полиамид смолалардан янги конструкцион материал — капролон В олинадилар. Уни ишлаб чиқариш технологияси — капролактанни ишқорий катализаторлар ва активатор-ацетилкапролактан иштирокида паст ҳароратда полимерлашга асосланган.

Капролактан атмосфера босими остида бевосита қолипларда 170—180°C ҳароратда полимерланади. Полимерлаш 30—60 минут давом этади. Капролоннинг полимерланиш ва кристалланиш процессларида материаллар кўп ва турлича (4—5% гача) қисқаради. Бу эса ундан пресшлаш усули билан аниқ ўлчамли деталлар тайёрлашни қийинлаштиради. Шунинг учун бу материалдан буюмлар, асосан одатдаги металл қирқиш станокларида заготовкаларни қирқиб механик ишлов бериш йўли билан тайёрланади.

Капролон — оқдан оч сариқ ранггача (қаймоқ ранггача) бўлган қаттиқ кристалл модда. Унинг физик-механикавий хоссалари қуйидагича:

Солиштирма оғирлиги 1,15—1,16 г/см³

Мертенс бўйича иссиққа чидамлилиги 74—76°C

Чизиқли кенгайиш коэффициенти:

0°C дан +50°C гача $10 \cdot 10^{-5}$

0°C да -50°C гача $6,6 \cdot 10^{-5}$

Иссиқ ўтказувчанлиги, ккал/м соат °C 0,23—0,29

Сув шимиши (24 соатда), 1,5—2,0%

Энг кўп сув шимиши, 6,15%

Материалнинг қолипда полимерланиш ва кристалланишда киришиши, 3—5%

Зарбий ковушқлиги, 100—190 кгс·см/см²

Мустаҳкамлик чегараси кгс/см²

а) сиқишда 900—1250

б) статик эгишда 1100—1500

в) чўзилишда 800—950

г) қирқишда 450—780

Чўзишда узайиши 6—20%

Бринель бўйича қаттиқлиги 18—26 кгс/мм²

Чўзилишда эгилувчанлик модули, 20600—23100 кгс/см²

Нисбий ҳажмий қаршилиги, $6,7 \cdot 10^{13}$ — $4,7 \cdot 10^{14}$, ом·см

Нисбий юза қаршилиги, $1 \cdot 10^{10}$ — $3 \cdot 10^{12}$ ом

10^8 Гц да диэлектрик исрофлар бурчак тангенци 0,022-0,32

Электр таъсирига мустаҳкамлиги, кВ/мм 20—21 .

Ёнувчанлиги (яхши ёнади) Пўлатга ишқаланиш коэффициенти:

а) сурков мойисиз 0,1—0,3

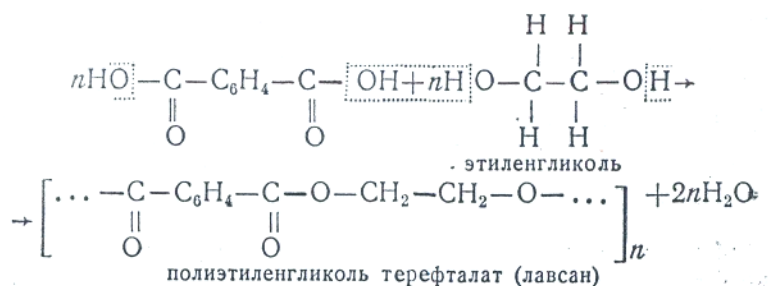
б) сурков мой суртилганда 0,03—0,05

Капролон ёғ, бензин, спирт, кетон, эфир, кучсиз кислоталар, суюлтирилган ва концентрланган ишқорлар таъсирига чидамли. Ундан тишли ғилдираклар, втулка, сирпаниш подшипниклари ва машиналарнинг ишқаланиб ишлайдиган бошқа қисмлари, машина ва агрегатларнинг зичлаш элементлари, машина ва асбобларнинг корпус қисмлари тайёрланади.

Капролоннинг нисбатан арзонлиги (1 тонна нархи заготовкларнинг ўлчами ва

шаклига қараб 2200—2500 сўм) ва физик-механик хоссаларининг яхшилиги бу материалдан кенг кўламда айниқса машинасозликда фойдаланишга имкон яратади.

Полиэфир тола лавсан. Бу турдаги толалар терилен, дакрон, ланон ва бошқа номлар билан ҳам аталади. Лавсан ишлаб чиқаришда дастлабки смола сифатида телефталъ кис-лотанинг диметил эфири билан этиленгликолни поликонденсациялаб олинадиган чизиксимон тўйинган полиэфир — полиэтиленли кольтерефталат ишлатилади. Полиэфир ҳосил бўлиш0 ре-акцияси:



Аппаратда диаметилтерефталат этиленгликолда (унинг миқдори стехиометрик ҳисоблаб топилгандан икки марта ортиқ олинади) эритилади ва 150°С гача қиздирилади. Кейин у қайта этерификациялаш учун реактор 2 га узатилади. Бу процесс 200°С да рух ацетат катализатори кштирокида боради. Реактор бўғланиб чиқаётган метанолни конденсациялаш учун совитгич билан таъминланган. Бутун аппарат зангламайдиган пўлатдан тайёрланади. Метанол ҳайдалгач, таркибида ортиқча миқдорда этиленгликол бўлган ди— β — оксиэтилтерефталат вакуум остида ишлайдиган автоклав — полимеризатор 3 га солинади. Маҳсулот аста-секин 280°С гача қиздирилади, бунда қолдиқ босим 1 мм симоб устунидаи паст қилиб турилади. Аввал ортиқча этиленгликол, кейин эса бир неча соат давом этадиган поликонденсация натижасида юкори молекуляр полиэфир жуда қовушок, тиниқ суюқлан ма ҳосил қилади. Лавсан сув ўтказмайдиган бўлганлиги туфайли ундан нефть маҳсулотлари учун енгил шлангар, механизимларнинг ҳаракатга келтириш тасмалари, ўчириш енглари , брезенд, изоляция материаллари, палаткатлар елканлар, иш кийми ва бошқалар тайёрланади. 1т лавсан ишлаб чиқариш учун 1т табиий жун ишлаб чиқаришга нисбатан 5—7 мартта кам меҳнат сарифланади.

1т кимёвий тола саноатда 2дан 7тоннагача табиий толанинг ўрнини босади.

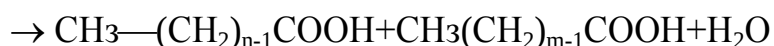
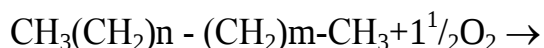
Бу капитал маблағ ва эксплуатация қилишдаги сарфларни (хар бир тола хисобига олинган) тежашга имкон беради. Кимёвий толалардан тўқилган газламалар одатдагидан анча енгил ҳамда фойдаланишга қулай. Шунинг учун кимёвий толалар турмушда тобора кўп ишлатилмоқда.

VI БОБ

СИНТЕТИК ЮВИШ ВОСИТАЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

1-§. Синтетик алифатик кислоталар (сак)

Совун ва синтетик смола ишлаб чиқаришда овқатга истеъмол қилинадиган ёғларни алмаштириш учун саноатда парафиндан занжирида 10 дан 20 гача углерод атоми бўлган карбон кислоталар олиш усули ишлаб чиқилди. Қаттиқ парафин таркиби қуйидагича бўлган тўйинган углеводородлардан таркиб топган: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{—CH}_3$ бунда n қ/8—30. Оксидланиш прецесси калий перманганат катализаторлигида $100\text{—}120^\circ\text{C}$ ва ҳаво ёрдамида олиб борилади. Бунда углерод занжири узилади ва чеккадаги CH_2 группалар оксидланиб карбоксил группага айланади. Назарий жиҳатдан занжир исталган жойдан узилиши мумкин ва оксидланиш натижасида доимо чумоли кислотадан - HCOOH дан тортиб $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{36}\text{COOH}$ гача бўлган кислоталарнинг хаммаси ҳосил бўлади. Амалда оксидлаш шароити шундай танлаб олинадики, натижада совун ишлаб чиқариш ва бошқа мақсадлар учун керак бўлган, таркибида 10 дан 20 тагача углерод атомлари бор кислоталар энг кўп ҳосил бўлади. Асосий реакция.



1970 йилда совун ишлаб чиқариш учун сарфланадиган ҳамма, ёғларнинг 20% дан ортиғини САҚ ташкил этди. Бу нарсa, совун ишлаб чиқариш учун сарфланадиган табиий ўсимлик мойларининг анчагина миқдорини тежаб қолишга имкон берди. Совун ишлаб чиқаришда САҚ нинг қўлланилиши, озиқ-овқат учун ишлатиладиган мойларни тежаб қолишгина эмас, балки ишлаб

чнқарилган маҳсулотнинг таннархини камайтиришга (1 тонна САҚ 1 тонна ўсимлик мойига караганда 160сўм арзон туради), ҳамда ишлаб чиқариш процессини соддалаштиришга имкон беради.

Ҳозирги вақтда ёғ-мой саноатида мой чигит ва бошқа ўсимлик уруғларидан экстракция усули билан ажратиб олинади. Таркибида ёғи кам бўлган хом ашёлар қайта ишланганда экстракциядан кейин қолган шароитда мойнинг миқдори 1 % дан ошмайди, мой пресслаш усули билан олинганда эса 6—8% ни ташкил этади. Экстракция усулида уруғлардан олинadиган мой миқдорининг анча (5—7%) ортиши халқ хўжалигига катта фойда келтирадн. Бу процесснинг моҳияти уруғлардаги мойни зритувчиларда эритиб олишдир. Эритувчи хужайраларнинг қобиклари орқали ўтиб мойнинг концентрланган эритмасини ҳосил қилади. Натижада мойнинг концентрацияси хужайранинг ичида ва ташқарисида ҳар хил бўлиб қолади ва мой молекулалари бутун системада мувозанат ҳосил қилишга интилиб, хужайранинг ташқарисига сизиб чиқади; бу процесс хужайранинг ичида ва ташқарисида мой концентрацияси тенглашгунча давом этади.

Кейинги йилларда узлуксиз ишлайдиган экстракция установкалари ишлаб чиқилиб саноатга жорий қилинмоқда. Ёғ-мой ишлаб чиқариш заводларининг янги техника асосида қайта қу-роллантириш суръатлари 46-жадвалда кўрсатилган.

46- ж а д в а л

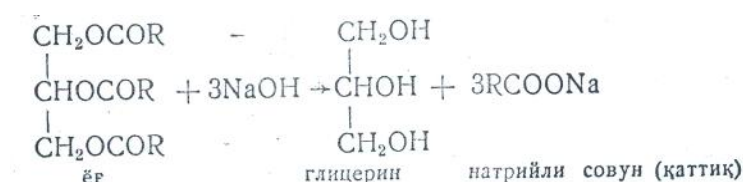
Ёғ-мой саноатини янги техника билан қуруллантириш суръатлари		
Йиллар	Ёғ заводларида қайта ишланган чигитнинг процент нисбати	
	шнек пресс билан	экстракция установкasi билан
1940	2,7	10
1950	49,4	17,5
1960	60,0	40
1965	16,0	84
1970	5—10	90—95

Совет ҳокимияти йилларида ёғ-мой саноати озиқ-овқат саноатининг йирик тармоқларидан бирига айланди. МДХда бутун дунёда ишлаб чиқариладиган ўсимлик мойларининг 13% дан ортиқроғи ишлаб чиқарилади. Усимлик мойлари ишлаб чиқариш ҳажми бўйича МДХ Европада биринчи ўринни, дунёда эса иккинчи ўринни эгаллайди. МДХда ишлаб чиқариладиган ўсимлик мойи миқдори Англия, Франция ҳамда ГФР ни биргаликда олганда ишлаб

чиқариладиган мой микдоридан анча ортиқдир. Кейинги йилларда ёғ-мой саноати Ўзбекистонда жадал суръатлар билан ривожланмоқда.

2-§. Совунлар ҳамда синтетик ювиш воситалари

Юқори молекуляр алифатик кислоталарнинг асосан, пальмитин, стеарин, олеин кислоталарнинг сувли эритмаларда кўпик ҳосил қиладиган ва яхши ювиш хоссасига эга бўлган тузлари совунлар дейилади. Бу хоссалар асосан таркибида углерод атоми 8 дан кам бўлмаган алифатик кислоталарнинг ишқорий тузларига хосдир. Совунлар ёғларни совунлаш, яъни юқори молекуляр (C_{16} — C_{18}) ёғ кислоталар глицеридларига ишқор таъсир эттириш йўли билан олинади:



бунда R—стеарин ($C_{17}H_{35}$) ёки пальмитин кислотанинг радикали ($C_{15}H_{31}$).

Юқори молекуляр тўйинган кислоталар (молекуласида углерод атомлари C_{22} гача бўлган кислоталар) билан натрий ва калий металларида ҳосил бўлган совунлар энг катта амалий аҳа-миятга эга. Молекуласида углерод атомлари сони 22 ва ундан кўп бўлган кислоталарнинг тузлари сувда деярли эримайди. Натрийли тузлар — каттиқ совунли, калийли тузлар — суюқ совунни ҳамда кальцийли тузлар сувда эримайдиган совунларни ҳосил қилади.

Совунларнинг ювиш хусусияти

Узоқ вақтларгача совунли эритмаларнинг ювиш механизмини аниқ тушунтириб беришга имкои бўлмадн. Коллоид кимё ривожлангандан кейингина ювиш процессининг асослари чуқур ўрганилди. Ҳозирги вақтда бу процесснинг механизми қуйидагича тушунтирилади. Совун эритмаларининг ювиш хусусияти шу эритмаларнинг сирт активлигига ва икки фаза чегарасидаги адсорбцион

каватлар мустаҳкамлигига боғлиқ бўлган физик-кимёвий хусусиятлар комплекси билан аниқланади. Қаттиқ ҳамда мойли заррачалар тўқималарга ютилиб (адсорбиланиб), унда мустаҳкам жойлашиб қолади. Натижада тўқима усти кирланади. Совун эритмалари сирт актив моддалар бўлганлиги ва икки фаза чегарасида сирт тарангликни камайтирганлиги сабабли тўқимани яхши кўллайди ва унинг субмикроскопик каналларига ҳамда кир заррачаларига чуқур кириб боради. Улар тўқималар толасига ва кир заррачаларига адсорбиланган хаво пуфакчаларини сиқиб чиқаради. Шундан кейин, совун эритмаси ёғли кирларни эмульсиялайди ҳамда қаттиқ заррачаларни пептизация қилади. У чегара сиртга ютилиб мустаҳкам парда ҳосил қилади, бу парда эмульсия ҳамда суспензияни барқарор ҳолатга келтиради. Совун парда билан ўралган майда гидрофоб кир заррачалари гидрофилъ хусусиятга эга бўлиб қолади ва совун эритмаси билан бирга чиқиб кетади. Газламаларни ювиш процессида ишқалаш улардан кир заррачаларининг чиқиб кетишини осонлаштиради, ювиш процессида ҳосил бўлган кўпик-ларнинг сатҳи катта бўлгани учун кирни ҳам кўп олиб чиқиб кетади.

Оддий совунларнинг ҳамма яхши хоссалари билан бирга уларнинг ишлатилишини баъзан чеклаб қуядиган маълум камчиликлари ҳам бор.

Совуннинг сувли эритмаларида гидролиз реакцияси натижасида ишқор ҳосил бўлгани учун ундан тўқнмачилик саноатида кўпинча фойдаланиб бўлмайди. Баъзан совунларни ишлатиб бўлмаслигига уларнинг сувга қаттиқлик берадиган моддалар билан эримайдиган кальцийли ва магнийли тузлар ҳосил қилиши сабаб бўлади. Совуиларни кислотали муҳитида ҳам ишлатиб бўлмайди, чунки кислота совунни парчалаб юборади.

Синтетик ювиш воситалари. Совунларнинг камчиликлари ҳамда озиқ-овқатга ишлатиладиган ёғларни совунга сарфлашни камайтириш йўлидаги ҳаракатлар синтетик ювиш воситалари ишлаб чиқаришнинг ривожланишига сабаб бўлди; уларни олишда дастлабки материал сифатида углеводородлар, углерод (II) оксид ҳамда водород, яъни нефть-газ хом ашёси ишлатилади. Иттифоқимизда ҳар йили совун ишлаб чиқариш учун 300 минг тоннага яқин ўсимлик ва ҳайвои

ёғлари сарфланади, бунинг қисми овқатга ишлатиладиган ўсимлик мойи ҳисобига тўғри келадн. Бутун дунёда ишлаб чиқариладиган ёғларнинг 15% и (4 миллион тоннадан ортиғи) совун ишлаб чиқариш учун сарфланиб келмоқда.

Синтетик ювиш воситалари ёғдан олинадиган совунларнинг оддий алмаштирувчи моддалар бўлиб қолмасдан, балки сифатли янги маҳсулотлар бўлиб, ўзининг физик-кимёвий хоссаларн жихатидан совундан кескин фарқ қиладн. Уларнинг энг муҳим афзаллиги ювиш хусусиятининг айниқса каттик сув ҳамда денгиз сувларида кучлилигидир (совундан 2—3 марта ортиқ), таннархи эса совунга нисбатан 2,5 марта арзон).

Синтетик ювиш воситалари қаерда ва қандай мақсадда ишлатилишига қараб таркибида 18 дан 50% гача, сирт актив моддалар (алкилбензолсульфонатлар, натрийалкилсульфатлар, оксиэтилланган алкилфеноллар ва бошқалар), шуниингдек, анчагина миқдорда фойдали қўшимчалар (фосфат кислотанинг тузлари, натрий сульфат, кальцинациланган сода, натрий метасиликат, карбоксиметилцеллюлоза ва бошқалар) бўлади. Фойдали қўшилмалар ювиш воситаларининг сифатини орттирибгина қолмай, балки сирт-актив моддаларга нисбатан арзон бўлгани учун ишлаб чиқаришнинг иқтисодий кўрсаткичларини яхшилайдн.

Ювувчи моддалар аниоактив, катиоактив ҳамда ион ҳосил қилмайдиган турларга бўлинади. Ювувчи моддалар сувда эритилганда уларнинг молекулалари икки хил зарядланган заррачаларга — қарама-қарши зарядланган ионларга ажралади. Аниоактив моддаларда манфий зарядланган ион—анион, катиоактив моддаларда эса молекуланинг мусбат зарядланган қолдиғи — катион ювиш хусусиятига эга бўлади. Ион ҳосил қилмайдиган ювиш воситалари сувда ионларга ажралмайди, уларнинг молекулалари элетронеитралдир.

Аниоактив ювувчи моддалар кўп тарқалган бўлиб, ювиш хусусияти яхши, уларни арзон хом ашёдан ишлаб чиқариш мумкин, катиоактив ювувчи моддалардан арзон туради. Аниоак-тив ювиш воситаларига бирламчи ва иккиламчи алкилсульфатлар, алкилсульфонатлар ҳамда алкиларилсульфонатлар киради.

Алкиларилсульфонатлар энг яхши ювиш хусусиятига эга, улар нефть хом ашёлари — бензол ҳамда пропилен тетрамери асосида ишлаб чиқарилади: Алкиларилсульфонатлар беизолни пропилен тетрамерк билан алкиллаш ва сўнгра сульфат кислота билан сулфолаб, ўювчи натрийнинг сувдаги эритмаси таъсирида нейтраллаш орқали олинади. Пропиленнинг тетрамери пропиленнинг теломерланиш реакцияси (узилган полимерланиш) натижасида ҳосил бўлади. У молекуласида углерод атомлари 9 дан 15 тагача бўлган олефинлардан таркиб топган. Процесс натижасида ҳосил бўлган алкилбензолсульфонатлар таркибида 15% атрофида натрий сульфат ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$) бўлиб улар шу гурппадаги энг яхши ювиш воситаларидан ҳисобланади:



Алкилловчи агент сифатида пропилен тетрамерини ишлатиб алкилбензолсульфонатлар олиш усули *хлорсиз усул* дейилади: хлорли усулда алкилловчи агент сифатида хлорланган тўйинган углеводородлар ишлатилади. Ҳозирги вақтда саноатда хлорли усул билан алкилбензолсульфонатлар ишлаб чиқаришда алкилловчи агент сифатида 180—310°C оралиғида қайнайдиган деароматланган керосн фракцияси ишлатилади. Керосин фракцияларини деароматизация қилиш сульфат кислота билан тозалаш орқали олиб бориладн. Хлорсиз усул билан алкилбензолсульфонат олишда пропилен тетрамерини нефтдан олинadиган пара-финларни термик крекинг қилишдан ҳосил бўладиган нормал тузилган α-олефинлар билан алмаштириш кўзда тутилади. Бунда фақат сув манбаларини тозалаш масаласи ҳал қилиниб-гина қолмай, балки алкиларилсульфонатнинг ювиш хусусияти ҳам анча кучаяди.

Катионактив ювиш воситаларига алкиламмонийли ёки пиридинли узун занжирли ҳосилалар киради. Уларнинг кўпчилигида ювиш хоссаларидан ташқари дезинфекция хоссалари ҳам бўлади. Шунинг учун уларни махсус мақсадларда, масалан, хирургия асбобларини совуқ стерилизация қилишда ҳам ишлатиш

мумкин.

Ион ҳосил қилмайдиган ювувчи моддалар сифатида этилен оксиднинг спиртлар, аминлар ҳамда таркибида актив водород атомли группалари бор бошқа бирикмалар билан ўзаро таъсирдан олинадиган юқори молекуляр полиэтиленгликолларнинг оддий ҳамда мураккаб эфирлари ишлатилади. Этилен оксиди асосида «перегаль» ҳамда «тетроник» деб аталадиган нейтрал ювувчи моддалар ишлаб чиқарилади. Улар тўқимачилик саноатида кенг ишлатилади.

Синтетик ювиш воситалари порошок, паста ҳамда суюқ ҳолда бўлади. Улар тўғридан-тўғри ҳамда совун билан биргаликда ишлатилади. Кенг кўламда ишлатилаётган ювиш порошоклари таркибидаги асосий компонентлардан ташқари тўлдиргичлар (пирофосфат, тринатрийфосфат, перборатлар ва бошқалар) ҳам киради, булар сувнинг қаттиқлигини камайтиради. Улар ювувчи моддаларнинг таъсирини кучайтиради, газламага кирларни қайта ўтиришига йўл қўймайди ҳамда сифатини пасайтирмай туриб, ювиш воситалари ишлаб чиқаришни анча кўпайтиришга имкон беради. 40 алкилсульфатли 1 тонна ювиш порошоги, ювиш хусусияти жиҳатдан таркибида 60% ёғ кислоталар бўлган 1,66 тонна совунга тенг, яъни 0,6 тонна ювиш порошоги 1 тонна совуннинг ўрнини босади.

VII БОБ

1-§. Доривор моддалар.

Физиологик актив моддалар группасига доривор препаратлар ҳам киради. Турли қайнатмалар, настойкалар ва экстрактлар жуда қадим замонларда ҳам касалликларни даволаш ҳамда олдини олиш учун ишлатилар эди. Халқ қўллаб келаётган бу дори-дармонлар ҳали ҳам ўз аҳамиятини йўқотгани йўқ. Дори-дармонларнинг ҳозирги ассортиментида бу препаратлар 25—30 процентни ташкил этади, аммо йил сайин уларнинг улуши, синтетик дори моддалар ишлаб чиқариш тез ривожланаётганлиги учун камайиб бормоқда.

Кейинги ўн йилликдаги кашфётлар натижасида биологияда, медицина фанида ва амалда ҳозирги замон кимёсининг ютуқларидан тобора кенг фойдаланилмоқда ва янгидан-янги синтетик доривор моддалар олишмоқда.

Доривор-бирикмаларнинг кимёвий тузилиши мураккаб, аммо кўпинча, улар оддий моддалардан, шу жумладан нефть — газ хом ашёси таркибига кирувчи моддалардан бир катор кетма-кет борадиган процесслар орқали олинади.

Дори-дармон воситаларининг ягона принцип асосида тузилган умумий классификацияси йўқ. Одатда, доривор моддалар организмга танлаб таъсир этиш хусусиятига наркотик, ухлатадиган, сийдик ҳайдайдиган ва бошқалар) даволашда ишлатилишига ва бошқа хоссаларига кўра группаларга бўлинади.

Усимликлардан олинadиган доривор моддалар жумласига алколоидлар киради; микробларга қарши ишлатиладиган дори моддаларга эса антибиотиклар киради. Биз ана шу моддаларни қисқача кўриб чиқамиз.

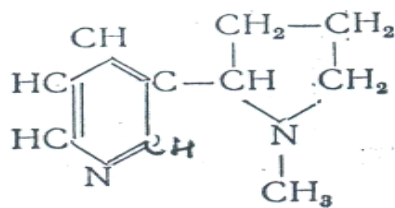
Алкалоидлар (арабча *alcali* ишқор ва грекча *lidos*—тур) асос хоссасига эга бўлган, ўсимликлардан олинadнган азотли органик бирикмалардир. Улар кислоталар билан бирикиб туз ҳосил қила олади. Кўпчилик алкалоидлар организмга кучли физиологик таъсир кўрсатиш хусусиятига эга. Шу билан бирга уларнинг катта дозалари одатда, заҳар, кичик дозаларда эса қимматли дори модда ҳисобланади.

1806 йилда асосий алкалоид опиум — морфин ажратиб олинган (морфин 1952 йилда синтез қилинган), сўнгра стрихнин ва бруцин, хин дарахти илдизидан — хинин ва цинхонин ҳамда бошқа алкалоидлар топилди. Ҳозирги вақтда бу синф моддаларининг мингдан ортиғи маълум.

А. П. Орехов ва унинг мактаби (Г. П. Меньшиков, С. Ю. Юнусов, Л. М. Уткин, А. Д. Кузовков, Р. А. Кановалова) алколоидларни ўрганиш ва ажратиб олиш бўйича СССРни жаҳонда биринчи ўринга олиб чиқдилар. Медицинада бир неча ўнлаб алколоидлар қўлланилмоқда.

Кўпроқ маълум бўлган алкалоидлардан баъзиларни кўриб чиқамиз.

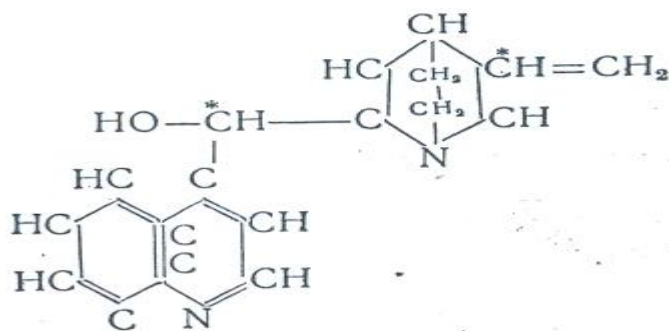
Никотин тамаки баргида кучсиз органик кислоталарнинг (лимон ва олма кислоталарнинг) тузлари ҳолида (0,3—6%) бўлади. Унинг молекуласи пиридин ва азоти метинланган пирролидин ядросидан таркиб топган. Никотиннинг формуласи:



Никотин —рангсиз, мойсимон, аччиқ таъмли суюқлик; 247°С ҳароратда қайнайди. Сув ва органик эритувчиларда яхши эрийди, ҳавода осон оксидланиб жигарранг тусга киради. Никотин нерв системасига таъсир этувчи кучли заҳар; унинг 0,01—0,04 grammi кишини ўлдиради; у зарарланмаган тери ва шилиқ пардалар орқали осон сўрилади. Кучли инсектицид таъсирга эга. Никотиннинг сульфат-кислота тузи-никотин сульфат қишлоқ хўжалигида зараркунанда-ларга ва ўсимликларнинг касалликларига қарши курашишда иш-латилади.

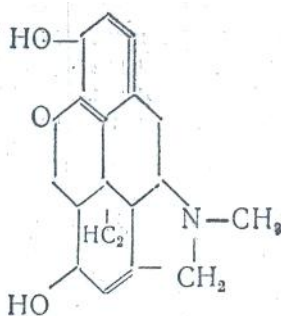
Хинин $C_{20}H_{27}O_2N_2$ —хин дарахтининг пўстлоғида буладиган алкалоид.

У хинолиннинг хосиласи бўлиб, қуйидагича тузилган:



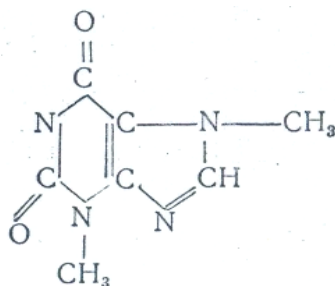
Хинин—аччиқ таъмли оқ кристалл кукун, 177 0С ҳароратда суюқланади; сувда ёмон, спиртда, эфирда ва хлороформда яхши эрийди. Медицинада безгакни даволашда, иссиқ қолдирувчи восита сифатида ишлатилади.

Морфин — афъюннинг асосий алкалоидидир. У етилмаган кўкнори шарбатида мекон кислота, сут кислота ва сульфат кислота тузлари кўринишида бўлади (3 дан 23% гача). Морфин-нинг эмпирик формуласи $C_{17}H_{19}O_3 N \cdot H_2O$. Структура формуласи:



Морфин рангсиз, майда ромбик ёки игнасимон формадаги кристаллар, сувда ва органик эритувчиларда ёмон, ўювчи ишқор эритмаларида яхши эрийди. 25°C да парчаланиш билан суюқла-нади. Унинг катта дозаси кучл захар, кам миқдордагиси эса медицинада оғриқ қолдирувчи ва ухлатувчи восита сифатида ишлатилади,

Кофеин $C_8H_{10}N_4O_2$ чой баргида ва кафе дарахтининг уруғларида бўлади. Кофеиннинг структура формуласи:



У аччиқ таъмли ҳидсиз оқ кристаллдир. 234—235°C ҳароратда суюқланади. Кофеин сувда яхши, эфирда, бензолда, олтингугурт сульфидда ва петролей эфирда ёмон эрийди. Медицинада қўзғатувчи восита сифатида ишлатилади.

2-§. Антибиотиклар

Тупроқда, ҳавода ва сувда кўп миқдорда микроорганизмлар яшайди. Уларнинг бир қисми бир-бири билан бирга тинч яшаши, ўсиш ва ривожланишда бир-бирига ёрдам бериши мумкин. Бу биологик ҳодиса метабиоза— организмларнинг ўзаро ёрдами деб аталади.

Микродунёда антибиоза ҳодисалари микробларнинг бир-бирига қарши, бир-бирини йўқотишга ҳаракат қиладиган ҳодисалар кўп учрайди. Бунда - баъзи

микроорганизмлар ҳаёт фаолияти — ўсиши ва ривожланиши давомида бошқа бактерияларни ўлдирадиган моддалар ишлаб чиқаради ва теварак-атрофга ажратиб чиқаради. Микробларнинг ўсишини камайтирувчи ва ҳатто уларни ўлдириши мумкин бўлган биологик моддалар антибиотиклар (грекча анти— қарши ва биоз—ҳаёт, яъни микроблар ҳаётига қарши деган маънони билдиради) деб аталади. Моғор замбуруғлари ишлаб чиқарадиган (пенициллин) актиномицетлар (грамицидин) шунингдек, юқори ўсимликлар ишлаб чиқарадиган (фитонцидлар) антибиотиклар маълум.

Биринчи марта микроорганизмларни _ва уларнинг модда алмашинув маҳсулотларини касалликларни даволаш учун XIX асрнинг охирларида Л. Пастер қўллади. Сўнгра И. И. Мечников, Г. Бушард, Н. Ф. Гамалея ва бошқалар бу таълимотни ривожлантирдилар. А. Флеминг касаллик туғдирувчи микробларни—стафилококкларни ўрганаётганда озикланиш муҳитида стафилококклар билан бирга моғор замбуруғлари ҳам ўсганлигини аниқлади, кўпчилик бактериялар улар билан бирга кўпая олмайди. Бу ҳодиса моғор замбуруғи қандайдир антибиотик модда ажратиб чиқаришини кўрсатди ва шу модда моғор номи билан пенициллин деб аталди. Кейинчалик Е. Б. Чейн ва П.,Д. Флори пенициллинни ўрганиш билан шуғулландилар ва уни концентрлаш, тозалаш ҳамда қуритишга муваффақ бўлдилар. Бунинг натижасида пенициллин йиринг ҳосил қилувчи инфекцияларга қарши кучли химико-терапевтик восита эканлиги аниқланди.

1942 йилда совет олимлари З. В. Ермольева ва Т. И. Бalezина биринчи совет пенициллинни—крустозинин олдилар. Бу пенициллин Ўлуғ Ватан уруши вақтида яраларни ва бир қатор бошқа касалликларни даволашда муваффақиятли равишда ишлатилди, кейинчалик стрептомицин, грамицидин С, тетрациклин, биомицин, левомецетин ва бошқа антибиотиклар олинди. Агар 1945 йилда-30 тача антибиотик маълум бўлган бўлса, ҳозирга вақтда уларнинг сони мингтага етди; уларнинг 50 дан ортиғи амалда кўпчилик оғир касалликларни даволашда, шунингдек, қишлоқ хўжалигида, озик-овқат саноатида (гўшти консервалашда) ишлатилмоқда.

Қуйида антибиотиклар группасининг баъзи асосий вакиллари қисқача баён қилиб ўтамыз. Пенициллин—*Penicillium* яшил моғорнинг баъзи турлари културасидан олинадиган антибиотик.. Пенициллин ишлаб чиқариш кенг қўламда ривожланди. Дастлаб пўпанакни кўп миқдорда актив модда ҳосил қиладиган шароитда ўстириш ўрганилди. Сўнгра пенициллиннинг фармакологик ва бактерицид хоссалари жиҳатдан пеницеллиндан фарқ қиладиган кўпчилик ҳосила бирикмалари синтетик йўл билан олинди.

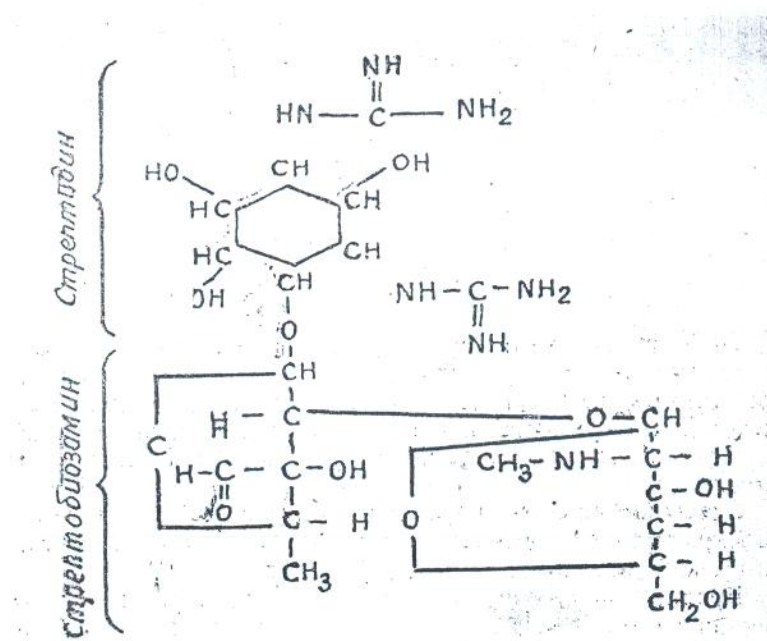
Барча пенициллинлар дипептидлар бўлиб, иккита аминокислота қолдиғидан — диметилцистеин ва ацетилсериндан таркиб топган. Пенициллинлар хоссаларига кўра кислоталардир, улар пўпанак културасидан натрийли ва кальцийли тузлар ҳолида олинади.

Пенициллинлар — бекарор моддалардир, улар қиздирилганда ишқор, кислота, оксидловчилар, тузлар, қуёш нури таъсирида осон парчаланиб кетади. Пенициллин G энг барқарор ва бактериостатик жиҳатдан энг активдир. Кристалл ҳолидаги пенициллин бензил пенициллиннинг калийли ёки натрийли тузидир. У сувда яхши эрийди, организмга тез сўрилади ва организмдан тез чиқариб ташланади. Пенициллиннинг таъсирини узайтириш учун одатда у новокаин билан бирга юборилади.

Пенициллинни ўрганиш ва уни қўллаш (айниқса, иккинчи жаҳон уруши йилларида) соҳасида олимлар томонидан тўпланган тажрибалар, бошқа антибиотикларни қидиришга қизиқиш уйғотди. Совет олимлари, Н. А. Красильников ва А. Н. Қореняко актиномицетларни — нур таратувчи замбуруғларни ўрганиб, улар кучли бактерицид таъсирига эга бўлган моддалар ҳосил қила олиши мумкинлигини аниқладилар. 1943 йилда америка олими З. Ваксман замбуруғ *Streptomyces griseus* маҳсулотларидан биринчи марта стрептомицин ажратиб олди. Бу кучли таъсир этувчи антибиотик бўлиб, сил, вабо, кўк йўтал, менингит ва бошқа касалликларни даволашда ишлатилади.

Стрептомицин $C_{21}H_{39}N_7O_{12}$ иккита структура элементлардан—стрептицин—азотли асос ва стрептобиозамин—дисахарид типига тузилган ва метилглюкозаминнинг пентоза билан бирикмаси бўлган моддадан таркиб

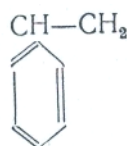
топган;



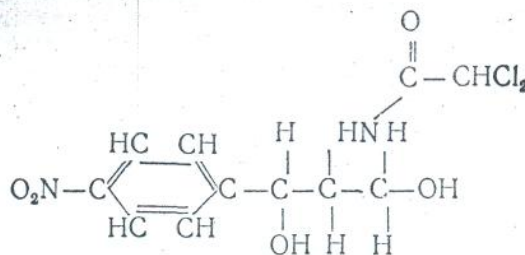
Саноатда стрептомицин пенициллин каби биокимёвий йўл билан олинади.

Стрептомициннинг камчиликларидан бири унинг захарли эканлигидир. У таъсир этувчи микроорганизмлар бу моддага жуда, тез ўрганиб қолади, шундан кейин стрептомицин билан даволаш терапевтик эффект бермайди.

Левомецетин ва синтомицин. Пенициллин ва стрептомициндан кейин медицинада бошқа антибиотиклар, жумладан хлорамфеникол (синоними — левомецетин ва унинг рацемик формаси синтомицин) ҳам ишлатила бошлади. Левомецетинни 1947 йилда тупроқдан П.Эрлих (Венесуэла) замбуруғ *Streptomyces Venesuelas* культурасининг суюқлигидан ажратиб олган. Хлорамфеникол саноатда кимёвий синтез билан, кўпинча, стиролдан олинади.



Синтомицин левомецетинга нисбатан унча тоза бўлмаган маҳсулот. Бундан ташқари, унинг бактерицид хоссалари ҳам ёмонроқ. Шунинг учун яқин йилларда бизнинг саноат фақат левомецетин ишлаб чиқаради. Левомецетин $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ ароматак қатор бирикмаси, таркибида п—нитрофенил ва дихлорацетил группалари булади:



Левомецетин кимёвий тузилишига кўра пенициллин ва стрептомициндан анча оддий. У аччиқ таъмли ҳидсиз, сувда ёмон эрийдиган куйи спиртларда (метил, этил), ацетонда яхши эрийдиган деярли рангсиз оқ кристалл кукун. Кукун ҳолида ҳам, эритма ҳолида ҳам сақланганда ўзгармайди. Унчалик заҳарли эмас. Левомецетин фақат касаллик тарқатувчи бактерияларгагина таъсир этмай, балки тепкили терламани кўзғатувчиларга, шунингдек, баъзи бир вирусларга ҳам таъсир этади. Бундан ташқари ауреомицин, биомицин, террамицин, тетрациклин ва тетрациклинлар группасига кирувчи бошқа антибиотиклар ҳам кенг қўлланилмоқда.

Хулоса килиб шуни айтиш керакки, инсониятга маълум бўлган дорилар ичида антибиотиклар энг заҳарли экан. МДХда қисқача тарихий давр ичида аҳолининг касалланиши ва ўлими кескин камайди. Болалар ўлими МДХда 11 марта камайди. Масалан, 1970 йилда ҳар 1000 та туғилган боладан 25 таси , 2000 йилда 5 таси нобуд бўлган, ваҳоланки 1913 йилда ҳар 1000 та туғилган боладан 269 таси бир ёшгача етмай ўлиб кетар эди. Ҳаёт тубдан ўзгарганлиги, халқнинг моддий ва маданий даражаси ўсганлиги ва ҳамда совет медицининг ютуқлари туфайли совет халқларининг ўртача умр кўриши Улуғ Ватан урушидан илгари 32 йил бўлса ҳозирда 70 йилга етди.

Ишлаб чиқариш чиқиндиларини қайта ишлаш ва экологик муаммо

Ер сайёрамиз тирик ва тирикмас материядан ташкил топган комплексдан иборатдир. Тирик материя бу ўсимликлар, хайвон организмлари ва микроорганизмлардир. Тирикмас материя бу атмосфера, гидросфера, (планетанинг сувли қисми) ва литосфера (ернинг қаттиқ қатлами). Тирик организмлар яшайдиган қисм, яъни ер қобиғи биосфера деб аталади. Биосфера ернинг нисбатан юпқа қаватини ташкил этади. Бу атмосферанинг қуйи қисми, тахминан 10-15 км, ҳамма гидросфера ва литосферанинг тепа қисмидир. Биосфера қисми илм ва техника ривожланиши билан сунъий усулда кенгайиб бормокда. Масалан: самолёт, ракеталардан фойдаланиш, инсониятни ер қарига қазилма бойликларни ўзлаштириш натижасида кириб бориши.

Тирик ва тирикмас табиатнинг ўзаро алоқаларини, моддаларнинг табиатда айланма ҳаракатда бир-бирига ўзгариши ва инсоният фаолияти таъсирида табиат қонунларининг ўзгаришини ўрганадиган фан Экология деб аталади.

Экологиянинг энг ката вазифаси биосферани диспропорциядан сақлаш, ҳаво ва сувни, экиладиган ерни химоя қилиш, ҳамда флора ва фаунани сақлаш ва етиштиришдир.

Инсониятнинг маълум ривожланиш босқичига табиатда экологик мувозанат сакланиб турар эди. Аммо фан ва техника кескин ривожланиб кетиши натижасида, айниқса XX асрга келиб экологик мувозанат бузила бошлади. XXI келиб эса ишлаб чиқариш табиатга жуда ҳам кўплаб чиқинди маҳсулотларни чиқариб ташламокда.

Ишлаб чиқариш чиқиндиларининг таркиби жуда ҳам турли-туман бўлиб, улар газ, аэрозол ёки буг, сув ва қаттиқ ҳолатда бўладилар.

Ёкилғини ёкиш ва бошқа мақсадларда атмосферадаги кислороддан фойдаланилади. Атмосферага кўплаб чиқинди газлар чиқазиб юборилади. Натижада ҳаво мухити, таркиби ўзгариб бормокда. Азот, кислород ва CO₂ ўзгариши ҳозирча сезиларли эмас, лекин бу ўзгаришлар ер атмосферасининг табиий мувозанатини сезиларли даражада ўзгартирмокда. CO₂

концентрациясининг кўпайиши ер иқлимининг ўзгаришига олиб келмоқда. Олимлар таъкидлаб ўтганидек, 2000 йилга келиб ҳаво ҳарорати 0,5-1 °C га кўтарилган. CO₂-O₂ балансининг бузилиши, углерод оксидлари ва азот оксидлари, фреонлар билан ҳавонинг ифлосланиши озон қатламининг емирилишига олиб келмоқда.

Озон қатлами стратосфера қисмида жойлашган бўлиб, у ердаги тирик организмларни қуёшнинг кичик тўлқинли нурларидан (ИК) химоя қилиб туради.

XX асрнинг ярмига келиб токсик захарли моддалардан янги тури радиоактив моддалар пайдо бўлди. Саноат чиқиндилари ичида чангсимон газ моддалар кислотали ёмғир кўринишида катта территорияни зарарлантириши мумкин. SO₂ ҳаводаги сув томчилари билан кислотали туман ёки ёмғирни ҳосил қилади.

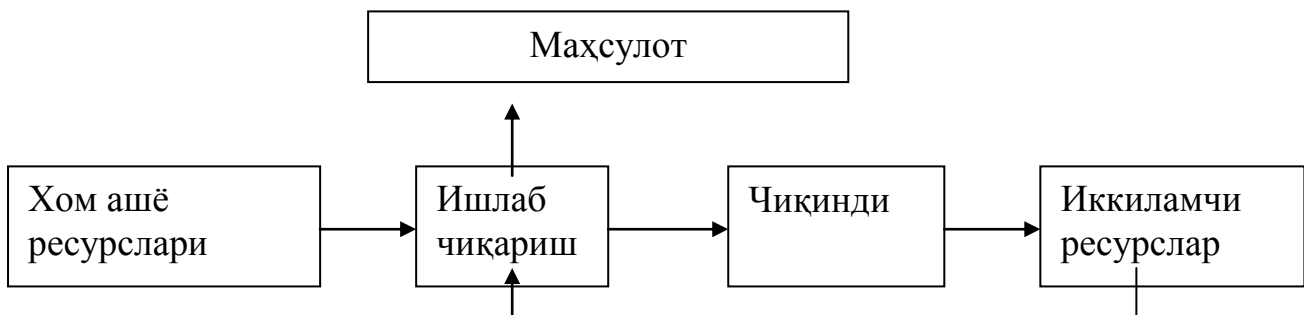
Суюқ ҳолдаги чиқинди маҳсулотлар асосан оқар сувларни, ер қобиғини захарлайди. Қаттиқ чиқинди маҳсулотлар ернинг юза қисмини ифлослантиради.

Умуман, ҳозирги кунда ишлаб чиқариш соҳалари кундан-кунга ривожланиб бораётган бир пайтда, ҳаво, сув, ер, бизни ўраб турган табиатни муҳофаза қилиш масаласи глобалъ сиёсий биринчи навбатдаги масала ҳисобланади.

Шунинг учун ишлаб чиқариш корхоналарига кимёвий моддалар учун чегаравий рухсат этилган концентрация (ЧРЭК) меёри белгиланган.

Илмий – техника революцияси ва унга боғлиқ бўлган интенсив равишдаги химявий ишлаб чиқариш бир қанча муаммоларни келтириб чиқади. Яъни атроф – мухитнинг ифлосланишига олиб келди. Кимёвий чиқиндилар етарлича қайта ишланмаганлиги сабабли бир қанча қийинчиликларни келтириб чиқазади. Масалан, 780 кг чиқинди туридан атиги 250 тури қайта ишлатилар экан. Лекин бир нарсани адаштирмаслик керак. Атроф – мухитга чиқарилаётган чиқиндиларнинг асосийси кимёвий ишлаб чиқаришдан деган фикрни статистика ҳам эътироз билдиради. Ҳозирги кунда атроф – мухитни, сув ҳавзаларини химоя қилиш учун асосий эътибор ишлаб чиқришда чиқаётган чиқинди газларини ва оқар сувга оқизи юборилаётган суюқ моддаларни тозалаш, қайта ишлашга қаратилмоқда. Бунинг учун тозалаш натижасида мумкин бўлган концентрация оралиғи деган тушунча киритилган (ПДК – предельно – допустимые

концентрации). Бу 1 м^3 хавога ёки 1 л сувга тўғри келадиган ифлослантирувчи моддаларнинг мг даги миқдоридир. Бу нормадаги моддалар инсон ва табиатга зарар келтирмайди. ЧРЭК нормасидан ошмаслиги учун чиқиндисиз технология усуллари қўлланилади. Бу нима? Бу – хом ашё ва энергиядан цикл кўринишда унумли фойдаланишдир.



Ишлаб чиқариш чиқиндилари агрегат ҳолатига қараб: газсимон, суюқ ва қаттиқ чиқиндиларга бўлинади.

Газсимон ишлаб чиқариш чиқиндилари икки гуруҳларга бўлинади:

- 1) Аэрозоллар (чанг, туман)
- 2) Газ ва пар кўринишидаги моддалар.

1- гуруҳдаги чиқиндиларни органик ва ноорганик қаттиқ заррачалар келтириб чиқазади. Улар металл, алюмосиликатларни, карбид, цемент, минерал туз ва ўғитларни қайта ишлашда ҳосил бўлади. 2 – гуруҳдаги чиқиндиларни эса кислота, галлоид ирикмалар, меркаптанлар, углеводородлар, кетон, амин ва ҳ.к. келтириб чиқазади. Булар фақатгина инсон ва ҳайвонот, ўсимлик дунёсига таъсир этибгина қолмасдан, балки иқтисодий йўқотишларга ҳам олиб келади. Масалан, саноат шаҳарчаларидаги темир буюмлар қишлоқ жойларига қараганда 2-3 маротаба тезроқ коррозияга учраётган экан. Шунинг учун газ чиқиндиларини тозалашнинг ўзига хос усуллари бор. Булар: 1) суюқликка абсорбцияси; 2) қаттиқ моддаларга адсорбцияси; 3) каталитик тозалаш.

1) Кенг тарқалган усул бўлиб, газлардан CO , CO_2 , азот оксидлари, хлор, олтингугурт оксидлари, водород сульфид ва бошқа моддалар йўқотилади.

Абсорбентлар сифатида сув, аммиакли сув, карбонатли эритма, ишқор эритмаси, марганец (II) оксиди, этаноламин, калий перманганат ва бошқалар. Абсорбцион реакторлар сифатида ювувчи миноралар, тарелкалик, полкалик реакторлар ва скрубберлар ишлатилади.

2) Адсорбент сифатида ғоваксимон қаттиқ моддалар ишлатилади. Булар: активланган кўмир, силикагель, синтетик цеолитлар ва ионитлар. Даврий ишловчи иссиқлик алмашгичсиз полкали реакторлар, айрим ҳолларда қайновчи қатлам ҳосил қилувчи адсорбентли реакторлар қўлланилади.

3) Бу усул каталитик реакцияларга асослангандир. Захарли газсимон моддалар катализаторлар билан реакцияга киришиб безарар моддаларга айлантирилади.

Масалан:



Бу усулнинг бошқа усуллардан афзаллиги шундаки, газлар зарарли аралашмалардан 99,9% гача тозаланиши мумкин. Камчилиги – ҳосил бўлаётган янги маҳсулотлар газлардан абсорбция, адсорбцияланиб ажратиб олинади.

Саноатда оқар сувларга суюқ ҳолатдаги ишлаб чиқариш чиқиндилари жуда кўп миқдорда қўшиб юборилади. Улар оқава сувлар деб аталиб, таркибига кўра ҳар хил бўлади. Оқава сувларни шартли равишда иккита гуруҳга бўлиш мумкин: 1. ноорганик қўшимчалари бўлган заҳарли оқар сувлар; 2. органик қўшимчалари бўлган заҳарли оқар сувлар.

Биринчи гуруҳдаги сув фосфат, азот, сода ва металлургия ишлаб чиқариш заодларидан чиқади. Улар ранги, кўриниши, ҳиди билан фарқланиб туради.

Иккинчи гуруҳдаги сув нефткимёвий, коксокимёвий, қоғоз – целлюлоза ишлаб чиқариш, органик синтезлар амалга ошириладиган сағлат корхоналари ва заводларидан сикади. Бу гуруҳнинг иккинчи биринчи гуруҳга қараганда тирик табиатга бўлган зарари кўпроқдир. Органик моддалар сув ҳавзаларига тушгандан

кейин ундаги кислородни боғлаб олади. Натижада тирик организм ва ўсимлик учун керак бўладиган сувдаги кислород миқдори камайиб кетади.

Оқар сувларнинг органик моддалар билан ифлосланиш даражаси кислороднинг кимёвий сарфланиши (ККС) ва кислороднинг биологик сарфланиши (КБС) кўрсаткич орқали аниқланади. ККС – 1 дм^3 ёки мг/дм^3 сувда органик аралашмаларнинг оксидланишига кетган кислороднинг (мг да) миқдори. КБС – оқар сувлар тозалигининг асосий кўрсаткичи ҳисобланади. КБС деб сувдаги бекарор органик моддаларнинг аэробли биокимёвий оксидланиши (парчаланиш) учун сарфланадиган кислороднинг миқдори (мг/дм^3 ёки г/м^3) тушунилади.

Оқава сувларни тозалаш учун бир нечта усуллар қўлланилади:

1. Механик усул.
2. Физик- кимёвий усул
3. Кимёвий усул
4. Биологик усул
5. Термик усул.

Газсимон ва суюқ чиқинилар билан бир қаторда кимёвий ва бошқа ишлаб чиқаришлар жуда кўп миқдорда қаттиқ ҳолдаги чиқиндиларни ҳосил қилади. Қаттиқ чиқиндиларнинг тахминан 120 минг тури иккиламчи моддий ресурс сифатида ишлатилади. Саноат қаттиқ чиқиндилари бир нечта усуллар орқали зарарсизлантирилади ва кўмиб ташланади. Булар: биологик оксидлаш, термик қайта ишлаш, омборхоналарда тахланиб сақлаш, захарли моддаларни ернинг юза қатламига кўмиб ташлаш.

Захарли қаттиқ чиқиндилар кўмишдан аввал стабилланади. Турли хил боғловчи, цементловчи моддалар, суюқ шиша, суюқ цемент эритмаси ва битум билан қайта ишланиб стабилланади. Сўнг ҳосил бўлган блоklar ернинг юза қисмига жойлаштирилади. Нотоксик қаттиқ чиқиндилар прессланиб қурилиш материаллари сифатида ишлатилади. Қаттиқ чиқиндиларни термик қайта ишлаш учун турли хил тузилишдаги печлар қўлланилади. Ундаги ҳарорат чиқинди табиатига қараб 1100 ва 1500°C дан юқори оралиқда бўлиши мумкин. Биологик

оксидлаш учун турли хил биологик тирик микроорганизмлар қўлланилади.

Умуман, кимёвий ишлаб чиқариш натижасида турли хил моддалар ва маҳсулотлар ишлаб чиқилади. Асосий маҳсулот билан бирга қўшимча маҳсулотлар – чиқиндилар ҳосил бўлади. Чиқиндиларни қайта ишлаб улардан иккиламчи ресурс сифатида фойдаланиш ҳозирги кунда муҳандис технолог, кимёгарлар олдига қўйилган асосий вазифалардан бири ҳисобланади.

АДАБИЁТЛАР

1. Мухленов И.П. Основы химической технологии М. «Высшая школа», Т1 - 2 1991 г
2. Мухленов И.П Авербух А.Я. Общая химическая технология М., «Высшая школа» 1970г
3. Мухленов И.П., Горштейн А.Е Основы химической технологии М. «Высшая школа», 1983 г
4. Амелин А.Г. Общая химическая технология. Москва, 1977
5. Бодня М.Д. Мухим органик моддалар технологияси. Тошкент, «Ўқитувчи» 1974 й.
6. Романков П.Г., Курочкина М.И Общие основы химической технологии. Л., 1977г
7. Лебедев Н.Н. Кимё и технология основного нефтехим. синтеза М., “Кимё”, 1988.
8. Аловитдинов А.Б. “Полимерлар кимёси”, Тошкент., 1986.
9. Эпштейн Д.А. Кимё в промышленности М., «Просвещение» 1976
10. Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Киев, 1985.
11. Магарил Р.З. Теоретические основы химич. процессов переработки нефти. М., 1976.
12. Справочник сернокислотчика. М., 1972.
13. Мухленов И.П. Расчеты химико-технологических процессов А., “Кимё” 1992.
14. Бухштаб А.Н. Технология синтетических моющих средств 1970.

М У Н Д А Р И Ж А

Кириш.....	3
I Қисм.....	7
Умумий кимёвий технологиянинг назарий асослари	
I Боб	
1-§. Технологик жараён классификацияси.....	10
2-§. Мухим технологик тушунчалар ва аниқлашлар.....	12
3-§. Касбий гигиена ва техника хавфсизлиги.....	18
4-§. Маҳсулот ишлаб чиқариш режаси.....	18
5-§. Кимёвий маҳсулотларнинг сифати.....	19
6-§. Кимёвий маҳсулотларнинг айрим синфларига қандай талаблар қўйилади.....	19
7-§. қандай материаллардан кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқарилади.....	21
8-§. Хом ашё танлаш муаммоси.....	22
9-§. Ҳаво — энг муҳим кимёвий хом ашё.....	23
10-§. Сувнинг кимёвий ишлаб чиқаришдаги аҳамияти. Сувни тежаш муаммоси.....	24
11-§. Хом ашёдан маҳсулотга айлантириш ва ундан тежамли фойдаланиш.....	26
12-§. Маҳсулотларнинг амалий ҳосил бўлиш миқдорини ҳисоблаш.....	28
13-§. Кимё заводларида энергия сарфини камайтириш.....	29
14-§. Атмосферанинг ва сувнинг заҳарли моддалар билан ифлосланишига қарши кураш.....	30
II Боб	
Технологик жараёнлар тезлиги	
1-§. Тезликка таъсир этувчи факторлар жараён тезлигининг асосий формулалари.....	32
2-§. Жараён тезлигини ошириш усуллари.....	40
3-§. Кимёвий мувозанат.....	50
4-§. Гетероген реакцияларда мувозанат.....	55
5-§. Кимёвий технологик жараёнларни ва реакторларини лойиҳалаш ҳамда моделлаш.....	57
III Боб	
Кимёвий реакторлар.	
1 -§. Кимёвий реакторларга қўйиладиган талаблар.....	66
2-§. Турли режимда ишлайдиган реакторлар. Идеал сиқиб чиқарувчи реакторлар (ИСР).....	68
3-§. Даврий ишловчи реакторлар. Тўлиқ аралаштирувчи реакторлар (ТАР).....	70
4-§. Тўлиқ аралаштиргичли оқимли реакторлар (ТАОР).....	71
5-§. Тўлиқ аралаштирувчи реакторлар каскади (ТАРК).....	73

6-§.Реакторларни солиштириш.....	75
7-§.Реакторларни танлаш ва селективлик.....	80
IV Боб	
1-§.Реакторларнинг ҳарорат режими.....	86
2-§.Реакторлар ишининг ва ҳарорат турғунлиги параметрик сезувчанлик.....	88
V Боб	
Гомоген ва гетероген жараёнлар	
1-§.Гомоген жараёнлар ва реакторлар.....	94
2-§.Гетероген жараёнлар ва реакторлар.....	98
VI Боб	
Саноат катализи.	
1-§.Катализнинг аҳамияти ва қўлланиш доираси.....	103
2-§.Қаттиқ катализаторларнинг хоссалари ва уларни тайёрлаш.....	109
3-§.Гомоген катализ.....	116
4-§.Гетероген каталитик реакторлар.....	120
II Қисм	
Асосий кимёвий ишлаб чиқаришлар	
I Боб	
Анорганик маҳсулотлар технологияси	
1-§.Сульфат кислота.....	125
2-§.Сульфат кислотанинг ишлатилиши.....	128
3-§.Хом ашё танлаш.....	130
4-§.Олтингугурт колчедани ёниш реакциясининг физика-кимёвий характеристикаси.....	134
5-§.Колчедан куйдиришнинг оптимал шароити.....	136
6-§.Олтингугуртни ёқиш.....	139
7-§.Водород сульфидни ёқиш.....	140
8-§.Олтингугурт (IV)-оксиди SO_3 нинг кислород билан оксидланиш реакциясининг физика-кимёвий характеристикаси.....	143
9-§.Олтингугурт (IV)-оксиди SO_2 ни оксидлашнинг оптимал шароитлари.....	147
10- §.Олтингугурт SO_3 оксидининг сув билан реакцияси.....	149
II Боб.	
Аммиак синтези	
1-§.Азотли бирикмаларни синтез қилиш муаммоси.....	152
2-§.Молекуляр азотдан азотли бирикмаларни ҳосил қилиш	155
3-§.Азот (II)- оксидни синтез қилиш.....	157
4- §.Аммиак синтезининг физик-кимёвий характеристикаси.....	158
5-§.Саноатда аммиак синтез қилишнинг оптимал шароитлари.....	160
6-§.Аммиак синтез қилишнинг оптимал схемаси ва реакторнинг тузилиши.....	163
III Боб.	
Нитрат кислота	
1-§.Нитрат кислотанинг ҳозирги кундаги аҳамияти.....	168
2-§.Нитрат кислота қандай хом ашёдан ва қандай реакциялар воситасида	

ишлаб чиқарилади.....	170
3-§. Аммиак оксидланиш реакциясининг физик-кимёвий характеристикаси....	171
4-§. Аммиакнинг оксидланиб, азот (II)-оксидни ҳосил қилиши учун оптимал шароитлар.....	175
5-§. Азот (II)-оксиди оксидланишининг физик-кимёвий характеристикаси.....	178
6-§. Азот (II)-оксидни оксидлашнинг оптимал шароитлари.....	179
7-§. Азот (II)-оксиднинг сув билан реакциясининг физик-кимёвий характеристикаси.....	181
8-§. Нитрат кислота ҳосил қилишнинг оптимал шароитлари.....	182
9-§. Суюлтирилган нитрат кислота ишлаб чиқаришнинг оптимал технологик схемаси.....	183

IV Боб.

Ёқилғи технологияси. Ёқилғи турларини қайта ишлаш

1-§. Нефть кимёси.....	187
2-§. Табиий газлар.....	204
3-§. Саноатда олинadиган (сунъий) газлар.....	207
4-§. Углеводород газлари ва нефть хом ашёсини кимёвий қайта ишлашнинг асосий йуналишлари.....	214
5-§. Нефть ва газлардан фойдаланишнинг асосий техник-иқтисодий кўрсаткичлари.....	217

V Боб.

Саноат органик синтези

1-§. Саноат органик синтезининг пайдо бўлиши ва ривожланиши Метанни кимёвий қайта ишлаш.....	223
2-§. Метандан кимёвий маҳсулотлар олиш.....	227
3-§. Метандан водород ва углерод (II) оксид олиш	228
4-§. Метаннинг сув буғи билан чала оксидланишининг физикавий-кимёвий характеристикаси.....	229
5-§. Метаннинг сув буғи билан реакциясининг оптимал шароитлари.....	231
6-§. Сувнинг углерод (II) оксид билан реакциясида сувдан водороднинг қайтарилиши.....	233
7-§. Ацетилен синтези. Ацетилен кимёси ва ацетилен ишлаб чиқариш.....	235
8-§. Табиий газлардан ва нефть хом ашёсидан ацетилен ишлаб чиқариш.....	243
9-§. Ацетиленнинг ишлатилиши.....	244
10-§. Углеводородларни дегидратлаш. Этилен, пропилен, дивинил, изопрен ва ароматик углеводородлар ишлаб чиқариш.....	247
11-§. Этанни дегидратлашнинг физика-кимёвий характеристикаси.....	249
12-§. Этандан этилен ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитлари.....	251
13-§. n- бутан ва n- бутиленларни дегидратациялашнинг физика-кимёвий характеристикаси.....	252
14-§. Дивинил ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитлари.....	254
15-§. Табиий маҳсулотнинг хоссаларига эга каучук синтез қилиш масаласи ҳақида.....	255
16-§. Парафин ва олефин углеводородларни дегидратлаб изопрен олиш.....	255
17-§. Бензинларни ароматизациялаш ҳамда ароматик углеводородлар	

ишлаб чиқариш муаммоси.....	257
18-§. Ароматик углеводородлар ҳосил қилишнинг оптимал шароитлари.....	259
19-§. Ароматик бирикмаларнинг саноатда олиниши.....	260
20-§. Метанол ва этанол синтез қилиш. Метанолнинг қўлланиши ва ишлаб чиқариш усуллари.....	262
21-§. Углерод (II) оксид ва водороддан метанол синтез қилишнинг физик-кимёвий характеристикаси.....	263
22-§. Метанол синтез қилинадиган оптимал шароитлар.....	265
23-§. Этил спирт (этанол) нинг ишлатилиши ва ишлаб чиқарилиш усуллари.....	267
24-§. Этиленни бевосита гидратациялашнинг физик-кимёвий характеристикаси.....	268
25-§. Этиленни тўғридан-тўғри гидратлашнинг оптимал шароитлари.....	269
26-§. Органик бирикмаларни оксидлаш билан қайта ишлаш Формальдегид, ацетальдегид ва сирка кислота ишлаб чиқариш.....	270
27-§. Метанолдан формальдегид олиш.....	272
28-§. Ацетальдегид ишлаб чиқариш.....	273
29- §. Сирка кислотанинг ишлатилиши ва уни ишлаб чиқариш усуллари.....	274
30-§. Бутандан сирка кислота ишлаб чиқариш.....	275
31-§. Ацетальдегиддан сирка кислота ишлаб чиқариш.....	276
VI Боб	
Полимерланиш жараёнлари	
1-§. Саноатда юқори молекуляр бирикмаларни ишлаб чиқариш.....	279
2-§. Пластик массалар.....	283
3-§. Полимерланиш смолалари ва улар асосида олинадиган пластик массалар.....	286
4-§. Каучук ва резина.....	307
5-§. Саноатда поликонденсация процесслари.....	316
6-§. Синтетик толалар.....	340
VII Боб	
Синтетик ювиш воситаларини ишлаб чиқариш	
1-§. Синтетик алифатик кислоталар (САК).....	347
2-§. Совунлар ҳамда синтетик ювиш воситалари.....	349
VIII Боб	
1-§. Доривор моддалар.....	354
2-§. Антибиотиклар.....	357
IX Боб	
Ишлаб чиқариш чиқиндиларини қайта ишлаш ва экологик муаммо.....	371

