

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги

Қарши муҳандислик - иқтисодиёт институти

Технология факултети

Кимёвий технология кафедраси

“Юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси” фанидан

РЕФЕРАТ

**КТ-376 гуруҳ талабаси
ЖУМАЕВА АНОРА**

ПОЛИЭТИЛЕН

**ИШЛАБ ЧИҚАРИШ МУАММОЛАРИ ВА
ИСТИҚБОЛЛАРИ**

Қарши-2015

ПОЛИЭТИЛЕН

ИШЛАБ ЧИҚАРИШ МУАММОЛАРИ ВА ИСТИҚБОЛЛАРИ

Режа:

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

Фойданилган адабиётлар

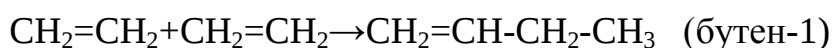
Этилен асосида синтезлар.

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

1. Бутен-1 ишлаб чиқариш.

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

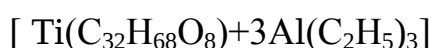
Жараён кимёси. Бутен-1 ни олиш жараёни асосида этиленни катализаторни суюқ муҳитида димерланиш реакцияси ётади. Катализаторнинг белгиси (ТЭА+LC-2253) Реакция ҳарорати 50-55⁰с, босим эса 2250- 2350 кПа



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

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

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

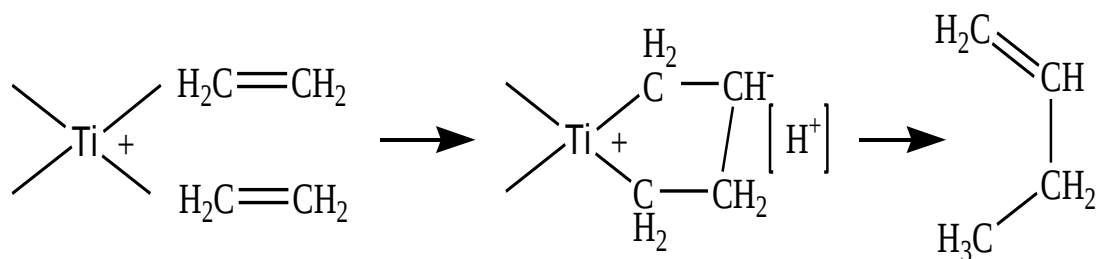


Бутен-1 олиш реакцияси қуйидаги меҳанизм бўйича кетади.

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

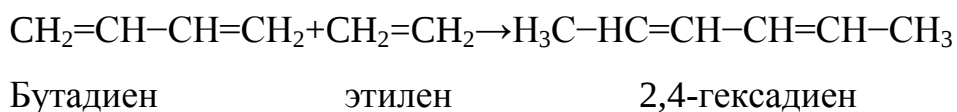
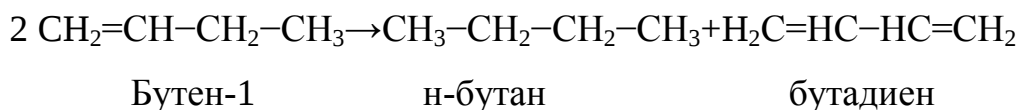
2) β -водороднинг ичкимолекуляр кўчиши натижасида бутен-1 ни хосил бўлиши.

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

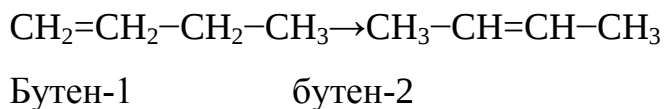


Бутен-1 нинг димерланиши пайтида қўшимча ёнаки махсулотлар пайдо бўладилар;

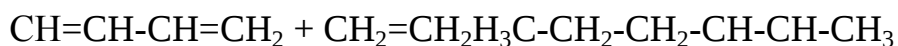
а) н-бутан ва гексадиенни хосил бўлиши.



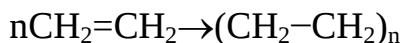
б) Бутен-2 ни хосил бўлиши;



В) Гексен хосил бўлиш реакцияси;



Г) Полиэтиленхосилбўлиши.



Титанасосида катализаторлар этилендан юқоримолекулали полимер хосил қила олиши азалдан маълум эди. Уни олдини олиш учун титан катализатори $\text{C}_{32}\text{H}_6\text{O}_8$ ёрдамида модификация қилинган

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

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

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

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

жўнатилади. Бутен-1 дистиллятлардан чиққанда уни миқдори 99,84% бўлиши керак, акс ҳолда у яна такрор дистиллатга жўнатилади.

Полиэтилен турлари

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

Полиэтиленнинг тўртта асосий тури мавжуд:

Юқори босимли полиэтилен – ЮБП

Ўрта босимли полиэтилен – ЎБП

Паст босимли полиэтилен – ПБП

Юқори босимли чизиқли полиэтилен – ЮБЧП

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

Чокланган полиэтилен – РЕХ

Кўпикланган полиэтилен – ПП

Хлорсульфурланган полиэтилен – ХСП

Ўта юқори молекуляр массали полиэтилен – СВМП

Чокланган полиэтилен - РЕХ

Чокланган полиэтилен – молекуляр массаси катта бўлган полиэтилен бўлиб, оддий ПБП чизиқли молекулаларини ионланувчи нурланиш , органосилоксанлар ёки пероксидлар ёрдамида, қўшимач кўндаланг боғларни ҳосил қиладиган юқори босим ёрдамида олинади. Оддий полиэтиленни барча хусусиятларига эга бўлган ҳолда, чокланган полиэтилен мустаҳкамлиги юқори, иссиққа чидамлилиги юқори, қиздирилганда оқмайди. ЧП сув таъминоти системалари, қувурлар, иситиш системаси учун ишлатилади.

Кўпикланган полиэтилен

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

Хлорсульфурланган полиэтилен

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

Ўта юқоримолекулали полиэтилен –паст босимда олинadиган полиэтилен, мустаҳкамлиги юқори, экстремал шароитларга мўлжалланган, полимерланиш даражаси юқори. Универсал физик-механик хоссаларга эга, турли соҳаларда ишлатишга мўлжалланган конструкцион полимер. ЎЮМП совуққа чидамлилиги юқори, коррозияга чидамли, зарбга чидамли, абразив

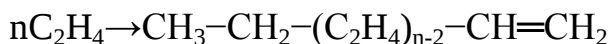
таъсирларга чидамли, ишқаланиш коэффициентлари паст, физиологик инерт. ЎЮМП юқори мустаҳкамликка эга иплар олишда, ўта мустаҳкам толалар олишда, зарбга чидамли, мой ва бензинга барқарор резинотехник композицион материаллар олиш учун, химояловчи полимер қопламалар олиш учун ишлатилади. ЎЮМП тоғ-бойитиш жихозларини химоя қопламаларини тайёрлаш, конструкция деталлари ва элементларини тайёрлаш учун, озиқ-овқат ва кимё саноати учун филтрлар тайёрлашда, бронехимояловчи воситалар учун ўта мустаҳкам матолар ва иплар тайёрлашда, спорт инвентарларини тайёрлаш учун ишлатилади.

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

Полиэтилен олиш усуллари.

Адабиётлардан маълумки ПЭ ни олишда қўйидаги синтезларни амалга ошириш мумкин:

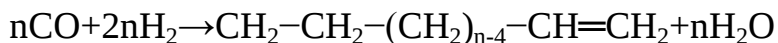
1) Этиленни полимерлаш йўли билан:



2) Диазометандан



3) Водород ва углерод (II) оксидидан



Саноатда ПЭни ишлаб чиқариш фақат биринчи йўл билан амалга оширилади, чунки бунда ҳосил бўлган маҳсулотнинг таннари паст, сифати эса юқори. 2-3 –реакциялар эса лаборатория шароитида юқоримолекуляр парафинларнинг физикавий хоссалари билан уларнинг кимёвий тузилишини боғлиқлигини аниқлаш учун тадқиқот ишлари сифатида ўтказилган.

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

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

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

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

ПЭ ни ўрганган сари уни фойдали томонлари кўплиги кашф этилаверди ва уни ишлаб чиқариш ҳажми кўпая бошлади. ПЭ нафақат кабель саноати, балки коррозияга чидамлилиги учун кимё саноатида, водопровод ва суғориш тизимлари, қурилиш, қишлоқ хўжалиги ва уй хўжалигида қайишқоқ қоплама парда (плёнка)лар сифатида муваффақиятли қўлланила бошланди.

Юқори босим остида ПЭ олиш технологияси ускуналар тузилмаси мураккаблиги (ўта юқори босимни кўтарадиган компрессор, реакторлар учун махсус материалларга муҳтожлик) ва этиленни ПЭ га айланиш даражаси паст бўлгани учун жараён айланма зайилда ташкил

килинишига заруратлиги жараёни янада қийинлаштириб юборди. Шунинг учун тадқиқотчилар ПЭни олиш учун паст босимли шароитни қидира бошлашди.

1955 йилда К. Циглер ва унинг ходимлари катализатор сифатида триэтилалюминий билан ўзгарувчан валентли металл тузи (хусусан- Ti хлориди) аралашмасини қўллаб ПЭ олишди. Бунда босимсиз, $70^{\circ}C$ ҳароратда ароматик ва алифатик углеводородлар мўҳитида жуда юқори молекулали ПЭ олинди. Бу усул саноатда тез ривож топди. Лекин унинг ҳам ўзига яраша камчиликлари бор: катализаторни жараёндан чиқариб олиш учун ундан ювиб тозалаш мумкин эмаслиги, эритувчиларни ёнғинга хавфлилиги ва ҳ. Ундан ташқари олинган ПЭ кристалланиш даражаси юқори ва қаттиқ бўлганлиги учун ундан ҳар турдаги буюмларни ясаб бўлмайди. Масалан юқори босимли ПЭ дан олинадиган қайишқоқ най, шланг ва пардалар паст босимли ПЭдан сифатли чиқмайди.

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

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

1. 200- 300 атм босимда , $150 -200^{\circ}C$ да бензоил пероксиди иштирокида метанолда полимерланиш жараёни.

2. 100 -300 атм, босимда $100-170^{\circ}C$ да, бензоил пероксиди ёки калий персульфати иштирокида сувли эмулсияда полимерланиш жараёни.

3. Босим 60 атмдан пастроқ, темп ҳарорат -13° дан $+20^{\circ}C$ гача бўлган ораликда оксидланиш –қайтарилиш системалар (водород пероксиди + аскорбин кислотаси + темир(II) хлорид) иштирокида полимерланиш жараёни.

Саноатда қўлланилмаган бўлса ҳам, яна бир усул борки, унда ҳосил бўлган ПЭ тоза, юқори молекулали, занжири тармоқланган юқори сифатга

эга. У Co^{60} нинг γ –нурлари таъсирида, 6^0 дан 220^0C гача ҳароратларда ва 50-атм босимда олинади.

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

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

Фойданилган адабиётлар

1. Сороген М.Ф, З.А.Кочнова “Химия технология плёнка образующих вышистых”. Москва 1981 г.
2. М.Ф. Сороген “Практикум химия технология плёнка образующих вышистых”. ”. Москва 1971 г.
3. И.Н. Сопрэго “Лакокрасичный материал”. Москва 1967 г.

