



CANADA



CANADA

ПИРОЛИЗ ИККИЛАМЧИ МАҲСУЛОТИАСОСИДА ПОЛИМЕТИЛЕНАНТРАЦЕН СУЛЬФОКИСЛОТА СИНТЕЗИ

Ҳабиев Ф.М

Нурманов С.Е

Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети

Аннатуратсия: Пиролиз жараёни иккиламчи маҳсулоти: тар-маҳсулотдан ажратиб олинган антраценли фракциясосида 1-антраценсульфокислота 82 % унум билан синтез қилинди ва олинган бирикмаларнинг физик-химёвий хоссалари ўрганилди. Жараён боришига турли омиллар таъсири аниқланди ва оптималлаштирилди. Моддаларнинг тузилиши ИК-спектроскопия ва рентген анализ ёрдамида исботланди.

Олинган антраценсульфокислотани формальдегид билан поликонденцатлаш орқали полиметиленантрацен сульфокислота синтез қилинди.

Калит сўзлар: пиролиз, тар-маҳсулот, вакуумли ва оддий ҳайдаш, сульфолаши, электрофил алмашиниши, антраценсульфокислота, поликонденцатлаши.

КИРИШ

Кимё саноати корхоналарини модернизатсия қилиш, янги корхоналарнинг ишга туширилиши углеводород хомашёси ва минерал ресурсларни чукур қайта ишлаш орқали кимёвий маҳсулотлар тури кенгайиб бормоқда. Мамлакатимиздаги йирик корхоналардан бири Устюрт газ-кимё мажмуаси йилига асосий маҳсулотлар 387 минг тонна полиетилен, 83 минг тонна полипропилен ва иккиламчи маҳсулотлар 102 минг тонна пиролиз дистилляти, 8 минг тонна пиролиз мойи, 10 минг тонна тар-маҳсулот ишлаб чиқаради. Иккиламчи маҳсулотлар ҳозирги пайтда корхонада қайта ишланмайди ва арzon нархларда сифатсиз ёқилғи сифатида сотилади [1]. Таъкидлаш керакки, ушбу иккиламчи маҳсулотларни қайта ишлаш натижасида импорт ўрнини босувчи кўплаб маҳсулотлар олиш мумкин.

Тар – маҳсулот таркибини ўрганиш мақсадида вакуумда ва атмосфера босимида ҳайдаш натижасида 340-360°C да антраценли фраксия ажратилиб олинди ва тозаланди [3].

Адабиётларда антраценни сульфолаш реакциялари кам ўрганилган бўлиб, антрацен сульфокислоталари – маълум интервал суюқланиш ҳароратига эга бўлган қаттиқ маҳсулот; сувда яхши эрийди, органик моддаларда эса ёмон эрийди [4]. Антраценни сульфолаш жараёни галогенлаш ва нитролашдан фарқли равишда, а ва β-антраценсульфокислоталар ҳосил бўлади.

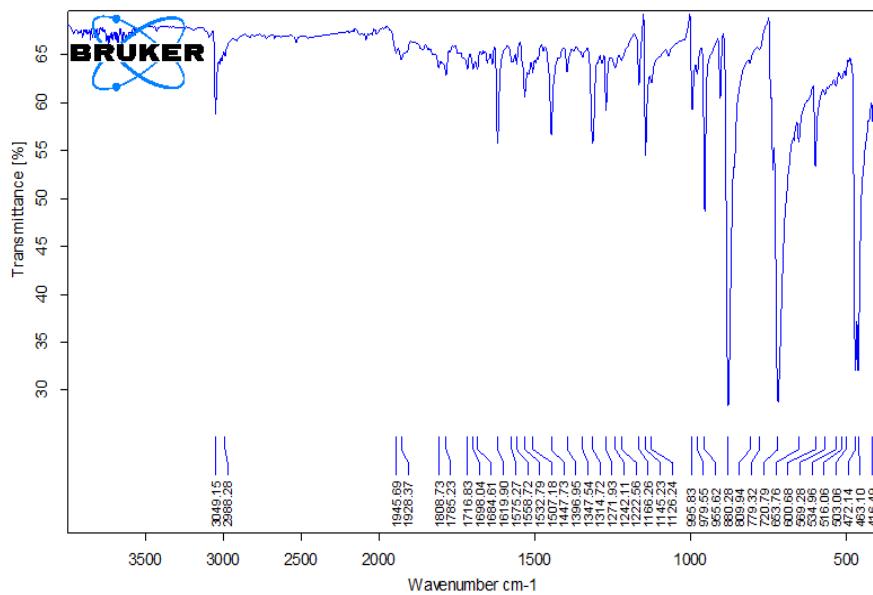
Антраценнинг электрофил моддалар билан ўзаро таъсири нафталин билан солиштирилганда, асосан 9- ва 10- ҳолатларга, яъни мезо-ҳолатга осонроқ кетади. Квант-химёвий ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, мезо-ҳолатлар юқори электрон зичликка эга ва электрофил алмашиниши реакцияси боришига имкон яратади [5]. Антраценга сирка кислотада олеум билан ишлов берилганда тенг микдорда 1- ва 2-сульфокислоталар олинади. 75% H₂SO₄ билан 100оС да сульфолаш 2-сульфокислотани ҳосил қиласи, симоб қўшилиши эса сульфо гурухини 1-ҳолатга йўналтиради [6,7].

Реаксияда дастлаб бирламчи маҳсулот сифатида 9-антраценсульфокислота ҳосил бўлади ва сўнгра десульфоланишга қулайлиги туфайли термодинамик жиҳатдан анча барқарор 1- ва 2-антраценсульфокислоталар ҳосил бўлишига олиб келади [8].

Концентранган сульфат кислотадан фойдаланганда 25°C да 1,5- ва 1,8-антрацендисульфокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. 100°C дан юқори ҳароратларда эса 2-изомерни унуми юқори бўлади. Реаксия симоб тузи иштирокида ўтказилганда жараён йўналиши ўзгариб, 1-сульфоантрацен синтез қилинади [9]. Ҳарорат ва реаксия давомийлиги ошиши билан 1-сульфокислотадан 2-сульфокислота ва дисульфокислоталар аралашмаси ҳосил бўлиши ортади. Антрацен сульфокислоталарнинг оксидланиш реакциясидан тегишли антрахинон сульфокислоталар олишда фойдаланилади [10,11].

Поликонденсалтаниш бу таркибида икки ёки ундан ортиқ функционал гурухи бўлган мономерларнинг бир-бири билан таъсиrlаниши ҳамда ҳосил бўлган полимерлар макромолекулаларини ўзаро таъсиrlаниши натижасида юқори молекуляр моддалар ҳосил бўлишига айтилади. Поликонденсалтаниш натижасида макромолекулаларни ҳосил бўлиши учун органик кимёда маълум бўлган конденсалтаниш ёки бирикиш реакциясидан фойдаланиш мумкин, лекин бундай реаксияларда мономерларда турли хил камидаги икки функционал гурухи бўлиши керак. Одатда поликонденсалтаниш реаксиялари натижасида полимер билан қуий молекуляр моддалар ҳам (сув, спирт, амиак, водород хлорид ва бошқа.) ажралиб чиқади. Кўп ҳалқали ароматик углеводородларни формалдегид билан суюлтирилган сулфат кислота катализаторлиги иштирокида конденсациялаб кўплаб полимерлар синтез қилинган [12-14].

Тажриба қисм. “Uz-KorGazChemikal” МЧЖ га қарашли Устюрт газ кимё мажмуасининг иккиласми махсулоти “тар-маҳсулот”ни ҳайдаш натижасида олинган антрацен фраксиясидан қайта кристаллаш орқали антрацен ажратиб олинди ва унинг тузилиши ИК-спектр (1-расм) таҳлили ёрдамида аниқланди [15].



1-расм. Антраценнинг ИК-спектри

1-жадвал.

Антрацен ИК-спектринингтаҳлили

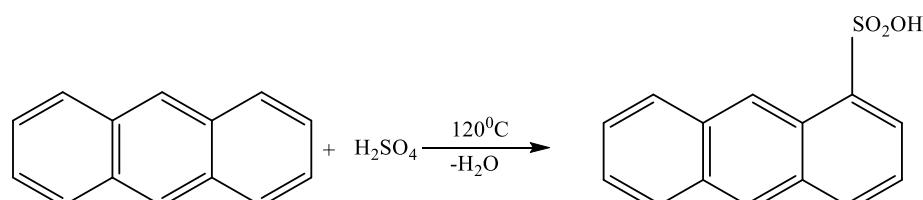
Тебранишчастотаси(cm^{-1})	Функционалгурух	Тебранишшакли
3049,15	ароматикядродаги -C-H	валенттебраниш
1532,79	ароматикядродаги C=C	валенттебраниш
880,28	ароматик ядро	валенттебраниш
720,79	ароматикядродаги -C-H	деформатсионтебраниш

Спектр таҳлили шуни кўрсатадики, 3049,15 ва 720,79 см⁻¹ соҳаларда ароматик ҳалқадаги С-Н гурухига хос валент ва деформацион тебранишлар, 1532,79 см⁻¹ соҳада ароматик ҳалқа қўшбоғига хос валент тебраниш, 880,28 см⁻¹ соҳада эса ароматик ядрога хос валент тебранишлар сигнали кузатилди.

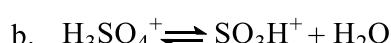
1-Антраценсульфонатнатрий синтези.

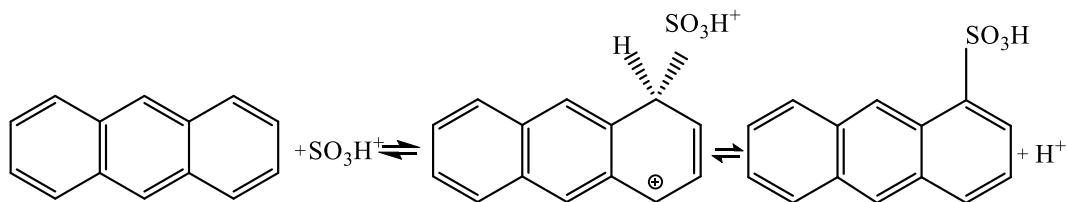
Жараён Либих совутгичи, аралаштиргичва колба тубигача туширилган термометр билан жиҳозланган уч оғизли колбада олиб борилди. 0,1 мол (17,8 гр) антрацен 50°C да қиздирилди, устига 0,12 мол ($\rho=1,84$ г/мл, 98 % ли) концентранган сульфат кислота оз-оздан қўшилди. Сульфат кислота тўлиқ солиниб бўлгач, аралашма ҳарорати 160°C га оширилди ва қиздириш 6 соат давом эттирилди. Олинган сульфомасса совитилиб 500 мл дистилланган сув қўшиб чайқатилди ва 1000 мл ҳажмли стаканга ўtkазилди. Сўнгра аралашмага 6,55 гр кальций гидроксид аралаштириб турилган ҳолда оз-оздан қўшилди. Сўнгра аралашмадаги кальций сульфат Бюҳнер воронкаси орқали вакуум остида фильтранди ва фильтратга аралаштириб турилган ҳолда асосли муҳит ҳосил бўлгунча 16 г Na₂CO₃ қўшилди. Кальций карбонат Бюҳнер воронкаси орқали вакуум остида фильтранди, олинган сариқ рангли чўкма 60-70°C ҳароратда вакуумли буғлатгичда қуритилди. Натижада олинган оқ кристалмодда 3 соат давомида очиқ ҳавода қуритилди. Массаси 22,96 гр 1-антраценсульфонат натрий тузи олинди. Реаксия унуми 82%.

Жараёнинг бориш схемаси қўйидагича:

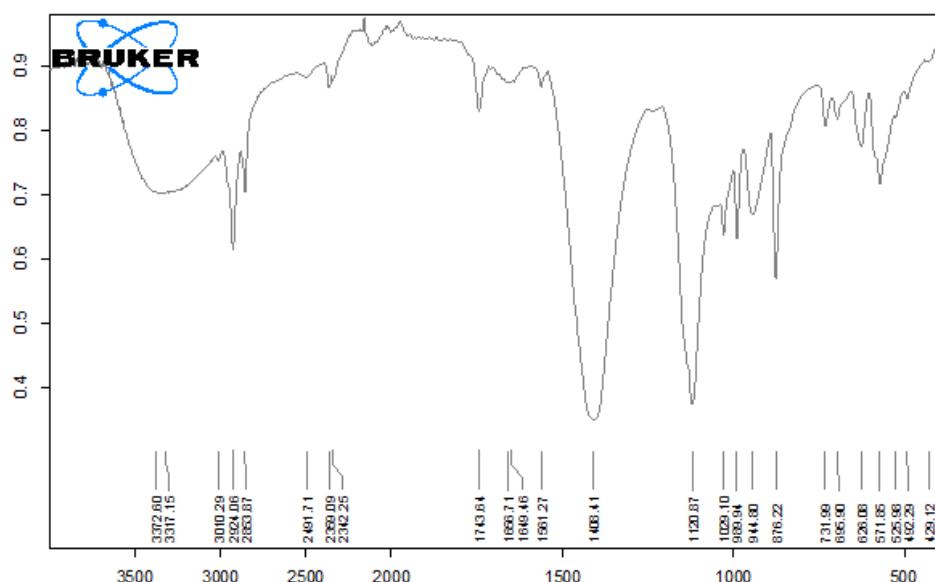


Реаксия механизми[13]:





Синтез қилинган 1-антраценсульфонатнатрийнинг тузилиши ИК-спектр олинди ва таҳлил қилинди (2-расм, 2-жадвал).

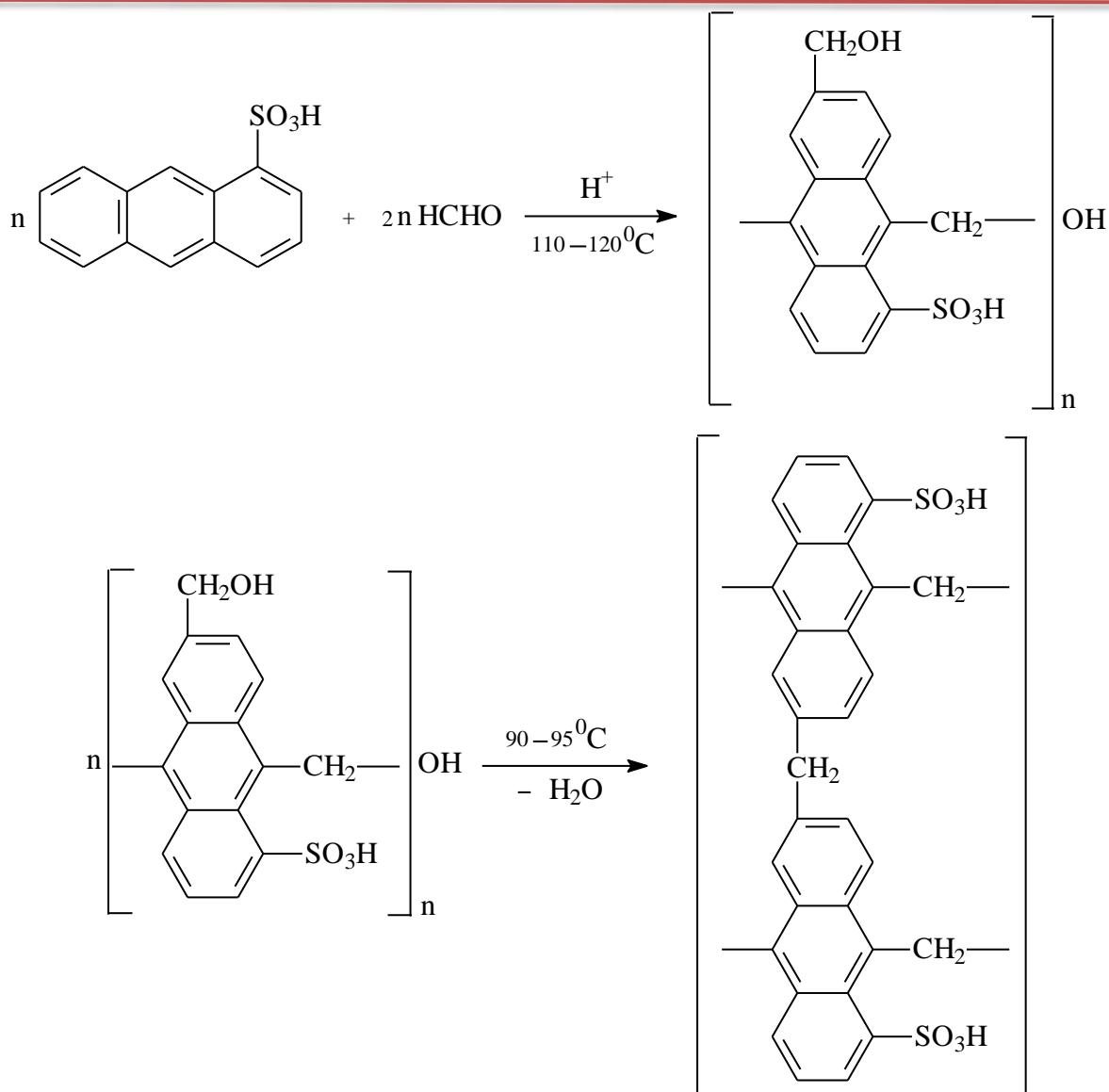


2-Расм.1-антраценсульфонат натрийнинг ИК-спектри
2-Жадвал

1-антраценсульфонат натрийнинг ИК-спектритаҳлили

Тебранишчастота си, cm^{-1}	Функционалгурӯҳ	Тебранишшакли
3010,29	ароматикядродаги $-\text{C}-\text{H}$	валенттебраниш
1561,27	ароматикядродаги $\text{C}=\text{C}$	валенттебраниш
1656,71	ароматик ядро	Валенттебраниш
1120,87	$-\text{SO}_3\text{Na}$	Валенттебраниш

Синтез қилинган антратцен сульфокислота 37% ли формалин билан 110-120°C, 35-40 атм босимда поликонденсацияланди. Натижада чизиқли тузилишга эга олигомерлар, уларни 24 соат 90-95°C да қиздириш натижасида фазовий тузилишга эга полимер полиметилен нафталин сульфокислота синтез қилинди.



Олинган полиметиленантрацен сульфокислота катионит сифатида хоссалари ўрганилмоқда.

АДАБИЁТЛАР:

1. Кенжаев А.К., Нурмонов С.Э., Қодиров О.Ш. Пиролиз жараёни маҳсулоти “пиролиз мойи” таркибини аниқлаш. // Копозицион материаллар журнали. 2021. №2. 15-17 б.
2. Қодиров О.Ш., Мирзакулов Х.Ч., Бердиев Х.У., Шарипова В.В. Исследование химического состава пироконденсата пиролизного производства.// Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2018. № 9(54). УРЛ:<http://7универсум.ком/ру/теч/архиве/итем/6383>
3. Ҳабиев Ф., Нурмонов С. Углеводородлар пиролизи иккиламчи маҳсулоти таркиби таҳлили. // ЎзМУ хабарлари: илмий журнал. 2022. №3/2. 468-473 б.

4. Соколов В.З. Производство и использование ароматических углеводородов. 1980. Москва: «Химия», 336 с.
5. Кнуянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. 2019. Book on Demand Ltd. Том 1. 638 с.
6. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. 1990. М: Изд.2. 560 с.
7. Сьютер Ч.Н. Химия органических соединений серы. 1950. Часть 2. 219 с.
8. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. 1934. Москва: Гос.Тех.Хим.Издат. 534 с.
9. Горелик М.В. Основы химии и технологии ароматических соединений. Москва-1992., Химия. 192 с.
10. Эфрос Л.С. Химия и технология промежуточных продуктов. Москва, 1987., Химия 420 с.
11. Кривенько А.П., Астахова Л.Н. Реакции электрофильного замещения в аренах: Учеб.пособие для студентов химических специальностей университетов. Саратов: Научная книга, 2008. 54 с.
12. Мошинская Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Киев. Издательство Техника, 1969. 226 с.
13. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. – Л.: Химия, 1970. 448 с.
14. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. 264 с.
15. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва, 2012. 55 с.