

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

Кимё факултети

Умумий, ноорганик ва аналитик кимё кафедраси

ҲАҚНАЗАРОВА МОҲИЧЕҲРА ШАВКАТОВНА

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

**ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАР ТАЙЁРЛАШДА
НАНОСТРУКТУРАЛИ СИСТЕМАЛАРНИНГ РОЛИ**

**Илмий раҳбар:
к.ф.н. Рўзимуродов О.Н.**

Тошкент-2014

Мундарижа

	<i>бет</i>
КИРИШ	3
I БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ	
1.1. Нанозаррачалар, уларнинг олиниш усуллари	5
1.2. Гетероген катализ	11
1.3. Нанотузилишли каталитик системалар	18
II БОБ. ТАЖРИБА ҚИСМ.	
2.1. Қўлланилган кимёвий бирикмалар ва қурилмалар	25
2.2. Нанозаррачали катализатор асосини олиш усуллари	25
2.3. Гетероген катализатор тайёрлаш усули	27
2.4. Катализатор иштирокида виниллаш реакцияси	27
III БОБ. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ.	
3.1. Нанотузилишли фаоллантирилган кўмирни олиш	29
3.2. м-Крезолни фаоллантирилган кўмир асосидаги нанотузилишли катализатор иштирокида гетероген- каталитик виниллаш	30
ХУЛОСА	36
АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ	37

КИРИШ

Мавзунинг долзарблиги. Сўнги йилларда органик бирикмаларни виниллаш учун таркибида фаол водород атомлари тутган модификацияланган наноструктурали гетероген катализаторларни яратиш ва хоссаларини ўрганишда сезиларли даражада ривожланиш рўй берди.

Натижада катализаторларнинг физикавий селективлиги, полимерларнинг фаол тўлдирувчилари дисперсион муҳитнинг самарали куюклаштирувчилари кимёвий модификацияланди. Истиқболдаги вазифа ноорганик адсорбентлар, катализаторлар, плёнкалар ва ҳ.о. ларни золь -гель жараёнидан фойдаланиб бир босқичли йўл билан синтезлаш ҳисобланади.

Золь-гель усулида олинган наноструктурали каталитик системалар нанокөмпозитли материаллар синфига мансуб бўлиб, охириги йилларда илмий қарашларнинг турли соҳалари туташган жойда юзага келган фандир.

Ушбу мавзунинг долзарблиги каталитик материалларда наноструктураларнинг шаклланишидан келиб чиқадиган қонуниятларни тадқиқ этиш натижасида сифат жиҳатидан янги хоссаларга эга бўлган каталитик ва сорбцион материалларни олишнинг энг мақбул шароитларини аниқлашдан иборат.

Ишнинг мақсади. Илмий-тадқиқот ишининг мақсади *m*-крезолни нанотузилишли катализаторлар ёрдамида виниллаш реакциясини ўрганишдан иборат.

Тадқиқот ишининг вазифалари. Қўйилган мақсадни амалга ошириш учун қуйидаги вазифаларни бажариш талаб этилади:

- фаоллантирилган кўмирни ультра товушли диспергатор қурилмасида нанозаррачали ҳолатга ўтказиш;
- керакли ўлчамдаги фаоллантирилган кўмир заррачаларини ажратиш;
- ажратилган наноўлчамли фаоллантирилган кўмирга маълум миқдордаги калий ишқорини шимдириш орқали катализатор тайёрлаш; - нанотузилишли катализаторларни ишлаш принципини ўрганиш;

-ишлаб чиқилган катализатор ёрдамида *m*-крезол билан ацетиленнинг гетероген реакциясини амалга ошириш;

-*m*-крезолни нанотузилишли катализатор иштирокида гетероген виниллаш реакциясига ҳарорат таъсирини тадқиқ қилиш;

-реакцияда ҳосил бўлган бирикмани ажратиб олиш ва тузилишини аниқлаш.

Илмий аҳамияти. Ишнинг илмий аҳамияти шундан иборатки, *m*-крезолни виниллаш учун биринчи марта нанотузилишли катализатор тайёрланди ва жараён амалга оширилди. Бунда *m*-крезолнинг винил эфири ҳосил бўлиши исботланди.

Тадқиқот ишининг амалий аҳамияти. *m*-Крезолни нанотузилишли катализатор иштирокида гетероген усулда виниллаш натижасида *m*-крезол винил эфирининг унуми 63,4 фоиз бўлишига эришилди. Адабиётларда гомоген усулда унинг унуми 43,4фоиз гетероген усулда эса 58,0 фоиздан иборат.

I БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ

1.1. Нанозаррачалар ва уларнинг олиниш усуллари

XX ва XXI асрларда кимё ва физика фанларининг ўзаро интеграцияси натижасида “Нанофан”, жумладан кимё соҳасига тааллуқли “нанокимё” деб аталувчи янги фан вужудга келди ва у тез ривожлана бошлади. Бу фаннинг ривожига коллоид кимёда яратилган тажрибалар ва модда тузилишининг чуқур ечимларига имкон берадиган янги усулларнинг яратилиши сабаб бўлди (ЯМР, микроскопия, компютерда моделлаштириш, спектроскопия ва бошқалар). Нанокимё фанининг тадқиқот объектлари коллоид кимё тадқиқот объектларига ўхшаш, лекин унинг коллоид кимёдан фарқли жиҳати, нанокимё газ, суюқлик ва қаттиқ фазалардаги нанозаррачаларнинг хоссалари ва реакцион қобилиятини наноўлчамлар билан эмас, балки атом ва молекулалар сони орқали тавсифлашдан иборат. Шу сабабли ҳозирги пайтда нанокимёга таъаллуқли заррачаларнинг ўлчами 100 нм дан катта бўлмаслиги талаб этилади, яъни ўлчами 100 нм дан катта бўлмаган нанозаррачалар билан нанокимё тадқиқ этадиган объектлар чегараланади[1]. Шунини қайд этиш керакки, заррача катталигининг энг пастки чегараси 1 нм билан чегараланиши, акад. И.А.Ребиндер кўрсатганидек, фаза ҳолатини сақлаб қолувчи модданинг энг кичик ўлчами эканлиги билан боғлиқдир. Нанокимё нанометр сўзидан келиб чиққан. Нанометр узунлик ўлчами бўлиб, у метрнинг миллиарддан бир қисмига тенг, яъни $1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}$. Бу сўз халқаро бирликлар системасига киритилган. Авваллари ўлчами “нм” га тенг заррачаларга “миллимикрон” деб, улардан ташкил топган системаларга “ультрадисперс” системалар деб аталган[2].

Ультрадисперс системалар коллоид кимё фанида алоҳида ўринга эга, чунки бу системалар коллоид кимёнинг характерли тадқиқот объектларидир. Айнан шу системаларда дисперс системаларнинг асосий хоссалари (Броун

ҳаракати, диффузия, осмотик босим, седиментация, агрегатив беқарорлик ва бошқалар) яққол намоён бўлади[3].

Демак, нанокимё ва коллоид кимё фанларининг бир-биридан принципиал фарқи йўқ, балки нанокимё коллоид кимёнинг давоми, ҳозирги замон кўриниши деган хулоса келиб чиқади. Лекин ҳақиқатда бундай эмас, чунки коллоид кимё “дисперс система ва сирт ҳодисаларнинг физик кимёси” сифатида дисперс системаларнинг коллоид кимё хоссаларини сирт ҳодисаларнинг намоён бўлиши орқали ўрганади. Нанокимё эса моддани атом-молекуляр даражада ўрганади. Бу заррачанинг маълум ҳажмга эга бўлмаган, лекин жуда юқори фаолликка эга сирт заррачалари шаклланади ва сиртнинг фаоллигини бир атом қўшиш ёки бир атомга камайтириш орқали жуда сезиларли даражада ўзгартириш мумкин. Нанокимё—турли кимёвий элемент ва моддаларнинг нанозаррачаларини (1-100 нм гача) синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва кимёвий қобилятини ўрганиш, тегишли қонун ва қонуниятларни келтириб чиқариш билан шуғулланади[4].

Нанокимёнинг асосий, фундаментал вазифаси - заррача ўлчамини, ундаги атомлар сонининг заррача хоссасини ва унинг реакцияга киришиш қобилятига таъсир этишни ўрганиш ҳамда унинг бу таъсирлашишнинг ўзига хослигини аниқлашдан иборат[5].

Нанокимёда ўрнатилган қонун ва қонуниятлар нанотехнологиянинг илмий асосларини ташкил этади. Нанотехнологияда ўрганиладиган системаларга “наносистемалар”, улар асосида олинадиган материалларга эса нанокөмпозитлар, нанокристаллар ёки нанофазалар деб аталади.

Нанокимёда заррачаларни йирик ҳолатдан алоҳида атомлар ёки бир қанча атомлар йиғиндиси тарзда олиниши “пастдан ёндашиш” усули, диспергирлаш ёрдамида олиниши эса “юқоридан ёндашиш” деб юритилади[6].

“Пастдан ёндашиш” усулига:

а) Кимёвий усуллар, масалан, қуйидаги реакцияларга асосланган усуллар:



кайтарилиш $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2[\text{Ag}] + \text{H}_2\text{O}$,

ўрин алмашилиш $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} = [\text{AgJ}] + \text{KNO}_3$

б) физикавий усуллар - конденцатлаш, суюқликда чўктириш ёки буғлашга асосланган усуллар мисол бўлади[7].

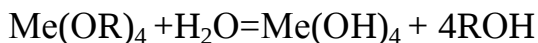
Ҳозирда золь-гель усулидан кенг фойдаланилади, бунда алкооксисиланларнинг гидролитик поликонденсация реакциясининг юмшоқ шароитда амалга оширилиши натижасида реакция системасига функционал гурухли мономерлар, полимерлар, биополимерлар киритиш имкони мавжуд. Бундай органик, ноорганик компонентлар исталган нисбатда аралашishi мумкин.

Золь-гель усули бўйича нанотузилишли системаларнинг олиниши экологик нуқтаи назардан энг қулай ҳисобланади. Бундай усул аноорганик бирикмаларнинг полимерланишига асосланган ва қуйидаги асосий босқичларни ўз ичига олади:[8]

- 1) Эритма тайёрлаш;
- 2) Гель ҳосил қилиш;
- 3) Қуритиш;
- 4) Термик қайта ишлаш.

Одатда бошланғич моддалар сифатида металл алкооксидлари ва тузларидан фойдаланилади $\text{Me}(\text{OR})_n$ ($\text{Me} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Mo}, \text{W}$ лантаноидлар ва бошқалар, $\text{R} = \text{алкил}, \text{арил}$). Улар қўшимча сув ёрдамида гидролизланади: бу реакция органик эритувчиларда содир бўлади .

Масалан: $n=4$



Баъзан бу метод “бир босқичли” деб аталади. Чунки бу иккала реакциялар—гидролиз ва конденсация бир хил катализатор (кислота ёки асос, баъзан нуклеофил катализатор— NaF типиди) иштирокида содир бўлади. Адабиётларда $\text{Si}(\text{OR})_4$ иштирокидаги шундай реакциялар маълум.

Шу каби $Ti(OR)_4$ нинг гидролизи 2 босқичда содир бўлади: алкооксигурухларнинг гидроксил гурухларга нуклеофил алмашинуви ва конденсация. Бу жараёнда оксо- ва гидроксо- кўприклари ҳосил бўлади. Бу реакцияларнинг тезликларини солиштириш қуйидаги структурани беради $Ti_xO_y(OR)_{4x-2y}$. [9]

Золь–гель усулида наногибрид материалларни синтез қилиш мумкин. Бу усулнинг ўзига хос томони шундаки, модификациялаш билан биргаликда материалнинг ғовак структурасини шаклланиши содир бўлади. Золь–гель жараёнини нисбатан паст ҳароратда олиб бориш, эритувчининг катализаторлик вазифасини бажара олиш хоссаси, жараёнга ҳар хил кўшимчаларни қўша олиш, шунингдек плёнка, моноклит, толалар, кукунлар шаклидаги мақсадли маҳсулотлар олиш мумкинлиги билан афзалдир. Бундан ташқари, золь-гель усули экологик жиҳатдан хавфсиз ва чиқиндисиз. Гибрид полимер – ноорганик нанокомпозицион материалларни золь-гель усулида олиш керамика соҳасидаги муваффақиятларни белгилайди. У органометалл бирикмаларни гидролизи йўли билан керамик типдаги материалларни ҳосил бўлишига асосланган. Бу усулга нисбатан золь-гель номини қўлланилишига сабаб, синтезларнинг баъзиларида золь деб аталадиган заррачаларнинг десперцияси содир бўлади [10].

Золь-гель технология дисперс системаларнинг хоссаларини кенг доирада реалогик ўзгариши, жараённинг дастлабки босқичида материалларни микроструктурасини тартибга солиш, олинаётган материалларни гомогенлаштириш ва чиқаётган материалларни юқори тезлигини таъминлаш, юмшоқ шароитда (хона ҳарорати, оддий атмосфера босими) синтезни амалга оширилиши, бир реакторли синтез, ҳамма реагентлар учун ягона эритувчининг мавжудлиги каби афзалликлари билан материаллар олишнинг анъанавий методларидан ажралиб туради. Золь-гель жараёнининг ўзига хос ютуқлари ва камчиликлари қуйидагилардан иборат.

Золь–гель жараёнининг ютуқлари:

- бир босқичли;

- юмшоқ шароитли синтез;
- кўп компонентли системалардан фойдаланиш имконияти;
- турли функционал гуруҳлар киритиш мумкинлиги;
- ривожланган ғовак структурали ксерогел синтези;
- барча реагентлар учун ягона эритувчи мавжудлиги;
- юқори тозалikka эга янги материаллар олиш мумкинлиги.

Золь - гель методининг камчиликлари:

-кўп миқдордаги ҳажмий функционал гуруҳлар тутган ғовак материаллар синтезидаги муаммолар;

-бис (триалкокси) силанлардан фойдаланган ҳолда гел ҳосил қилиш вақтининг кўплиги;

-қоплама юзасидаги гидролитик барқарорлик билан боғлиқ муаммолар;

-адсорбентни механик хоссалари билан боғлиқ муаммолар[11].

Нанозаррачаларнинг ҳосил бўлиш механизми ва уларнинг тузилиши энг муҳим ва принципиал масалалардан бири ҳисобланади. Чунки ултрадисперс заррачалар элементар заррачалар ҳисобланади. Уларнинг тузилиши олиш жараёнида ишлатиладиган макрофазанинг тузилишига ўхшаш бўлади. Янги фазанинг кристалланиши шароитига қараб (ўта тўйиниш ва совиш параметрларининг қийматлари) эритмадан ҳам аморф, ҳам кристалланган ултрадисперс заррачалар ҳосил бўлиб ажралиши мумкин. Заррачаларнинг турли шаклларда ҳосил бўлиши янги фазанинг мувозанатда бўлмаган шароитларда шаклланишига боғлиқ. Масалан, юқори зичликка эга бўлган газ фазаси ҳамда плазмадан сунъий олмосни синтез этишда, юқори тартибли тузилиш (структура) нисбатан номувозанат ҳолат юқори бўлган шароитларда ҳосил бўлади.

Нанозаррачаларнинг сиртида амалга ошадиган кимёвий реакциялар уларнинг ҳатти-ҳаракати ва стабиллашида жуда муҳим роль ўйнайди. Нанозаррачаларда адсорбирланган реагентлар учун кимёвий реакция ҳажмдагидек, яъни молекулаларнинг ўзгармас концентрацияси мавжуд

чексиз ҳажмдагидек деб караб бўлмайди, чунки заррачалар сиртининг ўлчами кичкина бўлиб, у реагент заррачаларининг ўлчамига тенгдир.

Ҳозирги кунда нанотехнологияга бўлган қизиқиш ортиб бормоқда. Бу эса турли ёндашувлар ёрдамида техника, биотехнология, кимё, тиббиёт, оптика, механика ва бошқа қўплаб соҳаларда муҳим ҳисобланган яхшиланган хоссали гибрид материаллар, жумладан, катализаторлар хроматография учун адсорбентлар, керамикалар, химоя қопламалар, сенсорлар, ғовак материаллар ва композицион материаллар олиш имконини беради. Шунинг учун ҳам ҳозирги кунда полимер–кремнезм материаллар олиш бутун дунёда инновацион нуқтаи назардан қаралмоқда.

Нанокимёвий тадқиқотларнинг асосий йўналиши нанозаррача ва унга мувофиқ келувчи наносистемалардир. Кейинги ўн йилликда ўз таркибида ноорганик наноўлчамли структураларга эга бўлган полимер материалларини олиш шароитини мувофиқлаштириш ва синтез қилиш усуллари тадқиқ қилиш шунингдек, уларнинг хоссаларини ўрганиш жадал ривожланмоқда.

“Ақлли” наноматериаллар атроф муҳит таъсирига нисбатан актив бўлишидан ташқари уларни бошқариш ҳам мумкин. Олдиндан уларни программалаштириш ёрдамида “ақлли” наноматериаллар яъни турли хил сенсорли аппаратлар, компьютерлар, наноқурилмалар ишлашда қўллаш мумкин.

Нанокompозит материаллар ҳозирда оптика ва оптик электроникада, микроэлектроникада, катализда, сенсорли қурилмаларда, биотехнология ва медицинада ишлатилмоқда[12].

1.2. Гетероген катализ

Гетероген катализ, катализнинг асосий тури бўлиб, унинг ёрдамида кўплаб ноорганик ва органик моддалар синтез қилинади, шунингдек кимёвий ва нефткимёвий жараёнлар амалга оширилади.

Гетероген катализда катализатор ва реагентлар ҳар хил фазани ташкил қилади ва реакция гомоген катализдан фарқли ҳолда чегара сиртида боради.

Гетероген каталитик жараёнларда кўпинча катализатор каттик модда, реагентлар эса суюқ ёки газ (буғ) бўлади. Жараён фазалар чегарасида боради, шунга кўра катализ асосан бирин-кетин борадиган уч босқичли жараёндан иборат бўлади:

1. Дастлабки моддаларнинг катализатор юзасига шимдирилиши-диффузия;
2. Катализатор юзасидаги реакциялар;
3. Махсулотларнинг катализатор юзасидан ҳажмга десорбцияси ёки фаол марказларнинг бўшаши.

Бу жараёнларнинг қайси бири секин борса, умумий жараён тезлиги шу босқичнинг тезлигига тенг бўлади. Бу босқичга чегараловчи-белгиловчи (лимитловчи) босқич дейилади. Одатда иккинчи босқич (кинетик соҳа) чегараловчи бўлишга интилади. Қайси босқичнинг лимитловчи бўлиши катализаторнинг хоссасига (фаоллигига) ва реакция шароитига боғлиқ бўлади[13].

Қуйида саноат миқёсида гетероген катализаторлар иштирокида амалга ошириладиган жараёнлар келтирилган:

- контакт усули билан сульфат кислота олиш;
- ҳар хил металллар қўшиб промоторланган темир катализатори иштирокида аммиак ишлаб чиқариш;
- Циглер-Натта катализаторини қўллаб олефинлар асосида полимерлар олиш.

Гетероген катализни шартли равишда қуйидаги турларга бўлиш мумкин:

1. Металлар, уларнинг оксидлари ва қопланган катализаторлар сиртидаги катализ.

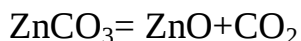
2. Қаттиқ кислоталар ва оксидлар иштирокидаги катализ. Бунда фаол марказлар протонларга акцептор ёки электрон жуфтларга донор бўлади.

3. Кўп функционал катализаторлар сиртидаги катализ. Бундай катализаторлар ўзида ҳар хил функцияларни мужассамлаштирган бўлиб, компонентлар аралашмасидан ташкил топади.

4. Гетерогенлаштирилган металл комплекс сиртидаги катализ.

Катализаторларни тайёрлаш усуллари турлича бўлиб, улар реакция турига, ўтказиш шароитига ва катализатор учун олинган бошланғич компонентлар табиатига қараб белгиланади. Шундай усуллардан бири шимдириш усули ҳисобланади. Бунда металл ва оксидли катализаторлар фаол компонентларни ташувчи сиртига юттириш усули билан тайёрланади. Ташувчи сифатида кам фаол ёки инерт моддалар (алюминий оксиди, силикагел, синтетик алюмосиликатлар, каолин ва бошқалар) қўлланилади.

Катализатор фаол компонентининг ғовак ташувчи сиртига юттирилиши уларнинг ўта диспергирланишини таъминлайди, бу эса ғовакликнинг муқобил ўлчамида юқори солиштирма сирт ҳосил қилади, ҳамда платина, палладий, кумуш каби қимматбаҳо моддалар тежалади. Айрим ҳолларда қўлланилган ташувчи катализатор фаоллигига таъсир этади ва промотор вазифасини бажаради. Кўпчилик ҳолларда ташувчига аввал фаол эмас компонент шимдирилади, бу бирикмаларга термик ишлов бериш натижасида фаол компонент ҳосил бўлади. Бундай ҳолларда асосан металл тузлари (нитратлар, карбонатлар, оксалатлар) ишлатилади. Улар қиздирилганда қуйидаги схема бўйича парчаланади ва металл оксидлари ҳолатига ўтади.



Катализаторлар кичик солиштирма сиртга эга бўлган (диатомит, асбест) ёки юқори сиртга эга бўлган (магний, алюминий оксидлари, силикагел) ташувчилар сиртига қопланган ҳолда ишлатилади. Ташувчиларга диатомит, фаоллантирилган кўмир, силикагеллар, фаол алюминий оксиди, ғовакли корунд, органик полимерларни мисол қилиб келтириш мумкин. Уларнинг ичида фаоллантирилган кўмир саноатнинг турли соҳаларида сорбентлар, катализаторлар, ташувчилар сифатида ишлатилади. Чунки юқори фаолликка (60-70%) ва маълум электр ўтказувчанликка эга. Бошланғич хомашё ва тайёрлаш шароитига қараб техник фаоллантирилган кўмир таркибида 80-90% углерод бўлади. Ташувчилар сифатида энг кўп қўлланиладиган фаоллантирилган кўмирнинг маркалари ва солиштирма ҳажм қуйидаги жадвалда келтирилган.

1-Жадвал

Фаоллантирилган кўмир маркаларининг солиштирма ҳажми

Фаоллантирилган кўмир маркаси	Солиштирма ҳажми, см ³ /г
АГ-2	0,60
СКТ	0,98
СКТ-2Б	0,75
КАД	1,00
БАУ	1,50

Катализаторнинг муҳим хусусиятлари қуйидагилардан иборат[14]:

- фаоллиги;
- селективлиги (танлаб таъсир этиш);
- унумдорлиги;
- солиштирма сирти;
- регенерацияланиши

Катализаторнинг фаоллигига кўплаб омиллар таъсир этади. Бундай омилларнинг асосийлари жумласига, ҳарорат, босим, катализатор тайёрлаш усули, катализатор механик хоссалари киради.

Катализатор фаоллигига ҳарорат қуйидагича таъсир этади. Бунда Вант-Гоффнинг изохора-изобара тенгламаси ва бу тенгламадан келиб чиқадиган ҳулосалар ўз кучини сақлаб қолади. Лекин ҳарорат катализаторнинг фаоллигига кучли таъсир қилади. Ҳар бир катализатор таркиби ва тайёрлаш шароитига қараб маълум реакция учун маълум ҳарорат чегарасида энг катта фаолликка эга бўлади. Одатда, катализатор қанча фаол бўлса унинг паст ҳароратдаги фаоллиги шунча катта бўлади ва ҳароратнинг катализатор фаоллигига таъсири кескинроқ сезилади. Ҳароратнинг катализатор нормал ишлайдиган иш ҳароратидан ошиши унинг фаоллигини камайтиради ва ҳатто, уни бутунлай пассив қилиб қўяди. Шунинг учун каталитик реакцияларда ҳароратнинг ўзгариб туриши ва айниқса ҳаддан ташқари ошиб кетиши катализатор учун хавфлидир. Шунга кўра реакция натижасида, айниқса экзотермик реакцияларда иссиқликнинг кераксиз қисмини реакция муҳитидан чиқариб туриш керак бўлади. Кўпинча катализатор маълум ҳароратдан паст қийматда унча фаол бўлмайди. Баъзан ҳарорат минимум иш ҳароратидан ошганида катализаторнинг фаоллиги узлуксиз ошмайди, балки маълум ҳароратдан сўнг фаоллик ўзгармас бўлиб қолади. Бу ҳол гидрогенлаш реакцияларида айниқса кўп учрайди. Катализаторнинг фаоллиги намоён бўладиган минимум ҳарорат катализаторларнинг қандай тайёрланганлигига ва реакция механизмига боғлиқ[15] .

Ҳароратдан ташқари реакцияни ўтказиш босими ҳам катализатор фаоллигига кучли таъсир этади. Босим ўзгариши билан каталитик реакцияларнинг унуми, умуман Ле-Шателье тамойилига бўйсунди. Лекин гетероген каталитик реакцияларда жараённинг биринчи босқичи адсорбцияланиш бўлгани учун босим ўзгариши билан реакциянинг тезлиги, бинобарин, катализаторнинг фаоллиги ҳам ўзига хос равишда ўзгаради.

Гетероген каталитик реакцияларда эффектив концентрация газ муҳитидаги газларнинг парциал босимига эмас, балки уларнинг катализаторга адсорбцияланган концентрациясига тенг бўлади ва адсорбцияланиш тўйингунча бу концентрация ошиб борганлиги сабабли

тўйиниш босимигача босим ошиши билан реакциянинг тезлиги ҳам ошади. Шунинг учун босимнинг ўзгариши фақат молекулалар сонининг ўзгариши билан борадиган реакцияларнинг (масалан, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{HN}_3$) тезлигини эмас, хатто молекулалар сони ўзгармасдан борадиган реакцияларнинг тезлигини ҳам ўзгартиради. Адсорбцияланиш тўйиниш босимидан сўнг юзадаги концентрация ўзгармаганлиги учун юқори босимда реакция тезлигини ўзгартирмайди. Босим ўзгариши билан реакция тезлиги ўзгаришининг табиати турлича бўлиши мумкин. Баъзан, тўғри чизиқли, кўпинча эса ўзига хос равишда ўзгаради.

Босимнинг ўзгариши реакциянинг йўналишини ҳам ўзгартириши мумкин. Водород билан углерод (II) -оксиди орасида борадиган реакция бунга мисол бўла олади. Реакция оксид катализатор иштирокида юқори босимда олиб борилса, метил спирт, жуда юқори босимда эса юқори молекулали спиртлар ҳосил бўлади.

Катализаторларнинг майдаланганлик даражаси ҳам катализаторнинг фаоллигига таъсир этади. Маълум миқдордаги катализатор доначаларининг ўлчами кичрайган сари унинг юзаси ортиб боради, натижада унинг фаоллиги ҳам ошади. Иккинчи томондан доначалар кичиклашган сари реагентларнинг диффузияланиши камая боради. Бу эса катализатор фаоллигининг камайишига сабаб бўлади. Коллоид ҳолдаги катализаторлар оптимал даражада майдаланган бўлади.

Катализатор заҳарлари ҳам катализатор фаоллигига кескин таъсир кўрсатади. Баъзи моддалар катализаторнинг фаоллигини камайтиради ёки бутунлай йўқотади. Бундай моддалар катализатор заҳари (ёки контакт заҳар, баъзан эса антикатализатор) деб аталади. Типик заҳарларга бром бирикмалари, HCN , As , PH_3 , AsH_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , CO , H_2S , HgCl_2 , HgBr_2 лар мисол бўла олади.

Катализаторнинг заҳарланиши 4 хил бўлиши мумкин:[16]

- қайтар заҳарланиш;
- қайтмас заҳарланиш;

-кумулятив захарланиш;

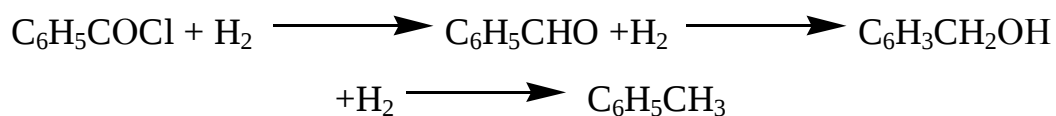
-қулай захарланиш.

Қайтар захарланишда захарланиб фаоллигини йўқотган катализаторни турли усуллар билан яна фаол ҳолга келтириш мумкин. Катализаторни регенерациялаш усулларида бири катализатор юзасидан захарни газ ёки суюқлик оқими ёрдамида десорбциялаб йўқотиш ҳисобланади. Лекин айрим ҳолатларда захар катализаторга қаттиқ ёпишганлигидан, бу усул яхши натижалар бермаслиги мумкин. Катализаторларни регенерациялашни иккинчи усули қандай бўлмасин захарни (катализатор захарини) бирор модда билан кимёвий реакцияга киритилиб, захар бўлмаган, ёмон адсорцияланувчи моддага айлантирилиши мумкин. Масалан, H_2O_2 ни Pt катализатор иштирокида парчаланиш реакциясида CO гази катализатор захари ҳисобланади. Бу захар иштирокида реакция олдин тез сусайиб, сўнгра секин-аста ўз-ўзидан яна тезлаша бошлайди. Бунинг сабаби H_2O_2 нинг парчаланишидан ҳосил бўлган кислороднинг CO ни CO_2 га оксидлашидир. CO_2 эса ёмон адсорбцияланади ва натижада катализатор сиртидан чиқиб кетади. Қайтмас захарланишда эса захар катализаторнинг фаоллигини бутунлай йўқотади. Захарланган катализаторнинг фаоллигини қайтадан тиклаб бўлмайди. Масалан, H_2S ва PH_3 газлари катализаторларни қайтмас захарлайди.

Баъзан реагент таркибидаги озгина захар ҳам катализаторнинг фаоллигини кескин пасайтиради. Бу хил захарланиш куммулатив ёки йиғилиб борадиган захарланиш дейилади. Масалан, H_2O_2 ни Pt катализатори иштирокида парчалашда катализаторни йод захарлайди (вақт ўтиши билан реакция тезлиги камая боради)[17].

Баъзан катализаторнинг фаоллигини камайтирувчи қўшимчалар катализатор фаоллигини камайтириш билан бирга, унинг хусусиятини ва функцияларини ўзгартиради. Натижада кўп босқич билан борадиган жараён бирорта оралиқ босқичда тўхтаб қолади. Катализаторнинг бундай захарланиши қулай захарланиш дейилади. Масалан, бензол эритмасида

бензоил хлорид платина катализатори иштирокида гидрогенланганда толуол ҳосил бўлади. Лекин бу реакция бир қанча босқич билан боради.



Агар тоза бўлмаган бензол ёки хиолин аралашган бензол ишлатилса, катализаторнинг фаоллиги камаяди ва жараён альдегиднинг ҳосил бўлиш босқичида тўхтаб қолади. Бу эса катализатор сатҳини (юзасини) ҳамма жойи бир хил табиатга эга эмаслигини, яъни бир жинсли бўлмасдан, турлича фаолликка эга бўлган марказлар мавжудлигини, юзанинг кўп жинслилигини кўрсатади.

Контакт заҳарларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири, улар жуда оз миқдорда бўлганида ҳам катализаторни фаоллигини сезиларли даражада камайтириб юбориши ва ҳатто, бутунлай йўқ қилиши мумкин. Масалан, Ni катализаторининг фаоллиги 0,000005 г HCN таъсирида тамомила пасивлашади. Мис катализатори иштирокида метил спиртни гидрогенлашда CS₂, Br₂, HgJ₂ лар заҳардир. Ҳарорат кўтарилиши билан заҳарларнинг таъсири пасаяди. Масалан, V₂O₅ катализатор одатдаги ҳароратда мишяк бирикмалари заҳари таъсиридан жуда тез заҳарланади, лекин 500⁰С да кучли заҳар As₂O₃ таъсирига бардош беради. Умуман, юқори ҳароратда, масалан, 700-1000⁰С дан юқори ҳароратда заҳарланиш ҳодисаси жуда кам кузатилади[18].

Фаол марказ назариясига мувофиқ заҳарланишнинг асосий сабаби заҳарнинг катализатордаги фаол марказларга мустаҳкам адсорцияланиб, уларни қоплаб қўйиши ва катализатор билан кимёвий бирикмалар ҳосил қилишидир. Шундай экан, заҳар билан катализатор орасидаги катта кимёвий мойиллик бор ва шунинг учун заҳар катализаторнинг фаол марказларига жуда мустаҳкам адсорбцияланади. Натижада реагентлар молекуласининг заҳарни сиқиб чиқариб, фаол марказларга ўтириши қийинлашади. Масалан, СО нинг кўпчилик металл катализаторга жуда мустаҳкам адсорбцияланиши

аниқланган. Ғовак платинага адсорбцияланган 5 см^3 CO дан 250°C да насос ёрдамида атиги $0,3 \text{ см}^3$ CO ни буғлатиб чиқариш мумкин бўлган.

Промоторлар ҳам катализатор фаоллигига кучли таъсир этади. Кўпинча катализаторларнинг фаоллиги турли қўшимчалар таъсирида ошади. Бу қўшимчалар фаолловчилар ёки промотолар, жараёни эса промоторлаш деб аталади. Масалан, серий ва торий моддалари гидрогенловчи катализатор эмас, лекин уларнинг ҳар бири никелга 5% дан қўшилганда, CO_2 ни CH_4 га айлантиришда катализаторнинг фаоллигини 10 марта оширади. Фаолловчи қўшимчалар, ўз ҳолича арим ҳолатларда асосий (фаолланувчи) катализатор сингари катализатор бўлиши ҳам мумкин[19].

1.3. Нанотузилишли каталитик системалар

Нанотузилишли каталитик системаларни қўлланилишига фотокаталитик жараёнлар мисол бўла олади. Фотокаталитик жараёнлар яримўтказгичли материаллардан тайёрланган катализаторлар иштирокида кечиб, улардаги электронлар эркин (кристалл панжара атрофида ҳаракатлана олади) ва боғланган (ион кристалл панжаралар билан кимёвий боғлар ҳосил қилишда қатнашади) ҳолатда мавжуд бўлади. Электронни боғланган ҳолатдан эркин ҳолатга ўтказиш квант ёруғликлари билан таъминланиши мумкин бўлган (тўлқин узунлиги 400 нм) энергия сарфи (3,2 эВ дан кам бўлмаган) билан боғлиқ[20].

Ёруғликнинг ютилиши натижасида эркин электронлар ва бўш жойлар (тешиклар) ҳосил бўлиб, улар кристалл панжарада жойлашади, қисман қайта бирлашади (рекомбинацияланиш), қисман эса юзага чиқади. Ҳосил бўлган реакционмойил электронлар ва тешиклар ярим ўтказгич заррачаларининг юзасида кислород, сув, органик моддалар билан ўзаро таъсирлашиб, гидроксил радикаллар ва бир қатор юқори реакцион кислород тутувчи бирикмаларни ҳосил бўлишига олиб келади. Улар микрофлослантиргичлар кўринишида мавжуд бўлган адсорбцияланган органик бирикмаларни

минераллаштириш қобилиятига эга бўлади. Жараён бориши учун электронларнинг қайта бирлашишларини олдини олишда, электронларни ютувчи сифатида эриган кислороднинг иштирок этиши зарур.

Шундай қилиб, ёруғликни яримўтказгич заррачаларида ютилиши оқибатида қуйидаги жараёнлар содир бўлади: электрон-тешик жуфтларининг ҳосил бўлиши; заррачалар юзасида электрон ва тешикчаларнинг ўрнашиши; электрон ва тешикчаларнинг заррача ҳажми ва юзаси бўйлаб қайта бирлашуви; электрон ва тешикчаларнинг адсорбцияланган молекулалар билан ўзаро таъсирлашувидан иборат.

Фотокаталитик эффект ихтиросидан кейин (1972 й.) кўп турдаги катализаторлар амалда синаб кўрилди. Натижада энг самарали катализаторлардан бири титан диоксиди (TiO_2) бўлиб чиқди. У майда дисперс шаклдаги анатаза ёки рутилларнинг полиморф модификациялар кўринишида, гоҳ ташувчиларга ўтказилган ҳолатда қўлланилиб келинади. Майда дисперс катализаторларнинг афзалликлари, уларнинг юзасида кўп миқдорда фаоллашган майдонларнинг борлиги ҳисобланади. Катализаторларни инерт ташувчиларга жалб қилиш масса ташилишини секинлатириш ва квант ёруғлигини чегаралаш билан тушунтирилади. Оқимли реакторларда майда дисперсланган катализатордан фойдаланишда катализатор йўқотилишини ва сувнинг TiO_2 билан ифлосланишини олдини олиш учун уни ажратиб олиш зарур. Бу ниҳоятда жиддий технологик муаммо бўлиб, фотокаталитик жараённи саноатга қўллашни белгилайди. Муаммони ечишда чўктириш, тангенциал ва мембранали филтрлашнинг бир қанча йўллари тақлиф қилинган ва синалган.

Ташувчилар қаторида яхши натижалар мезоғовакли гилларни (бентонит, монтмориллонит, цеолит и каолин) қўллаганда эришилади. Бу гиллар катализаторлар каби инерт бўлиб, юқори адсорбцион ҳажмга эга ва бу фотокаталитик реакциялар кечиши учун майдон юзасини катталаштиради. Шунингдек тадқиқотлар нанотолалар, нанотаёқчалар ва шиша, кўмир ва

титанатлардан қилинган нанотолалар ҳамда таркибида TiO_2 мавжуд бўлган фотокаталитик мембраналар устида тадқиқотлар олиб борилган.

TiO_2 фақатгина ультрабинафша ёруғликлари билан нурлантирилганда (тўлқин узунлиги 400 нм) фотокаталитик фаоллигини намоён қила олади. Шу сабабли фотокаталитик реакцияларни олиб бориш учун махсус ультрабинафшали нурлантириш манъбалари бўлиши зарур. Кўзга кўринарли соҳада TiO_2 спектрларини ютилишини кенгайтирилиши куёш нури таъсирида нурлантиришни ва фотокаталитик жараёни энергияга бўлган эҳтиёжини сезиларли камайтиришга имкон беради. Фотокатализаторларнинг бошқача йўл билан самарадорлигини ошириш усулларида бири электрон ва тешикчаларнинг ҳосил бўлишини ортиши, уларнинг қайта бирлашишларини камайиши, шунингдек органик бирикмаларнинг TiO_2 юза структурасининг модификацияси натижасида адсорбцияланишини кучайиши ҳисобланади.

Гетероген нанокатализаторларнинг ҳар хил турларига кўпгина ишлар бағишланган. Уларнинг кўпчилиги TiO_2 ва унинг структурасини камёб ер металлари (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Pr), нодир металлари (Au, Pt, Ag, Pd), оралик металлари (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), шунингдек металмасларни (N, C, F, S) қўллаш билан модификациялаш усулига қаратилган. Истиқболли йўналишлардан бири TiO_2 ва фаоллашган кўмир тутувчи композитлар, TiO_2 наноструктурали шакллари (нанозаррачалар, нанонайчалар, нанотаёқчалар, нанотолалар ва бошқалар), TiO_2 юзасига кўмир материаллари (графит, фуллерен, графен) ўтказилган кўмир нанонайчалари асосидаги композитлар ҳисобланади.

TiO_2 дан ташқари бошқа ярим ўтказгичли материаллар билан ҳам тадқиқот ишлари олиб борилган. Уларнинг ичида ZnO , Cu_2O , NiO , темир оксидлари, WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , CeO_2 , Ga_2O_3 , метал сульфидлари, ванадатлар, вольфраматлар, станатлар, тўртламчи оксидлар [21]].

Фотокаталитик реактор

Сувли муҳитларни ишлов бериш учун фотокаталитик реакторларни икки гуруҳга бўлиш мумкин: суспендирланган катализаторлар ва инерт ташувчилардаги катализаторлар. Биринчисига катализаторни жараёнга қайтариш учун қўшимча равишда ажратиш босқичи талаб этилади.

Реакторнинг асосий конструктив параметрларидан бири катализатор нурлантириладиган умумий майдон юзасининг реактор ҳажмига нисбати ва ёруғликнинг реактор бўйлаб тарқалиши ҳисобланади. Ташувчига жойлаштирилган катализаторли реакторда масса узатиш жараёни чекловлари билан сезиларли даражада бўлади. Ёруғликнинг тақсимланиши бевосита (тўғридан тўғри) ёки параболик нур қайтаргичлардан фойдаланиш билан амалга оширилиши мумкин. Реактор ҳажмининг бир хил ёритилиши учун ёруғлик манъбаи ҳолати катта аҳамият касб этади[22].

Ҳозирги вақтда фотокаталитик мембранали реактор (ФМР) кенг қўламда тарқалган. Бундай шакл нурланадиган мембранали модулининг ботиқли нурланишидан фойдаланишга ёки ультрабинафшали нурланиш ва мембранали филтрлаш ҳудудига реактор ҳажмини ҳаракатланувчан тўсиқлар билан ажратишни кўзда тутди. Биринчи гуруҳда катализатор сувда суспендирланиши ёки мембранага ўтқазилган бўлиб, кимёвий реакциялар мембрана юзасида ёки унинг ғовақларида содир бўлади. Амалиётда ФМРда микрофилтрлаш, ультрафилтрлаш ва нанофилтрлаш мембраналаридан фойдаланилган. Умуман олганда суспендирланган катализаторли ботиқли мембрана модулли конструкция ишончлироқ ҳисобланади. Дарё сувлари, канализация оқава сувлари, шунингдек гумин ва фульво кислоталар, бисфенол А, фенол, 4-нитрофенол, 4-хлорфенол, парахлорбензоат, бўёқларни тозалаш учун ФМРнинг кенг миқёсдаги синов ишлари муваффақиятли олиб борилган.

Буюк Британиянинг Photo-Cat company Purifics Inc. синов ускунасида олинган натижалар диққатга сазовор. Дастлабки филтрлаш босқичидан ўтаётган сув қопли ва кассетали филтрлардан ўтади. Кейин TiO_2 суспензияси билан аралаштирилади ва ультрабинафшали реакторга

ўтказилади. Бу ерда у ҳар бирига ультрабинафшали лампалар ўрнатилган 32 та қувур элементли ҳалқали тирқишлардан (3 мм) ўтиб боради. Реакторда бўлиш вақти 32 секундни ташкил этади. TiO_2 ажратиш жараёни филтрлаш ускунасидаги керамик мембраналарда амалга оширилади.

Кейинги пайтларда ФМР, шунингдек диализ, пермепорация ёки мембранали дистилляция қурилмаларидан ташкил этган бирлаштирилган тизим синовдан ўтказилмоқда.

ФМРнинг ишлашига таъсир қилувчи асосий параметрлардан бири катализатор концентрацияси, рН, ҳарорат, эриган кислород ва ифлослантирувчи моддалар миқдори, шунингдек ультрабинафша нурланишнинг тўлқин узунлиги ва интенсивлиги ҳисобланади. Фотокаталитик жараёнларни саноатга татбиқ этишда ифлослантирувчи моддаларни тозалашдаги самарадорлигига жиддий равишда сувнинг таркиби таъсир қилади. Минераллашиш жараёнининг ёмонлашуви сувнинг лойқаланиши ортиши пайтида содир бўлиши аниқланган. Cu(II) , Fe(II) , Al(III) , Cl (I) , $\text{PO}_4\text{(III)}$, $\text{NO}_3\text{(I)}$, $\text{SO}_4 \text{(II)}$ ларнинг иштирокида фотокатализаторларнинг фаоллиги пасайади.

Айрим ишларда ярим ўтказгичли фотокатализаторларда (кўпчилик ҳолатларда TiO_2) органик бирикмаларнинг оксидловчи иштирокида деструкцияланишининг асосий қонуниятлари ва механизмлари кўриб чиқилган. Бунда физик-кимёвий омиллар (фотокатализатор ва субстратнинг концентрацияси ва табиати, муҳитнинг оксидловчи-қайтарувчилик потенциали ва рН, оксидловчилар ва ҳ.к.) нинг моддаларни парчаланиш кинетикасига таъсири муҳокама қилинган. Турли ташувчиларга нодир ва бошқа металллар, металл оксидларини сирт ва ҳажмий модификациялаш йўли билан иммобилизацияланган фотокатализаторларнинг деструкциялаш жараёнидаги самарадорлигини ошириш йўллари таҳлил қилинган.

Сувни токсик органик бирикмалардан тозалашнинг юқори самарали ва кам энергияли усулини ишлаб чиқиш гидросфера экологиясининг истиқболли йўналишларидан ҳисобланади. Бунда кўриб чиқилаётган

гетероген фотокаталитик система оксидловчилар (O_2 , O_3 , H_2O_2 , ва б.қ.лар) билан бирга қўлланилади.

Кўпгина ишларда юқори дисперс TiO_2 билан анатаз кристалл модификацияси асосидаги гетероген системалар кўриб чиқилган. Бошқа яримўтказгичларнинг (WO_3 , $v-Fe_2O_3$, ZnO , CdS , ZnS , CuO_2 , $SrTiO_3$ ва б.қ.лар) амалиётда қўлланилиши, уларнинг сувдаги эрувчанлигини қийинлаштиради ёки захарли ҳисобланади. Шунинг учун TiO_2 технологик жиҳатдан юқори фаоллиги, арзонлиги, захарли эмаслиги ва кўплаб ишлаб чиқарилувчи кимёвий барқарор маҳсулот эканлиги билан устун туради[23].

Келтирилган энергетик омиллардан ташқари фотокаталитик жараённинг тезлиги катализаторнинг солиштирма юзасига, юза фаол марказининг табиатига, фотогенерацияловчи зарядларнинг локалланиш даражасига ва системанинг бошқа кўрсаткичларига боғлиқ бўлиб, TiO_2 нинг кристал тузилиши ва олиниш усулидан келиб чиқади. Ярим ўтказгичли материаллар асосидаги янги юқори самарали фотокаталитик системаларни олишга фақат фотокатализаторларнинг молекуляр-кластер даражадаги фото- ва электрофизикавий хоссалари шунингдек, термодинамик ва кристаллокимёвий хоссалари имкон яратади. Фотокатализаторнинг узун тўлқинли соҳадаги спектрал сезгирлиги диапазонини кенгайтириш, кимёвий барқарорлигини ошириш ярим ўтказгичли материалларнинг фотокаталитик хоссаларини оширишда, уларнинг электрон ҳолатини энергетик жиҳатдан мақсадли ўзгартириш учун оралиқ металллар (Pt, Pd, Au, Ni, Sr, Mo, W, Mn, Fe, Nb, Se, Co ва бошқалар) киритилади.

TiO_2 нинг наноўлчамли заррачаларининг бошқа элементлар (Pt, Pd, Au, Ni, Nb, W, Mn, Fe, Se, Co ва бошқалар) нинг оксид ва сульфидлар билан комбинациялари бир катор композитлар таркибига кириб бошланғич TiO_2 га нисбатан юқори фотокаталитик, шунингдек термо- ва кимёвий барқарорлик хоссаларини беради. Силикатли материалларнинг Si ва Zn сульфидлари нанозаррачалари билан композисияси асосидаги нанотузилишли ярим ўтказгичли композитларни олишнинг золь-гель методи ишлаб чиқилган[24].

II ТАЖРИБА ҚИСМ

2.1. Қўлланилган кимёвий бирикмалар ва қурилмалар

Фаоллантирилган кўмир асосида нанотузилишли гетероген каталитик системалар олинди ва у *м*-крезолни виниллаш учун қўллашда фойдаланилди. Винилловчи сифатида ацетилендан фойдаланилди.

м-Крезолни винил эфирини гетероген шароитда синтези учун катализаторнинг фаол компоненти сифатида фаоллантирилган кўмирга шимдирилган КОН қўлланилди.

Ацетилен кальций карбиддан олинди ёки айрим ҳолатларда Навоий-азотда ишлаб чиқарилган ацетилен баллонларида қўлланилди. Фойдаланишдан олдин уни триэтиламин, тўйинган ишқор эритмалари ўтказиб тозаланди, концентрланган сульфатда қурилди.

м-Крезол –ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик. Ишлатиш олдидан вакуумда ҳайдаб олинди. Унинг физик доимийликлари қуйидагича: $T_{\text{қай.}}=127-128^{\circ}\text{C}$ (10-13 мм с.у.), $n_4^{20}=1.5420$ [25].

Калий гидроксид –КОН “анализ учун тоза” маркали оқ кристалл модда бўлиб, виниллаш жараёнида катализатор фаол компоненти сифатида қўлланилди.

Фаоллантирилган кўмир – «АУ-Л» маркали[26].

Диэтил эфири – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик. 24 соат давомида керакли миқдордаги кальций хлорид билан қурилди, ҳайдаб олинди эфир ва натрий метали ташланди. Бир суткадан сўнг абсолют эфир фойдаланишга тайёр бўлди.

$T_{\text{қай.}} 34^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,7125 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,3518$ [27].

2.2. Нанозаррачали катализатор асосини олиш усуллари

Фаоллантирилган кўмир намуналарини майдалаш қуйидаги усул бўйича олиб борилди: стаканга бошланғич компонент намунаси олинди, 60 минут давомида ультратовушли диспергация қилинди. Фаоллантирилган кўмир намунасининг маълум қисми олиниб, микроскопик таҳлил қилинди.

Стакандаги намуна қуритиш шкафида қуритилиб, ҳар бир фракциянинг унуми аниқланади.

Олинган натижалар асосида тақсимланиш зичлиги ҳар бир фракциянинг таркиби оралиқларнинг чегара ўлчами фарқига нисбатан ҳисобланди[28].

$$\rho \times m/(a_2-a_1)$$

Бу ерда m -барча фракциялар, г; a_2 -катта заррачалар ўлчами, мкм.;

a_1 -кичик заррачалар ўлчами, мкм. .

Микроскопик кузатишлар МБИ-6 оптик микроскопида ўтувчи ва кутбланган нурлар билан ўтказилди ва ва РЭМ-200 қурилмасида текширилди

Кукунсимон сорбентнинг заррачалар ўлчами бўйича дисперс таркиби муҳим хусусият ҳисобланади ва унинг сифатини аниқлайди.

Аэрозоллар ва кукун заррачаларининг дисперс таркибини ўлчашнинг турли усуллари мавжуд. Бундай усулларни танланиши заррачалар дисперс таркибига, ҳосил бўлиш табиатига ва шунингдек уларни махсус соҳаларда қўлланилишига ҳам боғлиқ[29].

Дисперс системаларнинг асосий хусусиятларидан бири заррача ўлчами бўлиб, бу белгиланган ҳажм бўйича заррачаларнинг ўлчамининг тақсимланишидир.

Дисперс таркибининг хусусиятлари жадвал, график ёки тақсимланиш функциясини ифодаловчи математик тенглама орқали ифодаланади.

Дисперсион анализнинг методларидан бири бу заррачаларнинг ўлчамини микроскопик таҳлил қилишдир. Оптик микроскоп ёрдамида аэрозол ва кукунларнинг дисперс таркибини ўрганиш микроскопнинг кўриш майдонида заррачаларнинг ўлчами, сони ва шакллари аниқлаш орқали амалга оширилади[30].

Фаоллантирилган кўмир намунаси ўлчамини кичрайтириш учун ультратовушли ишлов берилди. Ультратовушли диспергатор ҳар бир

фракция суспензияси 0,6 А, 38 кГц шароитда УЗДН – 2Т ультратовушли диспергаторда 3 минут давомида 30 секунд оралиғида музли сув билан совитиш орқали олиб борилди.

2.3. Гетероген катализатор тайёрлаш усули

М-крезолни виниллаш учун катализатор сифатида нанотузилишли фаоллантирилган кўмирга шимдирилган калий гидроксидидан фойдаланилди. Катализатор шимдириш усулида қуйидагича тайёрланди: 50 мл сувга 21,43 г КОН қўшилди ва 30 %ли эритма ҳосил қилинди. Чашкага 50 г нанотузилишли фаоллантирилган кўмир солинди ва унга тайёрланган калий гидроксиди эритмаси қўшилди, шиша таёкча ёрдамида аралаштириб турилган ҳолда секин аста қиздирилиб сув қуруқ, силжувчан ҳолатга келгунча парлантирилди.

Кейин эса олинган катализатор 3 соат давомида 150 °С ҳароратда қуриштиш шкафида қуритилди. Олинган катализатор чангдан (майда бўлакчалардан) тозаланди. Олинган катализатор реакция учун қўлланилди.

2.4. Катализатор иштирокида виниллаш реакцияси

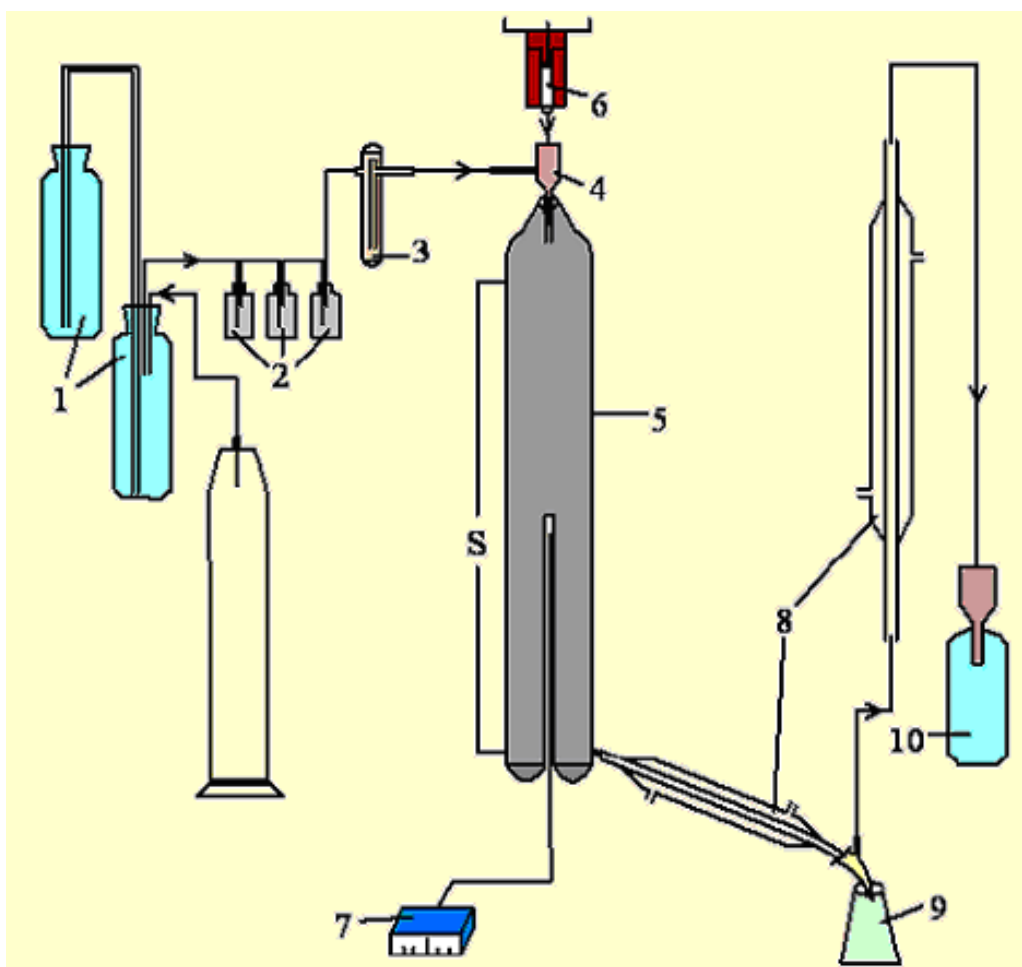
м-Крезолни гетероген-каталитик виниллаш учун қуйидаги схемада келтирилган қурилмадан фойдаланилди (1-расм).

Ацетилен газгольдерга (1) йиғиб олинди ва ишлатиш учун 3 та склянкадан иборат қуриштиш системаси (2) 30% ли моноэтаноламин эритмаси, тўйинган ишқор эритмаси ва сульфат кислота эритмаси орқали реакторга берилди. Реакцияга бериладиган ацетилен миқдори реометр (3) орқали назорат қилинди. Кейин эса аралаштиргич (4) орқали катализатор жойлаштирилган реакторга (5) берилди. м-Крезол эса дозатор (6) дан аралаштиргич орқали реакторга берилди.

Реактор ҳарорати логометр (7) ёрдамида аниқланди, автотрансформатор орқали эса назорат қилинди.

Реакцион аралашма (катализат) хона ҳароратигача совитгич (8) ёрдамида совитилди, йи-гичга (9) йиғилди. Реакцияга киришмаган газлар (асосан ацетилен) эса срвитгич орқали газгольдерга (10) йиғилди.

Илмий-тадқиқот ишида диаметри 32 мм бўлган реактордан ва диаметри 4-5 мм бўлган катализатордан фойдаланилди. Реактор диаметри (D_p) нинг катализатор намунаси ўлчами (D_k) га нисбати 8:6 га тенг. ($D_p/D_k \times 8:6$)[31].

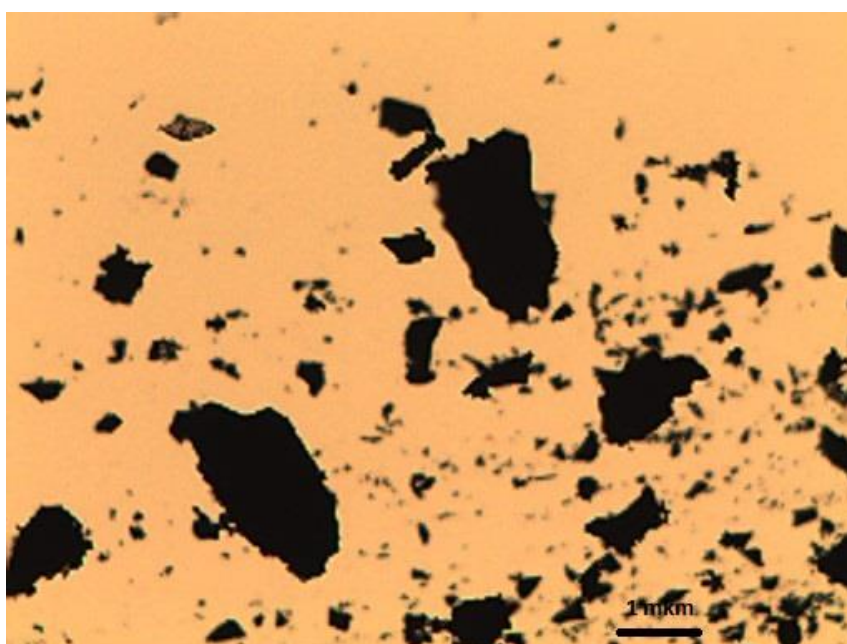


1-Расм. м-крезолни гетероген-каталитик виниллаш реактори қурилмаси схемаси: 1-газгольдер; 2- қуриштиш скрубберлари; 3- реометр; 4-араштиргич; 5-реактор; 6-дозатор; 7-логометр; 8-совитгичлар; 9-йиғгич; 10-газгольдер.

III БОБ. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ

3.1. Нанотузилишли фаоллантирилган кўмирни олиш

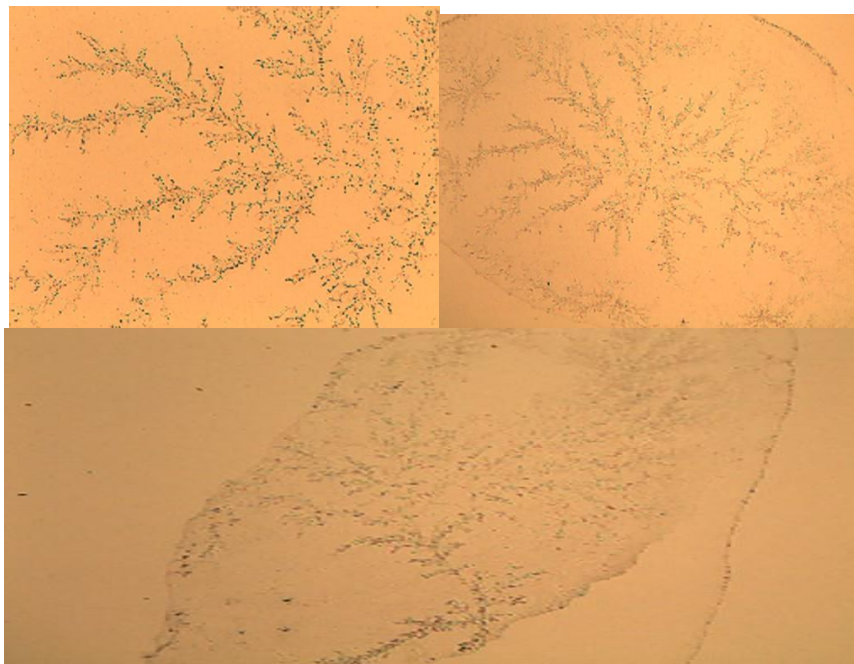
м-Крезолни виниллаш реакциясини амалга ошириш учун қўлланиладиган катализаторни ишлаб чиқиш мақсадида фаоллантирилган кўмир нанотузилишли ҳолатга ўтказилди. Бунинг учун фаоллантирилган кўмир намунаси заррачаларининг ўлчами аниқланди. Унинг асосий қисмини ўлчами 1-3 мкм (2-расм) ташкил этади.



2-Расм. Фаоллантирилган кўмир намунасининг дастлабки микроскопик тасвири

Фаоллантирилган кўмир намунаси ўлчамини кичрайтириш мақсадида микроскопик усул орқали дисперсион таҳлил ўтказилди. Бунинг фаоллантирилган кўмир намунасига ультратовушли ишлов берилди. Шу мақсадда фаоллантирилган кўмирни сувли суспензияси (150 мл сув ва 5 г фаоллантирилган кўмир) 0,6 А, 38 КГц шароитда 60 мин давомида ультратовушли ишланди. Ҳар 3 минут оралиғида жараён тўхтатилди ва стакан 30 секунд атрофида музли сув билан совутилди. Кейин эса микроскопик усулда заррача ўлчамлари аниқланди. Қуйидаги расмда (3-

расм) 60 минутли диспергациядан кейинги фаоллантирилган кўмир заррачасини микроскопик тасвири келтирилган.



3-Расм. фаоллантирилган кўмир намунасининг 60 минут давомида диспергацияланганидан кейинги микроскопик тасвири.

Шундай қилиб, УЗДН2Т ультратовушли диспергатор қурилмасида микроскопик усул орқали дисперсион таҳлил натижасида 60 минут давомида 200-250 нм ўлчамли фаоллантирилган кўмир намуналари олинди. Диспергация вақтининг оширилиши заррача ўлчамига деярли таъсир этмайди[32]. Олинган нанотузилишли фаоллантирилган кўмир намунаси *м*-крезолни виниллаш учун қўлланилган катализатор тайёрлашда фойдаланилди.

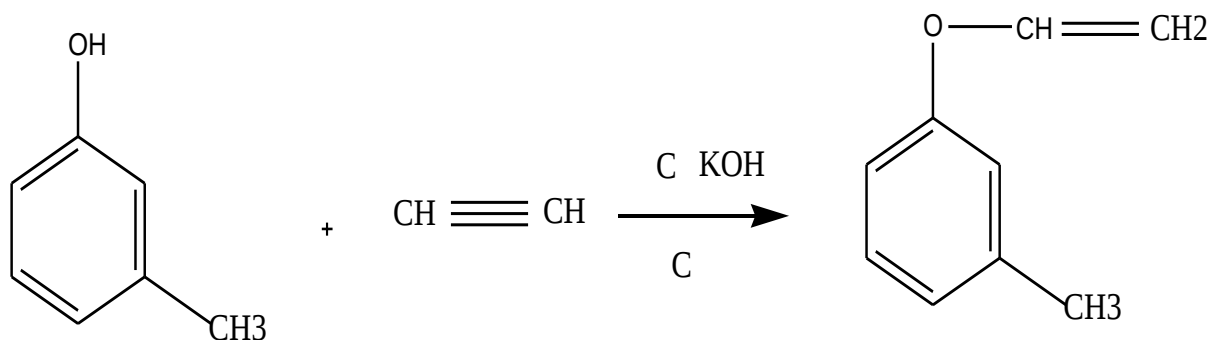
3.2. *м*-Крезолни фаоллантирилган кўмир асосидаги нанотузилишли катализатор иштирокида гетероген-каталитик виниллаш

Фенол ва унинг ҳосилаларини, жумладан, *м*-крезолни виниллаш ёки тадқиқотчилар томонидан бир мунча ўрганилган. Бунда ушбу туркум бирикмаларни гомоген усулда юқори асосли МОН-ДМСО (М-Li, Na, K) системалар иштирокида, гетероген усулда эса турли маркали

фаоллантирилган кўмирга шимдирилган калий гидроксиди катализаторлари иштирокида амалга оширилган[33].

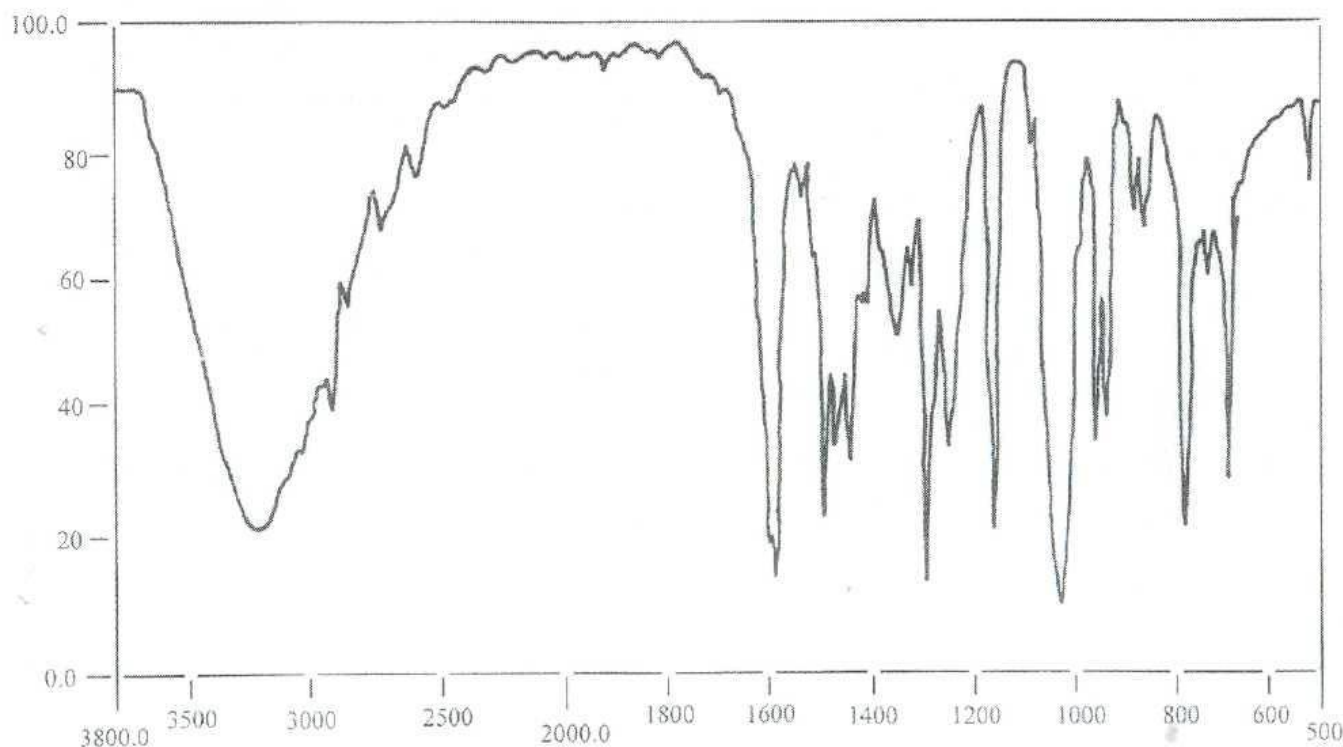
Ушбу ишда *m*-крезолни нанотузилишли ўзак ташувчи – фаоллантирилган кўмирга калий гидроксиди (катализатор массасига нисбатан 30%) шимдириш натижасида тайёрланган гетероген катализатор иштирокида виниллаш реакциялари ўрганилди. Катализатор тайёрлаш учун 200-250 нм ўлчамда майдаланган фаоллантирилган кўмир намунаси олинди. Жараён вертикал жойлаштирилган кварц шишадан тайёрланган оқимда ишлайдиган реакторда олиб борилди[34].

m-крезолни виниллаш жараёнига реакция хароратининг таъсири ўрганилди. Реакция учун олинган катализатор хажми 70 мл, реактор диаметри эса 30 мм. Дастлаб катализаторни фаол ҳолатга ўтказиш учун 6 соат давомида қуруқ тажриба (натижасиз) ўтказилди. Бу вақт давомида катализатор маълум фаолликка эришади ва бир хил ҳолатда (стабил фаолликда) ишлайди. Ҳарорат таъсири 180-300⁰С оралиғида ўрганилди. Бунда *m*-крезолни винил эфири ҳосил бўлиши аникланди. Реакция схематик тарзда қуйидагича боради[35].



Синтез килинган *m*-крезолнинг винил эфири катализатор таркибидан диэтил эфирда экстракция қилиш, қуриштириш ва бир неча марта ҳайдаш орқали тозалаб олинди. Унинг тозаллиги газ-суюқлик хроматографиясида аникланди. Хроматограммада битта ютилиш чўккиси ҳосил бўлди. Ушбу модданинг физик доимийликлари аникланди: Брутто формуласи $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, қайнаш ҳарорати 117 -118⁰С, зичлиги 0,9496 г/см³ *m*- крезол винил эфирининг тузилиши ИҚ- спектр таҳлили натижасида исботланди[36].

m-Крезолнинг винил эфири ИҚ-спектрида (4-расм) винил гурухи кушбоғи $1650-1600\text{ см}^{-1}$ соҳада, эфир гурухига (C-O-C) ҳос ютилиш чизиғи 1250 ва 1150 см^{-1} соҳада, алмашинган ароматик ҳалқа эса $790-700$ ва $725-685\text{ см}^{-1}$ соҳаларда намоён бўлди. Ушбу ҳолатлар *m*-крезолнинг винил эфири тузилишига мос келади.



4-Расм. *m*-Крезолнинг винил эфири ИҚ спектри.

Гетероген каталитик реакцияларда жараён боришига ва маҳсулот унумига таъсир қилувчи асосий омиллардан бири ҳарорат ҳисобланади. Шунинг учун *m*-крезолни нанотузилишли катализатор иштирокида гетероген усулда виниллаб, *m*-крезолни винил эфири синтези жараёнига ҳарорат таъсири ўрганилди. Олинган натижалар жадвалда келтирилган (2-жадвал).

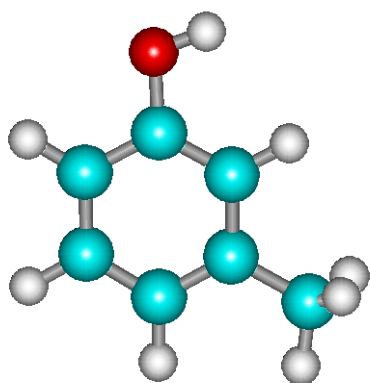
м-Крезолни нанотузилишли гетероген катализатор иштирокида
виниллаш жараёнига ҳарорат таъсири.

Тажриба т/р	Ҳарорат °С	м-Крезолни винил эфири унуми %
1	180	20.0
2	200	25.3
3	220	36.5
4	240	50.6
5	260	59.2
6	280	63.4
7	300	59.0

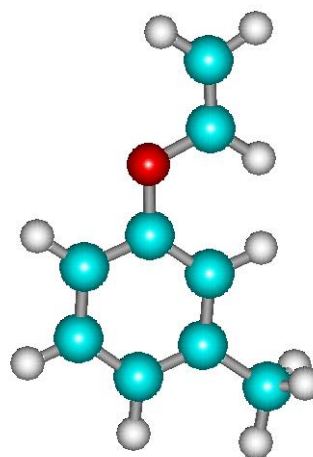
Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, ўрганилган ораликда ҳарорат маҳсулот унумига кескин таъсир кўрсатади. 180-300⁰ оралиғида м-крезолнинг винил эфири унуми максимум орқали ўтади. Маҳсулот унумининг максимал қиймати 280⁰С да кузатилди. Ҳарорат 180⁰С дан 280⁰С гача оширилганда маҳсулот унуми мос равишда 20,0 дан 63,4% га ортади. Ҳароратнинг янада оширилиши маҳсулот унумига салбий таъсир кўрсатади[37]. Масалан, 300⁰С да м-крезолни винил эфири назарийга нисбатан 59,0% унум билан ҳосил бўлди. Юқорида келтирилган оптимал ҳароратни, бошланғич моддаларни (асосан ацетиленни) кузатилган оптимал ҳароратга яқин ҳароратларда катализатор сиртида адсорбцияланишининг юқори бўлиши орқали тушунтириш мумкин. Чунки газ фазадаги гетероген катализ албатта бошланғич моддаларни (ҳеч бўлмаганда биттасини) қаттиқ катализатор сиртида адсорбцияланиши орқали боради. Газ моддаларнинг қаттиқ сиртда адсорбцияланиши эса ҳарорат ортиши билан максимум орқали ўтади[38].

Кимёвий реакцияларни боришида, кетиш қонуниятларини аниқлашда, молекуланинг реакцион қобилиятини ўрганишда квант-кимёвий тадқиқотларнинг, жараёни математик моделлаштиришнинг роли катта. Шунинг учун ацетилен билан м-крезолнинг газ фазадаги гетероген-каталитик

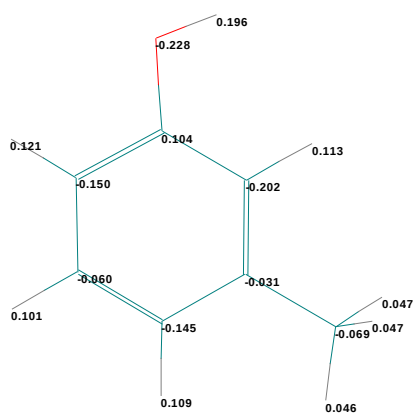
реакциясини ўрганишда бошланғич моддани хусусиятлари билиш, ҳосил бўлган моддани тўлиқроқ тавсифлаш учун *m*-крезол ва унинг винил эфири молекулаларини фазовий тузилиши, зарядларнинг тақсимланиши ва электрон зичлиги компьютер дастурлари ёрдамида ўрганилди (5-расм)[39].



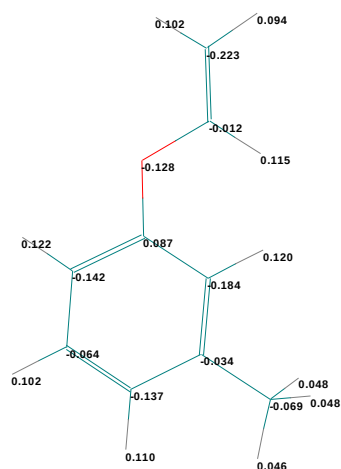
m-Крезол молекуласини фазовий тузилиши



m-Крезолни винил эфири молекуласини фазовий тузилиши

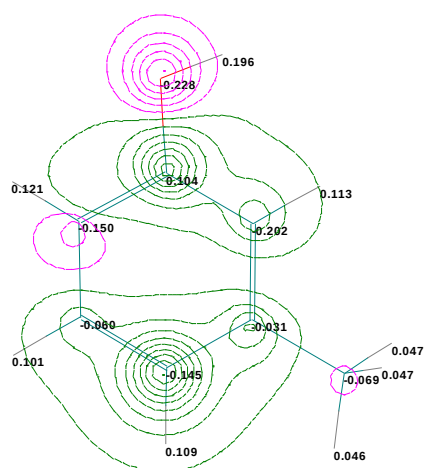


m-Крезол молекуласида зарядларнинг



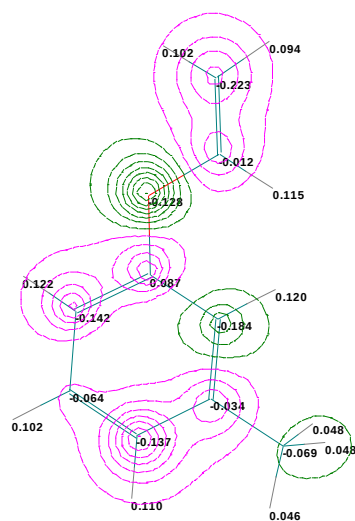
m-Крезол винил эфири молекуласида

тақсимланиши



м-Крезол молекуласида
зичликнинг тақсимланиши

зарядларнинг тақсимланиши



электрон м-Крезол винил эфири молекуласида
электрон зичликнинг тақсимланиши

5-Расм. м-Крезол ва унинг винил эфири молекуласининг квант-кимёвий
ҳисоблашлари

ХУЛОСА

1. Нанотузилишли катализаторларнинг олинishi ва қўлланилиш соҳасига оид адабиёт маълумотлари йиғилган, таҳлил қилинган ва ишнинг мақсад-вазифалари аниқланган.
2. Фаоллантирилган кўмир намунасининг ультратовушли диспергаторда наноўлчамли заррачаси олинган ва унинг ўлчами микроскопик таҳлил натижасида 200-250 нм эканлиги кўрсатилган.
3. Шимдириш усули ёрдамида фаоллантирилган кўмир ва калий гидроксиди асосида нанотузилишли катализатор ишлаб чиқилган.
4. Тайёрланган нанотузилишли катализатор иштирокида *m*-кресол ва ацетиленнинг газ фазадаги гетероген-каталитик реакцияси амалга оширилган. Жараёнда *m*-кресолнинг винил эфири ҳосил бўлиши ИҚ-спектри ёрдамида исботланган.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические наноккомпозиты. Успехи химии. 2000. №1 (69). С. 59.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. Пер. англ. – М.: Мир, 1982, Ч. 1-2.-1127с.
3. Neoh. K.G., Tan K.K., Goh P.I., Huang S.W., Kang E.T. and Tan K.L.
Electroactive polymer – SiO₂ nanocomposites for metal uptake. //Polymer
4. Рахманбердиев Г., Аулбеков С., Мухамеджанов М. и др. //Тез. докл. Всесоюз. Науч. конф. «проблемы модификация природных и синтетических волокнообразующих полимеров» .Москва, 29-30 окт. 1991. М., стр. 90.
5. Шабанова Н.А. Саркисов П.Д. Основы золь - гель технологии нанодисперсного кремнезема, М.; ИКЦ «Академкнига», -2004. 207 С.
6. Mackenzie J.D., Bescher E. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. Acc. Chem. Res. 2007. №40. P. 810.
7. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Абдурахманова Л.А., Ушакова Г.Г. Гибридные органо–неорганические связующие, получаемые по золь–гель технологии и их практическое использование в композиционных материалах. //Известия Казгасу 2010 №(14), с. 273-277.
8. Галбрайт Л.С., Целлюлоза и ее производные, М: ХИМИЯ 1996.254с
9. Y.W. Sun, Y.J. Wang, W. Guo, T. Wang, G.S. Luo. Triblock copolymer and poly(ethylene glycol) as templates for monolithic silica material with bimodal pore structure. Microporous and Mesoporous Materials. 2006. № 88. 31–37
10. Olim Ruzimuradov, Suvon Nurmanov, Yumi Kodani, Ryoji Takahashi & Ikuya Yamada Journal of Sol-Gel Science and Technology
11. Ruzimuradov O.N., Nurmanov S.E., Kazuki Nakanishi, Facile formation of hierarchically porous oxide ceramics via sol-gel process. Материалы республиканской научно-технической конференции “Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан”, Навои, 12-14 мая 2011г. С.232.
12. Ruzimuradov O.N., Nurmanov S.E., Kazuki Nakanishi, Sadikov M.Q. Hierarchically porous monolithic materials for chromatographic separations, wastewater treatment and water purification. Сборник трудов Республиканской научно-практической конференции “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами” 20-21 мая 2011 г. Карши, С 14.
13. Сирлибоев Т.С., Нурмонов С.Э., Тиркашев И., Содиков М.Қ., Калядин В.Г., Акромуллоев А.А. // кинетика и катализ. Тош. 2007. стр.152.
14. Механизм катализа часть 1 Новосибирск 1984 стр.214
15. Катализ в промышленности часть 2 Москва «Мир» 1986. стр.291.
16. Механизм катализа часть 2 Новосибирск 1984. стр.215.
17. Введение в теорию гетерогенного катализа. Мос. 1981 стр.215.
18. Катализ в промышленности часть 1 Москва «Мир» 1986. стр.324.
19. Рустамов Х. Физика кинетики Тош. 2000. стр. 486

20. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гонрачук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. стр.125-129.
21. Рўзимурадов О.Н., Нурмонов С.Э. Структурно – сорбционные исследования полимер-темплатированных титановых пористых материалов. Вестник НУУз, Ташкент, 2010, №4, -С.72-75.
22. Рўзимурадов О.Н., Негматов С.С., Кабулов Б.Д., Sermon Paul A. Гибридные полимер/неорганические ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) наноструктурные материалы как новое поколение адсорбентов и фотокатализаторов. 2009. Ташкент, -С.123-125.
23. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. - Л. Химия: - 1982.
24. Паус К.Ф., Печерская В.С. Очистка воды от органических токсикантов // - 2001 -№1. - С.13-14.
25. Козлов К.А. Использование минеральных сорбентов для обезвреживания сточных вод коксохимического производства. /Современные проблемы экологии: доклады всероссийской научно-технической конференции. Книга II – Москва–Тула 2006 г. –С. 83-86..
26. Пичахчи О.Ю., Трошина Е.А. Изучение возможности применения новых веществ для сорбционной очистки сточных вод. ДонНТУ, - 2004. - №4-С.14-16.
27. Печерская В.С., Паус К.Ф. Технология адсорбционной очистки воды от органических токсикантов // 2002 -№1. - С.23-25.
28. Кинле З. Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л. Химия: - 1984.
29. Мирхамитова Д.Х, Рўзимурадов О.Н., Нурманов С.Э., Новые подходы формирования наноструктурных катализаторов для синтеза виниловых соединений. конф. Навоий 2013.
30. Анаников В.П. Гомогенные, гетерогенные и наноразмерные каталитические системы в органическом синтезе. IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ-процессах переработки углеводородов и полимеризации» 13–16 апреля, 2010 г. Листвянка, Иркутской обл. Сборник тезисов докладов. С. 9.
31. Бухтияров В.И., Бекк И.Э. Катализаторы с наноструктурированным активным компонентом на основе благородных металлов: синтез и исследование размерных эффектов, «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ-процессах переработки углеводородов и полимеризации» 13–16 апреля, 2010 г. Листвянка, Иркутской обл. Сборник тезисов докладов. С.12.
32. Proceedings of Turin polytechnic University in Tashkent. Tash. 2012.
33. Нурмонов С.Э. Мирхамитова Д.Х, Рўзимурадов О.Н. Пиперидинни каталитик виниллаш реакцияси. Биоорганик кимё фани муаммолари Республика конференцияси. Наманган, 2011, Стр.44-46.
34. Касимова О.Х., Сирлибаев Т.С., Нурманов С.Э., Калядин В.Г.. Получение винилового эфира 2,4-дибромфенола. УзМУ хабарлари журнали. 2003, №3, С.57-59.
35. Нурманов С.Э., Геворгян А.М., Ш.А.Матмуротов, Касимова О.Х., Калядин В.Г., Сирлибаев Т.С.. Синтез винилфенилового эфира и

- применение его в качестве аналитического реагента. Журнал прикладной химии, 2002, т.75, вып.3., С.491-493.
36. Nurmanov S.E.,Gevorgyan A.M., Matmurotov Sh.A., Kasimova O., Sirlibaev T.S., and Kalyadin V.G..Synthesis of Vinyl Phenyl Ether and Its Usig for Ammetric Titration of Silver(I). Russian Journal of Applied Chemistry. Vol. 75, No. 3, 2002, pp. 480-482.
- 37.Геворгян А.М., Матмуротов Ш.А., Мухамедгалиева У.А., Нурманов С.Э., Р.М.Караев. Электрохимическое окисление феноксивинила и его использование в качестве аналитического реагента на ионы металлов в неводной амперометрии. Журн.ХПС, 2000, спец. вып., С.90-91.
38. Нурманов С.Э., Касимова О.Х., Калядин В.Г., Сирлибаев Т.С.. Синтез винилового эфира *м*-крезола. Журн.ХПС, 2000, спец. вып., С.85.
- 39.Касимова О.Х., Нурманов С.Э., Сирлибаев Т.С. Кинетика синтеза винилового эфира *п*-бромфенола. УзМУ хабарлари журнали, 2003.