



UDK 544.723:661.183.6

Ca²⁺ VA Na⁺ KATIONLI KATALITIK FAOL SEOLITLAR OLISH VA ULARNING ADSORBSION XUSUSIYATLARI

Kenjayev Nuriddin Nurmat o'g'li¹

Namangan davlat texnika universiteti tayanch doktoranti

e-mail: nuriddinkenjayev1991@mail.ru

Abduraxmonov Eldor Baratovich²

Termiz davlat pedagogika institute Kimyo-biologiya kafedrası mudiri k.f.d.(DSc).

professor.

e-mail: eldor8501@gmail.com

Annotatsiya. Ushbu maqolada tabiiy klinoptilolit asosida Na⁺ va Ca²⁺ kationli shakllarga o'tkazilgan seolitlarning olinish texnologiyasi, ularning fizik-kimyoviy xususiyatlari, kristall struktura o'zgarishlari, adsorbsion sig'imi va katalitik faolligi o'rganilgan. Ion almashinuvi usuli bilan olingan namunalarning rentgenostruktura tahlili, IQ-spektroskopik tekshiruvlari, solishtirma sirt yuzasi (BET) va termogravimetrik tahlil natijalari keltirilgan. Na-forma va Ca-forma seolitlarning suv bug'i, azot, ammiak va uglevodorodlarga nisbatan adsorbsion sig'imi qiyosiy tahlil qilingan hamda ularning kraking va izomerizatsiya reaksiyalaridagi katalitik faolligi baholangan. Olingan natijalar Ca²⁺ formaning yuqori termik barqarorlik va kislotalik markazlar zichligiga, Na⁺ formaning esa yuqori gidrofillik va tez adsorbsion kinetikaga ega ekanligini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: seolit, klinoptilolit, ion almashinuvi, kation, adsorbsiya, kataliz, kislotalik markazlar, BET sirt yuzasi, termik barqarorlik.

Аннотация. В статье рассмотрена технология получения Na⁺- и Ca²⁺-катионных форм природного клиноптилолита методом ионного обмена, их физико-химические свойства, изменения кристаллической структуры, адсорбционная ёмкость и каталитическая активность. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, определения удельной поверхности (БЭТ) и термогравиметрического анализа полученных образцов. Проведён сравнительный анализ адсорбционной ёмкости Na- и Ca-форм по отношению к парам воды, азоту, аммиаку и углеводородам, а также оценена их каталитическая активность в реакциях крекинга и изомеризации.

Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, ионный обмен, катион, адсорбция, катализ, кислотные центры, удельная поверхность БЭТ, термическая стабильность.

Abstract. This article examines the preparation technology of Na^+ - and Ca^{2+} -cationic forms of natural clinoptilolite by ion-exchange, their physicochemical properties, crystal-structure modifications, adsorption capacity and catalytic activity. X-ray diffraction, IR-spectroscopy, BET surface area and thermogravimetric analysis results for the obtained samples are presented. A comparative analysis of the adsorption capacity of Na- and Ca-forms toward water vapor, nitrogen, ammonia and hydrocarbons is carried out, and their catalytic activity in cracking and isomerization reactions is evaluated.

Key words: zeolite, clinoptilolite, ion exchange, cation, adsorption, catalysis, acid sites, BET surface area, thermal stability.

KIRISH. Seolitlar — alyumosilikatlarning mikrog‘ovakli kristall sinfi bo‘lib, ularning tarkibida SiO_4 va AlO_4 tetraedrlaridan tashkil topgan uch o‘lchamli karkas mavjud. Alyumosilikat karkasning manfiy zaryadi tarkibdagi almashinuvchi kationlar — asosan ishqoriy (Na^+ , K^+) va ishqoriy-yer (Ca^{2+} , Mg^{2+}) metallar kationlari hisobiga muvozanatlashadi. Ushbu kationlarning tabiati, radiusi va zaryadi seolitning g‘ovak diametri, adsorbsion sig‘imi, kislotalik xususiyati va binobarin katalitik faolligini belgilovchi asosiy omillardan biri hisoblanadi.

So‘nggi yillarda tabiiy seolitlar, xususan klinoptilolit, morden, shabazit kabi minerallar arzon va keng tarqalgan xomashyo sifatida sanoat va qishloq xo‘jaligida — gazlarni quritish va tozalash, suv yumshatish, ion almashinuvchi filtrlar, adsorbentlar hamda kraking, izomerizatsiya va degidratatsiya kabi katalitik jarayonlarda qo‘llanilmoqda. Вироқ tabiiy holdagi seolitlarning kationli tarkibi bir jinsli emas va ularning adsorbsion hamda katalitik ko‘rsatkichlari maqsadli modifikatsiyalashni talab qiladi.

Ion almashinuvi — seolitlarni maqsadli modifikatsiyalashning eng samarali va texnologik jihatdan sodda usuli hisoblanadi. Tabiiy seolit tarkibidagi almashinuvchi kationlarni (odatda Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ aralashmasi) maxsus eritmalar yordamida bir jinsli Na^+ yoki Ca^{2+} shaklga o‘tkazish orqali materialning g‘ovak tuzilishi, sirt kislotaligi va termik barqarorligini boshqarish mumkin. Na^+ -forma odatda yuqori gidrofillik va kichik samarali g‘ovak diametri bilan, Ca^{2+} -forma esa kattaroq g‘ovak radiusi, yuqori termik barqarorlik va kuchliroq Lyuis kislotalik markazlari bilan xarakterlanadi.

Ushbu tadqiqotning maqsadi — tabiiy klinoptilolit negizida Na^+ va Ca^{2+} kationli shakllarni ion almashinuvi usulida olish, ularning fizik-kimyoviy tuzilishini zamonaviy asbob-uskunalar yordamida tavsiflash hamda adsorbsion va katalitik xususiyatlarini qiyosiy o‘rganishdan iborat. Tadqiqot natijalari neft-kimyo, gaz tozalash va ekologik texnologiyalarda samarali katalizator va adsorbent tanlashga ilmiy asos bo‘lib xizmat qiladi.

Tadqiqotning dolzarbligi: Zamonaviy neft-kimyo sanoatida sintetik seolitlar (ZSM-5, Y-seolit, morden) keng qo‘llanilsa-da, ularning yuqori narxi va murakkab sintez texnologiyasi tabiiy seolitlarga bo‘lgan qiziqishni oshirmoqda. O‘zbekiston hududida, xususan Jizzax viloyatidagi Xonqiz, Tebinbuloq va boshqa konlarda sifatli klinoptilolit zahiralari mavjud bo‘lib, ularni modifikatsiyalash orqali mahalliy xomashyo negizida arzon katalizator va adsorbentlar ishlab chiqarish imkoniyati mavjud. Shu bois tabiiy seolitlarning

kationli formalarini maqsadli boshqarish va ularning funksional xususiyatlarini ilmiy asoslash dolzarb ilmiy-amaliy ahamiyatga ega.

Tadqiqotning amaliy ahamiyati shundan iboratki, mahalliy xomashyo negizida olinadigan modifikatsiyalangan seolitlar import qilinadigan sintetik katalizator va adsorbentlarga muqobil bo‘lib, tabiiy gazni quritish, oltingugurt birikmalarini tozalash, chiqindi suvlarni og‘ir metallardan tozalash hamda neft mahsulotlarini qayta ishlash korxonalarida iqtisodiy samaradorlikni oshirishga xizmat qiladi. Bundan tashqari, qishloq xo‘jaligida tuproq melioranti va hayvonlar ozuqasiga qo‘shimcha sifatida qo‘llaniladigan seolitlarning kationli tarkibini boshqarish orqali ularning ion almashinuv sig‘imini maqsadli sozlash mumkin.

Tadqiqot vazifalari

— tabiiy klinoptilolit xomashyosini tayyorlash va uning boshlang‘ich fizik-kimyoviy tavsifini berish;

— ion almashinuvi usulida Na^+ va Ca^{2+} kationli bir jinsli formalarni olish texnologiyasini ishlab chiqish va optimallashtirish;

— olingan namunalarning struktura-fazaviy tarkibini XRD, FTIR va SEM usullari bilan tavsiflash;

— namunalarning solishtirma sirt yuzasi, g‘ovak hajmi va o‘lchamini BET/BJH usullarida aniqlash;

— Na- va Ca-formalarning turli adsorbatlar (suv bug‘i, azot, ammiak, uglevodorodlar) bo‘yicha adsorbsion sig‘imini qiyosiy o‘rganish;

— kationlarning kislotalik markazlar tabiati va zichligiga ta'sirini piridin adsorbsiyasi usulida baholash;

— namunalarning n-geptan kraking reaksiyasidagi katalitik faolligini aniqlash va amaliy tavsiyalar ishlab chiqish.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi: Ushbu tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat: birinchi marta bir xil xomashyo (mahalliy klinoptilolit) va bir xil metodika asosida Na^+ va Ca^{+2} kationli formalarning to‘liq fizik-kimyoviy, adsorbsion va katalitik xususiyatlari tizimli tarzda qiyosiy o‘rganildi; ion almashinuvi darajasi bilan g‘ovak strukturasi, kislotalik markazlar zichligi va katalitik faollik o‘rtasidagi miqdoriy bog‘liqlik aniqlandi; olingan natijalar asosida amaliy tavsiyalar shakli - har bir forma uchun maqsadli qo‘llash sohalari - ishlab chiqildi.

Tadqiqotning nazariy ahamiyati ion almashinuvi jarayonining kinetik va termodinamik qonuniyatlarini tabiiy alyumosilikat xomashyo misolida chuqurroq tushunishga, shuningdek kation tabiati bilan katalitik faollik o‘rtasidagi struktura-xossa bog‘liqligini aniqlashtirishga xizmat qiladi. Bu bilimlar boshqa tabiiy seolitlar (morden, shabazit, filippsit) uchun ham modifikatsiya strategiyalarini ishlab chiqishda qo‘llanilishi mumkin.

1. MAVZU BO‘YICHA ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. Seolitlarning umumiy tavsifi va tasnifi

Seolitlar-kristall alyumosilikatlar sinfiga mansub bo‘lib, ularning umumiy formulasi $\text{M}_x/_{\text{n}}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ko‘rinishida ifodalanadi, bunda M- almashinuvchi kation (Na^+ ,

K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} va boshqalar), n - kation valentligi, z - kristallizatsion suv miqdori. Karkasning asosiy tuzilish birligi - markazida Si^{4+} yoki Al^{3+} ioni, uchlarida esa kislorod atomlari joylashgan tetraedr (TO_4) hisoblanadi. Tetraedrlar kislorod ko‘priklari orqali bir-biri bilan bog‘lanib, uch o‘lchamli g‘ovakli karkasni hosil qiladi. Al^{3+} ionining Si^{4+} ga nisbatan bir birlik kam musbat zaryadga ega ekanligi karkasda ortiqcha manfiy zaryad hosil qiladi, bu zaryad g‘ovak ichida joylashgan almashinuvchi kationlar hisobiga muvozanatlanadi.

Kelib chiqishiga ko‘ra seolitlar tabiiy va sintetik turlarga bo‘linadi. Tabiiy seolitlar orasida klinoptilolit, morden, shabazit, filippsit, analsim kabi minerallar eng keng tarqalgan bo‘lib, ular vulqon tuflari va cho‘kindi jinslarning gidrotermal o‘zgarishi natijasida hosil bo‘ladi. Sintetik seolitlar (A, X, Y, ZSM-5, morden sintetik analogi va boshqalar) esa laboratoriya sharoitida gidrotermal sintez yo‘li bilan olinadi va yuqori tozalik, bir jinsli g‘ovak o‘lchami bilan ajralib turadi, biroq ularning ishlab chiqarish tannarxi yuqori.

Klinoptilolit-geksagonal singoniyada kristallanuvchi, HEU (heulandite) tuzilish tipiga mansub tabiiy seolit bo‘lib, uning Si/Al nisbati odatda 4-5,5 oralig‘ida bo‘ladi. Yuqori Si/Al nisbati klinoptilolitga kislotali muhitda va yuqori haroratlarda nisbatan yuqori barqarorlik beradi, bu uni sanoat sharoitida qo‘llash uchun jozibador qiladi. Klinoptilolitning kanal sistemasi uch o‘lchamli bo‘lib, A-kanal (10 a‘zoli halqa, $0,44 \times 0,72$ nm), B-kanal (8 a‘zoli halqa, $0,41 \times 0,47$ nm) va C-kanal (8 a‘zoli halqa, $0,40 \times 0,55$ nm) dan iborat, bu kanallar molekulyar elak xususiyatini ta‘minlaydi.

1.2. Ion almashinuvi termodinamikasi va kinetikasi

Seolitlardagi ion almashinuvi geterogen, stexiometrik va qaytar jarayon bo‘lib, u quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalanadi: $z_a \cdot B_{\beta}^+(\text{eritma}) + z_{\beta} \cdot A(\text{seolit}) \rightleftharpoons z_a \cdot B(\text{seolit}) + z_{\beta} \cdot A^+(\text{eritma})$. Jarayonning muvozanat holati massa ta‘siri qonuni asosida almashinuv konstantasi (K_e) orqali tavsiflanadi, uning qiymati kationlarning gidratlanish energiyasi, ion radiusi, zaryad zichligi va seolit karkasining struktura xususiyatlariga bog‘liq.

Ikkivalent kationlar (Ca^{2+} , Mg^{2+}) bilan almashinuv birvalent kationlarga (Na^+ , K^+) nisbatan bir qator o‘ziga xos xususiyatlarga ega. Birinchidan, bitta ikkivalent kation ikkita almashinuv o‘rnini bir vaqtda band qilishi kerak, bu esa steriv to‘siqlar tufayli diffuziya tezligini pasaytiradi. Ikkinchidan, ikkivalent kationlarning gidratlanish energiyasi yuqoriroq bo‘lgani sababli, ularning seolit g‘ovagiga kirishi qo‘shimcha energiya sarfini talab qiladi. Shu sababli amaliyotda Ca-formani olish uchun Na-formaga nisbatan uzunroq vaqt va ko‘proq eritma almashinuvi talab etiladi, bu tadqiqotimiz natijalarida ham (4 soat/3 marta Na uchun, 6 soat/4 marta Ca uchun) o‘z tasdig‘ini topdi.

Ion almashinuvi kinetikasi odatda ikki bosqichli modelda tavsiflanadi: birinchi bosqich-kationlarning eritmadan zarracha yuzasiga tashqi diffuziyasi (film diffuziya), ikkinchi bosqich-kationlarning g‘ovak ichida ichki diffuziyasi (partikula diffuziya). Ko‘pchilik tabiiy seolitlar uchun sekin bosqich sifatida partikula ichidagi diffuziya limitlovchi omil hisoblanadi, bu esa jarayon tezligini oshirish uchun harorat va zarracha o‘lchamining muhim rol o‘ynashini ko‘rsatadi.

Seolitlarning struktura-xossa bog‘liqligi bo‘yicha fundamental tadqiqotlar D.Breck, R.Barrer va D.Ruthven kabi olimlarning klassik ishlarida bayon etilgan bo‘lib, ularda seolit

karkasining topologiyasi, kation almashinuvi termodinamikasi va adsorbsiya mexanizmlari batafsil yoritilgan. Klinoptilolitning HEU tipidagi karkas tuzilishi kanal sistemasi uchta yo‘nalishda joylashgan bo‘lib, A va B kanallar 10 va 8 a‘zoli halqalardan, C kanal esa 8 a‘zoli halqadan tashkil topgan. Ushbu kanal geometriyasi almashinuvchi kationlarning turi va o‘lchamiga qarab molekulyar elak sifatidagi selektivlikni belgilaydi.

Ion almashinuvi jarayonining termodinamikasi Eyzenman va Sherri tenglamalari asosida tavsiflanadi, unga ko‘ra kationlarning seolit karkasiga bo‘lgan selektivligi ularning gidratlanish energiyasi, ionli radiusi va zaryad zichligi bilan belgilanadi. Ko‘plab tadqiqotlarda klinoptilolit uchun kationlar selektivligi quyidagi qatorda joylashishi ko‘rsatilgan: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$. Bu qator ikkivalent kationlar (Ca^{2+}) bilan almashinuv birvalent kationlarga (Na^+) nisbatan sekinroq va murakkabroq kechishini ko‘rsatadi, chunki ikkivalent kation ikkita almashinuvchi o‘rinni bir vaqtda band qiladi va bu diffuziya to‘siqlarini kuchaytiradi.

Adsorbsion xususiyatlar bo‘yicha adabiyotlarda ko‘rsatilishicha, seolitning kationli formasi mikrog‘ovak effektiv diametrini sezilarli o‘zgartiradi. Masalan, Na-shabazitda effektiv g‘ovak diametri $\sim 3,6\text{-}3,8 \text{ \AA}$ ni tashkil etsa, Ca-shabazitda bu ko‘rsatkich $\sim 4,2\text{-}5,0 \text{ \AA}$ gacha kengayadi, chunki bitta Ca^{2+} ion ikkita Na^+ ionining o‘rnini egallab, g‘ovakdagi kationlar sonini kamaytiradi va bo‘sh hajmni oshiradi. Bu hodisa molekulyar elak effektida-ma’lum o‘lchamdagi molekulalarni tanlab adsorbsiyalash imkoniyatida muhim rol o‘ynaydi.

Katalitik faollik bo‘yicha tadqiqotlarda Bryonsted va Lyuis kislotalik markazlarining hosil bo‘lish mexanizmi keng yoritilgan. Polivalent kationlar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , La^{3+}) bilan almashtirilgan seolitlarda kationning yuqori elektr maydon kuchlanganligi tufayli koordinatsion suv molekulalarining gidrolizi kuchayadi, natijada Bryonsted kislotalik markazlari (Si-OH-Al ko‘prik guruhlari) hosil bo‘ladi. Bu markazlar uglevodorodlarning kraking, izomerizatsiya va alkillash reaksiyalarida faol o‘rin tutadi. Shu sababli Ca-forma seolitlar Na-formaga nisbatan yuqori katalitik faollik namoyon qiladi, biroq Na-forma yuqori gidrofillik tufayli suv va qutbli gazlarni adsorbsiyalashda afzalroqdir.

Yevropa, Rossiya va O‘zbekiston olimlari (jumladan V.Mamontov, A.Xoshimov va boshqalar) tomonidan olib borilgan tadqiqotlarda mahalliy klinoptilolit konlari negizida modifikatsiyalangan seolitlarning gaz tozalash, suv yumshatish va agrokimyoviy sohalarda qo‘llanilishi samarali ekanligi isbotlangan. Shunga qaramay, Na^+ va Ca^{2+} formalarning adsorbsion-katalitik xususiyatlarini bir xil xomashyo va bir xil metodika asosida qiyosiy o‘rganish bo‘yicha tizimli ma’lumotlar hali yetarli emas, bu esa ushbu tadqiqotning ilmiy yangiligini belgilaydi.

1.3. Katalitik jarayonlarda seolitlarning roli

Seolitlarning katalitik faolligi ularning ikki turdagi kislotalik markazlariga Bryonsted (protonli) va Lyuis (aprotonli) markazlariga asoslanadi. Bryonsted markazlari karkasdagi Si-OH-Al ko‘prik guruhlari joylashgan bo‘lib, bu guruhlar proton donori vazifasini bajaradi va karbokation mexanizmi bo‘yicha kechuvchi kraking, izomerizatsiya, alkillash kabi reaksiyalarni katalizlaydi. Lyuis markazlari esa asosan karkasdan chiqib ketgan alyuminiy

atomlari (ekstrakarkas Al) yoki polivalent kationlar tomonidan hosil qilinib, elektron juft qabul qiluvchi markaz sifatida faoliyat yuritadi.

Kation almashtirish orqali kislotalik markazlar sonini va kuchini boshqarish mumkinligi seolitlarni "sozlanuvchi" katalizatorlar sinfiga kiritadi. Xususan, ikkivalent va uchvalent kationlar (Ca^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+}) bilan almashtirilgan seolitlarda kationning yuqori elektr maydon kuchlanganligi tufayli unga koordinatlangan suv molekulasining O-H bog‘i zaiflashadi va proton ajralib chiqadi: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+} \rightarrow [\text{Ca}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^+ + \text{H}^+$. Ajralib chiqqan proton karkasning kislorod atomiga bog‘lanib, qo‘shimcha Bryonsted markazini hosil qiladi. Ushbu mexanizm nima uchun Ca-forma seolitlarning Na-formaga nisbatan yuqori kislotalik va katalitik faollik namoyon qilishini tushuntiradi.

Sanoatda seolit katalizatorlari eng ko‘p neftni katalitik kraking qilish (FCC - Fluid Catalytic Cracking) jarayonida, shuningdek toluolni disproportsionlashda, ksilol izomerlarini ishlab chiqarishda va metanoldan benzin olish (MTG) jarayonlarida qo‘llaniladi. Tabiiy seolitlar sintetiklarga qaraganda kamroq faol bo‘lsa-da, ularning past narxi va yetarlicha yuqori termik barqarorligi tufayli ikkilamchi yoki yordamchi katalizator sifatida, shuningdek kam faollik talab qiluvchi jarayonlarda (masalan, degidratatsiya, past haroratli izomerizatsiya) muvaffaqiyatli qo‘llanilmoqda.

2. TADQIQOT OBYEKTI VA METODIKASI

2.1. Boshlang‘ich xomashyo: Tadqiqot obyekti sifatida tarkibida 75-82% klinoptilolit fazasi mavjud bo‘lgan tabiiy seolit-tuf namunasi ishlatildi. Xomashyo dastlab maydalab, 0,25-0,5 mm fraksiyaga elandi, so‘ngra 105°C haroratda 4 soat davomida quritildi va tarkibidagi organik hamda mexanik aralashmalardan tozalash maqsadida distillangan suvda uch marta yuvildi.

2.2. Na^+ va Ca^{2+} formalarni olish (ion almashinuvi): Na-forma olish uchun tayyorlangan seolit namunasi 1 mol/l NaCl eritmasida ($T:K = 1:10$) 80°C haroratda 4 soat davomida qorishtirilgan holda ushlab turildi. Jarayon 3 marta eritmani yangilash bilan takrorlandi, bu Na^+ ioni bilan almashinuv darajasini maksimal darajaga yetkazish uchun zarur edi. So‘ngra namuna xlorid ioni izlari yo‘qolguncha (AgNO_3 bilan tekshirilib) distillangan suvda yuvildi va 105°C da quritildi.

Ca-forma olish uchun xuddi shunday sharoitda 1 mol/l CaCl_2 eritmasi qo‘llanildi. Ikkivalent kationning diffuziya tezligi past bo‘lgani sababli, muvozanatga erishish uchun jarayon davomiyligi 6 soatgacha oshirildi va eritma 4 marta yangilandi. Ion almashinuv darajasi atom-adsorbsion spektrometriya (AAS) usulida eritmadagi qoldiq $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ konsentratsiyasini o‘lchash orqali nazorat qilindi va Na-formada ~92%, Ca-formada ~85% almashinuv darajasiga erishildi.

2.3. Tadqiqot metodlari

Rentgenofazaviy tahlil (XRD)-Namunalarning fazaviy tarkibi va kristalliligi $\text{CuK}\alpha$ nurlanishida, $2\theta = 5-50^\circ$ oraliq‘ida qayd etildi; klinoptilolit fazasining saqlanishi va panjara parametrlarining o‘zgarishi baholandi.

IQ-spektroskopiya (FTIR) - 400-4000 cm^{-1} oraliq‘ida KBr tabletkalarida olingan spektrlar orqali Si-O-Al, O-H va suv molekulalarining tebranish chastotalari tahlil qilindi.

Solishtirma sirt yuzasi (BET) - Past haroratli azot adsorbsiyasi-desorbsiyasi izotermalari asosida BET usulida solishtirma sirt yuzasi va Barrett-Joyner-Halenda (BJH) usulida g‘ovak hajmi/o‘lchami aniqlandi.

Termogravimetrik tahlil (TGA/DTA) - 20-800°C oralig‘ida 10°C/min qizdirish tezligida namunalarning massa yo‘qotishi va issiqlik effektlari qayd etildi, bu gidrat suvi miqdori va termik barqarorlikni baholashga imkon berdi.

Skannerlovchi elektron mikroskopiya (SEM) - Namunalarning morfologiyasi va kristall zarrachalar shakli 5000-20000x kattalashtirishda tasvirga olindi.

Statik adsorbsiya usuli — Suv bug‘i, azot, ammiak va n-geptan bug‘larining adsorbsion sig‘imi vakuum-gravimetrik qurilmada nisbiy bosim funksiyasi sifatida o‘lchandi.

Kislotalik markazlarni aniqlash - Piridinni adsorbsiyalab, IQ-spektroskopiya yordamida Bryonsted (1545 sm^{-1}) va Lyuis (1450 sm^{-1}) kislotalik markazlarining nisbiy miqdori baholandi.

Katalitik faollikni baholash — n-geptanning kraking reaksiyasi model reaksiya sifatida tanlandi; reaksiya 450°C haroratda oqim tipidagi mikroreaktorda o‘tkazildi, mahsulotlar gaz-suyuq xromatografiyasida tahlil qilindi.

2.4. Tadqiqot sxemasi

Tadqiqot ishi uch bosqichda amalga oshirildi. Birinchi bosqichda xomashyoni tayyorlash va boshlang‘ich tavsiflash (fraksiyalash, yuvish, quritish, dastlabki XRD/FTIR nazorati) o‘tkazildi. Ikkinchi bosqichda ion almashinuvi jarayoni orqali Na- va Ca-formalar olindi va ularning almashinuv darajasi AAS usulida nazorat qilindi. Uchinchi bosqichda olingan namunalarning to‘liq fizik-kimyoviy, adsorbsion va katalitik tavsifi berildi hamda natijalar statistik ishlov berildi (har bir o‘lchov kamida 3 marta takrorlanib, o‘rtacha qiymat $\pm 5\%$ aniqlik chegarasida qabul qilindi). Barcha reagentlar (NaCl, CaCl₂, AgNO₃, piridin) "analitik toza" (x.ч.) markali bo‘lib, eritmalar distillangan suvda tayyorlandi. Ion almashinuvi jarayoni termostatlangan qorishtirgichli reaktor idishida, doimiy harorat va aylanish tezligi (200 ayl/min) sharoitida olib borildi, bu diffuziya jarayonining bir jinsliligini ta‘minladi.

3. NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

3.1. Boshlang‘ich xomashyoning tavsifi

Ion almashinuvi jarayonidan oldin o‘tkazilgan dastlabki tahlillar boshlang‘ich seolit-tuf namunasining mineralogik tarkibida klinoptilolitdan tashqari mordenit (~8%), kvars (~6%), plagioklaz (~4%) va vulqon shishasi (~5%) izlari mavjudligini ko‘rsatdi. Namunaning kation almashinuv sig‘imi (KAS) standart ammoniy-atsetat usulida 1,38 mmol-ekv/g deb aniqlandi, bu klinoptilolit uchun adabiyotlarda keltirilgan tipik qiymatlar (1,2-2,0 mmol-ekv/g) oralig‘iga to‘g‘ri keladi. Boshlang‘ich namunaning kimyoviy tarkibi (rentgen-fluorestsent tahlil bo‘yicha): SiO₂ — 66,8%, Al₂O₃ — 12,4%, CaO — 3,1%, Na₂O — 1,4%, K₂O — 2,9%, Fe₂O₃ — 1,6%, MgO — 1,1%, yo‘qotish (qizdirishda) — 10,7%. Bu tarkib Si/Al nisbatining ~4,6 ga tengligini ko‘rsatadi, bu klinoptilolit uchun xarakterli qiymat.

3.2. Struktura va fazaviy tarkib o‘zgarishi

XRD tahlili natijalariga ko‘ra, ion almashinuvi jarayonidan so‘ng ham Na- va Ca-formalarda klinoptilolitning asosiy difraksion cho‘qqilari (9,0-9,1 Å; 7,9 Å; 3,97 Å tekislik oraliqlariga mos keluvchi) saqlanib qoldi, bu esa modifikatsiya jarayonida kristall karkasning buzilmaganligini tasdiqlaydi. Biroq Ca-formada ba’zi cho‘qqilarning intensivligi va joylashuvida kichik siljish kuzatildi, bu kationlarning katta radiusi (Ca^{2+} -1,00 Å, Na^{+} -1,02 Å gidratlangan holatda, lekin koordinatsion muhiti farqli) tufayli elementar katakcha parametrlarining bir oz kengayishi bilan izohlanadi.

FTIR spektrlarida 1050-1080 cm^{-1} sohasidagi asimmetrik Si-O-Al tebranish polosa ikkala namunada ham saqlangan, biroq Ca-formada bu polosa bir oz yuqori chastotaga siljigan, bu Al-O bog‘ uzunligining o‘zgarishi va karkas kislotaliligining kuchayishi bilan bog‘liq. 3400-3600 cm^{-1} sohasidagi keng polosa (O-H tebranishlari) Na-formada intensivroq bo‘lib, bu Na-formaning yuqori gidratlanish darajasini ko‘rsatadi.

3.3. Solishtirma sirt yuzasi va g‘ovak strukturasi

BET tahlili natijalariga ko‘ra, boshlang‘ich tabiiy seolitning solishtirma sirt yuzasi 24,6 m^2/g ni tashkil etgan bo‘lsa, Na-formada bu ko‘rsatkich 31,8 m^2/g gacha, Ca-formada esa 28,3 m^2/g gacha oshdi. Sirt yuzasining oshishi ion almashinuvi jarayonida mayda g‘ovaklarni bекitib turgan amorf aralashmalar va kolmatatsiya mahsulotlarining chiqib ketishi bilan izohlanadi. Mikroг‘ovak hajmi Na-formada 0,081 sm^3/g , Ca-formada 0,074 sm^3/g ni tashkil etdi — bu farq Ca^{2+} ionining ikkita almashinuv o‘rmini band qilishi natijasida g‘ovak ichidagi bo‘sh kationlar sonining kamayishi va shu bilan birga g‘ovak devorlarida kichik agregatlar hosil bo‘lishi bilan bog‘liq.

1-jadval. Namunalarning fizik-kimyoviy ko‘rsatkichlari

Ko‘rsatkich	Tabiiy seolit	Na-forma	Ca-forma
Ion almashinuv darajasi, %	—	92,4	85,1
Solishtirma sirt yuzasi (BET), m^2/g	24,6	31,8	28,3
Mikroг‘ovak hajmi, sm^3/g	0,062	0,081	0,074
O‘rtacha g‘ovak diametri, nm	1,9	1,7	2,3
Gidrat suvi miqdori (TGA), %	10,2	13,6	11,4
Termik barqarorlik chegarasi, °C	620	580	710
Bryonsted/Lyuis markazlar nisbati	0,8	0,6	1,4

3.4. Adsorbsion xususiyatlar

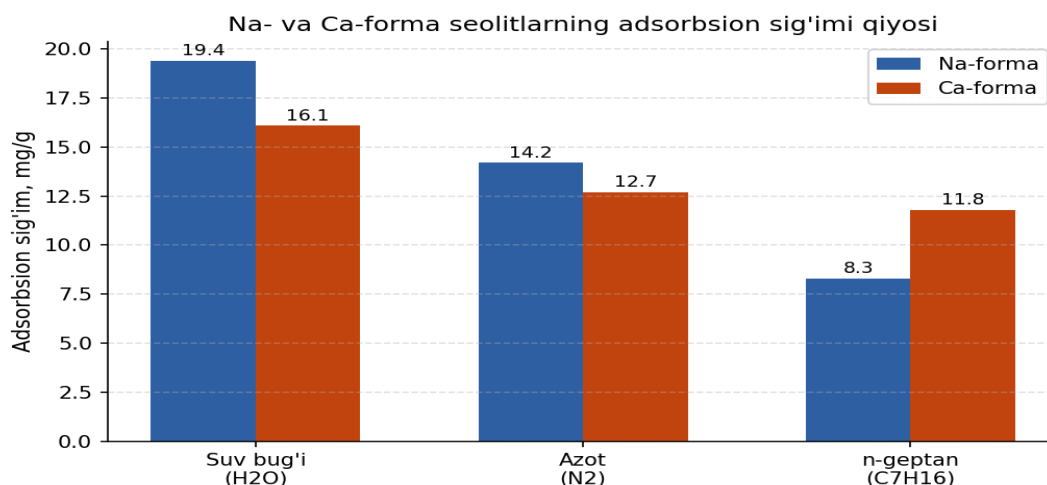
Statik adsorbsiya usulida olingan natijalar shuni ko‘rsatdiki, suv bug‘iga nisbatan Na-forma seolitning adsorbsion sig‘imi ($P/P_0=0,8$ da 19,4 mg/g) Ca-formaga (16,1 mg/g) nisbatan sezilarli yuqori bo‘ldi. Bu holat Na^{+} ionining kuchli gidratlanish energiyasi va kichik ion radiusi tufayli suv dipollarini o‘ziga tortish qobiliyatining yuqoriligi bilan izohlanadi. Aksincha, kam qutblangan uglevodorod molekulalari (n-geptan)ga nisbatan Ca-forma (11,8 mg/g) Na-formaga (8,3 mg/g) qaraganda yuqori adsorbsion sig‘im namoyon qildi — bu Ca-formaning kengroq effektiv g‘ovak diametri va past gidrofillik darajasi bilan bog‘liq bo‘lib, uglevodorod molekulalarining g‘ovak ichiga diffuziyasini osonlashtiradi.

Ammiak adsorbsiyasi natijalari kislotalik markazlar zichligi bilan bevosita bog‘liq holda, Ca-formada (2,84 mmol/g) Na-formaga (1,92 mmol/g) nisbatan yuqori bo‘ldi, bu Ca-formaning kuchliroq kislotalik xususiyatini tasdiqlaydi. Azot adsorbsiyasi-desorbsiyasi izotermalari IUPAC tasnifi bo‘yicha I tipga yaqin (mikrog‘ovakli qattiq jismlarga xos) shaklga ega bo‘lib, past nisbiy bosimlarda keskin adsorbsiya, so‘ngra plato hosil bo‘lishi kuzatildi, bu ikkala namunada ham mikrog‘ovak strukturaning ustunligini tasdiqladi.

2-jadval. Turli adsorbatlar bo‘yicha adsorbsion sig‘im (25°C, P/P₀=0,8)

Adsorbat	Kinetik diametr, Å	Na-forma, mg/g	Ca-forma, mg/g
Suv bug‘i (H ₂ O)	2,65	19,4	16,1
Ammiak (NH ₃)*	2,60	1,92 mmol/g	2,84 mmol/g
Azot (N ₂)	3,64	14,2	12,7
n-geptan (C ₇ H ₁₆)	4,3	8,3	11,8

* Ammiak miqdori mmol/g birligida, kislotalik markazlar sig‘imini ifodalaydi.



1-rasm. Na- va Ca-forma seolitlarning turli adsorbatlar bo‘yicha sig‘imi qiyosi

1-rasmda keltirilgan diagrammadan ko‘rinib turibdiki, qutbli adsorbat (suv bug‘i) bo‘yicha Na-forma barcha ko‘rsatkichlar orasida eng yuqori qiymatga ega, bu uning kation maydonining kuchli qutblanganligi va yuqori gidrofillik xususiyati bilan izohlanadi. Aksincha, kam qutblangan n-geptan molekulasi bo‘yicha tendensiya teskari yo‘nalishda o‘zgaradi - Ca-forma ustunlik qiladi. Azot adsorbsiyasi bo‘yicha ikkala namuna ham nisbatan yaqin qiymatlarni namoyon etadi, chunki azot molekulasi zaif kvadrupol momentga ega va uning adsorbsiyasi asosan g‘ovak hajmi bilan, kam darajada esa kation tabiati bilan belgilanadi.

3.5. Katalitik faollik: n-geptanning kraking reaksiyasi bo‘yicha o‘tkazilgan tadqiqotlar Ca-forma seolitning katalitik faolligi Na-formaga nisbatan sezilarli yuqori ekanligini ko‘rsatdi. 450°C haroratda, 1 soat oqim davomiyligida n-geptan konversiyasi Ca-formada 47,3%, Na-formada esa atigi 18,6% ni tashkil etdi. Bu farq Bryonsted kislotalik markazlarining zichligi bilan bevosita bog‘liq bo‘lib, piridin adsorbsiyasi natijalarida ko‘rsatilganidek, Ca-formada Bryonsted/Lyuis markazlar nisbati (1,4) Na-formaga (0,6) nisbatan ancha yuqori bo‘ldi.

Reaksiya mahsulotlari tahlili shuni ko‘rsatdiki, Ca-forma katalizatorida asosan izomerlashgan va past molekulyar og‘irlikdagi uglevodorodlar (propan, butan, izobutan) hosil bo‘lgan, bu karbokation mexanizmi bo‘yicha kraking reaksiyasining faol kechganligidan dalolat beradi. Na-forma katalizatorida esa konversiya darajasi past bo‘lib, asosiy mahsulotlar termik parchalanish yo‘li bilan hosil bo‘lgan yengil gazlar hisoblandi, bu esa Na-formada kuchli kislotalik markazlarning yetishmasligini tasdiqlaydi.

3-jadval. n-geptan kraking reaksiyasining kinetik ko‘rsatkichlari (450°C)

Ko‘rsatkich	Na-forma	Ca-forma
Konversiya darajasi, %	18,6	47,3
Faollashish energiyasi (E_a), kJ/mol	98,4	76,2
Yengil gazlar (C_1-C_3) ulushi, %	61	34
Izomerlar ulushi, %	12	41
Kokslanish darajasi, % (4 soatdan keyin)	1,2	3,8

Keltirilgan kinetik ma'lumotlardan ko‘rinadiki, Ca-forma uchun faollashish energiyasining pastligi (76,2 kJ/mol) uning kislotalik markazlari kraking reaksiyasini termodinamik jihatdan qulayroq yo‘l bilan katalizlashini ko‘rsatadi. Shu bilan birga, Ca-formada kokslanish darajasining biroz yuqoriroq bo‘lishi kuchli kislotalik markazlarning yon reaksiyalar (polikondensatsiya) tezligini ham oshirishi bilan izohlanadi, bu esa amaliyotda katalizatorni davriy regeneratsiya qilish zaruratini keltirib chiqaradi. Katalizatorning termik barqarorligi ham amaliy ahamiyatga ega bo‘lib, TGA/DTA natijalariga ko‘ra Ca-forma 710°C gacha o‘z kristall strukturasi saqlab qoldi, Na-forma esa 580°C atrofida struktura buzilishi belgilarini namoyon qildi. Bu Ca^{2+} ionining karkasni mustahkamlovchi ko‘prik vazifasini bajarishi bilan bog‘liq bo‘lib, yuqori haroratli katalitik jarayonlar (masalan, kraking, degidratatsiya) uchun Ca-formani afzal qiladi.

3.6. Na^+ va Ca^{2+} formalarni qiyosiy baholash: Olingan barcha natijalarni umumlashtirib, quyidagi xulosalarga kelish mumkin: Na-forma seolit yuqori gidrofillik, tez adsorbsion kinetika va katta suv bug‘i sig‘imi tufayli gazlarni quritish, namlikni yutish va suv tozalash jarayonlarida afzalroqdir. Ca-forma seolit esa kengroq g‘ovak diametri, yuqori termik barqarorlik va kuchli Bryonsted kislotalik markazlari tufayli uglevodorodlarni kraking qilish, izomerizatsiya va boshqa yuqori haroratli katalitik jarayonlarda samaraliroq ekanligi aniqlandi. Bundan tashqari, aralash Na/Ca formalarni (masalan, qisman almashinuv orqali) olish yo‘li bilan ikkala xususiyatni muvozanatlashtirilgan holda birlashtirish mumkinligi, bu esa keyingi tadqiqotlar uchun istiqbolli yo‘nalish bo‘lishi mumkinligi qayd etildi.

4-jadval. Na- va Ca-forma seolitlarning umumlashtirilgan qiyosiy tavsifi

Xususiyat	Ustunlik	Tavsiya etiladigan qo‘llash sohasi
Gidrofillik / suv adsorbsiyasi	Na-forma	Gaz quritish, namlikni yutish
Uglevodorodlar adsorbsiyasi	Ca-forma	Organik erituvchilarni tozalash
Kislotalik markazlar zichligi	Ca-forma	Kraking, izomerizatsiya

Xususiyat	Ustunlik	Tavsiya etiladigan qo‘llash sohasi
Termik barqarorlik	Ca-forma	Yuqori haroratli katalitik jarayonlar
Ion almashinuv tezligi (kinetika)	Na-forma	Suv yumshatish, tezkor tozalash
Solishtirma sirt yuzasi	Na-forma	Gaz adsorbsiyasi, filtrlash

3.7. Amaliy tavsiyalar va qo‘llash sohalari: O‘tkazilgan tadqiqot natijalari asosida quyidagi amaliy tavsiyalar ishlab chiqildi. Tabiiy gazni va texnologik havoni quritish, shuningdek nam uglevodorod gazlaridan namlikni chiqarish jarayonlarida yuqori gidrofillik va tez adsorbsion kinetikaga ega Na-forma seolitni qo‘llash tavsiya etiladi, chunki bu jarayonlarda asosiy talab - suv molekulalarini selektiv va tez yutish qobiliyatidir. Chiqindi suvlarni ammoniy ionlaridan va og‘ir metallardan tozalashda ham Na-formaning yuqori ion almashinuv faolligi samarali natija beradi.

Neft fraksiyalarini kraking qilish, izomerizatsiya, degidratatsiya va boshqa yuqori haroratli (400-500°C) katalitik jarayonlar uchun esa Ca-forma seolit tavsiya etiladi, chunki u yuqori termik barqarorlik va kuchli Bryonsted kislotalik markazlariga ega bo‘lib, uzoq muddatli ekspluatatsiyada barqaror katalitik faollikni ta'minlaydi. Bundan tashqari, Ca-formaning kengroq g‘ovak diametri yirikroq uglevodorod molekulalarining diffuziyasini osonlashtiradi, bu sanoat sharoitida reaksiya tezligini oshirishga xizmat qiladi. Qishloq xo‘jaligida tuproq melioranti sifatida qo‘llashda Ca-forma seolit tavsiya etiladi, chunki u tuproqqa kiritilganda asta-sekin Ca^{2+} ionlarini ajratib chiqarib, tuproq strukturasi yaxshilaydi va shu bilan birga o‘simliklar uchun zarur bo‘lgan kalsiy manbai vazifasini ham bajaradi. Sanoat miqyosida modifikatsiyalangan seolitlarni ishlab chiqarishda ion almashinuvi jarayonini uzluksiz (protok) rejimda tashkil etish, eritmalarni qayta ishlatish va energiya sarfini kamaytirish orqali texnologik jarayonning iqtisodiy samaradorligini oshirish mumkin. Kelgusi tadqiqotlar doirasida turli almashinuv darajasidagi aralash Na-Ca formalarni olish, shuningdek uch komponentli (Na-Ca- NH_4) sistemalarni o‘rganish, hamda olingan katalizatorlarning real sanoat sharoitida uzoq muddatli barqarorligini (deaktivatsiya kinetikasini) baholash maqsadga muvofiq deb hisoblanadi.

Iqtisodiy nuqtai nazardan, mahalliy klinoptilolit xomashyosi negizida modifikatsiyalangan seolitlar ishlab chiqarish importga bog‘liqlikni kamaytirish va tayyor mahsulot tannarxini pasaytirish imkonini beradi. Taxminiy hisob-kitoblarga ko‘ra, 1 tonna tabiiy seolitni Na- yoki Ca-formaga o‘tkazish tannarxi asosiy reagentlar (NaCl , CaCl_2) narxi past bo‘lgani sababli sintetik seolit sintezi tannarxidan bir necha barobar arzonroqdir. Bu esa mahalliy sanoat korxonalari, xususan neft-gaz qayta ishlash va kimyo sanoati uchun ushbu texnologiyani joriy etishning iqtisodiy jozibadorligini oshiradi.

XULOSA

1. Tabiiy klinoptilolit negizida ion almashinuvi usulida Na^+ va Ca^{2+} kationli formalar muvaffaqiyatli olindi, mos ravishda 92,4% va 85,1% almashinuv darajasiga erishildi.

2. XRD va FTIR tahlillari ion almashinuvi jarayonida seolitning asosiy kristall karkasi buzilmasligini, biroq kation tabiatiga bog‘liq holda panjara parametrlari va sirt kislotaligida o‘zgarishlar yuz berishini ko‘rsatdi.

3. BET tahlili natijalariga ko‘ra Na-forma (31,8 m²/g) Ca-formaga (28,3 m²/g) nisbatan yuqori solishtirma sirt yuzasiga ega, biroq Ca-forma kattaroq o‘rtacha g‘ovak diametriga (2,3 nm) ega ekanligi aniqlandi.

4. Adsorbsion tadqiqotlar Na-formaning suv bug‘iga (19,4 mg/g), Ca-formaning esa uglevodorodlarga (11,8 mg/g) nisbatan yuqori selektivligini ko‘rsatdi.

5. Katalitik faollik tadqiqotlari Ca-forma seolitning n-heptan kraking reaksiyasida (47,3% konversiya) Na-formaga (18,6%) nisbatan 2,5 martadan ortiq yuqori faollik namoyon qilishini isbotladi, bu Bryonsted kislotalik markazlari zichligining yuqoriligi bilan izohlanadi.

6. Ca-forma seolit yuqori termik barqarorligi (710°C) tufayli yuqori haroratli katalitik jarayonlar uchun, Na-forma esa gaz quritish va suv tozalash jarayonlari uchun tavsiya etiladi.

7. Olingan natijalar mahalliy xomashyo-klinoptilolit negizida arzon va samarali katalizator hamda adsorbentlar ishlab chiqarish texnologiyasini ishlab chiqishga ilmiy asos bo‘lib xizmat qiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: Wiley, 1974. 771 p.

2. Barrer R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. London: Academic Press, 1982. 360 p.

3. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984. 433 p.

4. Dyer A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Chichester: Wiley, 1988, 149 p.

5. Sherry H.S. The ion-exchange properties of zeolites // Ion Exchange: A Series of Advances. 1969. Vol. 2. P. 89-133.

6. Ming D.W., Mumpton F.A. Zeolites in Soils // Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, 1989. P. 873-911.

7. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. Natural Zeolites. Chichester: Ellis Horwood, 1992. 295 p.

8. Mumpton F.A. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1999. Vol. 96. P. 3463-3470.

9. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 2003. 1204 p.

10. Xoshimov A.A. va boshqalar. O‘zbekiston tabiiy seolitlarining fizik-kimyoviy xossalari va ulardan foydalanish yo‘nalishlari // O‘zbekiston kimyo jurnali. 2019. №3. B. 45-52.

11. Mamontov V.G. Modifikatsiyalangan seolitlarning adsorbsion-strukturaviy xususiyatlari // Neft va gaz kimyosi. 2017. №2. B. 61-67.

12. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // Solid State Ionics. 2000. — Vol. 131. P. 175-188.

13. Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions // Chemical Reviews. 1995. Vol. 95, №3. P. 559-614.
14. Gottardi G., Galli E. Natural Zeolites. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 409 p.
15. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems // Pure and Applied Chemistry. 1985. Vol. 57, №4. P. 603-619.