YUQORI SORBTSION HAJMLI SILIKOALYUMOFOSFATLI ADSORBENTLARNING GIDROTERMAL SINTEZI

Jabborova Aziza Baxtiyor qizi
Buxoro davlat texnika universiteti
Toshev Vohidjon Zohid o‘g‘li
Buxoro davlat texnika universiteti
Xayrullayev Choriqul Qazoqovich
Buxoro davlat tibbiyot instituti
Abduraxmonov Eldor Baratovich
Termiz davlat pedagogika instituti

Annatotsiya. Sanoat miqyosida mahsulot ishlab chiqarishni rivojlantirish jarayonida ishlab chiqarish tannarxini kamaytirish, texnologik jarayonlarni soddalashtirish va ekologik muammolarni hal qilish doimiy ilmiy va amaliy muammolar sifatida namoyon bo‘ladi. Shu bilan birga, yakuniy mahsulotning sifat xususiyatlari saqlanishi shart bo‘lib, bu ishlab chiqarish samaradorligi va bozor raqobatbardoshligini belgilovchi muhim omil hisoblanadi. Ushbu yondashuv nafaqat ishlab chiqarish samaradorligini oshirish, balki sanoat jarayonlarida ekologik xavfsizlikni ta’minlashga ham xizmat qiladi. Shunday qilib, tabiiy aluminosilikatlardan foydalanish seolit adsorbentlarining texnologik va iqtisodiy jihatdan optimallashtirilgan ishlab chiqarish strategiyasini yaratadi.

Kalit so‘zlar. silikoalyuminofosfat, yoqori hajm, kremniy oksid, alyuminiy oksid, fosfat kislota

Аннотация. В процессе развития промышленного производства продукта всегда актуальны задачи снижения себестоимости, упрощения технологических процессов и решения экологических проблем. При этом качество конечного продукта должно сохраняться, что является важным фактором, определяющим эффективность производства и конкурентоспособность на рынке. Этот подход способствует не только повышению производственной эффективности, но и обеспечению экологической безопасности промышленных процессов. Таким образом, использование природных алюмосиликатов создает оптимизированную с технологической и экономической точки зрения стратегию производства цеолитных адсорбентов.

Ключевые слова. силикоалюмофосфат, большой объём, оксид кремния, оксид алюминия, фосфорная кислота

Kalit so‘zlar. silikoalyuminofosfat, yoqori hajm, kremniy oksid, alyuminiy oksid, fosfat kislota

ISSN 3030-3907

Annotation. In the process of developing industrial-scale production of a product, the tasks of reducing production costs, simplifying technological processes, and addressing environmental issues are always relevant. At the same time, the quality of the final product must be maintained, which is an important factor determining production efficiency and market competitiveness. This approach contributes not only to improving production efficiency but also to ensuring the environmental safety of industrial processes. Thus, the use of natural aluminosilicates creates an optimized strategy for the production of seolite adsorbents from both a technological and economic perspective.

Keywords. silicoaluminophosphate, high volume, silicon oxide, aluminum oxide, phosphoric acid

KIRISH.

Seolit materiallari kimyo sanoatida keng qo‘llaniladi va kislota katalizlanadigan jarayonlarda katalizatorlarning asosiy tarkibiy qismi sifatida muhim rol o‘ynaydi. Ularning strukturaviy xossalari-yuqori yuzaviy maydon, aniq tartiblangan mikrog‘ovakli tarmoq va o‘tkazuvchan g‘ovak tizimi-katalitik faoliyatni maksimal darajada oshirish imkonini beradi. Bu jihatdan seolitlar gidrokreking, aromatizatsiya, gidroizomerizatsiya va izodevaksinatsiya, alkilatsiya, sintetik yoqilg‘i ishlab chiqarish va quyi uglevodorodlarni qayta ishlash kabi neft-kimyo jarayonlarida keng qo‘llaniladi. Seolit katalizatorlarining yuqori kislotali fazasi va g‘ovak strukturasi molekulalarni selektiv tarzda adsorbsiyalash va kataliz qilishga imkon beradi, bu esa reaktsiya yo‘nalishlarini boshqarish va mahsulot spektrini optimallashtirish imkonini beradi. Shu bilan birga, seolitlar yuqori termobarqarorlik va kimyoviy barqarorlikka ega bo‘lib, bu ularni yuqori harorat va bosim ostida ishlaydigan sanoat jarayonlari uchun ideal qiladi. Ilmiy jihatdan, seolitlarning turli struktura tiplari va kimyoviy tarkibi katalitik xususiyatlarni o‘zgartirishga imkon beradi, bu esa neft-kimyo sanoatida energiya tejamkorligi va mahsulot sifatini oshirish uchun katta ahamiyatga ega.

ADABIYOTLAR TAHLILI. Mikrog‘ovakli alyumofosfatlar AlPO-n (n-strukturaviy tur yoki topologiya) nisbatan yangi turdagi zeolitga o‘xshash materiallar sinfini tashkil etadi, ular 1982 yildan beri ma’lum [1]. AlPO-n kristall panjarasi, alyuminosilikat zeolitlariga o‘xshab, tetraedr $[TO_4]$ birliklaridan tashkil topgan bo‘lib, ular asosiy qurilish birliklari hisoblanadi. Biroq, mikrog‘ovakli alyumofosfatlarda T atomlari navbatma-navbat Al va P bo‘lib joylashadi, natijada $[AlO_4]^-$ va $[PO_4]^+$ elementlarining o‘zaro zaryad kompensatsiyasi tufayli nuqsonsiz, elektron neytral struktura hosil bo‘ladi.

ISSN 3030-3907



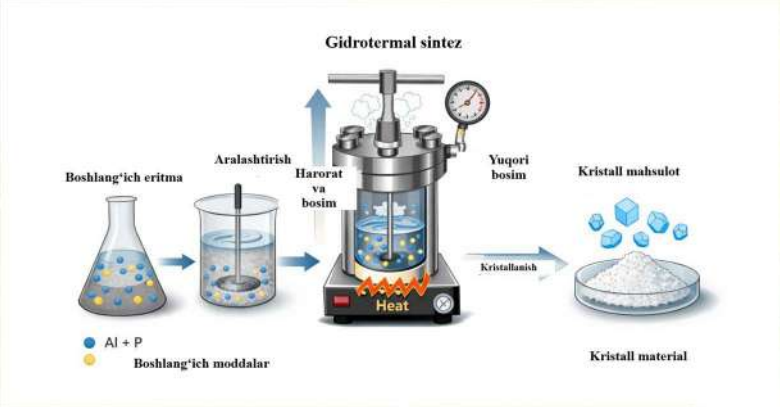
1-rasm – Kristall panjaraning ikkilamchi struktura birliklari misollari. Tasvirlar iza-structure.org saytidan olingan.

Ushbu [TO_4] tetraedrlar keyinchalik ikkilamchi struktura birliklariga (Secondary Building Units, SBU) birlashadi. SBUlarning turli kombinatsiyalari esa turli xil kristall mikrog‘ovakli strukturalarning shakllanishiga olib keladi. Ba’zi oddiy SBU shakllari 1-rasmda tasvirlangan. Molekulyar elaklar uchun barcha ikkilamchi struktura birliklari to‘liq ro‘yxatini [2] manbasida topish mumkin. Shu bilan birga, SBUlar faqat nazariy topologik qurilish birliklari bo‘lib, ularni molekulyar elakning kristallanishi jarayonida reaksion aralashmada mavjud bo‘lishi mumkin bo‘lgan elementlar yoki klasterlar bilan tenglashtirish yoki hisoblash noto‘g‘ri bo‘ladi [3].

Ko‘rinib turibdiki, aynan bog‘lanishlarning ko‘proq ion xarakterga ega bo‘lishi tufayli AlPO-n materiallari SiO_2 ga nisbatan ko‘proq gidrofil xususiyatga ega [11]. Qiziq jihati shundaki, alyumofosfatlarga asoslangan keng tarkib va struktura xilma-xilligi molekulyar elakning gidrofil/gidrofob xususiyatlarini sozlash imkonini beradi (masalan, gidrofob xususiyatlar organik molekulalarning suyuqlik fazasida oksidlanishi jarayonida ijobiy rol o‘ynaydi [11]).

TADQIQOT METODOLOGIYASI. Silikoalyumofosfatli adsorbentlar gidrotermal shartlarda sintez qilingan, metall autoklav va teflon qoplamalaridan foydalangan. An’anaviy gidrotermal jarayon 200 °Cda 24 soat davomida o‘tkazilib, kristall va mikrog‘ovakli fazani shakllantirgan. Olingan mahsulot suv bilan yuvilib, neytral pHga qadar tiklangan, keyin 100–110 °Cda quritilgan. Keyin esa 650 °Cda havoda prokallash jarayoni amalga oshirilgan, qizitish tezligi 3 °C/min. Bu qadamlar suv va organik qoldiqlarni yo‘q qilish hamda ramka strukturasini mustahkamlash uchun zarur bo‘lib, natijada yuqori kristalli, termobarqaror mikrog‘ovakli material olinadi, uning katalizatorlik samaradorligi va adsorbsion qobiliyati oshadi.

ISSN 3030-3907



1-rasm. Gidrotermal sintez.



2-rasm. Prokallash jarayoni

MUHOKAMA VA NATIJALAR. Silikoalyumofosfatlarning sintezi turli shartlarda o‘tkazilgan, jumladan, sintez harorati va vaqti, reaksion qo‘shilmalarni tayyorlash usullari hamda oldindan tayyorlangan prekursorlarning tarkibiy qismlari miqdori o‘zgartirilgan. Boshlang‘ich komponentlar mol nisbati quyidagicha berilgan: 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : (0–0,3) SiO_2 : (0,7–1) DPA : x H_2O : y EtOH, bu yerda x = 7, 10, 25, 50 va y = 60, 30, 25, 0.

Prekursorlar suspenziyasi ikki asosiy usulda tayyorlangan. Birinchisi – magnit aralashtirgichda (MagM) prekursorlarni aralashtirish usuli, bunda komponentlar past tezlikda va barqaror ravishda aralashtiriladi. Ikkinchisi – yuqori tezlikli aralashtirgich (VM) bilan ultratovushli vannada (UZ) bir vaqtning o‘zida ishlov berish, ultratovush chastotasi 35 kHz ga teng. UZ-vannada suvning harorati 32 °C dan yuqori bo‘lmasligiga e’tibor qaratish lozim.

Ushbu turli usullar komponentlar orasidagi birikmalar shaklini va mikrog‘ovakli tuzilmaning rivojlanishini ta’sir qiladi. Magnit aralashtirgich odatda yuqori gomogenlik va uzoq vaqtli reaksiya imkonini bersa, UZ-vannadagi aralashtirish yuqori energiyali dispersiya va mikrohalqa tizimini shakllantirishga yordam beradi. Shundan kelib chiqib, sintez sharoitlari – suv va etanol miqdori, Al_2O_3, P_2O_5 va SiO_2 nisbati hamda aralashtirish usuli – oxirgi silikoalyumofosfatlarning mikrog‘ovakli tuzilishi va katalizatorlik xususiyatlarini aniq belgilaydi.

Reaksion aralashmalarni tayyorlashning asosiy bosqichlari quyidagicha belgilangan:

ISSN 3030-3907

Ushbu sintez jarayoni aluminofosfat va silikoaluminofosfat tipidagi materiallarni olishda muhim metodik yondashuvni ifodalaydi. Jarayon bosqichma-bosqich tashkil etilgan bo‘lib, har bir bosqich yakuniy mahsulotning strukturaviy, morfologik va funksional xossalariga bevosita ta’sir ko‘rsatadi. Avvalo, alyuminiy izopropilatiga fosfor kislotasining suvli va/yoki etanolli eritmasining mol nisbatlari asosida qo‘shilishi prekursorlarning birlamchi komplekslanish reaksiyalarini ta’minlaydi. Ushbu bosqichda aralashtirish davomiyligi 1 soat (ba’zi hollarda 24 soat) etib belgilanishi gidroliz va kondensatsiya reaksiyalarining to‘liq kechishini, shuningdek, eritma gomogenligining oshishini kafolatlaydi.

Keyingi bosqichda SiO_2 va dipropilammoniyning kiritilishi tuzilma hosil qiluvchi va yo‘naltiruvchi komponentlar sifatida muhim rol o‘ynaydi. DPA organik strukturani yo‘naltiruvchi modda bo‘lib, kristall panjaraning shakllanishini va g‘ovaklik tabiatini belgilaydi. Avtoklav sharoitida o‘tkaziladigan gidrotermal yoki solvotermal sintez kristall fazaning vujudga kelishi, zarracha o‘lchami va g‘ovaklarning taqsimlanishini boshqaradi. Harorat va davomiylikning variatsiyasi esa faza o‘zgarishlari hamda kristallanish kinetikasini optimallashtirishga xizmat qiladi.

Sovutish rejimi, yuvish va keyingi quritish-prokallash bosqichlari materialning yakuniy holatini mustahkamlaydi. Sentrifugalash-dispergatsiya orqali yuvish ona eritmadan qoldiq ionlar va organik komponentlarni samarali chiqarib tashlaydi. 100 °C da quritish va 650 °C da prokallash esa tarkibiy moddalarning to‘liq parchalanishi, g‘ovak tuzilmaning barqarorlashuvi hamda kislotalik markazlarining shakllanishiga olib keladi. Shu bilan ushbu metodologiya yuqori darajada tartiblangan, takrorlanuvchan va amaliy katalitik tizimlar uchun mos bo‘lgan materiallar sintezini ta’minlaydi.

Ushbu ishda qo‘llanilgan silikoalyuminofosfat ning ikki bosqichli sintez usuli zamonaviy molekulyar elak materiallarini tayyorlashda samarali yondashuv hisoblanadi. Metodning asosiy printsipi-materialning kristall tuzilishi va mikrohajm xususiyatlarini bosqichma-bosqich boshqarishdir. Birinchi bosqichda 200 ℃ haroratda gidrotermal yoki solvotermal ishlov berish amalga oshiriladi. Bu sharoit prekursorlarning gidroliz va kondensatsiya reaksiyalarini faollashtiradi, shuningdek, dastlabki kristall yadrolarining hosil bo‘lishini ta’minlaydi. Yuqori harorat va bosimda o‘tkaziladigan jarayon materialning ichki strukturaviy tartibini shakllantirishga yordam beradi va g‘ovaklar tizimining bir xilligi oshadi.

Ikkinchi bosqichda avtoklav sovutiladi, bu esa kristall panjaraning barqaror shakllanishiga xizmat qiladi. Sovutish jarayoni materialda mikrokristallar hosil bo‘lishining oldini oladi va kristallanish jarayonining boshqarilishini ta’minlaydi.

ISSN 3030-3907

Keyingi bosqichda 120 °C haroratda uzoq muddat davomida saqlash amalga oshiriladi.

Ikki bosqichli yondashuvning ilmiy ahamiyati shundaki, u sintez jarayonining kinetikasini va termodinamik holatini mukammal nazorat qilish imkonini beradi. Natijada silikoalyuminofosfat materialida optimal g‘ovak o‘lchami, yuqori yuzaviy maydon va barqaror kristall panjara hosil bo‘ladi. Shu bilan birga, metodologiya sintezning takrorlanuvchanligini va olingan materialning katalitik samaradorligini oshiradi. U molekulyar elaklar va gidrokarbon transformatsiyasi kabi sohalarda qo‘llaniladigan yuqori samarali katalizatorlarni ishlab chiqarishda muhim o‘rin tutadi.

Silikoalyuminofosfatning kremniy bilan boyitilgan variantini olish jarayoni gidrotermal sintez usuli yordamida amalga oshirilgan bo‘lib, bu materialning strukturaviy va molekulyar xossalarini aniq nazorat qilish imkonini beradi. 200 °C haroratda 24 soat davomida o‘tkazilgan sintez prekursorlarning mukammal gidroliz va kondensatsiyasini ta’minlaydi, natijada bir xilligi yuqori bo‘lgan kristall yadrolar hosil bo‘ladi. Reaksion aralashmaning tarkibi (1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,1 SiO_2 : 1 DPA : 50 H_2O) molekulyar yo‘naltiruvchi dipropilammoniy va silika miqdorining optimalligi orqali silikoalyuminofosfatning mikrog‘ovakli tuzilishini shakllantiradi. Olingan kukun ona eritmadan ajratilib, quritish va qismma-qism prokallash orqali termobarik barqarorligi oshiriladi. Haroratni 500–900 °C oralig‘ida, 3 °C/min qizdirish tezligi bilan oshirish va haroratni 6 soat davomida ushlab turish kristall panjaraning to‘liq rivojlanishi, g‘ovak tizimining barqarorligi va izotopning gomogena taqsimlanishini ta’minlaydi. Shu tariqa, ushbu yondashuv silikoalyuminofosfat ning katalitik va struktural xususiyatlarini optimallashtirishga xizmat qiladi, bu esa ilmiy va amaliy jihatdan yuqori qiymatga ega.

Olingan kukun ona eritmadan ajratilib, quritish va bosqichma-bosqich prokallash jarayoni orqali termobarik barqarorligi oshiriladi. Haroratni 500–900 °C oralig‘ida, 3 °C/min qizdirish tezligi bilan oshirish va 6 soat davomida ushlab turish kristall panjaraning to‘liq rivojlanishi, g‘ovak tizimining barqarorligi va izotopning gomogena taqsimlanishini ta’minlaydi.

Ushbu yondashuv silikoalyuminofosfat ning katalitik samaradorligi, struktural barqarorligi va mikrog‘ovakli xususiyatlarini optimallashtirishga xizmat qiladi. Materialning yuqori yuzaviy maydon va bir xilligi, shuningdek, izotopning teng taqsimlanishi ilmiy va amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega bo‘ladi.

Quyidagi jadval sintez sharoitlari va natijalari bo‘yicha ma’lumotlarni ko‘rsatadi:

1-Jadval.

Silikoalyuminofosfat sintez sharoitlari va prokallash parametrlari

Bosqich	Harorat (°C)	Vaqt

ISSN 3030-3907

Gidrotermal ishlov berish	200	24 soat
Quritish	100	12 soat
Prokallash	500–900	6 soat (3 °C/min)

Alyuminiy izopropilat (A) va bemit (B) dan foydalangan holda tayyorlangan namunalar quyidagicha nomlangan.

- Prokallanmagan silikoalyuminofosfat: silikoalyuminofosfat-A – yangi; silikoalyuminofosfat-B – yangi;
- 500°C da prokallangan: silikoalyuminofosfat-A – 500; silikoalyuminofosfat-B – 500;
- 650°C da prokallangan: silikoalyuminofosfat-A – 650; silikoalyuminofosfat-B – 650;
- 900°C da prokallangan: silikoalyuminofosfat-A – 900; silikoalyuminofosfat-B – 900.

Oraliq reaksion tizimni shakllantirish metodikasi

Alyuminiy va fosfor prekursorlarini turli usullar va vaqt davomida aralashtirish natijasida hosil bo‘lgan o‘rta mahsulotlar, keyingi gidrotermal ishlov berish bosqichisiz, tadqiq etish maqsadida bir qator oraliq namunalar sifatida olingan.

Alyuminiy va fosfor prekursorlarining turli aralashtirish usullari va davomiyliklari natijasida hosil bo‘lgan o‘rta mahsulotlar ilmiy jihatdan diqqat bilan o‘rganildi. Ushbu o‘rta mahsulotlar keyingi gidrotermal ishlov berish bosqichisiz tayyorlangan bo‘lib, ularning kimyoviy va struktural xossalarini sintez jarayonining dastlabki bosqichida baholash imkonini beradi. Aralashtirishning turli usullari-masalan, past tezlikda magnit aralashtirish yoki yuqori tezlikli aralashtirish, ultratovushli ishlov berish bilan birlashtirilishi-prekursorlar orasidagi gidroliz va kondensatsiya reaksiyalarining intensivligini o‘zgartiradi. Shu bilan birga, aralashtirish davomiyligi ham mikrog‘ovak tuzilmaning shakllanishi va kristall yadrolarning rivojlanishiga bevosita ta’sir ko‘rsatadi.

XULOSA VA TAKLIFLAR. O‘rta mahsulotlarning olingan turi va xususiyatlarini tadqiq etish orqali sintez jarayonining kinetik va termodinamik jihatlari aniqlanadi. Masalan, ultratovushli ishlov berish yordamida yuqori darajada gomogen aralashma hosil bo‘ladi, bu esa keyinchalik gidrotermal sintez bosqichida materialning kristall tuzilishi va g‘ovak tizimini optimallashtirishga yordam beradi. Shu tariqa, o‘rta mahsulotlarni gidrotermik sintezsiz o‘rganish, sintez parametrlarini boshqarish va materialning yakuniy sifatini prognoz qilish imkonini beradi. Ushbu yondashuv nafaqat silikoalyuminofosfat kabi silikoaluminiy fosfatlar, balki boshqa molekulyar elak va mikrog‘ovakli materiallarni ishlab chiqishda metodologik asos sifatida xizmat qiladi.

ISSN 3030-3907

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Wilson S.T. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids / Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – T. 104 – № 4 – C.1146–1147.
2. Сайт международной цеолитной ассоциации, раздел Secondary Building Units [Электронный ресурс]. – URL: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/SBUList.html (дата обр. 22.03.2022).
3. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker D.H.O.Atlas of Zeolite Framework Types / D. H. O. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker – , 2007. Вып. 6 – 405c.
4. Сайт международной цеолитной ассоциации, раздел Composite Building Units [Электронный ресурс]. – URL: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBUList.html (дата обр. 22.03.2022).
5. Сайт международной цеолитной ассоциации, раздел Chains [Электронный ресурс]. – URL: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ChainList.html (дата обр. 22.03.2022).
6. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates / Loewenstein W. // American Mineralogist – 1954. – T. 39 – № 1–2 – C.92–96.
7. Catlow C.R.A. Ab initio and molecular-mechanics studies of aluminosilicate fragments, and the origin of Lowenstein’s rule / Catlow C.R.A., George A.R., Freeman C.M. // Chemical Communications – 1996. – T. 11 – C.1311–1312.
8. Flanigen E.M. Structural, Synthetic and Physicochemical Concepts in Aluminophosphate-Based Molecular Sieves / Flanigen E.M., Patton R.L., Wilson S.T. // Studies in Surface Science and Catalysis – 1988. – T. 37 – C.13–27.
9. Strohmaier K.G. Synthesis Approaches, 2010. – 57–86c.
10. Newland S.H. Influence of dopant substitution mechanism on catalytic properties within hierarchical architectures / Newland S.H., Sinkler W., Mezza T., Bare S.R., Raja R. // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences – 2016. – T. 472 – C.20160095.

ISSN 3030-3907