

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ლალი ახალბედაშვილი

მოდულიზებული ცეოლითების და ზეგამტარული
კუპრატების კატალიზური და იონმიმოცვლითი თვისებები

სპეციალობა 02. 00. 04 – ფიზიკური ქიმია

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად
წარმოდგენილი დისერტაციის

ავტორეფრატი

თბილისი
2006 წ.

სამუშაო შესრულებულია ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
ფიზიკის ფაკულტეტის ნახევარგამტარული და ზეგამტარული მასალათმცოდნეობის სამეცნიერო-
კვლევით ლაბორატორიაში

სამეცნიერო კონსულტანტები:

ნოდარ კეკელიძე,
ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა
დოქტორი, პროფესორი

შოთა სიდამონიძე,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი

ოფიციალური ოპონენტები:

მარინა რუხაძე,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი

ლერი გვასალია,
ტექნიკურ მეცნიერება დოქტორი,
პროფესორი

ჯაბა ჩიღვინაძე,
ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა
დოქტორი, პროფესორი

დისერტაციის დაცვა შედგება 2006 წლის ----- საათზე
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის Ch 02.23 №5
სადისერტაციო საბჭოს სხდომაზე. მისამართი: ილია ჭავჭავაძის პროსპექტი, №3.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
ბიბლიოთეკაში. მისამართი: 0143, თბილისი, უნივერსიტეტის ქ., №2.

სადისერტაციო საბჭოს
სწავლული მდივანი,
ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი:

ნ. ლორია

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა. თანამედროვე სამრეწველო კატალიზი დაფუძნებულია სხვადასხვა კატალიზური სისტემების ფართო და მრავალმხრივ გამოყენებაზე. ევროპასა და ამერიკაში ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესების თითქმის 90% მიმდინარეობს კატალიზატორების თანაობისას და ამასთან იძლევა 30%-მდე მოგებას. ე.ი. კატალიზი რჩება ქიმიური ნივთიერებების მიღების მთავარ მეთოდად. ამიტომ დოკუმენტებში, რომლებიც განსაზღვრავენ კვლევის პერსპექტიულ მეთოდებს, კატალიზს წამყვანი ადგილი უჭირავს. ასე მაგალითად,

[<http://ourworld.Compurseve.com/homepages/thevias/chemsy2.htm>]-ის უკანასკნელ დოკუმენტებში რეკომენდირებულია კვლევის განვითარება შემდეგი მიმართულებებით:

- კატალიზატორების შექმნა ახალი რეაქციებისათვის _ რამდენიმე სტადიის ერთდროული განხორციელებით, მინერალური მჟავებისა და $AlCl_3$ -ის შეცვლით, სხვადასხვა ორგანული ნაერთის დაჟანგვით, ნავთობის ალტერნატიული ნედლეულის ნახშირწყალბადად გადამუშავებისათვის, რაც გამოწვეულია ნავთობის მარაგის შემცირებით.
- კატალიზატორების დამზადების ახალი მეთოდების დამუშავება, კატალიზატორების დეზაქტივაციის პროცესების შესწავლა, თანამედროვე მეთოდებისა და ტექნოლოგიების გამოყენება ახალი კატალიზატორების მისაღებად და ამ კატალიზატორების მოქმედების მექანიზმის დადგენა: კომპიუტერული მოდელირება და ნანოტექნოლოგია, რაც ზედაპირული მოვლენების ქიმიისა და ფიზიკის ძირითად ამოცანას წარმოადგენს.

კატალიზის მეცნიერული საფუძვლების მნიშვნელოვან მიმართულებას წარმოადგენს ცეოლითური კატალიზატორების გაუმჯობესება და არსებული პროცესების (კრეკინგი, ჰიდროკრეკინგი) დახვეწა, სინთეზური სათბობის მიღება, NO_x -სა და CO -ის გაუვნებლება და განხორციელებადი პროცესების სფეროს გაფართოება. ამასთან ადსორბციული და იონმიმოცვლითი თვისებების გამო ცეოლითები ეფექტურად შეიძლება გამოვიყენოთ გაწმენდის პროცესებში და სარეცხი საშუალებების შემადგენლობაში, რადგან მათ აქვთ ფოსფატური შემადგენლების ჩანაცვლების უნარი. აღნიშნულის გამო ინტენსიურად მიმდინარეობს ცეოლითებისა და მათ ბაზაზე დამზადებული კატალიზატორების შესწავლა და მათი დიდი რაოდენობით დამზადება. 1998 წელს განვითარებულ ქვეყნებში სარეცხ საშუალებებში გამოსაყენებლად გამოშვებული იქნა 906 ათასი ტონა ცეოლითი, ხოლო კატალიზატორების დასამზადებლად _ 102 ათასი ტონა (90%-მდე Y- და ZSM-5 ტიპის ცეოლითი კრეკინგისა და ჰიდროკრეკინგისათვის, 55 ათასი ტონა სორბენტი).

მე-20 საუკუნის 60-იან წლებზე მოდიოდა ახალი ტექნოლოგიური კატალიზური პროცესების გამოყენების მაქსიმუმი. შემდეგ ეს პროცესი შენედა. ამჟამად სამრეწველო კატალიზის სფეროში გაცილებით მეტი მკვლევარი მუშაობს, ვიდრე გასული საუკუნის 60-იან წლებში, ხოლო პრინციპულად ახალი კატალიზური სისტემების რაოდენობა შემცირდა. ნავთობის კრიზისთან დაკავშირებით 70-იანი წლების დასაწყისში მიმდინარეობდა კვლევა სპირტების ნახშირწყალბადად გადამუშავების ტექნოლოგიის შესაქმნელად, რადგან ნახშირიდან მეთანოლის ან ბიომასიდან ბუნებრივი გაზისა და ეთანოლის მიღების ხერხები კარგადაა ცნობილი. ახალ კატალიზურ პროცესებს

მიეკუთვნება ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები, სადაც ეფექტური კატალიზატორის როლში გამოდის რთული შერეული ოქსიდები, ბუნებრივი და სინთეზური კრისტალური და ამორფული ალუმინსილიკატები.

კატალიზისათვის განსაკუთრებით საინტერესოა მოლეკულური საცრები, რომელთა მესერი შეიცავს გარდამავალი ლითონების კათიონებს ან მათ კლასტერებს. მყარ სხეულში იმ ატომების არსებობა, რომლებსაც შეუძლიათ დაჟანგვის ხარისხის შექცევადი ცვლილება, ამ ნივთიერებებს ყოველთვის აძლევს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის ჩატარების უნარს. ამის გამო მოლეკულური საცრები მონაწილეობენ არა მხოლოდ ფუძე-მჟავურ პროცესებში. ისინი წარმატებით ახორციელებენ ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებსაც.

ამრიგად, კატალიზში ცეოლითების გამოყენება ძალიან ეფექტური და მეტად პერსპექტიულია. კატალიზურად აქტიური კომპონენტების ცეოლითების არხებში შეყვანით ან კრისტალების ზედაპირზე დაფენით მიღებულია მთელი რიგი კატალიზატორებისა, რომელთაც აქვთ მოლეკულურ-საცრული აქტიურობა და პოლიფუნქციონალური თვისებები. მიუხედავად იმისა, რომ ცეოლითების მაღალი კატალიზური აქტიურობა და შერჩევითობა მათი სხვადასხვა თვისების ინტენსიური შესწავლის მიზეზი გახდა, კრისტალური ალუმინსილიკატების კატალიზური მოქმედება ჯერ კიდევ საკმარისად არ არის შესწავლილი.

ცეოლითური კატალიზატორების მოწესრიგებული სტრუქტურა რიგ შემთხვევაში ხელსაყრელ პირობებს ქმნის კატალიზური პროცესების შესწავლისა და მათი მექანიზმის ახსნისათვის. აღსანიშნავია, რომ ეს სისტემები ძალიან რთულია, რადგან ცეოლითებისათვის დამახასიათებელია კატალიზური თვისებების პოლიფუნქციურობა და მათზე მიმდინარე კატალიზური პროცესების მრავალფეროვნება. ამის გამო კვლევა მიმართულია იმ აქტიური ცენტრების დიფერენცირების გზების ძიებისაკენ, რომლებიც განაპირობებენ ამა თუ იმ რეაქციას. ცეოლითების აქტიურობას განსაზღვრავს შემდეგი ძირითადი ფაქტორები: კარკასის შედგენილობა (შეფარდება – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), ცეოლითის მესრის სტრუქტურა, კათიონის ბუნება და მიმოცვლის ხარისხი, თანაფარდობა მორეაგირე ნივთიერებების და რეაქციის პროდუქტების მოლეკულების ზომებისა და ცეოლითის ფანჯრების ზომებს შორის. ამ შემთხვევაში მიზანშეწონილია მოდელოვანი სისტემებად აღებულ იქნას კარგად შესწავლილი პროცესები შესაბამისი ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდების გამოყენებასთან ერთად. ეს საშუალებას იძლევა გავაღრმავოთ და დავაზუსტოთ თანამედროვე წარმოდგენა სხვადასხვა ტიპის რეაქციაში ცეოლითების კატალიზური აქტიურობის შესახებ და წარმოებას შევთავაზოთ ამ კატალიზატორების აქტიურობისა და შერჩევითობის რეგულირების გზები.

ცეოლითები როგორც მასალები, რომელთაც აქვთ მთელი რიგი უნიკალური თვისებები (იონმიმოცვლის უნარი და მაღალი მიმოცვლითი ტევადობა, მოლეკულური ზომის ერთგვაროვანი ფორების მქონე კრისტალური სტრუქტურა, პროტონული და აპროტონული მჟავიანობა და სხვა) – გარდა კატალიზისა გამოიყენება როგორც მაღალეფექტური ადსორბენტები სითხეების გასაშრობად, ნორმალური პარაფინების გამოსაყოფად და გასაწმენდად, სხვადასხვა გაზების და სითხეების დასაყოფად, პლასტმასის შემავსებლებად და რეზინის ვულკანიზაციისათვის.

სპილენძს როგორც კატალიზატორების ძირითად ელემენტს – პერიოდული სისტემის ელემენტებს შორის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია. ეფექტური კატალიზატორების ძიება სპილენძის საფუძველზე მუდმივად აქტუალური პრობლემაა.

ტექნოლოგიურ პროცესებში ფართოდაა გამოყენებული სპილენძის ოქსიდის საფუძველზე დამზადებული კატალიზატორები, რომლებიც გარდამავალი და არაგარდამავალი ოქსიდების (ZnO , Cr_2O_3 , MgO , CaO) მატრიცაში ჩართულ სპილენძის ოქსიდს წარმოადგენენ. სამწუხაროდ ამ კატალიზატორების მოქმედების მცირე ხანგრძლივობა მათ პრაქტიკულად გამოუყენებელს ხდის და მათი სიცოცხლის უნარიანობის გასახანგრძლივებად იყენებენ სხვა ოქსიდებით მათი პრომოტორების მეთოდებს, ისე, რომ არეგულირონ ჟანგბადის შემცველობა აქტიურ ფაზაში. ამ თვალთახედვით განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება მაღალტემპერატურული ზეგამტარების (მტზგ) კატალიზური და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას, რადგან ადრეული თაობის მტზგ ძირითადად იყოფა ორ ჯგუფად, რომლებიც აუცილებლად შეიცავს სპილენძს: $La-M-Cu-O$ ($M=Ba, Sr$ და Ca); $R-M-Cu-O$ ($R=Y$ და სხვა იშვიათმიწათა ელემენტები), $Bi-(Pb)-Sr-Cu-O$ და $Tl-Ba-(Ca)-Cu-O$. ასეთი ახალი ფუნქციონალური მასალების შექმნა და მათი კვლევა თანამედროვე ფიზიკური და ქიმიური მასალათმცოდნეობის ინტენსიური განვითარების სფეროა და ერთ-ერთი პერსპექტიული მიმართულებას წარმოადგენს

მიმდინარეობს სამუშაოები ოქსიდური მტზგ-ის ბაზაზე მაგნიტომეტრების, რადიომეტრების, ბოლომეტრების, მიკროტალღური რეზონატორების და სხვა ხელსაწყოების დასამზადებლად. მაღალტემპერატურული ზეგამტარების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევასთან ერთად მნიშვნელოვან მიმართულებას წარმოადგენს მათ ქიმიური შედგენილობასა და ელექტროფიზიკურ და მაგნიტურ თვისებებს შორის ურთიერთკავშირის შესწავლა. ამგვარი კვლევის შედეგები ძალიან მნიშვნელოვანია ახალი მასალების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავებისათვის და ზეგამტარობის მოვლენის ფიზიკური მოდელირებისათვის. ოქსიდური მტზგ გამოირჩევა ჟანგბადური სტექიომეტრიის, სტრუქტურისა და ელექტროფიზიკური თვისებების განსაკუთრებით ძლიერი ურთიერთკავშირით. ჟანგვით კატალიზურ რეაქციებში მტზგ-ის გამოკვლევა დაკავშირებულია კლასიკურ ზეგამტარებში ჟანგბადის ძვრადობასთან, რასაც შეუძლია დამატებითი ინფორმაცია მოგვცეს ზეგამტარული კერამიკის ბუნების, სტრუქტურული თვისებებების და აქტიური ცენტრების შესახებ, რაც თავის მხრივ ძალზე მნიშვნელოვანია ზეგამტარობის მექანიზმის უკეთ შესწავლისათვის.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების სელექტიური კატალიზატორების შექმნის შესაძლებლობის შესწავლა ზოგიერთი სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითის (კერძოდ კლინოპთილოლითის) და სინთეზირებული მაღალტემპერატურული ზეგამტარების ბაზაზე; სინთეზირებული $Y-Ba-Cu-O$ და $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ კერამიკის ანალიზი და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა, კერძოდ, სინთეზის პირობებისა და მეთოდის, რეაგენტების შედგენილობის, აქტიური რეაგენტების (წყლისა და ნახშირბადის დიოქსიდის), გამოწვის დროისა და ტემპერატურის გავლენა მათ ზეგამტარულ მახასიათებლებზე და შესაბამისი ფაზური შედგენილობის დადგენა.

კავკასიური კლინოპთოლოლითი (CL) მეტად საინტერესოა მისი მაღალი მჟავამედევობის, თერმო- და რადიაციული მდგრადობის გამო. ამიტომ სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა აგრეთვე საქართველოსა და სომხეთის საზღაოების CL-ის მოდიფიცირების გზით ეფექტური იონმიმომცვლელელების შექმნა ბირთვული ენერგოსაწარმოების ჩამდინარე წყლებიდან ^{137}Cs და ^{90}Sr -ის რადიონუკლიდების შთანთქმისათვის.

მეცნიერული სიახლე.

- პირველადაა შესწავლილი ეთანოლის ჟანგვითი კატალიზური კონვერსია მიკრონაკადურ რეჟიმში აირად ფაზაში Y, ZSM-5, CL ცეოლითებზე და მათ დეკათიონირებულ და კათიონმოდირებული ფორმებზე.
- პირველად იქნა შესწავლილი C₁ – C₂ სპირტების ჟანგვითი დეჰიდრირება Y- და Bi-იან ზეგამტარულ კუპრატებზე.
- პირველად იქნა შესწავლილი მჟავური, ტუტე და თერმოდამუშავებით, აგრეთვე γ- და e-დასხივებით მოდიფიცირებული ნოემბერიანის საბადოს CL-ის იონმიმოცვლითი თვისებები ცეზიუმისა და სტრონციუმის იონების მიმართ.
- ეპრ მეთოდით ჩატარებულია საქართველოს და სომხეთის კლინოპთილოლითის მაკომპენსირებელი და მინარევული პარამაგნიტური კათიონების ლოკალიზაციის ადგილების და მდგომარეობის შესწავლა, აგრეთვე მათი მიგრაციის და ლიგანდური გარემოცვის ცვლილება ნიმუშების სხვადასხვა მეთოდებით დამუშავების შემდეგ.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება.

- ნაჩვენებია სელექტიური კატალიზატორების მიღების შესაძლებლობა - ეთანოლიდან აცეტალდეჰიდის მიღების განხორციელებადობა წინასწარ მჟავით დამუშავებულ ბუნებრივ ცეოლითზე - კლინოპთილოლითზე გარდამავალი ლითონების კათიონებით მოდიფიცირების შემდეგ.
- ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდიკით მიღებული სპილენძის ფორმა აპრობირებულია გამონაბოლქვი აირების ტოქსიკური კომპონენტების _ აზოტისა და ნახშირბადის მონოოქსიდების ერთობლივი გარდაქმნის კატალიზატორებად, რაც დადასტურებულია სათანადო სავტორო მოწმობით.
- ნატრიუმით და კალციუმით მოდიფიცირებული საქართველოს და სომხეთის კლინოპთილოლითის ბაზაზე მიღებულია სელექტიური იონმიმოცვლელები ჩამდინარე წყლების ცეზიუმის და სტრონციუმის რადიონუკლიდებისაგან გაწმენდის მიზნით.
- მიღებული შედეგების საფუძველზე შექმნილია გამწმენდი დანადგარის მოდელი - ცეოლითით შევსებული სტაციონარული ორსაკანიანი კონტეინერი.

კვლევის ობიექტები.

- Y და ZSM-5 ტიპის ცეოლითების საწყისი, კათიონური და წყალბადური ფორმები, რომლებიც მიღებულია შესაბამისი მარილების ხსნარებიდან იონური მიმოცვლის გზით სპეციალურად შერჩეულ პირობებში, რათა კატალიზატორის დამზადების პროცესში თავიდან იქნას აცილებული ცეოლითის სტრუქტურის დაშლა. საწყის ცეოლითებად აღებული იყო «Union Carbide Corporation» ფირმის NaY, ZSM-5 ცეოლითები. საწყისი და მიღებული კათიონური ფორმების შედგენილობა მოცემულია 1 ცხრილში.
- ხეკორძულას (საქართველო) და ნოემბერიანის (სომხეთი) საბადოების კლინოპთილოლითი და მათი მოდიფიცირებული ფორმები (ცხრ. 2, 3 და 4).
- იტრიუმ- და ბისმუტმემცველი სინთეზირებული მტზგ მასალები (ცხრ.5).

კვლევის მეთოდები და მოწყობილობა. კვლევისას ძირითადად გამოყენებული იყო მიკრონაკადური მეთოდი - კატალიზური ცდები ტარდებოდა ლაბორატორულ ხელსაწყოზე; რეაქციის პროდუქტების ანალიზი ხორციელდებოდა გაზურ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით (JIXM -ის მარკის ქრომატოგრაფი); ბუნებრივი ცეოლითების იონმიმოცვლითი თვისებები შესწავლილი იყო ხსნარებიდან შესაბამისი კათიონების

იონური მიმოცვლით სტატიკურ და დინამიურ რეჟიმში, კათიონების განსაზღვრა ტარდებოდა ატომურ-აბსორბციული მეთოდით (AA სპექტროფოტომეტრი «Perkin-Elmer»). მოდიფიცირებული ცეოლითური ნიმუშების კრისტალური მესრის შენარჩუნების კონტროლი და ჩვენს მიერ სინთეზირებული მტზგ-მასალების ფაზური შედგენილობის დადგენა ხორციელდებოდა რენტგენოფაზური (ხელსაწყო DPOH-3) და რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით; ჩამნაცვლებელი კათიონების მდგომარეობის და განაწილების შესწავლა ხდებოდა ეპრ-მეთოდის საშუალებით (THOMSPON-CSF TSN-254 და PЭ 1307 სპექტროფოტომეტრები).

სამუშაოს აპრობაცია. სამუშაოს ძირითადი შედეგები წარდგენილი იყო:

- საბუნებისმეტყველო მეცნიერებებისადმი მიძღვნილ კონფერენციაზე. თბილისი, 1984 წ.;
- საერთაშორისო კონფერენციაზე ქიმიაში. თბილისი, 1994 წ.;
- საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნიკურ კონფერენციაზე. თბილისი, 1996 წ.;
- I ევროკონფერენციაზე _ ანომალური კომპლექსური ზეგამტარები. კრეტა, საბერძნეთი, 1998;
- ბაქოს V საერთაშორისო კონგრესზე «ენერგია, ეკოლოგია, ეკონომიკა». ბაქო, 1999;
- არაორგანულ მასალების კვლევისადმი მიძღვნილ II საერთაშორისო კონფერენციაზე. სანტა-ბარბარა, აშშ, 2000;
- III რესპუბლიკურ სამეცნიერო-მეთოდურ კონფერენციაზე, თბილისი, 2000;
- ცეოლიტებისადმი მიძღვნილ მე-13 საერთაშორისო კონფერენციაზე. მონპელიე, საფრანგეთი, 2001;
- მე-2 FEZA-ს კონფერენციაზე, ჯიარდინი-ნაქსოს _ თაორმინა, იტალია, 2001.

პუბლიკაცია. სადისერტაციო სამუშაოს თემის ირგვლივ გამოქვეყნებულია 17 სამეცნიერო სტატია და 10 თეზისი.

დისერტაციის სტრუქტურა და მოცულობა. სადისერტაციო ნაშრომი გადმოცემულია კომპიუტერზე ნაბეჭდ 248 გვერდზე, შედგება შესავლის, 3 ნაწილის, 19 თავისაგან, დასკვნებისა და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან, რომელიც მოიცავს 353 დასახელებას, შეიცავს 18 ცხრილსა და 65 სურათს.

დისერტაციის შინაარსი

შესავალში დასაბუთებულია პრობლემის აქტუალობა და კვლევის მიზანი, ახალი ტექნოლოგიური პროცესების თანამედროვე მდგომარეობა და პერსპექტივა, დასმულია კვლევის მიზანი, ნაჩვენებია შესრულებული სამუშაოს მეცნიერული და პრაქტიკული მნიშვნელობა.

ნაწილი I. ლიტერატურის მიმოხილვა

ლიტერატურის მიმოხილვა მოიცავს ზოგად მონაცემებს გამოყენებული ცეოლიტების სტრუქტურის, შედგენილობის, ძირითადი და ჩანაცვლებული კათიონების განაწილებისა და მიგრაციის, ცეოლიტების კატალიზური და იონმიმოცვლითი თვისებების შესახებ. ერთი თავი ეძღვნება ცეოლიტებზე მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებს, კერძოდ, დაბალი სპირტების სრულ და პარციალურ დაჟანგვას. ცალკე

განხილულია სპილენძის მტზგ სტრუქტურული თავისებურებები, მათი სინთეზის, გარემოს გავლენით მათი ქიმიური დეგრადაციის საკითხები, მტზგ-ის კატალიზური აქტიურობა ჟანგვით პროცესებში.

ნაწილი II. კვლევის ობიექტები და მეთოდები

მეორე ნაწილში მოცემულია ცეოლითების და მტზგ მასალების არსებული და მიღებული ნიმუშების ჩამონათვალი (ცხრილი 1-5) და მათი დამუშავებისას გამოყენებული მეთოდიკების აღწერა:

- ცეოლითების და მტზგ მასალების კატალიზური აქტიურობის შესწავლის მეთოდიკა ლაბორატორიული მიკრონაკადური რეჟიმის აღწერით;
- სპირტების ჟანგვითი დეჰიდრირების პროდუქტების ქრომატოგრაფიული ანალიზის მეთოდები;
- ბუნებრივი ცეოლითების იონმიმოცვლითი თვისებების კვლევის მეთოდიკა სტატიკურ და დინამიურ პირობებში;
- კლინოპთილოლიტის იონმიმოცვლითი ფორმების მიღების მეთოდები თერმული, მჟავური და ტუტე დამუშავების გზით;
- სპილენძმშემცველი მტზგ-ის სინთეზის მყარფაზური მეთოდი, აგრეთვე სველი დაფქვის მეთოდი და შესაბამისი ნიტრატების ხსნარებიდან სინთეზის მეთოდი;
- მტზგ-ის დაბერება-დეგრადაციის შესწავლის მეთოდები;

წარმოდგენილია რენტგენოფაზური ანალიზის მონაცემები საწყისი ბუნებრივი ცეოლითებისათვის და კათიონმოდიფიცირებული ფორმებისათვის, რომლებიც ადასტურებენ მათი კრისტალური მესრის შენარჩუნებას.

ნაწილი III. შედეგები და განსჯა

თავი I. ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების შესწავლა Y ცეოლითის კათიონმოდიფიცირებულ ფორმებზე

კვლევისათვის შერჩეული ნიმუშები შეიცავდა გარდამავალ ლითონთა კათიონებს – CuNaY, CoNaY, NiNaY, AgNaY და CoMnNaY, რომელთა აქტიურობა შესწავლილი იყო 473-773 K ტემპერატურულ ინტერვალში. ყველა შესწავლილი ნიმუში საწყისი NaY-ის ჩათვლით (ნახ. 1), ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციაში ავლენდა გარკვეულ აქტიურობას, თუმცა გარდამავალ ლითონთა კათიონების შეყვანა მნიშვნელოვნად ცვლის კატალიზატორების მოქმედების ხასიათს, რაც გამოწვეულია არა მარტო ჩამნაცვლებელი კათიონის ბუნებით, არამედ ცეოლითის სტრუქტურის შიგნით სხვადასხვა კრისტალოგრაფიულ პოზიციებში განაწილებითაც.

სინთეზური Y ცეოლითის Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ ფორმებზე ეთანოლის გარდაქმნისას მიმდინარეობს პარალელური და მიმდევრობითი რეაქციები: შიდამოლეკულური და მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაცია, პარციალური და სრული დაჟანგვა. ეთანოლის პარციალური დაჟანგვის პროდუქტი – აცეტალდეჰიდი წარმოიქმნება 523-623 K-ზე ყველა კატალიზატორზე, გარდა CuNaY-სა. დდადგენილია აქტიურობის შემდეგი რიგი: $AgNaY > CoNaY > NiNaY > NaY > CoMnNaY$; სელექტიურობა აცეტალდეჰიდის მიმართ 573-623 K იზრდება რიგში: $CoMnNaY < NiNaY < CoNaY < NaY < AgNaY$. ცეოლითურ მატრიცაში ვერცხლის კათიონის შეყვანა მკვეთრად ზრდის ცეოლითის აქტიურობას სპირტის პარციალური დაჟანგვის მიმართ და პრაქტიკულად ნულამდე ამცირებს

შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციის აქტიურობას ეთანოლის სრული კონვერსიისას (ნახ.2). სპირტის სრულ დაჟანგვაში მაქსიმალური კატალიზური აქტიურობას ამჟღავნებს სპილენძმემცველი ნიმუში. მისი მაღალი აქტიურობა განისაზღვრება როგორც თავად კათიონის სპეციფიკით, ისე აქტიური ცენტრის სხვადასხვა ლიგანდური გარემოცვით. აცეტალდეჰიდის წარმოქმნის რეაქციაში CuNaY , CoNaY , NiNaY და AgNaY აქტიურობის საწყის NaY -ის აქტიურობასთან შედარებამ აჩვენა, რომ გარდამავალი ლითონების Cu^{2+} , Ag^+ კათიონების შეყვანა ააქტიურებს პარციალური და განსაკუთრებით სრული დაჟანგვის რეაქციებს, Co^{2+} , Ni^{2+} -ის კი – შიდა და მოლეკულათაშორის დეჰიდრატაციას. CoY -ის ნიმუშის Mn^{2+} -ის კათიონებით დოპირება იწვევს აქტიურობის შემცირებას. ეს მონაცემები დასტურდება ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციის სიჩქარის კონსტანტის და აქტივაციის ენერჯის გაანგარიშებით პირველი რიგის განტოლების მიხედვით (ცხრ. 6).

ამრიგად, ცეოლითურ სტრუქტურაში მრავალმუხტიანი კათიონების შეყვანა ხელს უწყობს სპირტების დეჰიდრატაციას დიეთილის ეთერის და ეთილენის წარმოქმნით დაბალტემპერატურულ უბანში, რაც დაკავშირებულია მჟავური ცენტრების რაოდენობის გაზრდასთან, მაგრამ ამასთან ერთად იზრდება ცეოლითების აქტიურობა ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების პროცესში. შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ სპირტის მოლეკულები, რომლებიც წყალს ამევენ კათიონის კოორდინაციული სფეროდან, ურთიერთქმედებენ ჟანგბადის აქტიურ მოლეკულებთან აცეტალდეჰიდის ან CO_2 -ს წარმოქმნით. სპირტის და წარმოქმნილი აცეტალდეჰიდის დაჟანგვა შეიძლება მიმდინარეობდეს აგრეთვე კათიონების ასოციატების ხიდური ჟანგბადის ატომის მონაწილეობით. შესაძლოა ტემპერატურის გაზრდასა აცეტალდეჰიდი მიიღება როგორც ეთანოლიდან, ისე წარმოქმნილი ეთერის ჟანგვითი დეჰიდრირებით. ამ შემთხვევაში CoNaY და NiNaY , რომლებიც მაღალ აქტიურობას ამჟღავნებენ მოლეკულათაშორის დეჰიდრატაციაში, აქტიური უნდა იყვნენ აცეტალდეჰიდის წარმოქმნაშიც, მაგრამ დიდი რაოდენობით წარმოქმნილი დიეთილის ეთერი ახდენს იმ აქტიური ცენტრების ეკრანირებას, რომლებიც პასუხისმგებელია ჟანგბადის აქტივაციაზე და ამიტომ ეთერის აცეტალდეჰიდად და ნახშირბადის დიოქსიდად გარდაქმნა გამწელებულია.

მიღებული შედეგები პრაქტიკულად ადასტურებს, რომ დეჰიდრატაციის ცენტრები ცეოლითის მჟავური უბნებია, ხოლო ჟანგვითი გარდაქმნის ცენტრები – გარდამავალი ლითონების იზოლირებული კათიონები და მათი ასოციატები ან კლასტერები ჟანგბადის ხიდებით. მრავალმუხტიანი ასოციატები უფრო მდგრადებია და წარმოქმნიან ადსორბირებული ნაწილაკების კლასტერებს. ასოციატების წარმოქმნის ყველაზე დიდი უნარით ხასიათდება Ag^+ იონი.

მიღებული შედეგები საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ ცეოლითებზე სპირტების კატალიზური კონვერსია პროგნოზირებადი და მართვადი პროცესია.

თავი II. პენტასილის (ZSM) ტიპის ცეოლითების შესწავლა ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციაში

პენტასილის ტიპის ცეოლითებს Y ცეოლითებისაგან განსხვავებით მაღალი თერ-
მომდგრადობა ახასიათებთ. ალუმინის უმნიშვნელო რაოდენობა განაპირობებს კრის-

ტალური მესრის დაბალ უარყოფით მუხტს და შესაბამისად მაკომპენსირებელი კათიონების დაბალ კონცენტრაციას.

ZSM-ის ტიპის ცეოლითის კატალიზური აქტიურობა ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციაში შესწავლილი იქნა 473-773 K ტემპერატურულ ინტერვალში. მოდულის გაზრდით კონვერსიის დაწყების ტემპერატურა იზრდება და აღწევს შესაბამისად 473, 523 და 573 K-ს ნიმუშებისათვის, რომელთა $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75, 111$ და 215 . სპირტის კონვერსიის ძირითად პროდუქტებს მოლეკულური ჟანგბადის თანაობისას წარმოადგენს ეთილენი და წყალი.

ZSM-ის Cu-შემცველი ფორმა უფრო აქტიური აღმოჩნდა ეთანოლის სრული დაჟანგვის რეაქციაში – CO_2 -ს გამოსავალი აღწევდა 90%-ს.

პენტასილის ტიპის ცეოლითებში Cu^{2+} -იონების წილი უმნიშვნელოა და ისინი იზოლირებულად არის განლაგებულნი ცეოლითის სტრუქტურაში. ამ იონებისათვის დამახასიათებელია ორი ტიპის კოორდინაცია: კვადრატული პირამიდა და ბრტყელი კვადრატი. ამ ტიპის ცეოლითებისათვის დამახასიათებელია კათიონების სტაბილიზაცია კოორდინაციულად გაუჯერებელი ლიგანდების გარემოცვაში. სხვა ტიპის ცეოლითებში კათიონებს არა აქვთ ასეთი მაღალი კოორდინაციული გაუჯერებლობა, ამასთან თავად კათიონური ცენტრები მნიშვნელოვანწილად არიან ერთმანეთისაგან იზოლირებული. Cu^{2+} -იონების კონცენტრაცია 1-1,5%-ს არ აღემატება. კატალიზური აქტიურობა ძირითადად განისაზღვრება მსგავსი კოორდინაციულად გაუჯერებელი იზოლირებული Cu^{2+} -იონების არსებობით.

ამგვარად, მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემები გვიჩვენებს, რომ ZSM ცეოლითებზე ეთანოლის კონვერსია ჟანგბადის ათჯერადი სიჭარბის შემთხვევაშიც კი შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციის გზით მიმდინარეობს, ხოლო სპილენძის შემცველ ცეოლითზე – სრული დაჟანგვით. ასევე შეიძლება დავასკვნათ, რომ K რეაქციის მიმართულებასა და მიმდინარეობის მექანიზმზე გავლენას ახდენს როგორც ჩანაცვლებული კათიონის ბუნება და რაოდენობა, ისე ცეოლითის სტრუქტურული თავისებურებები და ანიონური კარკასის შემადგენლობა.

თავი III. ეთანოლის ჟანგვითი გარდაქმნა ბუნებრივ კლინოპთილოლითსა და მის მოდიფიცირებულ ფორმებზე

განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს ბუნებრივი ცეოლითის – კლინოპთილოლითის (CL) კატალიზური და სხვა თვისებების შესწავლა ჟანგვით რეაქციებში, რადგან მას აქვს მაღალი მოდული, მჟავური-, თერმო- და რადიაციული მედეგობა. მომზადებული ნიმუშების რეგ ანალიზმა აჩვენა, რომ დეკათიონირებისა და იონმიმოცვლის შემდეგ კრისტალური მესერი შენარჩუნებულია.

CL-ის ყველა ნიმუში მეტნაკლებად აქტიურია ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციაში. საწყისი ნიმუშის გაზრდილი აქტიურობა გამოწვეულია მინარევული პოლივალენტური კათიონების, კერძოდ – რკინის, მანგანუმის და სხვათა შემცველობით. გარდამავალი ლითონების კათიონების შეყვანა ხელს უწყობს აქტიურობის ზრდას სპირტის შიდამოლეკულურ დეჰიდრატაციაში, ამასთან უპირატესად Co- და Ni-შემცველი ფორმებისათვის. Ag^+ კათიონების შეყვანა მნიშვნელოვნად ზრდის კატალიზურ აქტიურობას აცეტალდეჰიდის მიმართ დაბალტემპერატურული არისაკენ ტემპერატურული ინტერვალის ერთდროული

წანაცვლებით. Cu^{2+} იონების შეყვანით CL-ში, ისევე როგორც Y ცეოლითებში, ხდება ეთანოლის სრული კონვერსიის ტემპერატურის შემცირება და სრული დაჟანგვის რეაქციაში ყველა ნიმუშის აქტიურობა იზრდება (ნახ.3). შედარებით დაბალ ტემპერატურასა და კონტაქტის დიდი დროის პირობებში უპირატესად მიმდინარეობს დეჰიდრატაცია ეთილენამდე, ტემპერატურისა და მოცულობითი სიჩქარის გაზრდით კი იზრდება აცეტალდეჰიდის წილი. ამასთან ერთად იზრდება სრული დაჟანგვის ხარისხი, განსაკუთრებით კონტაქტის დროის გაზრდით. მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაციის პროდუქტი – დიეთილის ეთერი (დეე) არ იქნა აღმოჩენილი.

CL-ის შესასვლელი ფანჯრები (0,44 ნმ) კატალიზის ტემპერატურაზე სავსებით მისაწვდომია 0,47 ნმ ზომის ეთანოლის მოლეკულებისათვის, მაგრამ მიუწვდომელია დეე-ის მოლეკულებისათვის (0,59 ნმ). სავსებით შესაძლებელია, რომ დეე წარმოიქმნება დიდ არხებში, მაგრამ არ შეუძლია დიფუნდირება და განიცდის შემდგომ დაჟანგვას, რაზედაც მიუთითებს CO_2 -ის შემცველობის გადიდება. აქედან გამომდინარე, სპირტის კონვერსიის მიმართულებაზე გავლენას ახდენს არა მარტო კათიონის ბუნება, არამედ, სტრუქტურული თავისებურებებიც.

აცეტალდეჰიდის მიმართ აქტიურობის მიხედვით კატალიზატორები შეიძლება განვალაგოთ შემდეგ რიგში:

პარციალური დაჟანგვა: $\text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;

სრული დაჟანგვა: $\text{CuCL} > \text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;

შიდამოლეკულური დეჰიდრატაცია: $\text{CoCL} > \text{AgCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$.

ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქცია ყველა CL-იან კატალიზატორზე წარმოადგენს პარალელური და მიმდევრობითი პროცესების ერთობლიობას.

თავი IV. Y-ცეოლითის, ZSM-5 და CL-ის H-ფორმების შედარებითი კატალიზური აქტიურობა ეთანოლის ჟანგვით დეჰიდრირებაში

საინტერესოა ის ფაქტი, რომ ცეოლითები რომლებიც არ შეიცავენ გარდამავალი ლითონების კათიონებს, ე.ი. ტუტე, ტუტემიწა და წყალბადური ფორმები ასევე მნიშვნელოვან აქტიურობას ავლენენ დაჟანგვისა და ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციებში. ამიტომ საერთო ჟანგვით აქტიურობაში ცეოლითური მესრისა და H-იონების წვლილის გასარკვევად მიზანშეწონილია ჟანგვით რეაქციებში იმ ცეოლითების გამოყენება, რომლებიც გარდამავალი ლითონების კათიონებს არ შეიცავენ. ამ მიზნით მომზადდა და შესწავლილ იქნა Y-ცეოლითის, ZSM-ისა და CL-ის წყალბადური ფორმები. როგორც მოსალოდნელი იყო, მიღებული ნიმუშებისათვის ჟანგვით არეში სჭარბობს დეჰიდრატაციის პროცესები – მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაცია დაბალ-ტემპერატურულ უბანში და შიდამოლეკულური დეჰიდრატაცია მაღალტემპერატურულ უბანში. H კლინოპტილოლითზე 573K-ის მახლობლად მიმდინარეობს მხოლოდ შიდამოლეკულური დეჰიდრატაცია ეთილენამდე კონვერსიის მაღალი ხარისხით. ZSM-5-სათვის ეს არე მნიშვნელოვნადაა გადანაცვლებული უფრო მაღალტემპერატურულ უბანში ≈ 673 K. სპირტის მიმართ HY და HCL-ს მცირედ განსხვავებული ჟანგვითი უნარი გააჩნიათ და ჟანგვით დეჰიდრირებაში აქტიურია სხვადასხვა ტემპერატურულ უბანში.

იმის გამო, რომ სარეაქციო ნარევი ჟანგბადის 10-ჯერადი სიჭარბისასაც კი დეჰიდრატაციის წილი ჟანგვით პროცესებთან შედარებით მაღალია, შეიძლება დავასკვნათ, რომ რეაქცია მიმდინარეობს აქტიურ მჟავურ ცენტრებზე სპირტის ადსორბციით და სპირტის დეჰიდრატაციის პროდუქტების გაზური ფაზის ჟანგბადთან შემდგომი ურთიერთქმედებით. NaY-ის ძალიან დაბალი დეჰიდრატაციული აქტიურობაც ადასტურებს სპირტების დეჰიდრატაციაში მჟავური ცენტრების მონაწილეობას, რომლებიც წარმოიქმნება მრავალმუხტიან კათიონებზე იონური მიმოცვლისას და არ არსებობს საწყის ფორმაში. ძლიერი ბრენსტედული ცენტრები, ე.ი. წყალბადის ძლიერპროტონირებული ატომები, რომლებიც ცვლის კოორდინაციულად ძლიერ არაგაჯერებულ მიმოცვლით კათიონებს, სპირტთან ურთიერთქმედებს იონ-დიპოლური მექანიზმით. სუსტი მჟავური ცენტრები წარმოქმნიან მტკიცე, კარკასთან ქიმიურად დაკავშირებულ ეთოქსილურ ჯგუფებს Al(Si) ატომებს შორის ჟანგბადოვანი ხიდის გახსნით. თუ მოლეკულური ჟანგბადის თანაობისას სპირტების გარდაქმნა ხდება მჟავურ ცენტრებზე სპირტის ქემოსორბციის გზით, ცხადია, რომ სუსტად სორბირებული ეთანოლი ადვილად განიცდის დეჰიდრატაციას. ამონიუმის ფორმის გამოყენებით მიღებული HY-ის მაღალი აქტიურობა სპირტის დეჰიდრატაციაში განპირობებულია ბრენსტედული მჟავიანობით. ჟანგვით დეჰიდრირებაში Y ცეოლითი თავისი თვისებებით არსებითად განსხვავდება წვრილფორებიანი კლინოპთილოლითისაგან. შეიმჩნევა იგივე ტენდენცია, როგორც კათიონური ფორმებისათვის. სტრუქტურული თავისებურებების გამო HCL ყველაზე სელექტიურია პარციალური დაჟანგვის პროდუქტების მიმართ – პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს სპირტის მოლეკულათშორისი დეჰიდრატაცია.

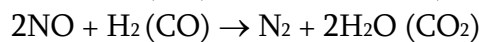
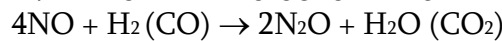
თავი V. აზოტის ოქსიდების კატალიზური კონვერსია კლინოპთილოლითზე CO, NH₃, H₂, CH₄-ის თანაობისას

ბუნებრივი ცეოლითების ჟანგვა-აღდგენითი უნარი იძლევა წარმოებისა და ტრანსპორტის გამონაბოლქვი აირების დაწვის რეაქციების კატალიზატორებად მათი გამოყენების საშუალებას. ისინი ცვლიან ძვირადღირებულ იშვიათმიწათა ლითონებს – პლატინას, პალადიუმს და როდიუმს და ხელს უწყობენ ეკოლოგიური პრობლემების გადაჭრას. ბუნებრივ ცეოლითებზე აზოტის ოქსიდების სხვადასხვა რეაგენტებით აღდგენის შესაძლებლობის კვლევა, განსაკუთრებით ნახშირბადის მონოოქსიდით, პრაქტიკულად უმნიშვნელოვანესია ე.წ. სამკომპონენტისანი გაწმენდისათვის (CO, NO, ნახშირწყალბადები).

წინამდებარე ნაშრომში წარმოდგენილია აზოტის ოქსიდების ნახშირბადის მონოოქსიდით, წყალბადით და მეთანით CL-ის საწყის, დეკათიონირებულ და კათიონ-მიმოცვლით (CO, NO, Ni) ფორმებზე კატალიზური აღდგენის კვლევის შედეგები. CO, H₂, CH₄ და NH₃-ით NO_x-ის აღდგენის მონაცემების შედარებით აღმოჩნდა, რომ CL-ის საწყისი, დეკათიონირებული და კათიონმიმოცვლითი ფორმები აქტიურია შემდეგ რეაქციებში: (NO + NO₂) + CO (I), (NO + NO₂) + NH₃ (II), (NO + NO₂) + H₂ (III), (NO + NO₂) + CH₄ (IV).

კათიონური ფორმები აქტიურია აზოტის ოქსიდების დაშლის რეაქციებშიც. ამასთან საწყისი CL უფრო მეტ აქტიურობას ავლენს, ვიდრე Co- და Ni-ის ფორმები (ნახ. 4).

CuCL-ზე დაბალტემპერატურულ უბანში ყველა აღნიშნული რეაგენტი მკვეთრად განსხვავდება თავისი აღდგენითი უნარით (ნახ. 5) კერძოდ, ყველაზე მაღალი აქტიურობით ხასიათდება CuCL (I) რეაქციაში. უკვე 423 K-ზე კონვერსიის ხარისხი 45%-ს შეადგენს, ხოლო 773 K-ზე პრაქტიკულად 100%-ს აღწევს. მაღალი ტემპერატურის უბანში CO, H₂-ს და NH₃-ს მეთანისაგან განსხვავებით თითქმის ერთნაირი აღდგენის უნარი აქვთ აზოტის ოქსიდების მიმართ. სტექიომეტრულზე ნაკლები კონცენტრაციისას NO_x+CO რეაქცია 573 K-ზე ნაკლებ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს N₂O-ის შუალედური წარმოქმნით. რეაქციების შესაძლო სქემებია:



623 K-ზე პროდუქტებში N₂O-ის წილის შემცირება გამოწვეულია აზოტის ჰემიოქსიდის გახლეჩით შემდეგი რეაქციის შესაბამისად: N₂O → N₂ + 0.5O₂.

CO, H₂, CH₄ და NH₃-თან ურთიერთქმედების კვლევის შედეგების მიხედვით დადგენილია აღდგენითი აქტიურობის შემდეგი რიგი: CO>NH₃>H₂>CH₄. აქედან გამომდინარე CuCL-ზე ტემპერატურის შესწავლილ უბანში ადგილი აქვს ორი ტოქსიკური აირის (NO და CO) ფაქტიურად სრულ გაუვნებლებას აზოტის და ნახშირბადის დიოქსიდის წარმოქმნით.

თავი VI. ამიაკის ადსორბციის გავლენა Y-ცეოლითის და CL-ის აქტივობაზე ეთანოლის გარდაქმნისას

Y-ცეოლითებში გარდამავალი ლითონების კათიონები უშუალოდ არ მონაწილეობენ კარბონიუმ-იონური მექანიზმით მიმდინარე გარდაქმნებში. ისინი განსაზღვრავენ ცეოლითების არხებსა და ღრუებში კონცენტრირებული მჟავური ცენტრების ძალას და რიცხვს. კარბონიუმ-იონური მექანიზმით მიმდინარე კატალიზურ რეაქციებში ამ მჟავური ცენტრების როლი შეიძლება დამტკიცდეს ცეოლითების ისეთი ფუძე ნაერთებით მოწამვლით, როგორცაა ამიაკი, პირიდინი, ქინოლინი და სხვა.

რადგან ჟანგით ატმოსფეროში ცეოლითებზე მეთანის კონვერსია ხორციელდება შიდამოლეკულური, მოლეკულათშორისი დეჰიდრატაციის, სრული და პარციალური დაჟანგვის პარალელურ-თანმიმდევრული რეაქციებით, დიდ ინტერესს იწვევს ეთანოლის კონვერსიის მიმართულებაზე ფუძე ბუნების ნივთიერებების გავლენა.

დაბალ ტემპერატურაზე NAY-ში ამიაკის შეყვანა გავლენას არ ახდენს მის კატალიზურ აქტიურობაზე, მაგრამ 573K-ის ზემოთ რეაქციის პროდუქტებში ეთერი ქრება, ორჯერ მცირდება აცეტალდეჰიდის გამოსავალი და გარდაქმნილი სპირტის რაოდენობა. 723K-ის ზემოთ სჭარბობს ღრმა დაჟანგვა ე.ი. ამიაკის ადსორბცია ზრდის სრული დაჟანგვის პროცესის სელექტიურობას და აფერხებს ჟანგით დეჰიდრირებას. რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა, მით უფრო სწრაფად დესორბირდება ამიაკი და აღდგება NAY-ის საწყისი აქტიურობა. ამიაკის გავლენა ბევრად უფრო ძლიერია გარდამავალი ლითონების (Ni და Co) შემცველი ცეოლითების აქტიურობაზე და განსაკუთრებით სელექტიურობაზე. ამიაკის გავლენით დეჰიდრატაციის ორივე პროცესი ფერხდება, სჭარბობს სრული დაჟანგვის პროცესი 573-723K ინტერვალში (ნახ.

6). ე.ი. Ni და Co-ფორმების აქტიურობა და სელექტიურობა უფრო მგრძობიარეა ამიაკის მიმართ, ვიდრე NAY.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ბუნებრივ კლინოპთილოლითზე ეთანოლის მოლეკულათშორისი დეჰიდრატაცია არ ხდება, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ CL-ში არსებული ფორმების ზომები და მათი განაწილება გავლენას ახდენს ეთანოლის გარდაქმნის მიმართულებას და მექანიზმზე. NiCL და CoCL-ის ფორმებზე ამიაკის ადსორბცია ამცირებს კონვერსიას ეთილენამდე და აცეტალდეჰიდამდე და არსებითად ზრდის CO₂-ისა და რეაქციაში შეუსვლელი სპირტის გამოსავალს, მაგრამ პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენს საწყისი ნიმუშის აქტიურობაზე (ნახ. 7 და 8). ამიაკის ადსორბციის შემდეგ CO-შემცველი ფორმების საერთო აქტიურობა მცირდება ძირითადად დეჰიდრატაციის პროცესის ინჰიბირების გამო.

ამრიგად, ცეოლითებზე ამიაკის ადსორბცია აფერხებს დეჰიდრატაციას _ პროცესს, რომელიც მჟავური ცენტრების მონაწილეობით მიმდინარეობს, ე.ი. ამიაკი პირველ რიგში იკავებს მჟავურ უბნებს და ამგვარად ახდენს მათ ბლოკირებას, ამიტომ ამიაკის მოლეკულებს უფრო მეტი სწრაფვა აქვთ ცეოლითის სტრუქტურაში არსებული პროტონისადმი, ვიდრე გარდამავალი ლითონების კათიონებისადმი. ის ფაქტი, რომ ცეოლითის სტრუქტურაში ამიაკის შეყვანა იწვევს სპირტისა და წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტების სრულ დაჟანგვაში ცეოლითის აქტიურობის მკვეთრ ზრდას, კიდევ ერთხელ მიუთითებს ეთანოლის დაჟანგვის კატალიზური რეაქციაში გარდამავალი ლითონების მნიშვნელოვან როლზე. ეს შეიძლება დაკავშირებული იყოს ახალი, უფრო ძლიერი აქტიური ცენტრების შექცევადი კომპლექსების [Me(II)(NH₃)₂O₂]²⁺ წარმოქმნასთან _ ერთი კომპლექსი Y ცეოლითის დიდ ღრუზე. გარდა ამისა, ჟანგვითი აქტიურობა შეიძლება დაკავშირებულია ცეოლითის სტრუქტურაში ორი ტიპის რეაქციული ჟანგბადის არსებობასთან _ მოლეკულური ჟანგბადი, რომელიც ადსორბირებულია მოდიფიცირებულ ცენტრზე და არამესრული ჟანგბადი, რომელიც განთავისუფლდება ამიაკის გავლენით კათიონური ასოციატების დაშლისას დიდ ღრუებში.

თავი VII. მოდიფიცირებული კლინოპთილოლითების იონმიმოცვლითი თვისებები

იონმიმოცვლით ტექნოლოგიაში განსაკუთრებით საინტერესოა კავკასიური წარმოშობის კლინოპთილოლითი, რომელსაც მაღალი რადიაციული და თერმული მდგრადობა ახასიათებს. შედარებით დიდი ტევადობის გამო (2.7მექვ.გ⁻¹) იგი ამჟღავნებს სელექტიურობას მთელი რიგი გარდამავალი ლითონების მიმართ, აგრეთვე ტუტე და ტუტემიწათა ლითონების კათიონების მიმართ, აქვს საკმარისი მექანიკური სიმტკიცე და კარგი ფილტრაციული თვისებები. სამუშაოს მიზანს შეადგენდა ნოემბერიანის ტუფოგენური საბადოს (სომხეთი) და ძეგვის (საქართველო) კლინოპთილოლითის ტიპის ბუნებრივი ცეოლითის იონმიმოცვლითი აქტიურობის და სორბციული ტევადობის დადგენა სტრონციუმისა და ცეზიუმის იონმიმოცვლითი სორბციისას. შესწავლილია ნიმუშები, რომლებიც მოდიფიცირებულია მჟავური, თერმო- და ტუტე დამუშავების მეთოდების შეჯერებით სხვადასხვა თანმიმდევრობით. სტრონციუმისა და ცეზიუმის იონების იონმიმოცვლითი სორბცია დამზადებულ გრანულურ და ფხვნილისებრ ნიმუშებზე სტატისტიკურ პირობებში ჩატარებულია ამ ლითონების

შესაბამისი ნიტრატების ხსნარებიდან 293 K ტემპერატურაზე კონცენტრაციისა და ხსნარი/ცეოლითი შეფარდების, გრანულების მარცვლოვნობის ხარისხისა და ცეოლითური მასალის წინასწარი დამუშავების ტემპერატურის ვარირებით. ცეზიუმის, სტრონციუმის და აგრეთვე გამორეცხილი კათიონების შემცველობა საწყის და წონასწორულ ხსნარებში განსაზღვრული იყო ატომურ-აბსორბციული სპექტროსკოპიის მეთოდით (აას) და მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოთვლილია სორბციული მახასიათებლები: სორბციის კოეფიციენტი – K_c , წონასწორული სტატიკური მიმოცვლითი ტევადობა – COE, განაწილების კოეფიციენტი K_p და სტანდარტული ქიმიური პოტენციალის ცვლილება იონური მიმოცვლის პროცესისათვის სისტემაში იონმიმოცვლელი-ხსნარი – $\Delta\mu^0$ (ცხრ.7).

გაცვლითი კათიონის ბუნების გავლენა ცეზიუმისა და სტრონციუმის იონმიმოცვლით სორბციაზე. წინასწარ ჩატარებულმა ცდებმა გვიჩვენა, რომ მოდიფიცირებულ ცეოლიტებს შორის ცეზიუმისა და სტრონციუმის კათიონების იონმიმოცვლით სორბციაში ყველაზე დიდი აქტიურობა ახასიათებს Ca- და Na-შემცველ CL-ს.

მაღალი იონმიმოცვლითი სტატიკური მიმოცვლითი ტევადობა სტრონციუმის მიმართ აქვს კალციუმის კათიონებით მოდიფიცირებულ ნიმუშებს CL(Ar)HCa და CL(Ge)HCa. ამ ნიმუშებისათვის COE(Sr²⁺)-ის მნიშვნელობა შესაბამისად ტოლია 1.56 და 1.78 მექვ·გ⁻¹, რაც თითქმის ორჯერ აღემატება საწყისი CL(Ar) და CL(Ge)-სათვის მათ მნიშვნელობას (0.70 და 0.93 მექვ·გ⁻¹, შესაბამისად). ამასთან სორბციის კოეფიციენტი K_c 93% შეადგენს. მაგრამ COE-ს მაქსიმალური მნიშვნელობა სტრონციუმის მიმართ (იგი გამოთვლილია ტეტრაედრული კალციუმიანი CL(Ar) და CL(Ge) ნიმუშებისათვის ალუმინის შემცველობის მიხედვით და შესაბამისად ტოლია 2.14 და 2.25 მექვ·გ⁻¹-ის) არ მიიღწევა, განსხვავებით ყველა ორვალენტიანი კათიონისაგან, რაც ცეოლიტის მესერში კათიონების დეფიციტით აიხსნება. ეს დეფიციტი დაკავშირებულია მატრიცის მუხტის შემცირებასთან Al-Si-O ტეტრაედრებში პროტონის შეღწევის და ჰიდროქსიჯგუფების წარმოქმნის შედეგად ან H₃O⁺-ის არსებობასთან, რომელიც წარმოქმნება ცეოლითურ წყალთან ხსნარის ურთიერთქმედების შედეგად. სტრონციუმის მიმართ საკმაოდ დიდი იონმიმოცვლითი ტევადობით ხასიათდება ნატრიუმის ფორმები: CL(Ar)HNa და CL(Ge)HNa-სათვის COE შესაბამისად ტოლია 1.16 და 1.32 მექვ·გ⁻¹-ის. აღსანიშნავია, რომ საწყისი CL-ის მყავური დეკათიონირება პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენს სორბციის სიდიდეზე. COE (Sr²⁺) CL(Ar)H და CL(Ge)H-ზე შეადგინა 0.82 მექვ·გ⁻¹ და 0.96 მექვ·გ⁻¹, შესაბამისად. საწყისი CL(Ar) და დეკათიონირებული CL(Ar)H-გან განსხვავებით CL(Ar)HCa ნიმუშისათვის სორბციის პროცესი ხასიათდება ექვივალენტურობით. დაუმუშავებელი CL-სათვის $K_c=49\%$, აქედან მიმოცვლითი კათიონების (კალციუმი, მაგნიუმი, კალიუმი და ნატრიუმი) მხოლოდ 26% ჩანაცვლდება სტრონციუმით, დანარჩენი ნაწილი შთანთქმული სტრონციუმისა არის ფიზიკური ადსორბციის, ან H₃O⁺-ით ჩანაცვლების შედეგი.

ამრიგად, სტრონციუმის იონმიმოცვლითი სორბცია საწყის CL-ზე ხორციელდება ძირითადად კალციუმის, მაგნიუმის და ნატრიუმის იონების ხარჯზე, ხოლო კალიუმის იონები პრაქტიკულად არ გამოძევდება, რაც შეესაბამება არსებულ ლიტერატურის მონაცემებს. განსხვავებული შედეგებია მიღებული ცეზიუმის იონმიმოცვლითი სორბციის შემთხვევაში – COE (Sr²⁺)-ის ზღვრული სიდიდე თითქმის ერთნაირია ყველა შესწავლილი ნიმუშისათვის ნატრიუმიანი ნიმუშის გარდა. კათიონურ ნიმუშებზე ცეზიუმის იონით სრული გაჯერება პრაქტიკულად მიიღწევა კონტაქტის უკვე

პირველივე საათის განმავლობაში, განსხვავებით მაკომპენსირებელი კათიონი – Sr^{2+} სისტემისაგან, რომლისთვისაც წონასწორული მდგომარეობის მიღწევის დრო 3-4-ჯერ მეტია. ცეზიუმის მიმოცვლა ყველაზე ნელა მიმდინარეობს დეკათიონირებულ ფორმებზე.

დისპერსულობის ხარისხის გავლენა. როგორც ცნობილია, ცეოლიტების იონმიმოცვლითი და ადსორბციული თვისებები მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული გრანულების ზომებზე – რაც ნაკლებია გრანულების ზომები, მით მეტია შთანთქმის ზედაპირი, და შესაბამისად მეტია მიმოცვლის სიღრმე. ჩატარებული ექსპერიმენტის შედეგების მიხედვით მარცვლების ოპტიმალური ზომები დინამიურ პირობებში 0.1-0.25 მმ-ია. გრანულების ზომების შემდგომი შემცირება იწვევს წონასწორობის დამყარების დროის გაზრდას, ე.ი. გარედდიფუზიურ დაბრკოლებებს. გრანულების ზომების შემცირებიდან მიმოცვლითი ტევადობა და Sr^{2+} -ის სორბციის კოეფიციენტის სიდიდე არსებითად მცირდება.

ნიმუშის დამუშავების ტემპერატურის გავლენა. სტრონციუმის ნიტრატის 0.01 N ხსნარიდან სტრონციუმის მიმოცვლითი სორბციის მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ წინასწარი გამოწვის ტემპერატურის ზრდა 523K-ზე ზევით აუარესებს მათ იონმიმოცვლით თვისებებს და ეს პროცესი განსაკუთრებით თვალსაჩინოა CL(Ar)-თვის (ნახ. 9). ცხადია, რომ თერმოდამუშავება, რომელსაც თან ახლავს ცეოლიტური წყლის დაკარგვა, იწვევს იონმიმოცვლითი ტუტე და ტუტე-მიწათა ლითონების კათიონების მიგრაციას CL-ს B და C არხების ძნელადმისაღწევ პოზიციებში და არხების კედლებზე მათ მყარად დამაგრებას. ეს კათიონები მიუღწევადნი არიან ჰიდრატული გარსით გარემოცული სტრონციუმის დიდი იონებისათვის და შესაძლებელია სწორედ ამით იყოს განპირობებული მიმოცვლის ხარისხის შემცირება. ასევე არ უნდა გამოირიცხოს გახურების შედეგად ცეოლიტის მესრის შეკუმშვა და ღრუების მოცულობის შემცირება. 673 K-ზე მაღალ ტემპერატურაზე დამუშავებული ნიმუშების იონმიმოცვლითი ტევადობის მკვეთრი შემცირება შესაძლებელია დაკავშირებული იყოს ცეოლიტების სტრუქტურის დარღვევასთან და მათ ამორფიზაციასთან, რაც დასტურდება 020 ხაზის დიფუზიურობით შესაბამის დიფრაქტოგრამაზე.

γ-და e-გამოსხივების გავლენა სტრონციუმისა და ცეზიუმის სორბციაზე. პირველად არის შესწავლილი ელექტრონული კონითა და γ-სხივებით დასხივების გავლენა Sr^{2+} და Cs^{+} -ის იონმიმოცვლით სორბციაზე CL(Ar)-ის მაგალითზე. მიღებული შედეგების თანახმად, e-გამოსხივება თითქმის ორჯერ ამცირებს ნიმუშების სორბციულ მახასიათებლებს Sr^{2+} -ის მიმართ (ნახ. 10). სტრონციუმისაგან განსხვავებით მიმოცვლითი ტევადობა ცეზიუმის მიმართ – COE(Cs^{+}) პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული დასხივების დოზაზე და მერყეობს 0.42-0.43 მექვ-გ⁻¹-ის ფარგლებში. სავარაუდოა, რომ ელექტრონებით დასხივება ალაგზნებს ალუმინსილიციუმჯანგბადოვან კარკასს და მასზე ელექტრონების სიმკვრივე იზრდება. წარმოქმნილი წონასწორობის მეტასტაბილურობის გამო ადგილი აქვს ცეოლიტის შიგნით კათიონების გადაჯგუფებას, რამაც შეიძლება შეაფერხოს ცეოლიტის არხებში სტრონციუმის იონების შეღწევა. გვარდა ამისა, ელექტრონები ტუტე და ტუტე-მიწათა ლითონების (და მინარეული გარდამავალი ლითონების) კათიონებს ნაწილობრივ ადადგენენ ატომურ მდგომარეობამდე, რაც სტრონციუმზე იონმიმოცვლის უნარის მქონე კათიონების რიცხვის შემცირებას იწვევს. შესაძლებელია ეს მექანიზმი უფრო სავარაუდოა 10¹²-10¹⁴ ე/სმ² დასხივების დოზების დროს. სტრონციუმზე იონური მიმოცვლის უმნიშვნელო

გადიდება 10^{15} ე/სმ² დოზით დასხივებისას შესაძლებელია სხვა მექანიზმით აიხსნას. კიდევ უფრო მეტადაა გამოხატული იონმიმოცვლის უნარის შემცირება γ -დასხივებისას დოზისაგან დამოუკიდებლად (20 და 70 მრად) – COE Sr^{2+} და Cs^{+} -თვის თითქმის 0.5 რიგით მცირდება.

მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოთვლილი იქნა სტანდარტული ქიმიური პოტენციალების ცვლილება შესწავლილი ცეოლითი: ხსნარი სისტემებისათვის და შედარებული იქნა ლიტერატურის მონაცემებთან. როგორც მოსალოდნელი იყო, იონმიმოცვლითი სორბციის პროცესი თერმოდინამიკურად მეტად ადვილად მიმდინარეობს კათიონმოდიფიცირებულ ნიმუშებზე და ძნელად ელექტრონებითა და განსაკუთრებით γ -სხივებით დასხივებულ ნიმუშებზე.

Sr^{2+} და Cs^{+} -ის იონმიმოცვლითი სორბციისას მარილების ხსნარების ნარევიდან (მოლური თანაფარდობა 20:1) ადგილი აქვს ამ იონების კონკურენციულ და ურთიერთხელისშემშლელ სორბციას, რაც ამცირებს მიმოცვლით სორბციას ინდივიდუალური ხსნარებიდან სორბციასთან შედარებით. ეს განსხვავება განსაკუთრებით იჩენს თავს Sr^{2+} -თვის (ნახ. 11, 12).

COE(Sr^{2+})-ტევადობის ორჯერ და უფრო მეტად გაზრდა COE(Cs^{+})-თან შედარებით გვიჩვენებს, რომ მოცემულ შემთხვევაში იონმიმოცვლითი სორბციისას განმსაზღვრელ როლს თამაშობს არა იმდენად იონის ბუნება, რამდენადაც მისი ზომა.

თუ ინდივიდუალურ ხსნარებიდან სორბციისას Sr^{2+} -თან მიმართ უფრო აქტიური იყო H^{-} , Na^{-} და განსაკუთრებით Ca -ნიმუშები, ხოლო Cs^{+} -თან მიმართ ქიმიური დამუშავება და დასხივება გავლენას არ ახდენდა იონმიმოცვლის სორბციის სიდიდეზე, ამ ლითონების მარილების ხსნარებიდან სორბციისას კონკურენციისა და იონების ურთიერთგავლენის შედეგად ყველაზე აქტიური აღმოჩნდა დაუმუშავებელი ბუნებრივი CL(Ar).

ამრიგად, მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ კლინოპთილოლითის წინასწარი მოდიფიცირება მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს იონმიმოცვლით აქტიურობასა და ტევადობაზე ცეზიუმისა და სტრონციუმის იონების მიმართ.

თავი VIII. მიღების ხერხის, საწყისი კომპონენტების შედგენილობის და სინთეზის პირობების გავლენა სინთეზირებული ნიმუშების ზეგამტარულ თვისებებზე

ჩატარებული კვლევების უმრავლესობაში Y-Ba-Cu-O (Y123)-ის სინთეზის საკითხებს სათანადო ყურადღება არ ექცეოდა, თუმცა ცნობილია, რომ კერამიკის ზეგამტარული თვისებები მნიშვნელოვანწილად არის დამოკიდებული საწყისი რეაგენტების მიღების ხერხსა და სისუფთავეზე. ლიტერატურაში არსებობს ურთიერთგამომრიცხავი მონაცემები როგორც სინთეზის ოპტიმალური პირობებზე, ისე ფაზათა წარმოქმნის საკითხებზე.

მიღების ხერხის გავლენა. იტრიუმის ბაზაზე დამზადებული კერამიკის ელექტროფიზიკურ თვისებებზე სინთეზის მეთოდების გავლენის დაზუსტების მიზნით ჩვენს მიერ დამზადებული იყო Y123 ტიპის სამი ნიმუში სამი ხერხით: მყარფაზური, თანდალექვა ნიტრატების ხსნარებიდან და შიხტის თერმოლიზით ამონიუმის ნიტრატის ნალღობიდან. ხვედრითი წინაღობის ტემპერატურული დამოკიდებულების მონაცემები ნათლად აჩვენებს, რომ საუკეთესო ელექტროფიზიკური პარამეტრები აქვს ნიმუშს, რომელიც თერმოლიზის მეთოდით არის მიღებული, თუმცა ზეგამტარულ

მდგომარეობაში გადასვლის ტემპერატურა T_c პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული სინთეზის მეთოდზე – T_c მერყეობს 95K-ის მახლობლობაში.

ნალღობიდან სინთეზი გაცილებით ადვილია, მაგრამ ტოქსიკური ოქსიდების გამოყოფა აუცილებელს ხდის გამოყენებული იქნას უფრო უსაფრთხო თანდალექვის მეთოდი და მყარფაზური სინთეზი, თუმცა პირველი შეზღუდულია, ხოლო მეორე მეტად შრომატევადი და ხანგრძლივია.

საწყისი შიხტის შედგენილობის გავლენა. Y123-ის სტრუქტურასა და თვისებებზე საწყისი კომპონენტების შედგენილობის გავლენის შესწავლის მიზნით სინთეზირებული იქნა რამდენიმე ნიმუში ბარიუმის კარბონატის, პეროქსიდის და ნიტრატის გამოყენებით (ცხრ. 5). ხვედრითი წინაღობის ტემპერატურული დამოკიდებულება გვიჩვენებს, რომ ბარიუმის კარბონატის პეროქსიდით შეცვლა გავლენას არ ახდენს გადასვლის სიგანეზე (ΔT_c). 11 ნიმუშისათვის გადასვლის ტემპერატურა $T_c=94.4$, $\Delta T_c=3.4$, კრიტიკული დენის მნიშვნელობა $I_c=14.8$ ა/სმ²; 12 ნიმუშისათვის $T_c=96.6$, $\Delta T_c=2.8$, $I_c=14.43$ ა/სმ². რვა-მ არ გამოავლინა რაიმე ფაზური ცვლილება. Y123-ის სინთეზში კინეტიკური სიძნელების თავიდან აცილებისა და ჰომოგენიზაციის ხარისხის გადიდების მიზნით საწყის კომპონენტებად აპრობირებული იქნა შესაბამისი ლითონების ნიტრატები, რომლებიც 573-923 K ინტერვალში დნება და იშლება. ნიტრატებიდან მიღებული ნიმუში გამოირჩევა ოდნავ მაღალი გადასვლის ტემპერატურით – $\Delta T_c=95K$ და ხვედრითი წინაღობის დაბალი მნიშვნელობით. რენტგენული მონაცემებით და ლიტერატურაზე დაყრდნობით შეიძლება ვთქვათ, რომ 923-973 K ინტერვალში ნარევი საწყის კომპონენტებს არ შეიცავს, ხოლო 973 K-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ფორმირებას იწყებს ორთორომბული ფაზა.

გამოწვის ტემპერატურისა და დროის გავლენა. გამოწვის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით ნიმუშების წინაღობა იცვლება ნახევარგამტარულიდან – იმ ნიმუშებისათვის, რომლებიც დამუშავებული იქნა 2 საათის განმავლობაში, ლითონურამდე – ნიმუშებისათვის 12 საათიანი დამუშავებით (ნახ.13). გამოწვის ტემპერატურის შემდგომი გადიდება Y-ის კერამიკის ზეგამტარული გადასვლის პარამეტრებზე გავლენას არ ახდენს. პირველად წარმოიქმნება საწყისი შუალედური კუბური ან ტეტრაგონალური ფაზა მესრის შემდეგი პარამეტრებით: $a=b=c/3$ და შემდეგ ჟანგბადის შემცველობის გადიდებით ხდება თანდათანობითი გადასვლა ზეგამტარულ ორთორომბულ ფაზაში.

ცნობილია, რომ Bi-შემცველი ზეგამტარული მასალების ფორმირებაზე გავლენას ახდენს შემდეგი ძირითადი ფაქტორები: გამოწვა ჟანგბადის დაბალი პარციალური წნევისას, საწყისი შიხტის ხარისხი, ოპტიმალური სტექიომეტრია, ტემპერატურა და გამოწვის ხანგრძლივობა. აღმოჩნდა, რომ Bi- კერამიკის (ფაზა Bi 2212) სინთეზის ოპტიმალური ტემპერატურაა 1093 K და 1103 K (ფაზა Bi 2223), ხოლო გამოწვის ოპტიმალური ხანგრძლივობა 1093 K-ზე – 15-18 საათი. გრანულების ხანგრძლივი დაყოვნება Bi 2212-თვის დნობის და თერმული დაშლის ტემპერატურის სიახლოვეს მცირე ტემპერატურული გრადიენტების არსებობისას იწვევს შედგენილობის განშრევებას. 40-საათიანმა გამოწვამ ცალკეულ შემთხვევებში გამოიწვია გრანულების ნაწილობრივი დნობა, ლითონური ბისმუტის წარმოქმნა და ზეგამტარობის გაქრობა. ე.ი. სინთეზის პროცესში ხდება Bi^{3+} იონების აღდგენა ნულოვან მდგომარეობამდე Cu_2O -მეშვეობით, რომელიც წარმოიქმნა შემდეგი სქემის მიხედვით: $2CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2O_2$.

ადვილად აქროლადი ლითონური ბისმუტის წარმოქმნა მნიშვნელოვნად აადვილებს Bi-ის იონების დიფუზიას კერამიკაში, რასაც მოჰყვება ფაზური შედგენილობის დარღვევა. მესერში Bi-ის იონების ძვრადობის შემცირების მიზნით მადოპირებელ აგენტად შეყვანილი იქნა Cd^{2+} იონები და მიღებული იქნა მდგრადი ფაზა $T_c=88$ K-ით.

თავი IX. კერამიკის დეგრადაცია წყლისა და ნახშირბაქვას გავლენით.

ცნობილია, რომ ზეგამტარული კუპრატები არამდგრადებია გარემოცვის ზოგიერთი კომპონენტის (განსაკუთრებით CO_2 და წყლის ორთქლის) მიმართ. ამის მიზეზია არა მარტო ამ ნაერთების მაღალი ჟანგვითი უნარი, არამედ კუპრატების კრისტალური სტრუქტურის სპეციფიკური ფენოვანი აგებულება. ზეგამტარული ფაზის ცვლილების ფიქსირება შეიძლება რფა-ის მონაცემების საფუძველზე, მაგნიტური ამთვისებლობის, მეისნერის ეფექტის, ზეგამტარულ მდგომარეობაში გადასვლის ტემპერატურის, ოთახის ტემპერატურაზე ელექტრული წინააღობის $R(T_{room})$ გაზომვით, თუმცა მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის გარემოება, რომ T_c არაა მგრძობიარე ზეგამტარული ფაზის მოცულობის ცვლილების მიმართ.

წყლის გავლენა Y123 და Bi 2212 ტიპის კერამიკის დეგრადაციის პროცესზე. (Y123)-ის და (Bi2212)-ის წყალთან ურთიერთქმედების შესწავლა ტარდებოდა pH-მეტრული მეთოდისა და ელექტროფიზიკური მეთოდის შეხამებით სხვადასხვა ტემპერატურაზე. (Y123)-ის დეგრადაცია განისაზღვრებოდა თითოეულ ტემპერატურაზე წყალში 30-წუთიანი დაყოვნების შემდეგ დინამიკური მაგნიტური ამთვისებლობის χ , T_c , ΔT_c , $R(T_{room})$ გაზომვით. 333 K-მდე T_c , ΔT_c , $R(T_{room})$ მნიშვნელობებში არ შეიმჩნევა არავითარი ცვლილებები (ნახ. 14), 353 K-ის ზევით ადგილი აქვს არაზეგამტარულ ფაზაში მკვეთრ გადასვლას. ამავე დროს $\chi(T)$ გაზომვის მიხედვით ზეგამტარული ფაზის მოცულობა 10% არ აღემატება. კრენტგენოფაზური ანალიზის მონაცემების მიხედვით ადგილი აქვს Y_2BaCuO_5 ფაზის შემცველობის ზრდას და შესაბამისად ბარიუმის რენტგენოამორფული ჰიდროქსიდის შესაბამისი დამატებითი ხაზის წარმოქმნას. 30-წუთიანი ექსპოზიციის შემდეგ ეს ხაზები უმნიშვნელო ინტენსივობის ხდებოდა, მაგრამ 4-საათიანი გაჩერების შემდეგ მათი ინტენსიობა მკვეთრად იზრდებოდა. $Ba(OH)_2$ -ს ასეთი სწრაფი წარმოქმნის ფაქტი შეიძლება აიხსნას ბარიუმის ჰიდროფილური იონის ძვრადობით და წყალთან ურთიერთქმედების სიადვილით. გარდა ამისა, ცნობილია, რომ $Ba(OH)_2$ -ის ხსნადობა აღემატება სტრონციუმის ჰიდროქსიდის და მით უფრო კალციუმის ჰიდროქსიდის ხსნადობას. ამიტომ ის უფრო სწრაფად და ადვილად გადადის ხსნარში და დროთა განმავლობაში გრანულების ზედაპირზე ატმოსფერული CO_2 გავლენით განიცდის კარბონიზაციას. ჰიდროლიზის შედეგად წარმოიქმნება Y_2BaCuO_5 , $Ba(OH)_2$ და $BaCO_3$, გარდა ამისა, დიფრაქტოგრამაზე ჩნდება CuO -სათვის დამახასიათებელი ხაზი. მაღალტემპერატურული ზეგამტარული (მტზგ) კერამიკის წყალთან ურთიერთქმედებისას მისი ფაზური შედგენილობა იცვლება შემდეგი სქემის მიხედვით:

$2YBa_2Cu_3O_{7-x} + 3 H_2O \rightarrow Y_2BaCuO_5 + 3Ba(OH)_2 + 5CuO + (0,5-x)O_2$

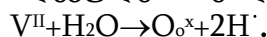
მიღებული Y123 ნიმუშის მიკროკალორიმეტრული კვლევის შედეგად ნაჩვენებია*, რომ წყლის ადსორბცია მიმდინარეობს იონ-დიპოლური მექანიზმით. ეს ურთიერთქმედება ძლიერია და შესაბამისი ადსორბციის სითბო $100 \div 140$ კჯ·მოლი⁻¹

* მიკროკალორიმეტრული გაზომვების შედეგები მოწოდებულია თსუ-ს უფ. მეცნ .თან. ქ. მარჩილაშვილის და მ. მატუშევსკაიას მიერ

ტოლია. სავარაუდოა, რომ მცირე შევსებისას $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -ზე წყლის ადსორბცია ხორციელდება ორ თანმიმდევრულ ეტაპად: თავდაპირველად მიმდინარეობს წყლის ადსორბცია კათიონებთან კოორდინაციული ბმის დამყარების შედეგად, ხოლო შემდეგ ელექტრონული სიმკვრივის ძლიერ ასიმეტრიული განაწილების გამო წყლის მოლეკულები თვითონ გამოდიან აქტიური ცენტრების როლში, რომლებზეც წყალბადური ბმის საშუალებით ხორციელდება წყლის სხვა მოლეკულის (ან მოლეკულების) ადსორბცია. $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^{1+}$ წონასწორობის დარღვევის მიზეზი და აქედან გამომდინარე მტზგ-მასალების ცვლილების ინიცირების მიზეზად ითვლება $Cu^{1+} \rightleftharpoons H_2O$ ურთიერთქმედება.

მტზგ-ის სრული ჰიდროლიზის შედეგი არის ორი პროცესი: ბარიუმის გამოტუტვა და ჟანგბადის დაკარგვა. Y123 და Bi 2212-სათვის მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემები, გამოსახული როგორც სრული ჰიდროლიზის მიღწევის დროის და ჰიდრატაციის ტემპერატურის თანაფარდობა, შედარებულ იქნა შესაბამის თეორიულ მონაცემებთან (ნახ.15). ტაბლეტირებულ ნიმუშებისათვის მიღებული მონაცემები თანხვედრაშია თეორიულ მრუდთან, ხოლო ფხვნილისებრი ნიმუშების დეგრადაცია არ აღიწერება ამ თანაფარდობით.

მიღებული და ლიტერატურაში არსებული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ Y-Ba-Cu-O და Ba-Sr-Ca-Cu-O-ს წყალთან ურთიერთქმედება შემდეგნაირად მიმდინარეობს: პირველად წყალი შთაინთქმება პლანარული დეფექტების წარმოქმნით c -ღერძის პერპენდიკულარულად, შემდეგ ხდება კერამიკის მოცულობითი დაშლა თეთრი $Y(OH)_3$ -ის, ცისფერი Y_2BaCuO_5 -ის, შავი CuO-ს და $Ba_2Cu(OH)_6$ -ის შერეული ოქსიდის (Bi 2223-ის შემთხვევაში ეს სტრონციუმისა და კალციუმის შერეული ოქსიდებია) წარმოქმნით. წარმოქმნილი ჰიდროოქსიდები, თავის მხრივ მიგრირებენ ზედაპირისაკენ და ადვილად იშლებიან CO_2 -ის გავლენით შესაბამისი კარბონატების და CuO-ს წარმოქმნით. ეს უკანასკნელი ხელს უშლიან კერამიკის გამტარობას. ზემოაღნიშნულიდან ნათელია, რომ კერამიკის წყალთან ურთიერთქმედების ძირითადი პირობაა ტუტემიწათა ელემენტების – ბარიუმის, კალციუმის და სტრონციუმის არსებობა. საწყისი პირობა კი ჟანგბადის ვაკანსიების არსებობაა, რომლებთანაც წყლის მოლეკულები შემდეგნაირად რეაგირებენ:



O_6^x -ის და H^+ -ის შემდგომი რეკომბინაციით წარმოიქმნება ჰიდროქსიდის ჯგუფი OH^- და ბარიუმის, კალციუმის და სტრონციუმის ჰიდროოქსიდები. მიღებული მონაცემები ადასტურებს იმ მოსაზრებას, რომ Bi-კერამიკა წყლის მიმართ უფრო სტაბილურია, ვიდრე იტრიუმის კერამიკა. ეს აიხსნება ძირითადად სტრუქტურული განსხვავებით და პრაქტიკული გამოყენებისათვის მნიშვნელოვან უპირატესობას წარმოადგენს.

ნახშირბადის დიოქსიდის გავლენა Y123 და Bi 2212 ტიპის კერამიკის დეგრადაციის პროცესზე. კერამიკაზე CO_2 -ის გავლენის შესწავლას მნიშვნელობა აქვს არა მარტო ქიმიური დეგრადაციის კვლევისათვის, არამედ კარბონატებისა და ორგანული ნივთიერებების გამოყენებისათვის მტზგ-ის სინთეზში. მნიშვნელოვან ინტერესს იწვევს აგრეთვე CO_2 -ის გავლენის შესწავლა სინთეზის პროცესში ჟანგბადის დაკარგვის ტემპერატურის სიახლოვეს (400 K). ამ მიზნით შესწავლილი იყო CO_2 -ის ურთიერთქმედება Y123-სა და Bi 2212-თან ოთახის ტემპერატურიდან 673 K-მდე

კატალიზური მეთოდით მიკრონაკადურ დანადგარზე გაზის მიწოდების მუდმივი სიჩქარის და CO₂-ის მუდმივი პარციალური წნევის (450-500 კა) პირობებში. ზეგამტარობის დაკარგვა განისაზღვრებოდა ჩვეულებრივად, ე.ი. ზეგამტარობის გაქრობით და მეისნერის ეფექტის არსებობით. მშრალი CO₂-ის გავლენა პრაქტიკულად არ შეიმჩნეოდა. Y123 და Bi 2212 განიცდიდა CO₂-ის ქიმიურ ზემოქმედებას წყლის ორთქლის თანაობისას და რაც უფრო მაღალი იყო ტემპერატურა, მით უფრო ღრმა იყო დეგრადაცია (ნახ. 14). სურათის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ურთიერთქმედება ტენიან CO₂-თან უკვე 373 K-ზე იწვევს ზეგამტარობის დაკარგვას, რაც დაკავშირებულია ჟანგბადის ვაკანსიების წარმოქმნასთან, ანუ ორთორომბული ფაზის ტეტრაგონალურში გადასვლასთან. ტემპერატურის 373 K-მდე და მით უფრო 673 K-მდე გადიდება Y123-თვის იწვევს შთანთქმული CO₂-ის რაოდენობის მკვეთრ ზრდას, მაშინ როდესაც Bi 2212-თვის ეს დამოკიდებულება გადის მინიმუმზე (ნახ. 15, 3 და 4 მრუდები). ეს შემცირება შეიძლება აიხსნას კერამიკის ზედაპირზე ორი ელემენტის – სტრონციუმისა და კალციუმის კარბონატული ფენების წარმოქმნით. CaCO₃ და SrCO₃ ხელს უშლის CO₂-ის მოლეკულების შემდგომ შეღწევას ზეგამტარის მოცულობაში. ამავე დროს დიფუზია კიდევ უფრო ძნელდება მკვეთრი ნიმუშებისათვის (4.5 გ/სმ³). დადგენილია, რომ ბისმუტიანი ნიმუშები უფრო მდგრადია CO₂-ის მიმართ, ვიდრე იტრიუმისანი ნიმუშები, მაგრამ ორივე შემთხვევაში ნახშირბადის დიოქსიდის მოქმედების ტემპერატურის გადიდებით მკვეთრად მცირდება ზეგამტარობის გაქრობის დრო. ზედაპირული ფენების რფა გვიჩვენებს, რომ ზედაპირზე შედგენილობის ცვლილება ხდება ოთახის ტემპერატურაზეც. სტექიომეტრული შედგენილობიდან განსაკუთრებით ძლიერი გადახრა შეიმჩნევა Bi 2223-ის ზედაპირის მახლობელ ფენებში მისი წყალში მოთავსებისას. რფა-ს მონაცემების მიხედვით Y123-ის CO₂-თან 673 K-ზე ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება დეგრადაციის შემდეგი პროდუქტები: Y(OH)₃, Cu(OH)₂, CuO, BaCO₃.

ამრიგად, მიღებული მტზგ ნიმუშების CO₂-თან ურთიერთქმედების ქრომატოგრაფიული და ქიმიური ანალიზის მონაცემების და მათი ელექტროფიზიკური თვისებების გაზომვის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ Y123-ის და Bi 2212-ის ურთიერთქმედება ტენიან CO₂-თან იწვევს ზეგამტარის ზედაპირზე შესაბამისი ტუტე-მიწათა ლითონების კარბონატების წარმოქმნას. ეს ურთიერთქმედება დაბალ ტემპერატურაზე შეუქცევად ხასიათს ატარებს, რადგან წარმოქმნილი კარბონატები ზეგამტარის კრიტიკული პარამეტრების შემცირების გარდა ბლოკირებას უკეთებენ ჟანგბადურ მიმოცვლას და ამ გზით აძნელებენ სინთეზის პროცესში ორთორომბული ფაზის წარმოქმნას.

თავი X. მტზგ-მასალების კატალიზური თვისებები

მეთანოლისა და ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციებში სინთეზირებული მტზგ-ის კატალიზური აქტიურობის შესწავლისათვის შერჩეულ იქნა იტრიუმ- და ბისმუტ-შემცველი ორ-ორი ნიმუში – ჟანგბადის არეში გამომწვარი და გამოწვის გარეშე.

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების მიხედვით იტრიუმის ბაზაზე დამზადებული მტზგ-მასალების აქტიურობა მნიშვნელოვნად მაღალი იყო მეთანოლისა და ეთანოლის სრული და პარციალური დაჟანგვის რეაქციებში. მაგრამ ცეოლითებისაგან

განსხვავებით არ მიმდინარეობს სპირტების დეჰიდრატაცია შესაბამის ეთერებამდე – რეაქციის პროდუქტებში არ იქნა აღმოჩენილი $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ და $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. მეთანოლის კონვერსიას CH_2O -მდე Y-Ba-Cu-O-თვის მაქსიმუმი აქვს 693 K-ზე, ხოლო CO-მდე – 723 K-ზე (ნახ. 16). 623 K-მდე რეაქციის პროდუქტებში სჭარბობს ფორმალდეჰიდი, მისი გამოსავალია ~30%, მეთანოლის გარდაქმნის საერთო ხარისხი – 45%, მაშინ, როდესაც მეთანოლის კონვერსიის ხარისხი CO-ში და CO_2 -ში – შესაბამისად შეადგენს 7% და 5%. CH_2O -ის მიმართ სელექტიურობამ შეადგინა 50%. 723 K-ზე პროდუქტების თანაფარდობა იცვლება: მეთანოლის 100% კონვერსიისას CH_2O -ის გამოსავალია 32%, CO-სა და CO_2 -ის – შესაბამისად 28% და 37%. CH_2O -ის მიმართ სელექტიურობა 30%-ს არ აღემატება.

ბისმუტმემცველი ნიმუში ავლენს გაცილებით დაბალ აქტიურობას როგორც ჟანგვითი დეჰიდრირებისას, ასევე მეთანოლის სრული კონვერსიისას (ნახ. 17). იმავე ტემპერატურულ ინტერვალში, როგორც Y-Ba-Cu-O-თვის, მეთანოლის ფორმალდეჰიდში კონვერსიის მაქსიმალური ხარისხი 14% არ აღემატება, კონვერსია CO-ში და CO_2 -ში – შესაბამისად შეადგენს 22% და 20%. CH_2O -ის მიმართ სელექტიურობა მხოლოდ 15%-ს აღწევს. ეთანოლის ჟანგვითი გარდაქმნა შესწავლილ მტზგ-ზე დაიშორება 493-723 K აცეტალდეჰიდში კონვერსიის მაქსიმუმით ~ 600-650 K ინტერვალში, თუმცა აცეტალდეჰიდის გამოსავალი არ აღემატება 20%-ს Y123-თვის და 12%-ს Bi2212-ისათვის. შიდამოლეკულური დეჰიდრატაცია ეთილენამდე ძალიან უმნიშვნელოა – C_2H_4 -ის გამოსავალი Y123-ზე 10%-ს არ აღემატება. ე.ი. იტრიუმის ნიმუშებზე უმეტესწილად მიმდინარეობს დაჟანგვა ნახშირბადის ოქსიდებამდე, ხოლო ბისმუტიან ნიმუშებზე, ისევე, როგორც მეთანოლისათვის, ეთანოლის კონვერსიის საერთო ხარისხი ძალიან დაბალია.

ამრიგად, ცეოლითებისაგან განსხვავებით მტზგ-ზე სპირტების დეჰიდრატაცია არ მიმდინარეობს, რადგან არ არსებობს შესაბამისი მჟავურ-ფუძური ცენტრები. Y123-კერამიკის აქტიურობა სამი პარალელურ-მიმდევრობითი რეაქციის მიმართ სამჯერ აღემატება Bi 2212-ის აქტიურობას. ეს დაკავშირებულია ელემენტარულ უჯრედზე სპილენძის იონების სხვადასხვა რიცხვთან მათი სტრუქტურული თავისებურებებიდან გამომდინარე, ე.ი. აქტიური ცენტრების – CuO-CuO₂-ის ფენების რიცხვი ელემენტარულ უჯრედზე Y123-ში თითქმის ორჯერ აღემატება მათ რიცხვს ელემენტარულ უჯრედზე Bi 2212 სისტემაში. შესაბამისად, სუსტადბმული ჟანგბადის კონცენტრაცია Y123-ში უფრო მაღალია.

ექსპერიმენტული და არსებული ლიტერატურის მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ შესწავლილი მტზგ-მასალების კატალიზური აქტიურობა გამოწვეულია ერთნაირი აქტიური ცენტრების – -O-Cu-O- ჯაჭვის, ან CuO_2 სიბრტყეების არსებობით, რომლებსაც ძვრადობა არა აქვთ, მაგრამ შეუძლიათ კოორდინაციის შეცვლა სუსტადბმული ჟანგბადის დაკარგვით ან შთანთქმით. ამასთან გარდამავალ ლითონთა კათიონები, განსაკუთრებით Cu^{2+} , ჟანგვითი და არა მადეჰიდრატირებელი აქტიური ცენტრებია, ზეგამტარის მესერი კი წარმოადგენს მატრიცას სპილენძის ასოციატებისათვის. არასტექიომეტრული მოძრავი ჟანგბადი მოქმედებს როგორც ხიდოვანი ატომური ჟანგბადი, რომელიც ცვლის სპილენძის კოორდინაციას ტეტრაედრულიდან ოქტაედრულამდე. ეს “სუსტადბმული” ჟანგბადი მონაწილეობს ჟანგვით პროცესში და ხარჯვისას ხდება აირადი ფაზიდან მისი შევსება. არასტექიომეტრული მოძრავი ჟანგბადის ჟანგვით პროცესში მინაწილეობის

დასადასტურებლად შესაბამისი რეაქციები ჩატარებული იყო აგრეთვე არგონის არეში. დადგინდა, რომ 673 K C_1-C_2 სპირტების აღდეჰიდრირებამდე, CO და CO_2 –მდე კატალიზურ კონვერსიაში მონაწილეობს “სუსტადმული” ჟანგბადი, რომლის ხარჯვისას წყდება სრული და პარციალური დაჟანგვის პროცესები და მიმდინარეობს სპირტების მხოლოდ უმნიშვნელო დეჰიდრირება აღდეჰიდრირებამდე (გამოსავალი 5-7%) და წყალბადამდე.

თავი XI. მმიღებული CL-ის და ზეგამტარული კუპრატების კვლევა ეპრ მეთოდით

CL-ის საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმების ეპრ-შესწავლა. სამუშაოს ამ ნაწილის მიზანი იყო სხვადასხვა მეთოდით დამუშავებული საქართველოს და სომხეთის ბუნებრივი CL-ის მატრიცაში მაკომპენსირებელი და მინარევის სახით არსებული პარამაგნიტური კათიონების მდგომარეობის და ლოკალიზაციის ადგილის, ასევე მათი ლიგანდური გარემოცვის შესწავლა*.

აღსანიშნავია, რომ სინთეზურისაგან განსხვავებით ბუნებრივი ცეოლითების ნიმუშების ეპრ მეთოდით გამოკვლევა გაძნელებულია ნიმუშებში მაღალდისპერსიული მაგნიტური მინარევების არსებობის გამო, რომელთა სრული მოცილება სტრუქტურის დაურღვევლად პრაქტიკულად შეუძლებელია.

საწყისი ბუნებრივი ნიმუშები. ბუნებრივი დაუმუშავებელი CL(Ar) ნიმუშის შთანთქმის სპექტრს აქვს საკმაოდ ფართო სიგნალი, რომლის $g=2.3$ და სავარაუდოდ Ni^{2+} იონებს ეკუთვნის, ხოლო მგრძნობიარობის გაზრდით სპექტრი რთულდება – ჩნდება სექსტეტი $g=2.00$ ძირითადი სიგნალით, რომელიც მიეწერება Mn^{2+} იონებს. ეს შეიძლება დავუკავშიროთ როგორც კალციტის არსებობას, რომელიც ყოველთვის შეიცავს მანგანუმის იზომორფულ მინარევს, ისე ცეოლითის არხებში მინარევული Mn^{2+} შემცველობას. CL(Ar) და CL(Ge)-ში ოქსიდებისა და იონმიმოცვლითი ფორმით რკინის არსებობაზე მიუთითებს ძლიერ გაფართოებული სიგნალი $g=4,31$, რომელიც მიიღება 673 K-ზე დეჰიდრატაციისას. 673 K-ზე 4 საათის განმავლობაში ვაკუუმური დამუშავებით სიგნალები უფრო მკვეთრი გახდა, ხოლო $g=2,00$ სიგნალის ინტენსივობა 3-ჯერ გაიზარდა. 12-საათიანი რეჰიდრატაცია იწვევს სინგლეტების გაფართოებას და შემცირებას.

სტრუქტურაში მინარევის სახით არსებული ნიკელის, მანგანუმისა და რკინის კათიონების იდენტიფიკაციისათვის დეკათიონირებულ CL(Ar)H ცეოლითიდან მომზადდა შესაბამისი კათიონური ფორმები, ასევე პარამაგნიტური კათიონის-ზონდის სახით დეკათიონირებულ CL(Ar) და CL(Ge) ნიმუშებში შეყვანილ იქნა Cu^{2+} იონები.

CL(Ar)HNi. CL(Ar)HNi და CL(Ge)HNi-ის სპექტრებში შეიმჩნევა მკვეთრი ეპრ სიგნალი, რომლის g -ფაქტორის სიდიდე მთლიანად ემთხვევა საწყისი ნიმუშების ტენზორს ($g=2.3$). ამით მტკიცდება, რომ CL(Ar) მაკომპენსირებელი კათიონის სახით მიკრორაოდენობით შეიცავს Ni^{2+} იონებს. მმაგრამ არსებული ნიკელი მნიშვნელოვან ინფორმაციას არ იძლევა, რადგან Ni^{2+} -ის ეპრ სპექტრს ზენაზი სტრუქტურა (ზნს) არა აქვს.

* ეპრ-გაზომვები ჩატარებულია თსუ-ს პროფ. რ. მირიანაშვილის და დოც. დ. ფეტვიაშვილის მიერ

CL(Ar)HMn. MnCL-ს შთანთქმის სპექტრში კარგად ჩანს სექსტეტი $g=2.00$, $A = 96 + 3s$, რომელიც ერთმნიშვნელოვნად Mn^{2+} -ს მიეწერება რომელიც ჰიდრატირებულ ცეოლითში, რომელშიც იმყოფება კუბური სიმეტრიის ველში, ე.ი. წყლის მოლეკულების ოქტაედრულ გარემოცვაში, რადგან CL-ის სტრუქტურაში კუბური სიმეტრია შეიძლება განხორციელდეს მხოლოდ წყლის მოლეკულების საშუალებით. დეჰიდრატაციის დროს Mn^{2+} იონები გადადის დამახინჯებული აქსიალური სიმეტრიის მქონე გარემოცვაში.

KOH-ის ხსნარით დამუშავების შემდეგ MnCL-ის სპექტრში კვლავ შეიმჩნევა სექსტეტი, რომლის ფორმაც პრაქტიკულად უცვლელია, მხოლოდ რამდენადმე შემცირებულია ზნს-ის კომპონენტების ინტენსივობა, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ტუტით დამუშავებისას მანგანუმის იონები იონურ მიმოცვლაში თითქმის არ მონაწილეობს. მარილმჟავით შემდგომმა დამუშავებამ ასევე არ გამოიწვია ცვლილებები სპექტრში (მოხდა მხოლოდ ზნს-ის კომპონენტების უმნიშვნელო შევიწროვება). შესაძლებელია ამ შემთხვევაში მჟავური დამუშავება ვერ იძლევა «გაწმენდის» იმ ეფექტს, რასაც საწყისი ფორმისას. ამრიგად, ნიმუშის ტუტით დამუშავება იწვევს შიდაკრისტალური ღრუების კალიუმის იონებით ბლოკირებას, რაც ხელს უშლის იონ-მიმოცვლის პროცესში მანგანუმის იონების მონაწილეობას.

მაგრამ K-შემცველ ფორმაში Mn^{2+} -ის შეყვანისას ოთახის ტემპერატურაზე KMnCL-ის სპექტრში ზნს-ს ხაზები ქრება, ე.ი. მიმოცვლაში მონაწილეობას იღებს არალოკალიზებულ არხებში არსებული და წყლის მოლეკულებისათვის ხელმისაწვდომი კათიონები. იმყოფება რა ღია პოზიციებში, Mn^{2+} -კათიონები წარმოქმნის აკვაკომპლექსებს. როგორც ჰიდრატირებული, ისე დეჰიდრატირებული ნიმუშების სპექტრებს არ გააჩნიათ ზნს სტრუქტურა. ე.ი. კალიუმის იონები შედარებით ადვილად აძევენ ნატრიუმს და არ ჩანაცვლდება მანგანუმის იონებით უფრო მიუწვდომელ პოზიციებში; კალიუმის იონების შეყვანის შემდეგ გარდამავალი ლითონების იონებს დეჰიდრატაციის დროსაც არ შეუძლიათ მესრის ჟანგბადის ატომებთან კოორდინირება და პრაქტიკულად აკვაკომპლექსების სახით რჩება. არადეკათონირებული ნიმუშების სიგნალში ზნს-ს არსებობა აიხსნება ალუმინსილიციუმჟანგადოვან კარკასთან დაკავშირებულ წყალთან მაღალ-სიმეტრიული კომპლექსების წარმოქმნით.

ამგვარად, ექსპერიმენტული მონაცემებით დადგინდა, რომ CL-ში Mn^{2+} -იონები იმყოფება სხვადასხვა კოორდინაციულ გარემოცვაში და მათი მდგომარეობა დამოკიდებულია ცეოლითის ჰიდრატაციის ხარისხზე და მათ მიერ ჩანაცვლებული კათიონების ბუნებაზე.

CL(Ge)HCu. CL(Ge)HCu-ს მაგალითზე ეპრ-მეთოდით შესწავლილ იქნა იონმიმოცვლის პირობების (pH 5 და 10) გავლენა გარდამავალ ლითონების იონების მდგომარეობასა და ლიგანდურ გარემოცვაზე, ე.ი. ცეოლითების კატალიზურ აქტივობაზე.

293 K დამზერილი სინგლეტი, რომლის სიგანე ~ 160 ჰს და $g_{\parallel}=2,17$ pH=5-ზე მიღებული (CL(Ge)HCu(5) ნიმუშისათვის დამახასიათებელია სპილენძის იონებისათვის, რომლებიც ჰიდრატირებული CL-ის, ისე სინთეზური ცეოლითის სტრუქტურაში იმყოფება ოქტაედრული ჰექსაკვაკომპლექსების $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ -ის სახით.

ასეთი აკვაკომპლექსები, როგორც წესი, ბრუნავენ, რაც იწვევს გ-ფაქტორის ანიზოტროპიის გასაშუალოებას და ზენატიფი სტრუქტურის გაგანივრებას.

დიდი ალბათობით შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ეს აკვაკომპლექსები CL-ის დიდ არხებშია. მმაგრამ 77 K ტემპერატურაზე საკმაოდ მკაფიოდ გამოიკვეთება ზენატი სტრუქტურის კომპონენტები, სიგნალის პარამეტრებია $g_{\parallel}=2,28$, $g_{\perp}=2,05$. ის მიუთითებს ჰექსააკვაკომპლექსების ბრუნვის შეზღუდვაზე. 623K-ზე დეჰიდრატაციისას (CL(Ge)HCu(10) ნიმუშების ეპრ-სიგნალის ინტენსივობა (CL(Ge)HCu(5) ნიმუშის სიგნალის ინტენსივობაზე მეტია. ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, pH=4-მიღებული CuY-ის სიგნალის ინტენსივობის შემცირების მიზეზია სპილენძის იონების კლასტერების წარმოქმნა, რომლის შიგნით დიპოლ-დიპოლური ურთიერთმოქმედება იწვევს სიგნალის გაფართოებას და შემდგომ გაქრობას. (CL(Ge)HCu (10)-ის 673K-ზე დეჰიდრატაციისას ამიაკი შედის Cu^{2+} იონის კოორდინაციულ სფეროში და არღვევს კლასტერებს, რის შედეგად აღინიშნება კვადრატული ბიპირამიდის ან ბრტყელი კვადრატის კოორდინაციაში მყოფი იზოლირებული სპილენძის იონების ეპრ-სიგნალის ინტენსივობის ზრდა ($g_{\parallel}=2,38$, $g_{\perp}=2,07$). ასეთ კოორდინაციაში მყოფი Cu^{2+} იონები უფრო მტკიცედაა დაკავშირებული მესერთან, ვიდრე ჰექსააკვაკომპლექსის სახით არსებული იონები.

დასხივებული CL(Ar) ეპრ-სპექტრები. ელექტრონებით და γ -სხივებით დამუშავებულ ნიმუშებში სპექტრების გაფართოება და ანიზოტროპია უფრო მეტია საწყის დაუმუშავებელ CL(Ar) შედარებით. ამასთან ინტენსივობა თითქმის ერთი რიგით მაღალია და დასხივების დოზის გაზრდით ინტენსივობა და მოუწესრიგებლობაც მატულობს (ნახ. 18). უნდა აღინიშნოს, რომ დასხივებული ცეოლითების შესწავლა გართულებულია შედეგების ცუდი განმეორებადობის გამო. გარდა ამისა დიდ მნიშვნელობა აქვს დასხივების შემდეგ დაყოვნების ხანგრძლივობას. ჟანგბადის თანაობისას ცეოლითების γ - და e-დასხივება იწვევს კათიონებთან დაკავშირებულ პეროქსიდური O_2^- იონის წარმოქმნას, რომელსაც საკმაოდ დიდი სიგნალი ახასიათებს. ლიტერატურაში არ არსებობს მონაცემები CL-ის ელექტრონებით და γ -სხივებით დასხივების შესახებ. სავარაუდოა, რომ ასეთი რთული სპექტრის წარმოქმნა ძირითადად განპირობებულია დასხივებისას ინდუცირებული ჟანგბადის პეროქსიდური იონების წარმოქმნით. სპექტრი, რომლის $g=2.08$ წარმოადგენს O_2^- -ის დამახასიათებელ სპექტრს, რომელიც დაკავშირებულია NaX და NaY ცეოლითების მესერში ლოკალიზებულ ნატრიუმის იონებთან. პოლიკათიონურ ცეოლითებში წარმოიქმნება O_2^- რადიკალის რამდენიმე ტიპი, რომელსაც გ-ფაქტორის სხვადასხვა მნიშვნელობა ახასიათებს. e-დასხივებისას ნაკლებად სავარაუდოა მიმოცვლითი კათიონების მეტალურ მდგომარეობამდე აღდგენა, რადგან წინააღმდეგ შემთხვევაში სპექტრში გაჩნდებოდა მეტალური ნატრიუმისათვის დამახასიათებელი ხაზი. მიღებული სურათი საკმაოდ რთულია და ცალსახა ახსნა არ გააჩნია.

სინთეზირებული Y123 ზეგამტარული კუპრატების ნიმუშების კვლევა ეპრ-მეთოდით. Y123-ს ფაზური ცვლილებები, სპილენძის ვალენტური და კოორდინაციული მდგომარეობა შევისწავლეთ მეთანოლის კონვერსიის რეაქციამდე და მის შემდეგ ეპრ-მეთოდით 293 და 77 K-ზე. ეპრ სპექტრებში მთელ შესწავლილ დიაპაზონში შეიმჩნევა Cu^{2+} -იონების სიგნალი 3300 ჰაუსის მახლობლად, რომელიც მიეწერება მინარევულ არაზეგამტარ ფაზას Y_2BaCuO_5 . Y123 ნიმუშების გამოყენებით ჩატარებულ იქნა

სპირტის კონვერსია 3 სთ-ის განმავლობაში 473-723 K ინტერვალში და გადაღებულ იქნა ეპრ სპექტრი (ნახ. 19). ნიმუშების დაბალი ველების სიგნალის ინტენსივობა I_{Cu} შემცირდა. რეაქციის ტემპერატურის 773 K-მდე გაზრდით იმავე დროის განმავლობაში დაიწყო I_{Cu} სიგნალის შემცირება Bi 2212-სათვის, მაგრამ Cu^{2+} -ის სიგნალი უცვლელი რჩება.

573 K-მდე გამოწვის ტემპერატურის გადიდებით ინტენსივობის შემცირებას შეუქცევადი ხასიათი აქვს, მაგრამ Y123-ის დამუშავებას 1023 K-მდე მიყვავართ I_{Cu} სიგნალის ინტენსივობის აღდგენასთან. I_{Cu} დაცემას თან ახლავს Cu^{2+} -ის სიგნალის ინტენსივობის ზრდა ე.ი. Cu^{2+} -პარამაგნიტური იონების კონცენტრაციის გაზრდა, რაც დაკავშირებულია ფაზურ გადასვლებთან, კერძოდ შეუქცევადი Y_2BaCuO_5 ფაზის წარმოქმნასთან. ჟანგბადის არეში 773 K-ზე დამუშავება იწვევს $I_{\text{Cu}^{2+}}$ -ის თითქმის საწყის მნიშვნელობამდე დაცემას. ამრიგად, კატალიზური გარდაქმნის პროცესში ზეგამტარული ფაზის შეუქცევადი დამლა არ ხდება.

ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, I_{Cu} -ს გაქრობა დაკავშირებულია «სუსტადბმულ» ჟანგბადის მოცილებასთან, რომლის არსებობაც განაპირობებს კერამიკის ზეგამტარულ თვისებებს ე.ი. რეაქციული გარემოს ზეგავლენით ჟანგბადის სტექიომეტრიის დარღვევასთან. როგორც მეთანოლის, ისე წარმოქმნილი ფორმალდეჰიდისა და CO_2 -ს გავლენით ჟანგბადის მოცილება იწვევს ორთორომბული ზეგამტარული ფაზის ტეტრაგონალურში გადასვლას, რომელსაც ზეგამტარობა არ ახასიათებს. სავარაუდოა, რომ რეაქციის ტემპერატურის გადიდებით (573 K-ზე ზევით) I_{Cu} -ს გაზრდა დაკავშირებულია რეაქციაში მესრული ჟანგბადის მონაწილეობასთან. მიღებული მონაცემები საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ Y123-ის ზედაპირზე არსებული და წარმოქმნილი ზოგიერთი მინარევული ფაზა მოქმედებს ამ სისტემის არა მარტო კატალიზურ თვისებებზე, არამედ იცავს დამლისაგან ე.ი. ასრულებს თავისებური პროტექტორის როლს, ვინაიდან თვით Y123 რეაქციული გარემოს გავლენით განიცდის პრაქტიკულად სრულ დეგრადაციას.

თავი XII. ზოგიერთი კატალიზატორის შედარებითი კატალიზური აქტიურობა შესწავლილ ჟანგვით რეაქციებში

სპირტების ღრმა და პარციალური დაჟანგვის რეაქციებში საკმაოდ კარგად არის შესწავლილი სპილენძის ოქსიდური კატალიზატორები და დადგენილია, რომ პირველადი სპირტების დაჟანგვისას ხორციელდება CO_2 -ის წარმოქმნის მიმდევრობითი სქემა შუალედური პროდუქტის სახით ნახშირბადის ატომების მცირე რიცხვის შემცველი ალდეჰიდის წარმოქმნით და CO-სერთდრული მოხლეჩით.

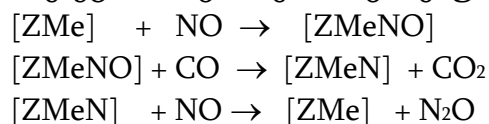
მიღებული შედეგების თანახმად გარდამავალი ლითონების კათიონების შემცველ ცეოლითებს აქვთ ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციის ვიწრო და დაბალტემპერატურული ინტერვალი (ნახ. 20), აცეტალდეჰიდის მიმართ დიდი ხვედრითი კატალიზური აქტიურობა გააჩნიათ ვერცხლის ფორმებს (ნახ. 20, მრუდები 6 და 8)), ყველაზე დიდი საერთო აქტიურობა და სელექტიურობა ღრმა Gდაჟანგვისას ახასიათებს Y ცეოლითის სპილენძშემცველ ფორმას. Y123 და Bi2122 ოქსიდურ სისტემებზე სპირტების ალდეჰიდამდე კონვერსიის ტემპერატურული ინტერვალი უფრო ფართოა და გადანაცვლებულია მაღალი ტემპერატურების უბანში (ნახ. 20,

მრუდები 2 და 3). ნახაზიდან ნათლად ჩანს, რომ ჟანგვით კატალიზში განმსაზღვრელ როლს თამაშობენ გარდამავალი ლითონების კათიონები. CuNaY-ის ნიმუშების მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ კატალიზური პროცესის მიმართულებას და სიღრმეს მნიშვნელოვნად განაპირობებს ჩამნაცვლებელი კათიონის არა მარტო ბუნება და რაოდენობა, არამედ ცეოლითის მატრიცაში მისი მდგომარეობა, რომელიც თავის მხრივ დამოკიდებულია იონმიმოცვლის და თერმოდამუშავების პირობებზე – სპილენძის იონთა ხიდური სტრუქტურები არამესრული ჟანგბადით, რომელიც წარმოიქმნება საწყისი მარილის ჰიდროლიზის შედეგად pH=5-ზე იონმიმოცვლისას, განაპირობებს მაღალ კატალიზურ აქტიურობას ეთანოლის სრული დაჟანგვის რეაქციაში.

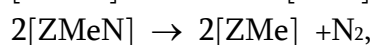
სპილენძის კლასტერების ძვრადობას და რეაქციუნარიანობას ადიდებს აგრეთვე სპილენძის იონების დამატებითი კოორდინაცია რეაგენტის მოლეკულებით. სპილენძმემცველი ცეოლითი, რომელიც დამზადებულია სპილენძ-ამიაკური კომპლექსიდან pH=10-ზე, შეიცავს სპილენძის კათიონებს, რომლებიც კოორდინირებულია ამიაკის მოლეკულებით OH-ჯგუფებთან შედარებით მათი დიდი კოორდინაციული უნარის გამო, რაც ხელს უშლის ხიდური სტრუქტურების წარმოქმნას. თერმოდამუშავება იწვევს იზოლირებული სპილენძის კათიონების განსახლებას Y ცეოლითის უფრო მაღალი სიმეტრიის მქონე SII და SI პოზიციებში და კლინოპთილოლითის B და C არხებში. რეაქციის ტემპერატურაზე სპირტის მოლეკულების გავლენით სოდალიტური ღრუების SII პოზიციებში ლოკალიზებული სპილენძის იონები მიგრირებენ დიდ ღრუებში – Y ცეოლითის SIII პოზიციებში და კლინოპთილოლითის დიდ A არხებში და ეთანოლის მოლეკულის ხარჯზე ივსებენ კოორდინაციას ოქტაედრამდე. ე.ი. სპილენძმემცველ ცეოლითების სპირტების კატალიზური ჟანგვითი გარდაქმნის აქტიურ ცენტრებს წარმოადგენენ იზოლირებული Cu²⁺ იონები, რომლებიც ახდენენ პარციალურ და ღრმა დაჟანგვას გაზური ფაზის ჟანგბადთან კათიონებზე ადსორბირებული სპირტის ურთიერთქმედებით, და აგრეთვე სპილენძის კლასტერების ხიდური ჟანგბადის მონაწილეობით.

Y123-ის კატალიზური აქტიურობა განპირობებულია ერთნაირი ძალის მქონე აქტიურ ცენტრების – ჟანგბადთან სპილენძის იონების ასოციატების არსებობით. მტზგ-სათვის ეს არის ან –O – Cu – O – ჯაჭვი, ან CuO₂–ს სიბრტყეები, რომლებიც ცეოლითებისაგან განსხვავებით მოკლებულნი არიან ძვრადობას, მაგრამ აქვთ უნარი შეიცვალონ კოორდინაცია «სუსტადბმული» ჟანგბადის დაკარგვით ან შთანთქმით, რომელიც რეაქციის პროცესში გაზური ფაზის ჟანგბადით შეივსება. ცეოლითურ კატალიზატორებზე «სუსტადბმული» ჟანგბადის დანაკარგი შეივსება რეაქციის პროცესში გაზური ფაზის ჟანგბადით.

ცეოლითურ კატალიზატორებზე აზოტის და ნახშირბადის მონოოქსიდების ურთიერთქმედების რეაქციისათვის შემოთავაზებულია შემდეგი სავარაუდო სქემა:



ან



სადაც [ZMe] – გარდამავალ ლითონების იონებია, რომლებიც დაკავშირებულია ცეოლითის მესერთან.

ამრიგად, NO და CO კონვერსია ხორციელდება გარდამავალ ლითონის კათიონთან ნიტროზილის კომპლექსის წარმოქმნით და ნახშირბადის მონოოქსიდით შემდგომი აღდგენით.

დასკვნები:

1. ჩატარებულია ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქცია Y და ZSM-5 ტიპის სინთეზურ ცეოლითებზე და პირველად – ბუნებრივი ცეოლითის საწყის, დეკათიონირებულ და კათიონმოდირებული ფორმებზე. გამოკვლეულია კათიონის (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , H^+) ბუნებისა და სტრუქტურის გავლენა კატალიზატორის აქტიურობასა და სელექტიურობაზე და სპირტის კონვერსიის მიმართულეობაზე. ცეოლითური კატალიზატორის აქტიურობა და სპირტის კონვერსიის მიმართულეობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული გაცვლითი კათიონის ბუნებაზე და უმნიშვნელოდ – ცეოლითის სტრუქტურასა და რეაქციის მიმდინარეობის პირობებზე (ტემპერატურა, რეაგენტების თანაფარდობა, კონტაქტის დრო).
2. დადგენილია, რომ Y ცეოლითის კათიონურ ფორმებზე ეთანოლის გარდაქმნისას მიმდინარეობს პარალელური და მიმდევრობითი რეაქციები: შიდამოლეკულური და მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაცია, პარციალური და სრული დაჟანგვა; მათი თანაფარდობა განისაზღვრება კათიონის ბუნებით – AgY-ზე პარციალური დაჟანგვის მიმართ აქტიურობა იზრდება და ეთილენი პრაქტიკულად არ წარმოიქმნება. CuY-ზე მიმდინარეობს მხოლოდ სრული დაჟანგვა. Y ტიპის ცეოლითის აქტიურობა და სელექტიურობა აცეტალდეჰიდის მიმართ მცირდება შემდეგ რიგში: $\text{AgNaY} > \text{CoNaY} > \text{NiNaY} > \text{NaY} > \text{CuNaY}$. ჟანგვითი გარდაქმნების აქტიურ ცენტრებს წარმოადგენს იზოლირებული კათიონები და მათი ასოციატები – კლასტერები.
3. მოდიფიცირებულ კლინოპთილოლითებზე ჟანგვითი დეჰიდრირება არის პარალელური და მიმდევრობითი პროცესების ერთობლიობა. CL-ის ყველა ფორმაზე მიმდინარეობს შიდამოლეკულური დეჰიდრატაცია, პარციალური და სრული დაჟანგვა და არ მიმდინარეობს მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაცია, რაც დაკავშირებულია CL-ის სტრუქტურულ თავისებურებებთან. დადგენილია აქტიურობის შემდეგი რიგები:
აცეტალდეჰიდის მიხედვით: $\text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
სრული დაჟანგვის რეაქციაში: $\text{CuCL} > \text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
შიგამოლეკულური დეჰიდრატაციის რეაქციაში: $\text{CoCL} > \text{AgCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$.
4. დადგენილია, რომ ცეოლითებზე სპირტების კატალიზური გარდაქმნა პროგნოზირებადი და მართვადი პროცესია. ჟანგვითი პროცესის მიმართულეობისა და მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლის ზრდის რეგულირება შესაძლებელია ცეოლითის კარკასში სხვადასხვა გაცვლითი კათიონის შეყვანით და ექსპერიმენტის პირობების ცვლილებით.
5. ფუძე ბუნების მქონე ნაერთის – ამიაკის შეყვანა ხელს უწყობს აქტიურობის მკვეთრ ზრდას სპირტის და წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტების – აცეტალდეჰიდის, ეთერის ან ეთილენის სრულ დაჟანგვაში, რაც კიდევ ერთხელ ამტკიცებს

- გარდამავალი ლითონების კათიონების EL განმსაზღვრელ როლს ეთანოლის კატალიზურ დაჟანგვაში. ეს დაკავშირებულია ახალი, უფრო ძლიერი აქტიური ცენტრების - შექცევადი კომპლექსის $[Me(II)(NH_3)_nO_2]^{2+}$ წარმოქმნასთან - თითო კომპლექსი Y ცეოლითის ერთ დიდ ღრუზე. გარდა ამისა, კატალიზური აქტიურობა შეიძლება დაკავშირებული იყოს ცეოლითში რეაქციული ჟანგბადის ორი ტიპის არსებობასთან - მოდიფიცირებულ ცენტრზე ადსორბირებული მოლეკულური ჟანგბადი და არაკარკასული ხიდოვანი ჟანგბადი, რომელიც თავისუფლდება დიდ ღრუებში არსებული კათიონური ასოციატების დაშლისას ამიაკის გავლენით.
6. სპირტის დეჰიდრატაციაში ამონიუმის ფორმიდან მიღებული HY-ის მაღალი აქტიურობა განპირობებულია ბრენსტედური ცენტრების არსებობით. ჟანგვით დეჰიდრირებაში Y ცეოლითის ქცევა მნიშვნელოვნად განსხვავდება ვიწროფორიანი კლინოპთილოლითისგან. H-ფორმებისათვის შეიმჩნევა იგივე ტენდენცია, რაც კათიონური ფორმების შემთხვევაში - სტრუქტურული თავისებურებების გამო HCL უფრო სელექტიურია პარციალური დაჟანგვის პროდუქტების მიმართ - მოლეკულათაშორისი გეჰიდრატაცია პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს.
 7. შესწავლილია სტრონციუმისა და ცეზიუმის იონების იონმიმოცვლითი სორბცია საქართველოსა და სომხეთის საწყის კლინოპთილოლითებზე და პირველად სომხური კლინოპთილოლითის დასხივებულ ნიმუშებზე, ასევე ჩვენს მიერ მიღებულ დეკათიონირებულ და კალციუმის ფორმებზე სტატიკურ და დინამიკურ პირობებში. შესწავლილია მარცვლიანობის ხარისხის, ცეოლითების წინასწარი დამუშავების ტემპერატურის, გამრეცხი ხსნარის კონცენტრაციისა და მოცულობის გავლენა მიმოცვლის ხარისხზე, გამოთვლილია იონმიმოცვლითი ტევადობა, სორბციის და განაწილების კოეფიციენტები. დადგენილია, რომ წინასწარი მჟავური დამუშავების შემდეგ კალიუმის იონებით მოდიფიცირებული CL(Ar) ყველაზე აქტიური იონმიმოცვლელეებია სტრონციუმის მიმართ, მაგრამ ცეზიუმის მიმართ მიმოცვლითი ტევადობა პრაქტიკულად მუდმივია.
 8. ეპრ მეთოდით კლინოპთილოლითის შესწავლა რთულდება ნიმუშებში მაგნიტური მინერალების მინარევების არსებობის გამო. CL(Ar) სპექტრში დამზერილი სექსტეტი განპირობებულია კალციტის არსებობით, რომელიც შეიცავს იზომორფულ მანგანუმს. დადგენილია, რომ საწყისი CL(Ar) შეიცავს აგრეთვე ნიკელის და რკინის იონებს. CL(Ge) ეპრ-სპექტრში დაიშორება $g=4.31$ -ს მქონე ფართო სიგნალი, რომელიც ტეტრაედრულ კოორდინაციაში მყოფი Fe^{3+} იზოლირებულ იონებს მიეკუთვნება.
 9. ეპრ-ის მონაცემებით მჟავით დამუშავება იწვევს საქართველოსა და სომხეთის კლინოპთილოლითის ნიმუშებიდან პარამაგნიტური იონების მოცილებას - შეიმჩნევა სიგნალების პრაქტიკულად სრული გაქრობა. კალიუმის ტუტით წინასწარი დამუშავების შემდეგ მჟავური დამუშავება არ იწვევს არაცეოლითური მინარევების სრულ მოცილებას K^+ იონებით იმ შემსვლელი არხების ბლოკირების გამო, სადაც შეიძლება იმყოფებოდეს პარამაგნიტური ოქსიდური მინარევები.
 10. კლინოპთილოლითის ჰიდრატირებული და დეჰიდრატირებული MnCL ეპრ მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ Mn^{2+} იონები იმყოფება შიდაკრისტალურ ღრუებში წყლის მოლეკულების ოქტაედრულ გარემოცვაში, დეჰიდრატაციის შემდეგ მათი გარემოცვა იცვლება - Mn^{2+} იონები უკავშირდება მესრულ ჟანგბადს

აქსიალურად დამახინჯებული სიმეტრიით. $MnCl$ -ის კალიუმის ტუტის ხსნარით და შემდეგ მჟავურმა დამუშავებამ გვიჩვენა, რომ Mn^{2+} იონები მტკიცედაა დამაგრებული ცეოლითის არხებში და იონმიმოცვლაში არ მონაწილეობს. Mn^{2+} იონები კვლავინდებურად რჩება მოძრავი ჰექსააქვაკომპლექსის სახით. კალიუმის შემცველ ფორმაში Mn^{2+} -ის შეყვანისას მიმოცვლაში მონაწილეობს არალოკალიზებული, არხებში არსებული და წყლის მოლეკულებისათვის ხელმისაწვდომი ტუტე ლითონების კათიონები ე. ი. კალიუმის ტუტით დამუშავების შემდეგ გარდამავალი მეტალების იონები დეჰიდრატაციისას კი სრულად ვერ კოორდინირდება მესრის ჟანგბადთან და პრაქტიკულად აკვაკომპლექსის სახით რჩება.

11. ეპრ მონაცემებით ჰიდრატირებულ $CuCl$ -ში სპილენძის იონები იმყოფება $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ჰექსააქვაკომპლექსების სახით და კვადრატული პირამიდის ან ბრტყელი კვადრატის კოორინაციაში. დეჰიდრატაციისას ეს აქვაკომპლექსი იშლება და Cu^{2+} იონები უკავშირდება ცეოლითის კარკასის ჟანგბადს.
12. ჩატარებულია $Y-Ba-Cu-O$ და $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ ტიპის მაღალტემპერატურული ზეგამტარული კერამიკის სინთეზი და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევა. შესწავლილია საწყისი კომპონენტების შედგენილობის ცვლილების, მიღების ხერხი, გამოწვის დროისა და ტემპერატურის გავლენა მათ ელექტროფიზიკურ თვისებებზე. დადგენილია, რომ რეაგენტების შეცვლა არსებით გავლენას არ ახდენს გადასვლის ტემპერატურასა და გადასასვლელის სიგანეზე, არ ცვლის ფაზურ შედგენილობას. საუკეთესო ზეგამტარული პარამეტრები აღმოაჩნდათ ნიმუშებს, რომლებიც მიღებულია ამონიუმის ნადნობიდან შიხტის თერმოლიზით. $Y123$ -თვის, გამოწვის საკმარისი ხანგრძლივობა მაქსიმალურ ტემპერატურაზე არის 10-12 საათი; Bi -იანი ნიმუშისათვის გამოწვის ტემპერატურის გაზრდით ზეგამტარული თვისებები უარესდება.
13. ჩატარებულია მიღებული მტზგ-მასალების ქიმიური დეგრადაციის შესწავლა წყლის გავლენით სხვადასხვა ტემპერატურაზე pH-მეტრული მეთოდით. აღმოჩნდა, რომ ჰიდროლიზის შედეგი არის ორი პროცესი: ტუტემიწათა ელემენტების გამოტუტვა და ჟანგბადის დაკარგვა. ბარიუმის, სტრონციუმის და კალციუმის წარმოქმნილი ჰიდროქსიდები, რომლებიც გროვდება მოცულობაში და მიგრირებს ზედაპირისაკენ, CO_2 -ის მოქმედებით იშლება კარბონატებისა და CuO -ის წარმოქმნით. ეს უკანასკნელნი კი ბლოკავენ კერამიკის გამტარობას. ამასთან ერთად, Bi -შემცველი სტრუქტურები Y -შემცველთან შედარებით გამოირჩევა ნესტის მიმართ დიდი მდგრადობით, რაც აიხსნება კრისტალური სტრუქტურის სხვადასხვაობით.
14. შესწავლილია მიღებული მტზგ-მასალების ქიმიური დეგრადაცია ნახშირბადის დიოქსიდის გავლენით კატალიზურ რეჟიმში. აღმოჩნდა, რომ $Y123$ და $Bi2212$ მტზგ-შედგენილობების ურთიერთქმედებისას CO_2 -თან ადგილი აქვს მყარფაზური რეაგენტის ზედაპირზე ტუტემიწათა ელემენტების კარბონატების წარმოქმნას. ტემპერატურის გადიდებისას 373 K-მდე და მითუმეტეს 673 K-ს ზემოთ მკვეთრად იზრდება $Y123$ -ის შთანთქმა, მაშინ როდესაც $Bi2212$ -თვის ეს დამოკიდებულება მინიმუმზე გადის. ეს შესაძლებელია აიხსნას მტზგ-ის ზედაპირზე ორი ტუტემიწათა ელემენტის ($SrCO_3$ და $CaCO_3$) კარბონატების ფენის წარმოქმნით, რომლებიც აფერხებენ CO_2 -ის შემდგომ დიფუზიას ზეგამტარის მოცულობაში.

15. პირველად იქნა შესწავლილი Y123 და Bi 2212 ტიპის მტზგ ოქსიდების კატალიზური აქტიურობა C₁-C₂ სპირტების ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციებში. დადგენილია, რომ Y123 ამჟღავნებს მნიშვნელოვან აქტიურობას სპირტების ჟანგვითი გარდაქმნისას – მეთანოლისა და ეთანოლის კონვერსიისას შესაბამის ალდეჰიდებამდე და სრული დაჟანგვისას. Bi 2212 ტიპის ნიმუშების აქტიურობა თითქმის სამჯერ დაბალია.
16. სპილენძმემცველი ცეოლითებისა და ზეგამტარული კუპრატების კატალიზური აქტივობის შედარება საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ C₁-C₂ სპირტების ჟანგვით დეჰიდრირებაში ამ კატალიზატორების აქტიურობას და სელექტიურობას განსაზღვრავს სპილენძის კათიონის ბუნება, მუხტი და ლიგანდური გარემოცვა. რეაქციის მიმართულებასა და კონვერსიის ხარისხზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მატრიცის სტრუქტურა და ქიმიური შედგენილობა, ასევე ლოკალიზაციის ადგილი, რომელიც უზრუნველყოფს გარდამავალ ლითონების კათიონების გარემოცვას.
17. შემუშავებულია გაწმენდის დანადგარის მოდელი სტატიკურ რეჟიმში მომუშავე სალექარის საფუძველზე, რომელიც შედგება თანამიმდევრობით განლაგებულ კამერებისაგან მოსახსნელი კონტეინერებით, რომელიც პერიოდულად შესაცვლელი ადსორბენტით ივსება. თანაფარდობა: (ადსორბენტი/მოწოდებული წყალი არის არანაკლებ 1 : 50, დაყოვნების დრო 10-12 სთ.)