

FAZOVIIY TUZLISHLI POLIMETILENNAFTALINSULFOKISLOTA SINTEZINI TADQIQ QILISH

Kenjaev A.Q., Kenjayeva S.N., Abduvayitov B.A.
Jizzax davlat pedagogika universiteti akademik litseyi
E-mail: akmalkenjaye20@gmail.com

Annatsiya: Pirolizi jarayoni ikkilamchi mahsuloti “piroliz moyi”ni fraksiyon haydash natijasida olingan naftalin fraksiyasi asosida polimetilennaftalin sulfokislota sintez qilidi va uning fizik-kimyoviy xossalarini aniqlandi. Sintez qilingan fazoviy polimetilennaftalinsulfokislota sintezi jarayoni sharoitlari o’rganildi va reaksiya tenglamasi taklif etildi. Fazoviy tuzilishli polimetilennaftalinsulfokislota tuzilishi IQ-spektroskopiya va SEM(skannerlovchi elektron mikroskop) usullari yordamida o’rganildi. Kationitning TGA/DTA termal tahlili o’tkazildi. Kationitlarning muhim ekspluatatsion xossasi COE(statik almashinish sig’imi) va DOE(dinamik almashinish sig’imi) aniqlandi. COE = 4,6 mg-ekv/g, DOE = 475-490 mol/m³.

Kalit so'zlar: piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti, piroliz moyi, naftalin, polikondensatsiya, sulfolash, polimetilennaftalin sulfokislota, sulfokationit, termik va kimyoviy barqarorlik, almashinish sig’imi.

Kirish. Sintetil ionitlar sanoatning turli sohalarda ishlatilib kelinmoqda: tozalangan yoki tuzsizlantirilgan suv olishda, gidrometallurgiya sanoatida rangli va qimmatbaho metallarni ajratishda, oqova suvlardan toksik va og’ir metallarni ajratish uchun ishlatilib kelinmoqda[1-6]. Muhim ekspluatatsion xossalari namligi, selektivlig, SAS va DAS lari yuqori bo’lgan ionitlar sintezi amalga oshirilgan. Bu ionitlarni polimerizatsiya va polikondensatsiya reaksiyalari natijasida olishimiz mumkin[7]. Hozirgi kunda divinilbenzol va stirol asosida olingan sopolimerning organik matritsasiga –COOH, –PO₃H₂, –SO₃H guruhlarini kiritish orqali sintez qilingan kationitlar (KU-2-8, Amberlit-IR, Lewatit-S, Purrolit-C) ichimlik va sanoat suvlarni yumshatish uchun ishlatilib kelinmoqda[8]. Sanoatda ishlatiladigan ionitlar bir qator xossalarga ega bo’lishi kerak, bular turli ionlarga nisbatan yuqori selektivlik qobiliyati, suvda erimasligi, biologik, kimyoviy va termik barqarorligi va regeneratsiyalanishi, hamda texnologik, ekologik va iqtisodiy talablarga javob berishi kerak[9]. Bundan tashqari so’ngi yillarda radiaktiv elementlarni o’z ichiga olgan suvlarni ionitlar yordamida tozalash yoki radiaktiv izotoplarni ajratib olishda qo’llanilmoqda. Shuni takidlash kerakki, stirol va divinilbenzol sopolimerlari asosida olingan ionitlar radiaktiv chiqindi suvlarni tozalashda qo’llanilmaydi. Chunki, bu ionitlar radiaktiv nurlar ta’siriga barqaror emas. Shuning uchun agressiv va radiaktiv

nurlar ta'sirlarga chidamli yangi ionitlarni sintez qilish dolzarb muammolardan biri hisoblanadi[10,11].

Ushbu maqolada uglevodorodlar pirolizi ikkilamchi mahsuloti asosida olingan yangi sulfokationit sintezi ning fizik -kimyoviy xossalarini o'rganish natijalari keltirilgan.

Natijalar muhokamasi. Ustyurt gaz-kimyoy majmuasining piroliz jarayoni ikkilamchi xomashyosi piroliz moyidan ajratib olingan naftalin asosida fazoviy tuzlishli polimetilennaftalinsulfokislota sintezi jarayonining texnologik parametrlari o'rganildi. Polimetilennaftalinsulfokislota (ASO-1) sintez qilish uchun 2-sulfonaftalinni formalin bilan polikondensatsiyasi amalga oshirildi. Polimetilennaftalinsulfokislota (ASO-2) naftalinsulfokislotalarni formalin bilan polikondensatlash natijasida sintez qilindi.

ASO-1 sintez qilish uchun quyidagi jarayonlar amalga oshirildi:

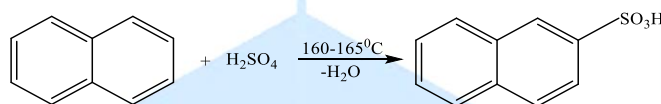
1. Piroliz moyini fraksiyon haydash orqali olingan 210-230°C oralig'idagi fraksiyadan naftalin ajratib olindi va tozalandi;

2. Olingan naftalin 160-165°C da 6 soat davomida konsentrlangan sulfat kislotada yordamida (mol nisbat 1:1,2) sulfolandi, natijada to'q qora rangli sulfomassa olindi. Sulfomassadan 2-naftalinsulfokislota adsorbsion xromatografiya usuli yordamida ajratib olindi (1-reaksiya);

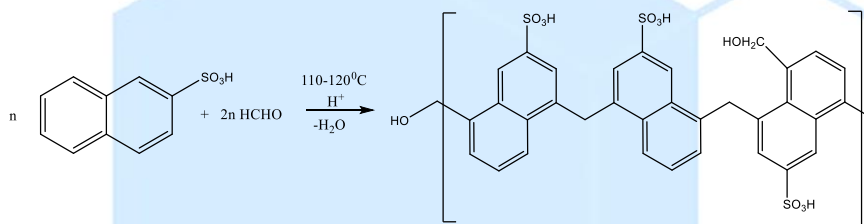
3. Olingan 2-naftalinsulfokislota bosim ostida ishlaydigan idishga solindi va 35% li formalin bilan (dastlabki naftalin va formaldegid mol nisbati 1;2) harorat 110-120°C, 30-40 atm bosimda polikondensatlandi (2-reaksiya);

4. Sintezi qilingan, suvda erimaydigan qattiq polikondensat mexanik maydalanib yuvildi va polikondensatsiyani oxiriga yetkazish uchun 90-95 °C da qizdirildi (3-reaksiya);

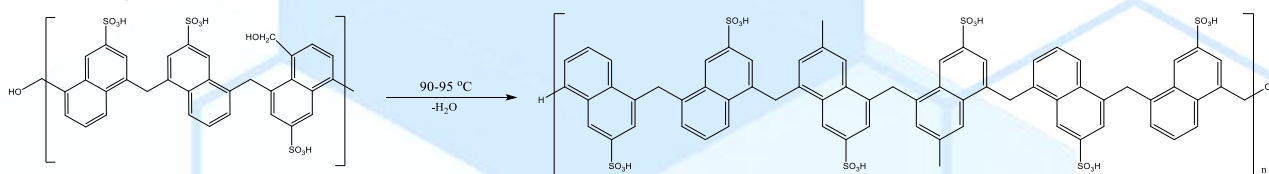
1-reaksiya:



2-reaksiya:

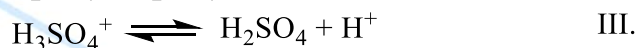


3-reaksiya:

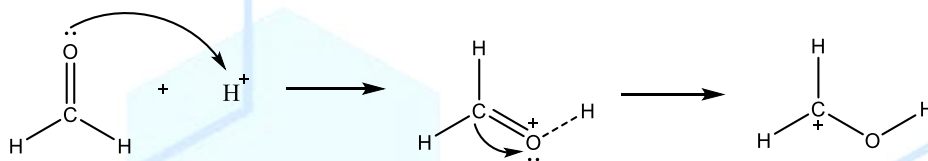


Reaksiya mexanizimi quyidagicha:

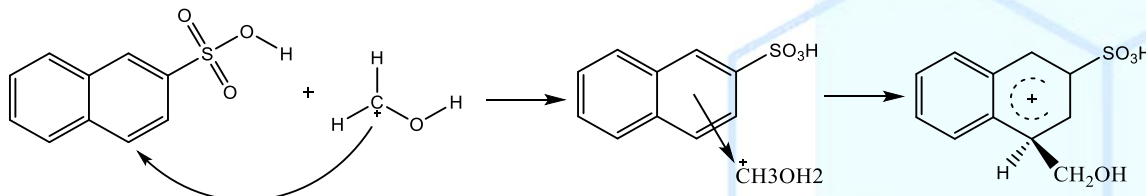
1. Sulfat kislotaning dissotsiyalanishni natijasida H^+ hosil bo'ladi.



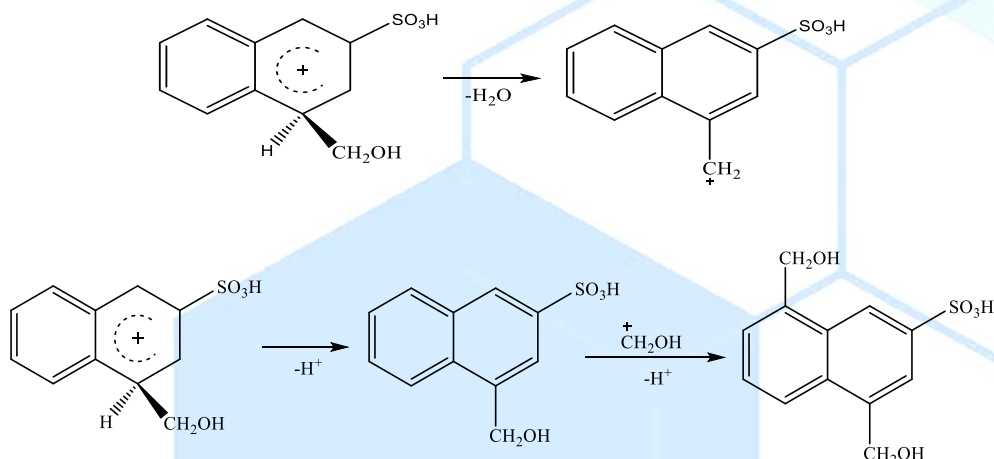
2. Hosil bo'lgan H^+ kationi fomaldegid bilan birikib $^+CH_2OH$ gidroksimetilen karbokationi hosil bo'ladi.



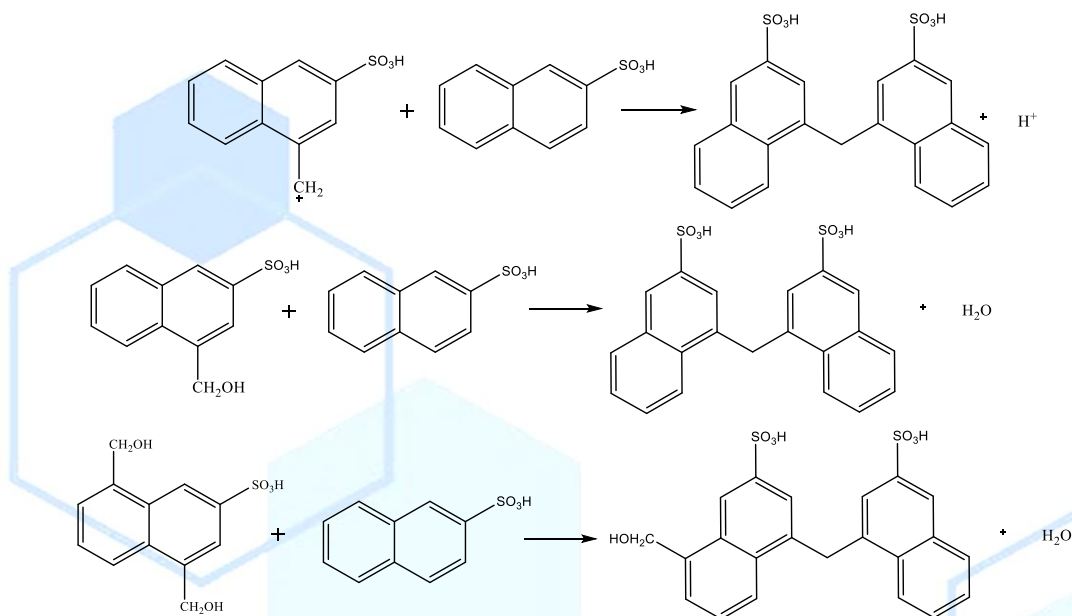
3. Gidroksimetilen karbokationi 2-naftalinsulfokislota 4-uglerod atomi bilan ta'sirlashib dastlab π -kompleks, so'ngra σ -kompleks hosil qiladi. Gaussian programmasida 2-naftatalin sulfokislota tarkibidagi 4-uglerod atomida -0,154, 5-uglerod atomida -0,153, 8-uglerod atomida esa -0,139 kuchli manfiy zaryadga ega ekanligi aniqlandi. Shuning uchun 4,5 va 8 uglerod atomlariga nisbatan elektrofil reaksiyalar ketkazildi.



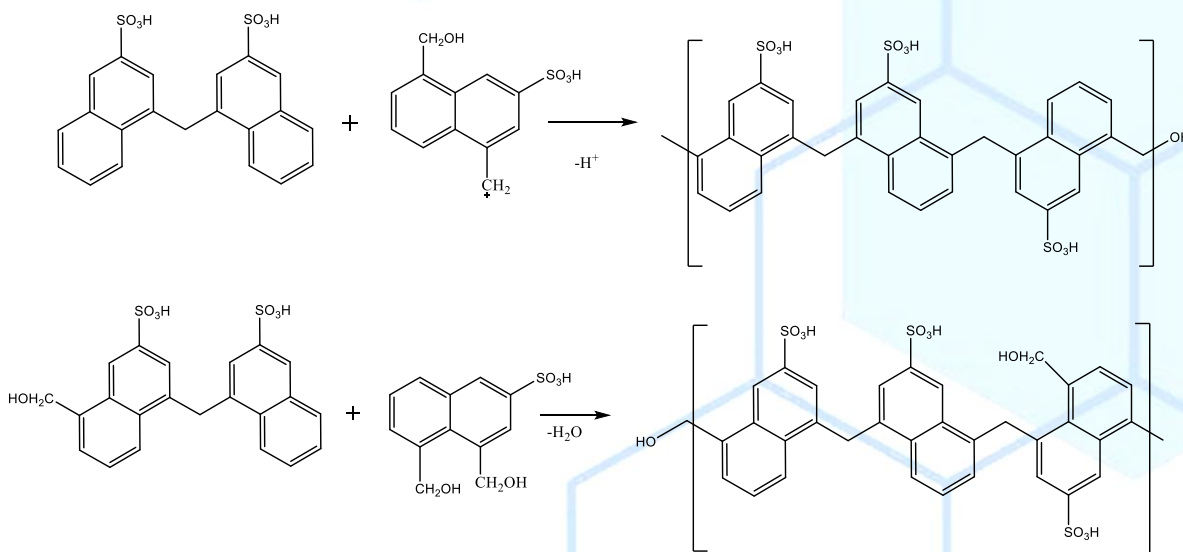
4. Olingan σ -kompleks suv yoki H^+ chiqarishi natijasida karbokation va spirt hosil bo'ladi.



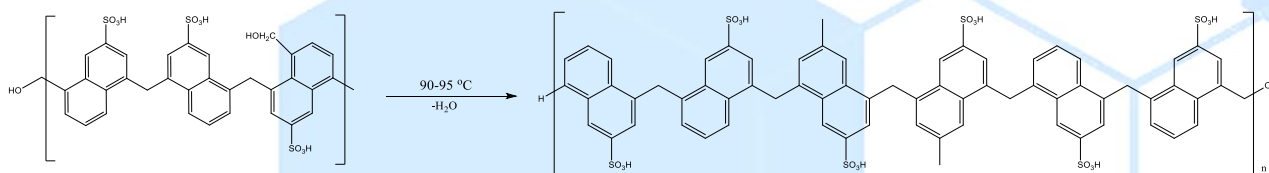
5. Karbokation va spirtning 2-naftalinsulfokislota bilan ta'sirlashib dimer va H^+ va H_2O hosil qiladi.



6. Dimerning karbokationlar yoki spirtlar bilan ta'siridan oligomerlar hosil bo'ladi.



7. Olingan oligomerlarni 12 soat 90-95⁰C da qizdirish natijasida ularning o'zaro polikondensatlanishi natijasida fazoviy tuzilishga ega polimetilennaftalin-sulfokislota hosil bo'ladi.



Reaksiya natijasida olingan fazoviy tuzilishli polimetilennaftalinsulfo kislotaning ekspluatatsion xossalari reagentlar mol nisbati va polikondensatsiya jarayoni davomiyligiga bog'liq bo'lib, 1-jadvalda keltirilgan[14-15].

1 -jadval

ASO-1 sintezi parametrlari($t=100-110^{\circ}\text{C}$, $P=\text{const}$)

2-naftalinsulfo- kislota va formaldegid mol nisbati	Reaksiya davomiyligi (soat)	COE (mg- ekv/ sm^3)	Solishtirma hajmi(sm^3/g)
1:1,2	2	0,42	7,0
	3	0,41	6,85
	4	0,43	6,9
	5	0,43	6,95
	6	0,22	7,1
1:1,4	2	0,5	6,6
	3	0,51	6,55
	4	0,51	6,8
	5	0,52	6,7
	6	0,5	6,6
1:1,6	2	0,6	6,1
	3	0,62	6,2
	4	0,62	6,1
	5	0,6	6,05
	6	0,61	6,0
1:1,8	2	0,65	5,9
	3	0,61	5,8
	4	0,60	5,8
	5	0,60	5,8
	6	0,59	5,6
1:2	2	0,65	5,5
	3	0,69	5,3
	4	0,83	5,1
	5	0,65	5,0
	6	0,55	5,0

ASO-2 sintez qilish uchun quyidagi jarayonlar amalga oshirildi:

1. Piroliz moyini fraksiyon haydash orqali olingan $210-230^{\circ}\text{C}$ oralig'idagi fraksiyadan naftalin ajratib olindi va tozalandi;
2. Olingan naftalin $160-165^{\circ}\text{C}$ da 6 soat davomida konsentrlangan sulfat kislota yordamida (mol nisbat 1:2) sulfolandi, natijada to'q qora rangli sulfomassa olindi.;

3. Olingan sulfomassa bosim ostida ishlaydigan idishga solindi va 35% li formalin bilan (dastlabki naftalin va formaldegid mol nisbati 1;2) harorat 110-120°C, 30-40 atm bosimda polikondensatlandi;

4. Sintez qilingan, suvda erimaydigan qattiq polikondensat mexanik maydalanib yuvildi va polikondensatsiyani oxiriga yetkazish uchun 12 soat davomida 90-95 °C da qizdirildi;

Reaksiya natijasida olingan fazoviy tuzlishli polimetilennaftalinsulfo kislotaning xossalari polikondensatsiya jarayoni davomiyligiga bog‘liq bo‘lib, 2-jadvalda keltirilgan.

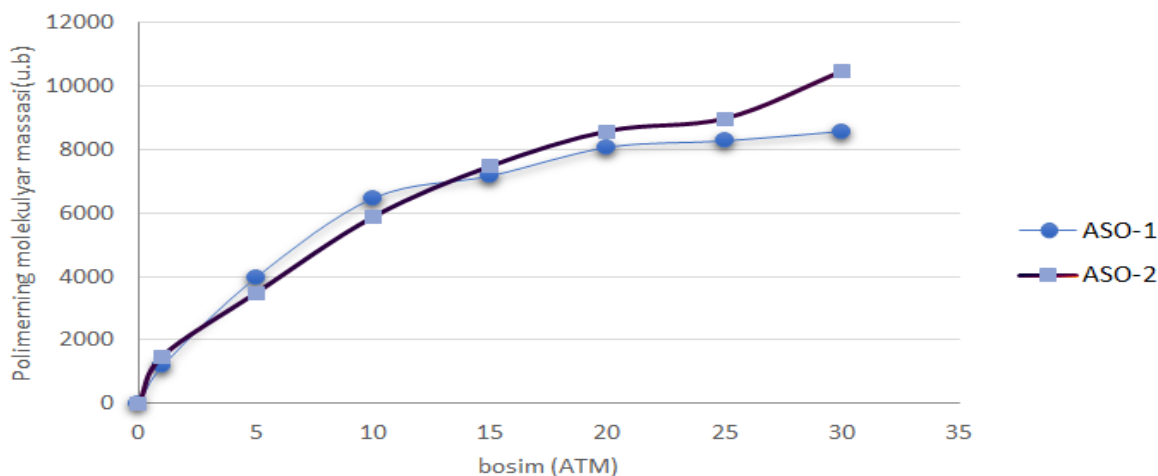
2-jadval

ASO-2 sintezi parametrlari(t=100-110°C, P=const)

2,7-naftalindisulfo-kislotalar va formaldegid mol nisbati	Reaksiya davomiyligi (soat)	COE (mg-ekv/sm ³)	Solishtirma hajmi(sm ³ /g)
1:1,2	2	0,41	7,1
	3	0,42	6,8
	4	0,41	6,9
	5	0,42	6,9
	6	0,42	7,1
1:1,4	2	0,52	6,7
	3	0,51	6,5
	4	0,51	6,8
	5	0,52	6,8
	6	0,50	6,6
1:1,6	2	0,61	6,1
	3	0,62	6,2
	4	0,62	6,1
	5	0,62	6,0
	6	0,60	6,0
1:1,8	2	0,72	5,6
	3	0,73	5,8
	4	0,75	5,8
	5	0,75	5,8
	6	0,68	5,6

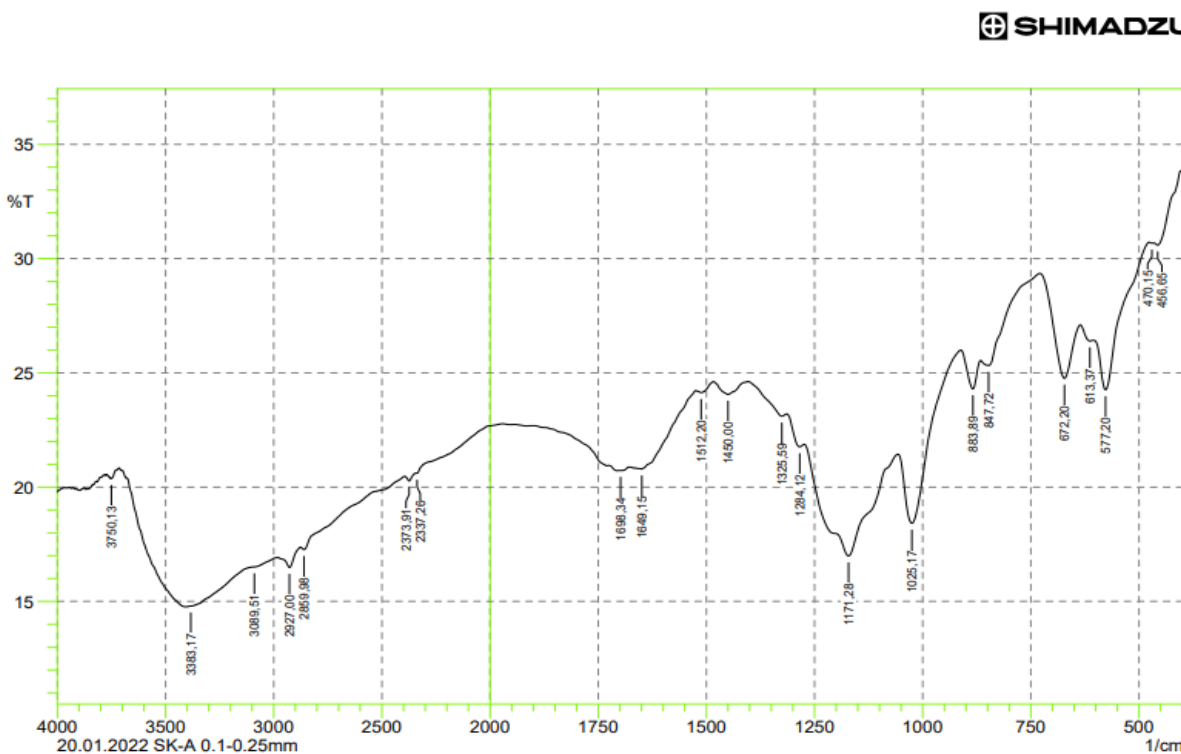
1:2	2	0,85	5,1
	3	0,84	5,2
	4	1,044	4,6
	5	0,86	5,2
	6	0,75	5,3

Polikondensatsiya jarayonida bosimning ortishi olingan fazoviy polimerning molekulyar massasi katta bo'lishiga xizmat qiladi. 1- rasmda polimer molekulyar massasining bosimga bog'liqligi keltirilgan.



1 - rasm. ASO-1 va ASO-2 polimetilenaftalinsulfokislotalarning molekulyar massasini bosimga bog'liqligi

Naftalin asosida olingan ASO-1 va ASO-2 polimetilenaftalinsulfokislotalaning IQ-spektri olindi va tahlil qilindi (2, 3-rasm va 3, 4-jadval)

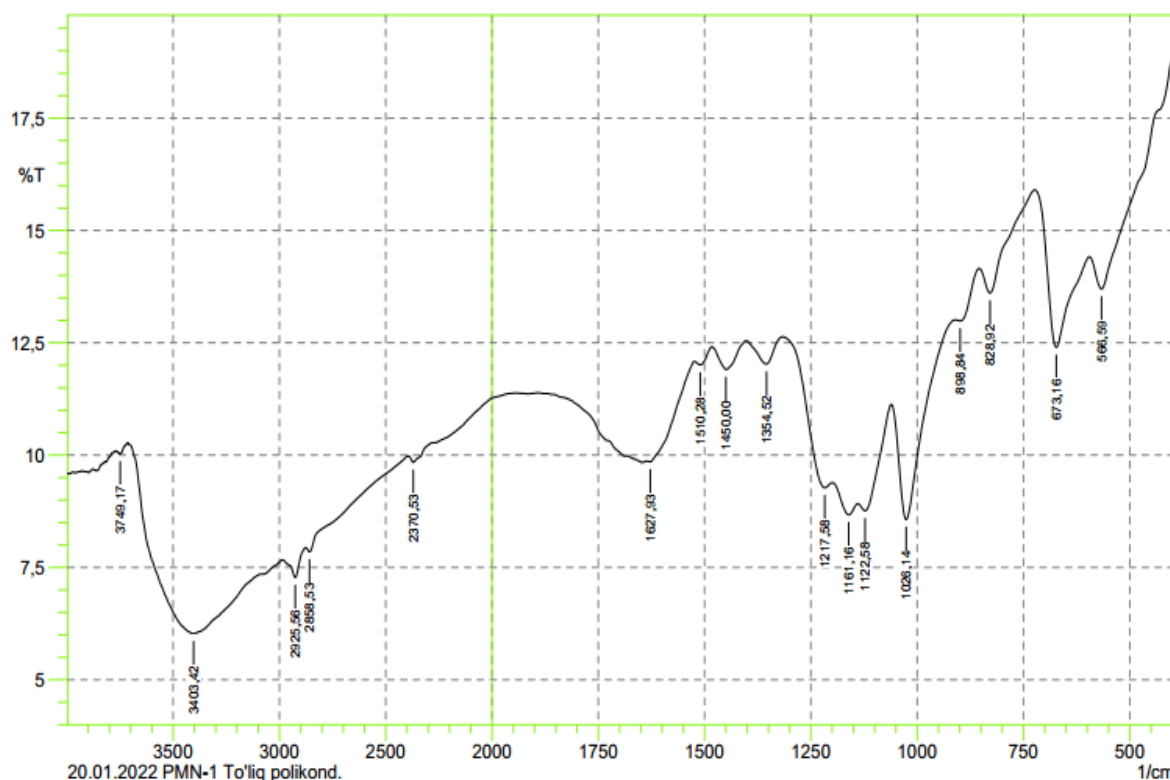


2 - rasm. ASO-1 polimetilenaftalinsulfokislotalaning IQ-spektri

3 - jadval

ASO-1 polimetilennaftalinsulfokislotaning IQ-spektri tahlili

Tebranish chastotasi, sm ⁻¹	Funksional guruh	Tebranish shakli
3383,17	-OH	valent tebranish
3089,51	aromatik yadrodagi C-H	valent tebranish
2927,0	-CH ₂ -	assimmetrik valent tebranish
2859,98	-CH ₂ -	simmetrik valent tebranish
1450	-CH ₂ -	deformatsiontebranish
1171,28	S=O	valent tebranish
1025,17	-SO ₃ H	valent tebranish
672,2	aromatik yadrodagi C-H	deformatsiontebranish
1512,2	almashingan aromatik yadro	valent tebranish
1698,3	aromatik yadro	valent tebranish
1325,59	-OH	deformatsiontebranish



3- rasm. ASO-2 polimetilennaftalinsulfokislotaning IQ-spektri

4 - jadval

ASO-2 polimetilennaftalinsulfokislotaning IQ-spektri tahlili

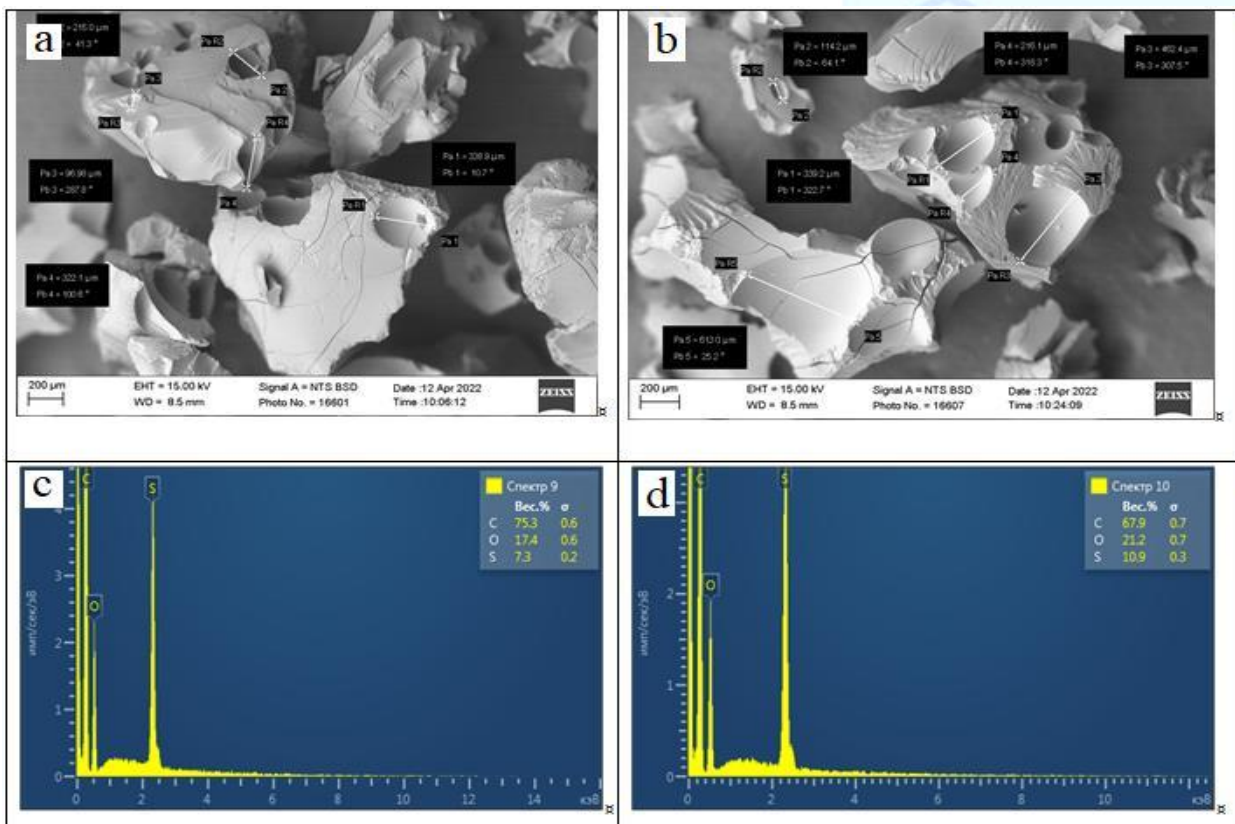
Tebranish chastotasi, sm^{-1}	Funksional guruh	Tebranish shakli
3403,42	-OH	valent tebranish
3061,54	aromatik yadrodagi C-H	valent tebranish
2925,56	-CH ₂ -	assimmetrik valent tebranish
2858,53	-CH ₂ -	simmetrik valent tebranish
1450,0	-CH ₂ -	deformatsiontebranish
1161,16	S=O	valent tebranish
1026,14	-SO ₃ H	valent tebranish
828,92	aromatik yadrodagi C-H	deformatsiontebranish
1510,28	almashingan aromatik yadro	valent tebranish

1354,52	-OH	deformatsiontebranish
---------	-----	-----------------------

Sintez qilingan ASO-1 va ASO-2 fazoviy tuzilishli polimetilennaftalinsulfokislotalarning morfologiyasi va sirt tuzilishi va element tarkibini aniqlashda SEM (skanerlovchi elektron mikroskopi) dan foydalanildi.

ASO-1 polimetilennaftalinsulfokislotalaning SEM tahlilining natijalari (a,c) 4-rasmlarda keltirilgan. SEM natijasi shuni ko'rsatadiki, ASO-1 tarkibida 97 μm dan 340 μm gacha makrog'ovaklar mavjud. ASO-1 ning element tahlilidan uning tarkibida 75,3% C, 17,4% O va 7,3% S borligi ko'rinadi.

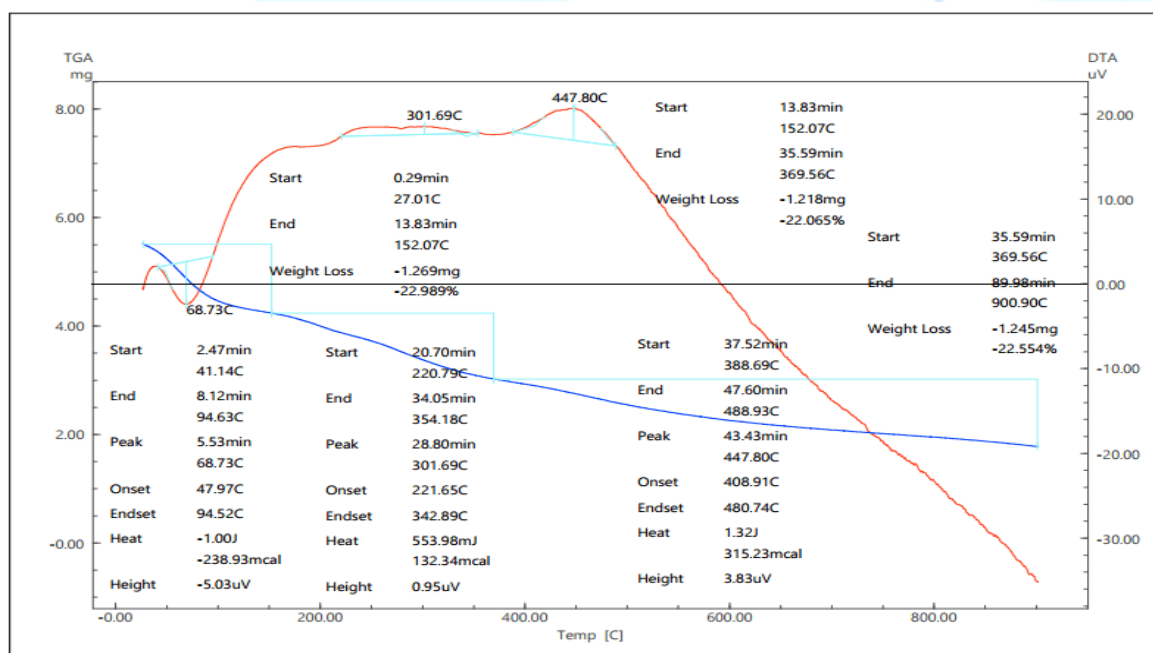
ASO-2 polimetilennaftalinsulfokislotalaning SEM tahlili natijalari (b,d) 4-rasmlarda keltirilgan. Tahlil natijasiga ko'ra uning tarkibida 114 μm dan 613 μm gacha makrog'ovaklar bor. ASO-2 ning element tarkibi 67,9% C, 21,2% O va 10,9% S dan iborat. Ma'lumki, makrog'ovakli ionitlar o'ziga xos yuqori mexanik mustahkamlik va osmotik barqarorlikka ega bo'ladi. ASO-2 ASO-1 ga nisbatan yuqori mexanik mustahkamlikka ega. Element analiziga asosan ASO-1 tarkibida oltingugurt miqdori ASO-2 ga nisbatan kam. Demak, ASO-2 tarkibida -SO₃H miqdori ko'p. Shuning natijasida ASO-2 ning COE va DOE xususiyatlari ham ASO-1 ga nisbatan yuqori.



4 - rasm. a,c - ASO-1, b,d - ASO-2 larning sirt tuzilishi va element tarkibi.

ASO-2 larning termik barqarorligi termogravimetrik (TGA) usul bilan o'rganildi. 5-rasmda keltirilgan ma'lumotlar uch bosqichda massa yo'qotish bilan namuna tuzilishining o'zgarishini ko'rsatadi, birinchisi 27,01-152,07°C - bu diapazonda 22,989 % gacha, ikkinchi bosqich esa 152,07-369,56°C - bu oraliqda 22,065%, 369,56-900,9°C gacha esa 22,554% modda massasi kamayadi.900°C gacha qizdirilganda

umumiy 67,608% massasini yo‘qotishi aniqlandi. O‘rganilayotgan moddaning differensial termik egrisi ikki endotermik cho‘qqi va ikkita ekzotermik cho‘qqi bilan ifodalanadi. Birinchi endotermik ta’sir 41,14 -94,52 °C da sodir bo‘lib, moddadan gigroskopik va kristallizatsion suvning yo‘qolishi bilan izohlanadi. Ikkinchi endotermik cho‘qqi 600°C dan yuqori haroratda paydo bo‘ladi va moddaning destruksiyasi bilan tushuntiriladi. Ikkita ekzotermik cho‘qqilar 220,79-354,14°C va 388,69-488,93°C larda kuzatilib, bu oraliqlarda moddadagi faol guruhlar –OH, -SO₂OH o‘zaro polikondensatlanishi natijasida suvning ajralib chiqishi bilab bog‘liq. KU-2 kationiti uchun 353–413 K da energiya yutilishi bilan endotermik cho‘qqi kuzatiladi va uning destruksiyasi 423 K da kuzatiladi. Shunday qilib, naftalin asosidagi olingan polimetilenaftalin sulfokislolaning termal barqarorligi import KU-2 kationitidan yuqori ekanligini aniqlandi [12-13].



5 - rasm. ASO-2 ning TG - termogravimetrik egri; DSC - differentsial skanerlash kalorimetriyasi egri chizig‘i

Xuslosa. “Uz-KorGas Chemical” MCHJ ga qarashli Ustyurt gaz-kimyoy majmuasining uglevodorodlar pirolizi ikkilamchi mahsuloti piroliz moyi tarkibi va xossalari o‘rganildi. Piroliz moyidan ajratib olingan naftalinni sulfolash natijasida 1-sulfonaftalin va 2-sulfonaftalinlar sinteziga ta’sir etuvchi omillar aniqlandi. Olingan naftalin sulfokislotalar asosida fazoviy tuzilishli polimetilenaftalinsulfokislota sintez qilish uchun optimal sharoitlar aniqlandi. Sintez qilingan moddalarning tuzilishi, tarkibi va xossalari IQ-spektroskopiya, xromoto-mass spektrometriya, SEM va termogavometriya usullaridan foydalanilgan holda aniqlandi.

Naftalinning sulfolanishi natijasida 91% unum bilan 1 - naftalinsulfokislota, 89 % unum bilan 2-naftalinsulfokislota, 2,6 – dinaftalinsulfokislota 25% va 2,7 – dinaftalinsulfokislota 40 % unum bilan sintez qilindi.

2-нафталин сульфокислотани формалдегид билан 1:2 mol nisbatda 100-110 °C harorat va bosimda 4 soat polikondensatlash natijasida olingan fazoviy tuzilishga ega polimetilennaftalinsulfokislotaning (ASO-1) COE = 0,83 g/sm³, V_s= 5,1 sm³/g ligi aniqlandi.

naftalindisulfokislotalar va formaldegid 1:2 mol nisbatda 100-110 °C harorat va bosimda 4 soat polikondensatlash natijasida olingan fazoviy tuzilishga ega polimetilennaftalinsulfokislotaning (ASO-2) COE = 1,044 g/sm³, V_s= 4,6 sm³/g ligi aniqlandi.

Adaboyotlar

1. Нестеров Ю. В. Иониты и ионообмен. Москва 2007 г. 480 с.
2. М. М. Жураев, с. Х. Юлдашева, д. Ж. Бекчанов, м. Г. Мухамедиев. Физико-химические свойства нового сульфокатионита, полученного на основе пластика поливинилхлорида.// O'zbekiston kimyo jurnali, 2020, №2. 63-72 b.
3. B. Zhang et al. Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins// Hydrometallurgy. -2017. -173.-Pp.50–56.
4. Bagher H. et al. Super high removal capacities of heavy metals (Pb²⁺ and Cu²⁺) using CNT dendrimer// Journal of Hazardous Materials. -2017. -336. –Pp. 147.
5. Самборский И.В., Выкуленко В.А. Ионообменные материалы. Их синтез и свойства. Екатеринбург.: Наука 1996. 25 с.
6. Myasoedova, G.V., Mokhodoeva, O.B., Kubrakova, I.V. Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination.// Anal. Science. -2007. - 23. –Pp. 1031–1039. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.23.1031>.
7. Эшкурбонов Ф.Б. [и др.]. 2018. № 5 (47). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5820>
8. Чебакова И. Б. Очистка сточных вод: Учебное пособие. – Омск, ОмГТУ. 2001. – 57 с.
9. Leykin Y.A. Fiziko-ximicheskie osnovi sinteza polimernix sorbentov. – Moskva: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2015. –s 34.
10. Ф. Б. Игитов, с. М. Туробжонов, р. А. Назирова, т. Т. Турсунов, н. Ш. Рахматова. Радиационная устойчивость сульфокатионита поликонденсационного типа.// Узбекский химический журнал, 2017, №3. –С. 8-13
11. Рахимова Л. С. Исследования радиационной устойчивости катионита СКДФ поликонденсационного типа // Узб.хим.журнал. –Ташкент. -2014. -№6. - С.22-25
12. Корчагин В.И. Термические исследования полимерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука и отработанной ионообменной смолы. Химия и химическая технология 2006 том 49 вып. 59-63 с.

13. Бердиева М.И., Туробжонов С.М., Назирова Р.А. Исследование термической устойчивости синтезированных ионитов // *Universum: Химия и биология* : электрон. научн. журн. 2016. № 8 (26) . URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3479>

14. Кенжаев А.Қ., Нурмонов С.Э., Хакбердиев Ш.М. Синтез и свойства полиметиленафталин сульфокислоты на основе вторичного продукта пиролиза углеводов. // *Universum: химия и биология*. - Москва, 2022. – № 7(97). Часть 2. –С. 31-37.

15. Kenjaev A.Q., Nurmonov S.E., Qodirov O.Sh., Ikromov A. Piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti asosida polimetilennaftalin sulfokislota sintezi. // *Kimyo va kimyo texnologiyasi. Ilmiy-texnikaviy jurnal*. – Toshkent. 2022. №3. –В. 55-62.