ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ხ ა თ უ ნ ა მ ა ხ ა რ ა ძ ე

საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების–ფილიპსიტ და ლომონტიტშემცველი ტუფების–ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი დისერტაცია

02.00.04 ფიზიკური ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

ქ. მ. დ., პროფ. შ. სიდამონიძე

ქ. მ. კ., დოც. ა. რუხაძე

2006

შინაარსი

შესავალი ----------2

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა
ცეოლითების მოკლე დახასიათება. ----------7

1.1. ფილიპსიტი ----------10

1.2 ლომონტიტი ---------- 12

1.3 ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების
კვლევა სხვადასხვა მეთოდებით ----------14

თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი.

2.1. ი.წ. სპექტრომეტრი და მასზე მიერთებული
ვაკუუმურ-ადსორბციული დანადგარი----------32

2.2. თიან-კალვეს სითბოგამტარი კალორიმეტრი და
მასზე მიერთებული ადსორბციულ-
მოცულობითი დანადგარის აღწერა----------38

2.3. ნაკადურ-ცირკულაციური დანადგარი და
ექსპერიმენტის მეთოდიკა----------46

2.4. ექსპერიმენტის განხორციელება----------51

თავი III. ექსპერიმენტული შედეგების განსჯა.----------55

3.1. თერმული კვლევა----------58

3.2. კალორიმეტრული კვლევა----------62

3.3. ი.წ. სპექტროსკოპიული კვლევა----------71

3.4. კატალიზური კვლევა----------84

დასკვნები. ----------89

გამოყენებული ლიტერატურა ----------91

ნაშრომის აქტუალობა. ცეოლითების საბადოები მსოფლიოს მრავალ ქვეყანაშია ცნობილი (იტალია, შოტლანდია, კანადა, ირლანდია, აშშ, რუსეთი, ინდოეთი და ა.შ.). დადგენილ იქნა, რომ ცეოლითები ფოროვანი კრისტალებია, რომელთაც შეუძლიათ მოლეკულების ადსორბირება შინაგან ადსორბციულ სივრცეში, ამის საფუძველზე ჩამოყალიბდა წარმოდგენა პირველადი ფორიანობის შესახებ. ცეოლითების კრისტალებს შორის წარმოქმნილ ფორიანობას კი მეორადი ეწოდა. როგორც წესი, ის არ თამაშობს გადამწყვეტ როლს. ცეოლითების სტრუქტურის თავისებურებანი წარმოდგენას გვიქმნის მათი ისეთი თვისებების შესახებ, როგორიცაა ჰიდრატაციის მაღალი ხარისხი და ე.წ. „ცეოლითური“ წყლის არსებობა, დაბალი სიმკვრივე და დეჰიდრატირებულ ფორმებში თავისუფალი მოცულობის დიდი წილი, იონმიმოცვლითი თვისებები, დეჰიდრატირებულ კრისტალებში ერთგვაროვანი არხების არსებობა მოლეკულური ზომის დიამეტრებით, ადსორბციული და კატალიზური თვისებები.

ბუნებრივი ცეოლითების კვლევამ აქტუალობა შეიძინა 20-ე საუკუნის ბოლოს. მრავალრიცხოვანი პუბლიკაციების ახალი ტალღა ამ მიმართულებით განპირობებულია, ერთის მხრივ ცეოლითების დიდი მარაგებით ბუნებაში, მეორე მხრივ, მათი სიიაფით. დღეისთვის დსთ-ს ტერიტორიაზე გამოვლენილია 50 მსხვილი ცეოლითშემცველი საბადო. წინასწარი მონაცემებით მათი რესურსები 3,5 მილიარდ ტონაზე მეტს შეადგენს. თავისი რესურსებით ცეოლითშემცველი საბადოები მინერალების გავრცელებულ ჯგუფს მიეკუთვნება და შესაძლებელია მათი გამოყენება რეგიონული ეკონომიკური ინტერესების შესაბამისად. ბუნებაში ცეოლითები წარმოიქმნება ჰიდროთერმული სინთეზის შედეგად. ჯერ-ჯერობით საბადოების გამდიდრების ეფექტური ხერხები ცნობილი არ არის, ამიტომ პრაქტიკაში გამოიყენება საბადოები,

ცეოლითის მდიდარი შემცველობით. საწარმოო მაშტაბით, როგორც წესი, სინთეზური ცეოლითები გამოიყენება [47], თუმცა დღეისთვის ცნობილია 30-ზე მეტი ბუნებრივი ცეოლითი, რომელთაგანაც მხოლოდ 8-ს (ანალციმი, შაბაზიტი, კლინოპტილოლითი, ერიონიტი, ფერერიტი, ლომონტიტი, მორდენიტი, ფილიპსიტი), შეიძლება ჰქონდეს საწარმოო მნიშვნელობა. მათი გამოყენების სფეროები მეტად მრავალფეროვანია. დღეისთვის ბუნებრივი ცეოლითები, მათ შორის კლინოპტილოლითი, ფილიპსიტი, მთელ მსოფლიოში გამოიყენება როგორც საწყისი ბუნებრივი, ისე მოდიფიცირებული სახით ქიმიურ მრეწველობაში, სოფლის მეურნეობაში [69], ატომურ მრეწველობაში, რიგი ეკოლოგიური და ყოფითი პრობლემების გადასაჭრელად: სასმელი, ტექნიკური და ჩამდინარე წყლების გასასუფთავებლად [70-71], მეტალების გამოსაწვლილად რთული შედგენილობის ხსნარებიდან და სამრეწველო ნარჩენებიდან, ქაღალდისა და რეზინის წარმოებში, მეცხოველეობა-მეფრინველეობაში, თევზის რეწვაში, რადიონუკლიდების ნარჩენების ჩასაჭერად [78], კატალიზატორებად ნავთობქიმიურ წარმოებაში [7-8].

ზემომოყვანილი მონაცემები ცხადყოფს, რომ ბუნებრივი ცეოლითები წარმოადგენს მნიშვნელოვან და საინტერესო ობიექტებს სამეცნიერო კვლევისთვის და აქვთ პრაქტიკული გამოყენების ფართო პერსპექტივები.

ცეოლითების ძირითად თვისებებად, როგორც წესი, განიხილება მათი მორფოლოგია და სიმკვრივე, თავისუფალი მოცულობა ანუ ფორიანობა, ადსორბციული თვისებები, თერმომდგრადობა, კატალიზური აქტივობა და იონური მიმოცვლა. წარმოების მაღალტემპერატურულ ტექნოლოგიებში განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ცეოლითების დეჰიდრატაციულ თვისებებს და ასევე, მათ მაღალტემპერატურულ მორფოლოგიურ ცვლილებებს.

არსებული სპეციალური ლიტერატურის გაცნობა ცხადყოფს, რომ ცეოლითების მონაწილეობით მიმდინარე ადსორბციული და კატალიზური პროცესების კვლევისთვის წარმატებით გამოიყენება ი.წ. სპექტროსკოპიული და კალორიმეტრული მეთოდები [23-26, 28]. ნაშრომთა დიდი რიცხვია მიძღვნილი ცეოლითების, მათი წყალბადური და დეკათიონირებული ფორმების მიერ ადსორბირებული ფუძე ბუნების ნივთიერებების ი.წ. სპექტრების კვლევისადმი. ცეოლითების კრისტალურ სტრუქტურაში მჟავური ცენტრების რაოდენობის, ბუნების, ძალის საკვლევად გამოიყენება ფუძე ბუნების მოლეკულური ზონდები, ხდება ი.წ. სპექტრების ჩაწერა, რის საფუძველზეც მიიღება მნიშვნელოვანი ინფორმაცია.

უნდა აღინიშნოს, რომ ეს მეთოდი ნაკლებადაა გამოყენებული ბუნებრივი ცეოლითების ფილიპსიტისა და ლომონტიტის შესასწავლად.

<u>სამუშაოს მიზანი:</u> წინამდებარე ნაშრომის მიზანს წარმოადგენდა საქართველოს ბუნებრივი . ცეოლითების ფილიპსიტისა და ლომონტიტის აქტიური სორბციული და კატალიზური ცენტრების არსებობის კვლევა როგორც გამოსავალი, ასევე მათი დეკათიონირებული ფორმების შიგა და გარე ზედაპირზე.

ამ მიზნით ჩატარებულ იქნა ფილიპსიტ და ლომონტიტშემცველი ტუფებისა და მათი მოდიფიცირებული ფორმების კვლევა ი.წ. სპექტროსკოპული, მიკროკალორიმეტრული, დერივატოგრაფიული და ნაკადურ-ცირკულაციური მეთოდების გამოყენებით. ნაკადურ-ცირკულაციური მეთოდის საშუალებით გამოკვლეულია ლომონტიტის საწყისი და დეკათიონირებული ფორმების კატალიზატორებად გამოყენების შესაძლებლობა იზოპროპილის სპირტის დეჰიდრატაციის მოდელურ რეაქციაში.

მეცნიერული სიახლე. ნაშრომში პირველადაა მიღებული მონაცემები საქართველოს ბუნებრივი ფილიპსიტისა და ლომონტიტის და მათი დეკათიონირებული ფორმების თერმული მდგრადობისა და მჟავურობის შესახებ. აგრეთვე, მჟავურობის გავლენის შესახებ ამ ნიმუშების კატალიზურ თვისებებზე იზოპროპილის სპირტის დეჰიდრატაციის მოდელურ რეაქციაში. დადგენილია, ბუნებრივი ფილიპსიტისა და ლომონტიტის როგორც გამოსავალი, ასევე დეკათიონირებული ფორმების დეჰიდრატაციის ტემპერატურული საზღვრები და თერმული მდგრადობა. დეკათიონირებულ ფორმებზე დადგენილია როგორც ძლიერი, ასევე საშუალო სიძლიერის მჟავური ცენტრების არსებობა და მათი გავლენა იზოპროპილის სპირტის კატალიზური დეჰიდრატაციის რეაქციაზე. ნაჩვენებია, რომ ლომონტიტის გამოსავალი ფორმის კატალიზური აქტივობა განპირობებულია მასში ლიუისის მჟავური ცენტრებისა და მრავალმუხტიანი კათიონების არსებობით.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება. ჩვენს მიერ შესრულებული გამოკვლევების საფუძველზე მიღებული შედეგები ბუნებრივი ლომონტიტის საფუძველზე იაფი კატალიზატორის მომზადებისა და ამ კატალიზატორზე იზოპროპილის სპირტის დეჰიდრატაციისთვის ისეთი ოპტიმალური პირობების შექმნის შესაძლებლობას იძლევა, რაც უზრუნველყოფს რეაქციის სასურველი პროდუქტის მაქსიმალური რაოდენობით მიღებას.

პუბლიკაცია და დისერტაციის მასალების აპრობაცია. ნაშრომის ძირითადი ნაწილი ასახულია 4 გამოქვეყნებულ სტატიაში.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი მასალები წარმოდგენილ იქნა თსუ ქიმიის ფაკულტეტის ფიზიკური ქიმიის კათედრის სხდომაზე.

დისერტაციის სტრუქტურა და მოცულობა. დისერტაცია შედგება შესავლის, ლიტერატურის მიმოხილვის (3 ქვეთავი), ექსპერიმენტული

ნაწილის, შედეგების განსჯის და დასკვნებისაგან. ნაშრომი წარმოდგენილია 100 ნაბეჭდ გვერდზე, შეიცავს 5 ცხრილს, 20 ნახაზს. ციტირებული ლიტერატურა შეიცავს 112 წყაროს, აქედან 2-ქართული, 38-რუსული და 72 ინგლისურ ენაზე.

თავი I

ლიტერატურის მიმოხილვა

ცეოლითების მოკლე დახასიათება

ცეოლითები წარმოადგენს წყლიან კრისტალურ ალუმინსილიკატებს, რომელთა კარკასი აგებულია AlO_4-ის და SiO_4-ის ტეტრაედრების მონაცვლეობით. ტეტრაედრში Si^{4+} შეცვლა Al^{3+}-ით განაპირობებს კარკასის უარყოფით მუხტს, რომელიც კომპენსირდება მეტალთა კათიონების დადებითი მუხტით. მეტალთა კათიონები წყლის მოლეკულებთან ერთად სტრუქტურის არხებშია მოთავსებული. არხებში არსებული კათიონები იოლად ჩაენაცვლება, ამიტომ მათ მიმოცვლით კათიონებს უწოდებენ. Si-სა და Al-ის ატომები, რომლებიც ჩვეულებრივ პირობებში არ მიმოიცვლება ე.წ. ტეტრაედრულ ანუ კარკასულ ატომებს წარმოადგენს.

ტეტრაედრები $AlO_{4/2}$ და $SiO_{4/2}$ ქმნიან ერთმანეთთან დაკავშირებულ რგოლებს. ექვსი რგოლი ოთხი ტეტრაედრისგან და რვა რგოლი ექვსი ტეტრაედრისგან შედის კუბოოქტაედრულ სტრუქტურულ ერთეულებში, რომლებიც შეიცავენ სულ 24 ასეთ ტეტრაედრს. სხვადასხვა ტიპის ცეოლითებში ეს კუბოოქტაედრული ერთეულები განსხვავებულადაა ჩალაგებული. კუბოოქტაედრების შიგნით ტეტრაედრებს შორის შუალედები ქმნიან მცირე ფორებს, რომლებიც მიუწვდომელია დიდი ზომის კათიონებისა და მოლეკულებისათვის. დიდი ფორების მისაწვდომობა მოლეკულების ადსორბციისთვის განისაზღვრება ე.წ. „ფანჯრების“ ზომებით, რომლებიც, თავის მხრივ, დამოკიდებულია მესრის ტიპზე და ასევე მიმოცვლითი კათიონების ზომაზე, მუხტზე და კონცენტრაციაზე.

ცეოლითების კრისტალურ სტრუქტურაში ფორების არსებობა განაპირობებს მათ „მოლეკულურ-საცრულ“ თვისებებს, ე. ი. მათ უნარს

მოახდინონ მოლეკულათა ადსორბცია მათი არხების განივი კვეთის დიამეტრიდან გამომდინარე.

ცეოლითების გამოყენების თვალსაზრისით, იქნება ეს ადსორბციული დაყოფა [94-97], კატალიზი თუ იონმიმოცვლა, მნიშვნელობა ენიჭება არა მხოლოდ მათ „მოლეკულურ-საცრულ" თვისებებს, არამედ ცეოლითების ადსორბციული ველის თავისებურებას და იმ არხების ქიმიურ აგებულებას, რომლებიც მისაწვდომია კატალიზურ გარდაქმნაში მონაწილე მოლეკულებისთვის.

ცეოლითების არხების ელექტროსტატიკური ველი რთული ხასიათისაა. იმის გამო, რომ ალუმინის კოორდინაციული რიცხვი აღემატება მის ვალენტობას, $[AlO_4]^-$ ტეტრაედრს აქვს ერთეულოვანი უარყოფითი მუხტი და ერთიანობაში წარმოადგენს დიდ კომპლექსურ ანიონს. არსებითია ის გარემოება, რომ ეს მუხტი არ არის ლოკალიზებული ამ კომპლექსური იონის ერთ პერიფერიულ წერტილში და გადანაწილებულია Al-O შიგა ბმებში, მაშინ როცა მაკომპენსირებელი დადებითი მუხტი დაჯგუფებულია მიმოცვლით კათიონებში, რომლებსაც, როგორც წესი, შედარებით მცირე რადიუსი აქვთ. მუხტის ამგვარი გადანაწილება განსაზღვრავს კათიონური ცეოლითების, როგორც II ტიპის სპეციფიური მოლეკულური ადსორბენტების ხასიათს კისელიოვის კლასიფიკაციით [32].

მიმოცვლითი კათიონები არათანაბრადაა განაწილებული ცეოლითების ფორებში. რენტგენული ანალიზები მხოლოდ მათი ნაწილის პოზიციის განსაზღვრის საშუალებას იძლევა.

ცეოლითების შედგენილობა შეიძლება ჩაიწეროს შემდეგი ოქსიდური ფორმულებით:

$$M_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$$

სადაც M–კათიონია, n–ვალენტობით.

მინერალოგიაში „ცეოლითურს“ უწოდებენ წყალს, რომელიც შეიძლება მოშორდეს ცეოლითს მაღალ ტემპერატურაზე გახურებით კრისტალური სტრუქტურის რღვევის გარეშე და რომელიც კვლავ შთაინთქმება საწყისი პირობების აღდგენისას.

ცეოლითური წყალი კრისტალებში წარმოდგენილია H_2O მოლეკულების სახით, თუმცა მისი თვისებები და მდგომარეობა სხვადასხვა ტიპის სტრუქტურებისთვის განსხვავებულია.

ადრეულ კვლევებში ცეოლითური წყალი განიხილებოდა, როგორც კაპილარული ან ადსორბირებული წყალი, ხოლო შიდაკრისტალური ფაზა განიხილებოდა როგორც კონცენტრირებული ელექტროლიტი. თანამედროვე კვლევებით დადგენილია, რომ წყლის მოლეკულების დიდი ნაწილი, თვით ფართოფოროვან ცეოლითებშიც კი, მკაცრად განსაზღვრულ მდგომარეობებს იკავებს. როგორც წესი, მკაცრადაა განსაზღვრული წყლის მოლეკულების ორიენტაციაც.

დღეისთვის ცნობილია ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების დიდი ჯგუფი, რომელთა კრისტალოგრაფიული და კრისტალოქიმიური თავისებურებები აღწერილია მონოგრაფიებში [1,2]. ქვევით მოცემულია იმ ცეოლითების დახასიათება, რომლებიც შესწავლილ იქნა წინამდებარე ნაშრომში.

1.1. ფილიპსიტი

ფილიპსიტი ბუნებაში გვხვდება სამი ძირითადი ტიპის საბადოს სახით: ჰიდროთერმულ ნალექებში, ტუტე მეტალების მარილების ნალექებში და ოკეანეების ფსკერის ნალექებში. ფილიპსიტის ქიმიური შედგენილობა იცვლება ფართო ზღვრებში. როგორც კვლევებმა უჩვენა [3,4] Si/Al თანაფარდობის მიხედვით ფილიპსიტები იყოფა სამ ჯგუფად: I ჯგუფს მიეკუთვნება ფილიპსიტები Si/Al თანაფარდობით 1,3-დან 2,4-მდე. მათში მეტია კალციუმი, ვიდრე ორ დანარჩენ ჯგუფში. თავისი წარმოშობით ისინი ჰიდროთერმულია. მარილიანი ტუტე ტბების ფილიპსიტებისთვის, (II ჯგუფი) დამახასიათებელია Si/Al ფარდობის ყველაზე მაღალი მნიშვნელობა (2,6-3,4) და ტუტე მეტალების მაღალი შემცველობა (ძირითადად კალიუმის) ოკეანეთა ნალექების ფილიპსიტები ქმნიან III ჯგუფს (Si/Al=2,3-2,8) ამ ჯგუფის ფილიპსიტები გამდიდრებულია კალციუმის კათიონებით, თუმცა K-ის შემცველობა მათში აღემატება Na-სას. კალიუმის არსებობა ძალიანაა დამახასიათებელი ფილიპსიტებისთვის. მათში საკმაოდ ხშირად გვხვდება აგრეთვე Ba, რამოდენიმე პროცენტის რაოდენობით. [51, 68] შრომებში გამოკვლეულია ოკეანური ფილიპსიტები. [51] ნაჩვენებია იშვიათმიწა ელემენტების დაბალი (<0,1-18,1 ppm) შემცველობა ნიმუშებში. [53,56-57,64] პუბლიკაციებში მოცემულია ფილიპსიტშემცველი მინერალების თვისებები.

ფილიპსიტი და გარმოტომი იზოსტრუქტურული მინერალებია [12]. მათი ალუმინსილიკატური კარკასი შედგება 4 და 8 წევრიანი რგოლებისაგან, რომლებიც წარმოქმნილია ტეტრაედრებით და შეიცავს 8-წევრიანი არხების ორ სისტემას, რომლებიც a და b ღერძების პარალელურია. არხებში განთავსებულია ორი კათიონური პოზიცია.

ერთი დაკავებულია K^+-სა და Ba^{2+}-ის დიდი კათიონებით, ხოლო მეორე Na^+-ის და Ca^{2+} იონებით. სხვადასხვა ქიმიური შედგენილობის ფილიპსიტებისთვის რენტგენულმა გამოკვლევებმა ცხადყო, რომ 140-180^{0}C ინტერვალში ყველა ნიმუში გადადის მეტაფილიპსიტში. მეტაფილიპსიტის თერმული მდგრადობა ძლიერაა დამოკიდებული საწყისი მასალის შედგენილობაზე. კალციუმიანი, დაბალსილიციუმშემცველი ფილიპსიტი უკვე 300^{0}C იშლება, ხოლო Na, K-მაღალსილიციუმშემცველი ფილიპსიტი ინარჩუნებს მეტაფილიპსიტურ სტრუქტურას 450-500^{0}C. გაცივების შემდეგ მეტაფილიპსიტი იოლად რეჰიდრატირდება ჰაერზე და რამოდენიმე საათის განმავლობაში პირველადი სტრუქტურა აღდგება.

[73] შრომაში შესწავლილია Ba-ფილიპსიტის დეჰიდრატაციის დინამიკა. კვლევები ტარდებოდა 332–712 K ფარგლებში. 482 K-ზე მოცილებულ იქნა წყლის მოლეკულების ნახევარზე მეტი. ნაჩვენებია, რომ წყლის უწყვეტი კარგვა აიძულებს Ba-ის კათიონებს გადაინაცვლონ ცეოლითების არხებში, რათა მიღწეულ იქნას მდგრადი კოორდინაცია სტრუქტურულ ჟანგბადატომთან. ექსპერიმენტული მონაცემებით გაუწყლოების პროცესი სრულდება 663 K-ზე, რომელზეც მიიღება სრულად გაუწყლოებული მდგრადი ფაზა. დადგენილია, რომ მიღებული ფაზის სტაბილურობის ტემპერატურული დიაპაზონი აღემატება 100 K . ამდენად, მიღებულ იქნა სრულად გაუწყლოებული ცეოლითი ორვალენტიანი (Ba) კათიონებით.

1.2. ლომონტიტი

ლომონტიტის ალუმინსილიკატური კარკასი შეიცავს 4-, 6-, და 10-წევრიან რგოლებს. Ca^{2+} იონები და წყლის მოლეკულები ლოკალიზებულია არხებში, ამასთან წყლის ლოკალიზაციის ადგილები ნაწილობრივადაა დაკავებული. ლომონტიტის ალუმინსილიკატური კარკასის მიკუთვნება ვერ ხერხდება ვერც-ერთი ცნობილი ცეოლითური სტრუქტურისადმი.

ქიმიური ანალიზი უჩვენებს, რომ SiO_2/Al_2O_3 თანაფარდობა შემოსაზღვრულ ფარგლებში იცვლება (3,9-4,16). თანაფარდობა $(MeO+Me_2O):Al_2O_3$ მერყეობს 0,95-1,09 ზღვრებში, ზოგიერთ ნიმუშში იგი 1,20 აღწევს. ძირითად მიმოცვლით კათიონს წარმოადგენს Ca (85-99%) ტუტე ლითონების შემცველობა (K, Na) იცვლება 1-დან 20%-მდე [20].

ლომონტიტი საქართველოს ტერიტორიაზე ფართოდ გავრცელებული მინერალია. ის პირველი ბუნებრივი ცეოლითური მინერალი იყო, რომელზეც ჩატარებულმა ცდებმა, მისი როგორც სორბენტის (ზეთების, პარაფინის, ხისტი წყლების და სხვ. გასაწმენდად), პერსპექტიულობა უჩვენა.

საქართველოში გამოვლენილია ლომონტიტის შემდეგი გენეტიკური ტიპები: ჰიდროთერმული, ეპიგენეტური (ე.წ. გამოფიტვით წარმოქმნილი), დიაგენეტური და მეტასომატურ–მეტამორფული.

ეპიგენეტური ტიპის ლომონტიტი თბილისის შემოგარენის ქვიშაქვების შრეთაშორის სიბრტყეებშია დაგროვილი, წვრილი, ნემსისებური, თეთრი ფერის კრისტალების სახით. ამგვარი უბნები თბილისში მამადავითის ქედის ჩრდილო კალთებზე უფრო ხშირია, ვიდრე მის მოპირდაპირე მხარეზე.

დიაგენეტური ლომონტიტის დაგროვება აღინიშნება ჯავის რაიონის იურულ ნალექებში, მდინარე ფაწაზე, მდ. ჩხერიმელას ხეობის

ცარცულ ნალექებში, აჭარა-თრიალეთის ეოცენში, თბილისის შემოგარენში, მცხეთა-ნიჩბისის ზოლში, ბორჯომის ხეობის ახალდაბის უბანზე, ახალციხის დეპრესიის სამხრეთ ქიმზე–მდ. ურაველზე, აჭარისწყალზე– ხულოს და შუახევის მონაკვეთზე და სხვა.

ამასთან, აქ ყველგან ლომონტიტის მაღალი–50-70% და ზოგან უფრო მეტი შემცველობა აღინიშნება [6].

ლომონტიტის ელემენტარული უჯრედის ტიპიური შედგენილობა გამოისახება ფორმულით: $Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)16]\cdot16H_2O$. თავისუფალი მოცულობის წილი 34 % , ძირითადი არხების შესასვლელი ფანჯრების ზომა 4,6X6,3 A^0, იონმიმოცვლითი ტევადობა შეაგდენს 4,25მგ.ეკვ/გ, ახასიათებს შედარებით დაბალი თერმოსტაბილურობა [1].

პუბლიკაციების გაცნობა ცხადყოფს, რომ ბოლო წლებში აქტიურად ხორციელდება სხვადასხვა ქვეყნის ლომონტიტშემცველი ტუფების ფიზიკურ-ქიმიური შესწავლა [76,77, 79-81, 101].

1.3. ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევა

ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესასწავლად წარმატებით გამოიყენება სხვადასხვა ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, მათ შორისაა რენტგენოსტრუქტურული, ელექტრონულ-მიკროსკოპული, კალორიმეტრული, სპექტრული (ი.წ., უ.ი., ეპრ, ბმრ სპექტროსკოპია), ქრომატოგრაფიული, მას-სპექტრომეტრული და სხვ. მეთოდები.

მჟავურ-ფუძური თვისებების კვლევა

ცეოლითების H-ფორმები კატიონური ფორმებისგან განსხვავდებიან თავიანთი თერმომდგრადობით, ადსორბციული თვისებებით, დეჰიდრატაციის მრუდების ხასიათით, წყლის შემცველობით და ი.წ. სპექტრების თავისებურებებით. ზოგიერთი დეკათიონირებული ცეოლითი ავლენს მაღალ კატალიზურ აქტივობას იზომერიზაციის, დეჰიდრირების და სხვ. რეაქციებში.

ცეოლითების მჟავურ-ფუძური თვისებების კვლევებმა უჩვენა, რომ ცეოლითების სტრუქტურაში არსებობს პროტონული და აპროტონული მჟავური ცენტრები. პროტონული მჟავურობა დაკავშირებულია სტრუქტურულ ჰიდროქსილურ ჯგუფებთან, ხოლო აპროტონული მჟავური ცენტრების როლი შეიძლება შეასრულონ ალუმინის და სილიციუმის ატომებმა, რომლებიც დადებითი მუხტის მატარებლები არიან.

მჟავური ცენტრები ცეოლითებში წარმოიქმნება სხვადასხვა გზით.

1) ცეოლითებში პროტონული ცენტრების წარმოსაქმნელად ფართოდ გამოიყენება მეთოდი, დაფუძნებული ცეოლითებში ამონიუმის იონების შეყვანაზე და მათ შემდგომ დაშლაზე გახურებით.

ცეოლითების H-ფორმების მიღებამ მათი NH_4-ფორმების თერმული დაშლით ფართო გამოყენება მოიპოვა. ცეოლითების NH_4-ფორმების დაშლა მიმდინარეობს 220-250^{0}C ტემპერატურულ ფარგლებში. ამონიუმის იონის დაშლის დროს:

$$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$$

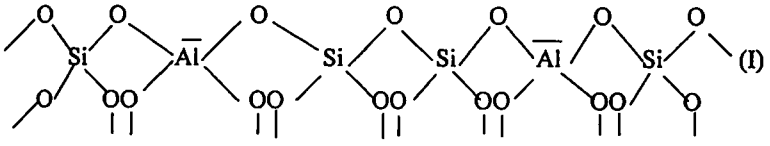
ამიაკის მოლეკულასთან ერთად წარმოიქმნება პროტონი, რომელიც ცეოლითის ელექტრონეიტრალობას უზრუნველყოფს [20]. მაღალსილიციუმშემცველი ცეოლითებისთვის შესაძლებელია წყალბადური ფორმების მიღება წყალბადის მაღალი შემცველობითა და კრისტალური სტრუქტურის შენარჩუნებით. SiO_2-ის დაბალი შემცველობის მქონე ცეოლითების ამონიუმიანი ფორმების გაცხელებას მივყავართ არა მხოლოდ NH_3-ის ნაწილობრივ გამოყოფამდე, არამედ ცეოლითური კარკასის ამორფიზაციამდეც. თუმცა ამ მეთოდის უპირატესობას წარმოადგენს კარკასის (Si, Al, O) ქიმიური შედგენილობის შენარჩუნება წყალბადურ ფორმებში.

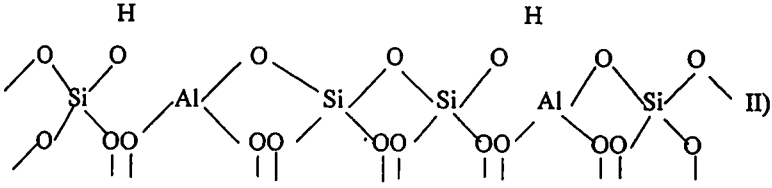
შეიძლება ჩაითვალოს, რომ დღეისთვის არსებობს ერთიანი აზრი, დეკათიონირებული ცეოლითების ზედაპირული არხების ფორმირების მექანიზმის შესახებ, რომელიც მიიღება ამონიუმის იონის თერმული დაშლით (სქემა I, II, III).

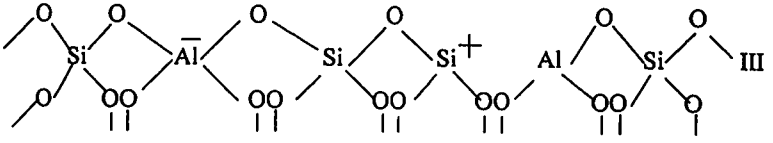
სტრუქტურული OH-ჯგუფების შთანთქმის ზოლების გამოვლენა ამონიუმის იონის თერმული დაშლის შემდეგ, საიმედო საფუძველს გვაძლევს რათა ვივარაუდოთ ამ ჯგუფების წარმოქმნა ალუმინსილიციუმჟანგბადშემცველი ბმების პროტონით დახლეჩვის საფუძველზე (სქემა II)

ოთხიდან ერთი ბმის გაწყვეტით Al-O-Si ტეტრაედრში $[AlO_{4/2}]^-$ ალუმინის ატომი ინარჩუნებს სამის ტოლ ვალენტობას, მაგრამ კარგავს კოორდინაციულ ნაჯერობას და ამიტომ იძენს

კოორდინაციული ბმის წარმოქმნის უნარს ადსორბატების მოლეკულების ელექტროდონორულ რგოლებთან. ე. ი. იძენს ლიუსის ელექტრონოაქცეპტორული მჟაეური ცენტრის თვისებებს. მიღებულია, რომ [38-39] ალუმინის ეს ატომი ურთიერთქმედებს მეზობელი სილიციუმის ატომის ჰიდროქსილის ჯგუფთან, და ამით ზრდის მის პროტონულდონორულ თვისებას.







II სქემის შესაბამისი ზედაპირის სტრუქტურა წარმოიქმნება თერმული დამუშავების ზომიერ რეჟიმში (დაახლოებით 300^0 C) და ავლენს პროტონულდონორულ თვისებებს. მაღალ ტემპერატურაზე ცეოლითების ზედაპირზე ბრენსტედის ცენტრების შემცირება და ლიუსის ცენტრების ზრდა აიხსნება ზედაპირული სტრუქტურების წარმოქმნით III სქემის მიხედვით.

ლიუსის ცენტრების მაქსიმალური რიცხვი მიიღწევა ნიმუშების 600^0 C-მდე გახურებისას [32]. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ორივე ტიპის მჟავური ცენტრების კონცენტრაცია მცირდება, როგორც ჩანს, სტრუქტურის რღვევის გამო. უნდა აღინიშნოს, რომ ამონიუმის იონის (NH_4^+) დაშლა ვაკუუმში ბევრად უფრო სწრაფად მიმდინარეობს, ვიდრე ატმოსფერულ წნევაზე.

2) OH-ჯგუფების წარმოქმნა ალკილამონიუმიანი ფორმების დაშლის შემდეგ დასტურდება ი.წ. სპექტრული მეთოდით. ამ ჰიდროქსილის ჯგუფების მჟავურ ბუნებაზე მიუთითებს ამიაკის ქემოსორბცია, რომელიც პროტონის მიერთების შემდეგ იძლევა NH_4^+ იონს .

3) წყალბადური ფორმა წარმოიქმნება ასევე ცეოლითების დამუშავებისას განზავებული მჟავებით. მეტალთა კათიონების იონური მიმოცვლის გზით პროტონზე ან ჰიდროქსონიუმის იონზე H_3O^+. ცეოლითების მჟავური ფორმების ამგვარი მიღების დროს ძირითადად გამოიყენება არაორგანული მჟავები, ყველაზე ხშირად მარილმჟავა (0,1-2N). მრავალი ცეოლითი ძლიერი მჟავას ზეგავლენით იშლება. (წყალბადური ფორმების მიღება მოხერხდა მაღალსილიციუმშემცველი ცეოლითების მორდენიტის, კლინოპტილოლითის და ერიონიტის მჟავური დამუშავებით);

4) ცეოლითებში მრავალმუხტიანი კათიონების ჩანერგვამ იონური მიმოცვლის გზით, შეიძლება მოახდინოს პროტონული ცენტრების გენერირება;

5) მჟავური ფორმების მიღება შეიძლება მეტალის კათიონის აღდგენით ქიმიური აღმდგენლებით;

6) ცეოლითების H-ფორმის მიღება ხერხდება იონ-საცრული ეფექტით [52].

ცეოლითებში აპროტონული მჟავური ცენტრები წარმოიქმნება

დეჰიდროქსილირებისას, ე. ი. სტრუქტურული ჰიდროქსილური ჯგუფების მოცილებისას გაცხელების დროს. ამასთან, წარმოიქმნება ალუმინის ატომები სამკოორდინირებულ მდგომარეობაში და სილიციუმის ატომები ჟანგბადის სამი ატომის გარემოცვაში. ლიუსის მჟავური ცენტრების არსებობის სასარგებლოდ მეტყველებს ცეოლითებზე ადსორბირებისას მოლეკულების წარმოქმნა კოორდინაციული ბმით, რომლებიც ი.წ. სპექტრში ხასიათდება შთანთქმის ზოლებით.

ცეოლითების მჟავურობის შესწავლა ი.წ. სპექტროსკოპული მეთოდით ხორციელდება ორი მიმართულებით: პირველი, ახდენენ ჰიდროქსილის ჯგუფებშემცველი ცეოლითების სპექტრების შესწავლას და მეორე, იკვლევენ ადსორბირებული ფუძე ბუნების მოლეკულების სპექტრებს. ჰიდროქსილის ჯგუფების ი.წ. სპექტრების შესწავლა საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ სხვადასხვა ტიპის ბრენსტედის ცენტრები ფუძე ადსორბატების მონაწილეობის გარეშე.

შრომათა მეტი წილი ეძღვნება ცეოლითებზე ადსორბირებული მოლეკულების სპექტრების შესწავლას. ადსორბატებად გამოიყენება ისეთი ფუძეები, როგორიცაა პირიდინი, პიპერიდინი, ამიაკი, ბუთილამინი და სხვა, რომლებიც მჟავურ ცენტრებზე ადსორბირდება სხვადასხვა ტიპის ადსორბირებული მოლეკულების სახით და ვლინდება ი.წ. სპექტრში. წარმოქმნილი ნაერთების შესაბამისი შთანთქმის ზოლების ინტენსივობების განსაზღვრა, საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ მჟავური ცენტრების რაოდენობრივი თანაფარდობანი.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფების მიღების გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს ცეოლითების ამონიუმიანი ფორმების თერმული დაშლა. NH_4 ჯგუფების მიმოცვლის ხარისხის კონტროლით შესაძლებელია სტრუქტურული ჰიდროქსილის

ჯგუფების კონცენტრაციის რეგულირება ცეოლითების წყალბადურ ფორმებში. დადგენილია, რომ NH_4^+ იონების შთანთქმის ზოლების ინტენსივობა 1452 სმ$^{-1}$ კლებულობს ნიმუშის 25^0 C-ზე ვაკუუმირებისას, რაც ამ იონთა გარკვეული რიცხვის დაშლაზე მიუთითებს. ცეოლითების ვაკუუმირებისას 300^{0}C ამონიუმის იონის შთანთქმის ზოლი სპექტრიდან ქრება. ამონიუმის იონების დაშლას თან სდევს ჰიდროქსილის ჯგუფების რიცხვის ზრდა.

ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე ბრენსტედის ტიპის მჟავურობის მატარებლებია სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფები, შთანთქმის ზოლებით 3650 და 3550 სმ$^{-1}$, რომლებიც განსხვავდებიან თერმოსტაბილურობით და სხვადასხვაგვარად ურთიერთქმედებენ ფუძეებთან. ისინი ერთმანეთისგან განსხვავდებიან ლოკალიზაციის ადგილებითაც: მაღალსიხშირული ჰიდროქსილის ჯგუფები განლაგებულია ცეოლითების დიდ არხებში, მაშინ როცა დაბალსიხშირული ჰიდროქსილის ჯგუფები განლაგებულია ჰექსაგონალურ პრიზმებში და მიუწვდომელია ადსორბატების დიდი მოლეკულებისათვის. მიუხედავად ამისა, დაბალსიხშირულ ჰიდროქსილის ჯგუფებს შეუძლიათ დიდი ზომის მოლეკულების პროტონირება, პროტონის მიგრაციით მესერში.

სხვადასხვა ცეოლითის ი.წ. სპექტრების შესწავლამ უჩვენა, რომ ცეოლითებში ელინდება რამოდენიმე ტიპის ჰიდროქსილის ჯგუფი. სილანოლური ჰიდროქსილის ჯგუფების ზოლი 3740 სმ$^{-1}$ არ ხასიათდება მჟავური თვისებებით ყველა ტიპის ცეოლითში და ფუძე ბუნების მოლეკულებთან წარმოქმნის სუსტ წყალბადურ ბმას. სხვა ჰიდროქსილის ჯგუფები (3650 და 3550სმ$^{-1}$, 3630სმ$^{-1}$, 3620-3610 სმ$^{-1}$) ასრულებს ბრენსტედის მჟავური ცენტრების როლს და ურთიერთქმედებს ფუძეებთან ი.წ. სპექტრში შესაბამისი შთანთქმის ზოლების გამოვლენით. ბრენსტედის ცენტრების რიცხვი ტემპერატურის

500^0 C-მდე ზრდით კლებულობს, მაშინ როცა ლიუსის ცენტრების რიცხვი რიგ შემთხვევებში ტემპერატურის ზრდით იზრდება და რიგ შემთხვევებში კლებულობს.

ცეოლითებზე ადსორბირებული მოლეკულების ი.წ. სპექტრული მონაცემები თავმოყრილია [23-26, 28-29, 32, 33] ლიტერატურაში.

ამიაკის მოლეკულების ადსორბციისას სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფების შთანთქმის ზოლები სპექტრიდან ქრება. ამავდროულად თავს იჩენს NH_4^+ იონისთვის დამახასიათებელი ზოლები 3423, 2990, 3200სმ$^{-1}$. დეფორმაციული რხევების უბანში ვლინდება, აგრეთვე, ზოლები 1435, 1485 და 1680 სმ$^{-1}$.

ლიუსის ცენტრებთან დაკავშირებული ამიაკის მოლეკულების შთანთქმის ზოლები არ ვლინდება 300^{0}C-ზე დაბალ ტემპერატურაზე დამუშავებული დეკათიონირებული ცეოლითების სპექტრებში. ხოლო რაც შეეხება მაღალ ტემპერატურაზე დეჰიდროქსილირებულ ცეოლითებს, მათზე ადსორბირებული ამიაკის სპექტრში შეიმჩნევა კოორდინაციულად შეკავშირებული ამიაკის შთანთქმის ზოლები 3320 და 1640სმ$^{-1}$.

ცეოლითების სტრუქტურა ი.წ. სპექტროსკოპიის მონაცემებით

ინფრაწითელი გამოსხივება აღმოჩენილ იქნა ვ. გერშელის მიერ. ის ელექტრომაგნიტური გამოსხივებაა, რომელიც მოიცავს სპექტრულ უბანს ხილული სინათლის წითელ უბანსა (0,75მკმ) და მოკლეტალღიან რადიოგამოსხივებას (1-2მმ) შორის. სპექტრის ი.წ. უბანს ყოფენ მახლობელ (0,75-დან 1,5 მკმ), საშუალო (1,5-10 მკმ) და შორეულ (10-1000მკმ) უბნებად [30]. მას იგივე ბუნება აქვს, რაც ხილულ სინათლეს.

მოლეკულის მიერ სინათლის შთანთქმის შედეგად ხდება მისი

„აგზნება“ და ძირითადი მდგომარეობიდან აგზნებულ მდგომარეობაში გადასვლა, რომელსაც შეესაბამება მეტი ენერგია. ენერგია გამოითვლება ფორმულით: $E= h\nu$

$$\Delta E=E_2-E_1$$

სადაც E_1 და E_2 არის ძირითადი და აგზნებული მდგომარეობის ენერგია, h პლანკის მუდმივაა, ν რხევის სიხშირე.

რხევებს, რომლის დროსაც იცვლება ბმის სიგრძე, ვალენტურ რხევებს უწოდებენ. ხოლო რხევებს, რომლის დროსაც იცვლება კუთხე ბმებს შორის დეფორმაციული რხევები ეწოდება.

ი.წ. სპექტროსკოპულმა კვლევებმა ნათელი შეიძლება მოჰფინონ ისეთ მნიშვნელოვან საკითხებს, როგორიცაა ცეოლითების სტრუქტურა, ამორფიზაცია, OH-ჯგუფების მდგომარეობა და ფორმირება, ასევე ბრენსტედ-ლიუსის ცენტრების სიძლიერე.

ცეოლითების კრისტალური ჩონჩხის ანალიზი გართულებულია იმით, რომ გამოვლენილი შთანთქმის ზოლები უმეტეს შემთხვევაში კომბინაციური განბნევის ზოლებს წარმოადგენს და გამოწვეულია ან მთელი კარკასის ან მისი ცალკეული სტუქტურული ელემენტების რხევებით. მათი მიკუთვნება ცეოლითების სტრუქტურული ელემენტებისადმი ხდება კვარცის კრისტალური ფორმებისა და ალუმინსილიკატების სპექტრებთან შედარების საფუძველზე [27].

შთანთქმის ზოლები 405, 565, და 680 $სმ^{-1}$ და ერთიანი ზოლი 820 $სმ^{-1}$ მდებარეობს კვარცის შთანთქმის უბანში [42-44].

Al-O ბმას ალუმინსილიკატებში მიეწერება ზოლი 720-780 $სმ^{-1}$ [45]. მისი ინტენსიობის ზრდა მესერში Al-ის კონცენტრაციის ზრდისას ადასტურებს ამ მიკუთვნების სისწორეს. ცეოლითების შედგენილობის ცვლილებისადმი მგრძნობიარეა ზოლი 568 $სმ^{-1}$, რომელიც არ შეიმჩნევა კვარცის სპექტრში. SiO_4 ტეტრაედრების შემცველობის ზრდით ამ

ზოლის ინტენსივობა მცირდება და წაინაცვლებს უფრო მაღალი სიხშირისკენ 582 სმ$^{-1}$. ზოლი 640 სმ$^{-1}$ ინტენსიურია მხოლოდ იმ ცეოლითების სპექტრებში, სადაც SiO_4 ტეტრაედრების შემცველობა მაქსიმალურია.

განსაკუთრებით ინფორმაციულია ი.წ. სპექტრის საშუალო (ფუნდამენტური) 200-1200 სმ$^{-1}$ უბანი, რომელიც დაწვრილებით იქნა შესწავლილი [22] ავტორის მიერ. შთანთქმის ზოლები იყოფა ორ ჯგუფად. I ტიპს მიეკუთვნება რხევები SiO_4 და AlO_4 ტეტრაედრების შიგნით. ეს რხევები არამგრძნობიარეა კრისტალური მესრის სტრუქტურაში არსებული განსხვავებებისადმი. II ტიპს მიეკუთვნება რხევები ტეტრაედრების ჩონჩხში. I ტიპს მიეკუთვნება ინტენსიური შთანთქმის ზოლები 950-1250 სმ$^{-1}$ უბანში და საშუალო ინტენსივობის 420-500 სმ$^{-1}$ უბანში. ამასთან, ინტენსიური ზოლი 950 სმ$^{-1}$ მიეწერება T—O ბმების ვალენტურ რხევებს, ხოლო ნაკლები ინტენსივობის ზოლი 420-500 სმ$^{-1}$ მიეკუთვნება T—O_4 ბმების დეფორმაციულ რხევებს. TO_4 ტეტრაედრების სიმეტრიულ ვალენტურ რხევებს მიეწერება 650-820 სმ$^{-1}$ ზოლი, თვლიან რომ 650-720 სმ$^{-1}$ უბანში მდებარეობს შიგა-ტეტრაედრული ვალენტური რხევების ზოლები, ხოლო 750-820 სმ$^{-1}$ უბანში–ზოლები, შესაბამისი გარეტეტრაედრული ბმებისადმი. ამ ზოლების მდებარეობაზე გავლენას ახდენს ცეოლითის კარკასში Si/Al თანაფარდობა: ტეტრაედრულად კოორდინირებული Al-ის შემცველობის ზრდით ზოლები წაინაცვლებს დაბალი სიხშირეების უბნისკენ. რაც შეეხება 420-500 სმ$^{-1}$ დეფორმაციული რხევის სიხშირეებს, მათ მდებარეობაზე Si/Al თანაფარდობა ნაკლებად მოქმედებს.

ცეოლითების სპექტრებში რამდენადმე გართულებულია შთანთქმის ზოლების გამოვლენა AlO_4 ტეტრაედრების შიგნით. როგორც წესი, ტეტრაედრების გარე ბმებს შორის შთანთქმის ზოლები შეიმჩნევა 500-

600 სმ$^{-1}$ და 300-420 სმ$^{-1}$ უბანში. „ფანჯარას“ შეესაბამება ზოლი 300–420სმ$^{-1}$ და ანტისიმეტრიულ ვალენტურ რხევას 1050-1150 სმ$^{-1}$.

დადგენილია, რომ დეჰიდრატირებული ცეოლითების სპექტრები არ განსხვავდება სრულად ჰიდრატირებული ცეოლითების სპექტრებისაგან. სპექტრებში მკვეთრი ცვლილებები შეიმჩნევა პოლივალენტური კათიონების შემცველი ცეოლითების დეჰიდრატაციისას.

სინთეზურ და ბუნებრივ ცეოლითებზე ჩატარებული კვლევების საფუძველზე დადგენილია, რომ 550-650სმ$^{-1}$ შთანთქმის ზოლი აღინიშნება ყველა ტიპის ცეოლითში, მაგრამ ქრება მაღალ ტემპერატურაზე დამუშავების შემთხვევაში, ე.ი. მაშინ როცა ადგილი აქვს კრისტალური სტრუქტურის რღვევას. ამდენად, ი.წ. სპექტროსკოპული მეთოდები წარმოდგენას გვიქმნის ნიმუშების თერმოდამუშავებისას კრისტალურ სტრუქტურაში მომხდარ ცვლილებებზე.

ი.წ. სპექტრული კვლევების მიზნით, ცეოლითების ნიმუშები, როგორც წესი, იწნეხება აბების სახით KBr-თან ერთად [13].

ცეოლითებში წყლის მდგომარეობის შესახებ ინფორმაციის მიღება შესაძლებელია რენტგენოსტრუქტურული, თერმული, ი.წ. სპექტროსკოპული და პმრ მეთოდებით. თითოეული მათგანი „ცეოლითური წყლის“ თავისებურების სხვადასხვა მხარეს ასახავს. ი.წ. სპექტროსკოპიული მონაცემებით დადგენილია, რომ ცეოლითებში წყლის მოლეკულების ასოციაცია კათიონებზე და კარკასის უანგბადიონებზე დამოკიდებულია იმაზე, თუ რამდენად არის ღია ცეოლითის სტრუქტურა. ცეოლითებში შეიმჩნევა ერთი ან მეტი შთანთქმის ზოლი 1600 სმ$^{-1}$ უბნის მახლობლად, რომელიც განპირობებულია წყლის მოლეკულების დეფორმაციული რხევებით δ_{H2O}, და აღინიშნება რიგი ზოლებისა 3400-3800 სმ$^{-1}$ უბანში წყლის

ვალენტური რხევებით [14].

სხვადასხვა სახის ნიმუშებზე ჩატარებული კვლევები ცხადყოფს, რომ წყლის დეფორმაციული რხევების ზოლების ინტენსივობა, საშუალებას გვაძლევს ვიმსჯელოთ წყლის შემცველობაზე რთულ სისტემებში.

ერთ-ერთი ავტორის თანახმად, ცეოლითებში სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფების შთანთქმის ზოლები აღინიშნება 3744-3750, 3673-3715, 3630-3660 და 3540-3605 სმ$^{-1}$ უბნებში [35]. მიღებულია, რომ 3744-3750 სმ$^{-1}$ შთანთქმის ზოლები, რომლებიც მსგავსია სილიკატური ჰიდროქსილური ჯგუფების ვალენტური რხევებისა, მიეკუთვნება ცეოლითების სტრუქტურულ ჰიდროქსილურ ჯგუფებს, დაკავშირებულს ჩონჩხის სილიციუმის ატომებთან [36].

ზოგიერთი ავტორი [37-38], 3650-3550 სმ$^{-1}$ უბანში ჰიდროქსილის ჯგუფების რხევების გამოვლენას, ცეოლითების სტრუქტურაში დეკათიონირებული ადგილების არსებობას მიაწერს. გაკეთებულია დასკვნა, რომ აღნიშნული შთანთქმის ზოლების გამომწვევი ჰიდროქსილის ჯგუფები ხასიათდება ერთნაირი წარმოშობით და განსხვავდება გარემოცვით.

კვლევებით დადგენილია, რომ 3640სმ$^{-1}$ და 3540 სმ$^{-1}$ ზოლების ინტენსივობა დეკათიონირებული ცეოლითების სპექტრში იცვლება Na^+ იონების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად [39-40].

ჰიდროქსილის ჯგუფების ფიქსაციის ადგილების შესახებ წარმოდგენას გვიქმნის სპექტრში გამოვლენილი ცვლილებები, გამოწვეული სხვადასხვა ქიმიური ბუნების მოლეკულების ადსორბციით. დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროქსილის ჯგუფები, რომელთაც შეესაბამება ზოლი 3650სმ$^{-1}$ ურთიერთქმედებს ნებისმიერი სახის ადსორბირებულ მოლეკულებთან [41]. მეორე მხრივ კი, ჰიდროქსილის ჯგუფები, გამოვლენილი 3550 სმ$^{-1}$ უბანში,

ურთიერთქმედებაში არ შედის მრავალი სხვადასხვა სახის ადსორბირებულ მოლეკულასთან.

უნდა აღინიშნოს, რომ სპექტრული მონაცემები ბუნებრივი ცეოლითებისთვის ნაკლებადაა შესწავლილი. ამ მიმართულებით ცეოლითების ი.წ. სპექტროსკოპული კვლევები ჩატარებულ იქნა რიგი ავტორების [16-19] მიერ. კვლევები ტარდებოდა 660-5000 სმ$^{-1}$ უბანში. შესწავლილ იქნა მრავალი ტექსტოსილიკატის და ცეოლითის (ნატროლიტის, მეზოლიტის, სკოლეციტის, ლომონტიტის, ფილიპსიტის, შაბაზიტის, ფოჯაზიტის და სხვ.) სპექტრი. მიღებული მონაცემების ანალიზი უჩენებს, რომ ინტენსიური შთანთქმის ზოლები 980-დან 1099 სმ$^{-1}$ განპირობებულია O-Si(Al)-O ბმების ვალენტური რხევებით. ამასთან, რიგ შემთხვევებში დაიკვირვება მსგავსი სპექტრები, განსაკუთრებით ერთი ჯგუფის ცეოლითებს შორის. ცალკეული მინერალებისთვის განმასხვავებელი მონაცემების შემჩნევა მოსალოდნელია 330-660 სმ$^{-1}$ უბანში, სადაც ვლინდება კარკასული დეფორმაციული რხევები. [92-93] წყაროებში მოცემულია იტალიისა და გერმანიის ფილიპსიტების ი.წ. სპექტრები. საქართველოს ფილიპსიტი თავისი შთანთქმის ზოლებით და სპექტრის სახით მსგავსებას ავლენს გერმანიის საბადოების ბუნებრივ ფილიპსიტებთან [75].

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ლომონტიტის სპექტრში წყლის მოლეკულების სავალენტო რხევებს შეესაბამება შთანთქმის ვიწრო ზოლები. წყლის მოლეკულის დეფორმაციული რხევის ზოლი მდებარეობს 1620 სმ$^{-1}$ უბანში და მეორე ზოლი ლომონტიტს აქვს 1410 სმ$^{-1}$-ში. ამ მონაცემების საფუძველზე მკვლევარებმა დაასკვნეს, რომ წყლის მოლეკულები იმყოფება მკაცრად განსაზღვრულ ძალურ ველში [35].

ლომონტიტის სპექტრში ზოლი 545-630 სმ$^{-1}$ მიეკუთვნება მონაცვლეობით განლაგებული SiO_4 და AlO_4 ტეტრაედრების

„ჯაჭვისებურ“ რხევებს [21].

საქართველოს ლომონტიტშემცველი ტუფის იწ სპექტროსკოპულმა კვლევამ უჩვენა ნიმუშებში ცეოლითური ფაზის მაღალი შემცველობა [90].

ადსორბციული თვისებების კვლევა

ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ფილიპსიტის და ლომონტიტის თერმომდგრადობისა და სორბციული თვისებების მონაცემები მოყვანილია [34, 65-66, 73, 77, 83-86, 88-89, 98-103] ნაშრომებში.

ცნობილია რომ, სინთეზურ და ბუნებრივ ცეოლითებს შეუძლიათ 10%-მდე ამიაკის ადსორბირება [1]. სხვადასხვა ავტორების მიერ ჩატარებული კვლევებით [49,50] დადგენილ იქნა, რომ ამიაკი ტუტე ლითონების კათიონებშემცველ ცეოლითებზე ადსორბირდება მოლეკულურად და მისი .მოცილება შესაძლებელია ოთახის ტემპერატურაზე. ამასთან, იგი უფრო იოლად შორდება დიდი რადიუსის მქონე კათიონების შემცველი ცეოლითების ზედაპირებიდან, სადაც სპეციფიკური ურთიერთქმედების ენერგია ნაკლებია. ამიაკის მოლეკულების ურთიერთქმედებას აზოტის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილით კათიონებთან და NH ჯგუფების წყალბადის ერთი ან ორი წყალბადატომის ურთიერთქმედებას ცეოლითის კარკასის უარყოფითად დამუხტულ ჟანგბადთან მივყავართ სპექტრში 3444სმ$^{-1}$ რხევის სიხშირის გამოვლენასთან, რაც შეესაბამება შეუშფოთებელი NH ჯგუფების რხევას, ხოლო ძლიერ წანაცვლებული შთანთქმის ზოლი 3373 სმ$^{-1}$ შეესაბამება ძლიერ შეშფოთებულ NH ჯგუფებს.

ნახშირის გაზიფიკაციის პროდუქტებიდან NH_3-ის მოშორებისთვის

სასურველი ბუნებრივი ცეოლითების ძიება ჩატარებულ იქნა [15] შრომაში. შესწავლილ იქნა ფილიპსიტშემცველი მთის ქანები. ცეოლითი აქტივირდებოდა 300°C-ზე გახურებით ვაკუუმში (~ 0,4 პა) 2 საათის განმავლობაში. ნახშირის გაზიფიკაციის პროდუქტების ამიაკისგან გასუფთავების მიზნით განსაზღვრულ იქნა NH_3-ის და CH_4-ის ადსორბცია და ამ აირების ადსორბციის სიჩქარე.

ამიაკი ცეოლითებზე სწრაფად ადსორბირდება, ადსორბციული ტევადობა შეადგენს 4-დან 10%-ს (მასით.) ყურადღებას იპყრობს ფილიპსიტი, რომელსაც აქვს ფორების უმცირესი დიამეტრი, ამიტომ გაზიფიკაციის პროდუქტებიდან მხოლოდ ამიაკს და წყალს შეუძლია შეაღწიოს მის ფორებში, რომლებსაც აქვთ შემდეგი კრიტიკული დიამეტრები: 0,260 ნმ და 0,265 ნმ. 25°C-სა და 65°C ამიაკი ადსორბირდება სწრაფად და დიდი რაოდენობით. ამიაკის ადსორბცია ფერხდება წყლის ტენის არსებობის შემთხვევაში, სავარაუდოდ ფილიპსიტის ფორებში წყლის მოლეკულების შეღწევადობის გამო. ამდენად, ამიაკის მოსაცილებლად რეკომენდირებულია ფილიპსიტის გამოყენება.

[46] ავტორების მიერ განხილულ იქნა, ამიაკის მოლეკულების ურთიერთქმედება ცეოლითური ფრაგმენტის ლიუსის მჟავურ ცენტრთან დაკავშირებულ წყლის მოლეკულებთან. ნაჩვენებ იქნა, რომ ასეთი ცენტრის ველში წყლის მოლეკულა იქცევა როგორც პროტონის დონორი. ნაწინასწარმეტყველებია სამმაგი კომპლექსების წარმოქმნა, რომლებიც მსგავსია ამავე მოლეკულების ცეოლითების H-ფორმებზე ადსორბციისას წარმოქმნილი სტრუქტურებისა.

იონმიმოცვლითი თვისებები

ცნობილია, რომ ცეოლითების გამოყენება მნიშვნელოვანწილად

დაფუძნებულია მათ იონმიმოცვლით თვისებებზე. ცეოლითების მოცულობითი ტევადობისა და სელექტიურობის განსაზღვრა მნიშვნელოვანია ტექნოლოგიური ამოცანების გადასაწყვეტად.

სხვადასხვა ქვეყნის ბუნებრივი ფილიპსიტებისა და ლომონტიტების იონმიმოცვლითი თვისებები შესწავლილია [55,58-63, 67,74,87,91] შრომებში.

შესწავლილია საქართველოს ფილიპსიტ და ლომონტიტშემცველი ტუფების იონმიმოცვლითი თვისებები [82]. აღსანიშნავია, რომ ფილიპსიტს ახასიათებს სელექტიურობა ზოგიერთი კათიონის, განსაკუთრებით ამონიუმის კათიონის მიმართ, რაც განაპირობებს მის გამოყენებას ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად. დადგენილია, რომ ფილიპსიტი ხასიათდება მაღალი იონმიმოცვლითი ტევადობით, როგორც ამონიუმის იონების მიმართ, ისე ნატრიუმის იონების მიმართ.

იზოპროპილის სპირტის დეჰიდრატაცია ცეოლითებზე

დეჰიდრატაციის რეაქციები დიდ როლს ასრულებს ბიოქიმიურ და ორგანულ-ტექნოლოგიურ პროცესებში. ქიმიურ მრეწველობაში დეჰიდრატაციის გზით ღებულობენ ოლეფინებს, მარტივ და რთულ ეთერებს, სამკურნალო, ფეთქებად, მომწამლავ ნივთიერებებს და ა. შ.

დღეისათვის დადგენილია, რომ ცეოლითები წარმოადგენენ პოლიფუნქციურ კატალიზატორებს, რომლებიც აჩქარებენ, როგორც იონური, ასევე რადიკალური ტიპით მიმდინარე რეაქციებს. კარბონ-იონური მექანიზმით მიმდინარე რეაქციებისათვის მიზანშეწონილია ან დეკათიონირებული, ან კათიონ-დეკათიონირებული კომპოზიციების შემცველი ცეოლითების გამოყენება. ამ მიზნით გამოიყენება ორ- და სამვალენტიანი კათიონები. ასეთი კატალიზატორები, როგორც წესი მიეკუთვნება მჟავური ტიპის კატალიზატორებს.

ჰეტეროგენული კატალიზის პირობებში აირად ფაზაში მიმდინარე სპირტების დეჰიდრატაციის რეაქციის მექანიზმი შეიძლება ახსნილ იქნას უიტმორის [91] კარბონ-იონური თეორიით, რომლის თანახმადაც ეს რეაქცია მიმდინარეობს კატალიზატორიდან სპირტის მოლეკულაზე პროტონის პირდაპირი გადასვლითა და კარბონ-კათიონის წარმოქმნით.

სპირტების დეჰიდრატაციის რეაქციები საინტერესოა იმით, რომ მათთვის მკაცრადაა დადგენილი ამორფულ ალუმინსილიკატში ალუმინის შემცველობის გავლენა კატალიზატორის აქტივობაზე. [112] შრომაში შესწავლილ იქნა იზოპროპილის სპირტის დეჰიდრატაცია ნატრიუმშემცველ და დეკათიონირებულ ცეოლითებზე, რომლებშიც SiO_2/Al_2O_3 თანაფარდობა იცვლებოდა 2,7-დან 9,2 ფარგლებში. ნაჩვენებია, რომ დეკათიონირების ხარისხის გაზრდით ცეოლითის აქტივობა ჯერ იზრდება, 30%-იანი დეკათიონირებისას აღწევს მაქსიმუმს და შემდეგ კლებულობს. დადგენილია ექსპერიმენტული დამოკიდებულება ცეოლითის აქტივობასა და SiO_2/Al_2O_3 თანაფარდობას შორის. ცეოლითის მაქსიმალური აქტივობა ვლინდება ~ 8-ის ტოლი თანაფარდობისთვის.

ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, ცეოლითებზე სპირტების დეჰიდრატაციის რეაქციებში მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს კარბონიუმის იონის წარმოქმნა, წყლის მოლეკულების მოწყვეტა ხორციელდება E_1 ტიპით.

რეაქციის კარბონ-იონური მექანიზმით მიმდინარეობაზე მეტყველებს ქვემოთმოყვანილი მონაცემები:

1) ტუტე ლითონების კათიონებშემცველი ცეოლითები ხასიათდებიან სუსტი მჟავურობით, მაგრამ დეჰიდრატაციის რეაქციის სიჩქარე და აქტივაციის ენერგია მნიშვნელოვანწილადაა დამოკიდებული ტუტე ლითონის კათიონის ელექტროსტატიკურ

პოტენციალზე–რაც უფრო მაღალია პოტენციალი, მით მეტია სიჩქარე და ნაკლებია აქტივაციის ენერგია.

2). ერთსა და იმავე კატალიზატორზე სპირტების დეჰიდრატაციის სიჩქარე კლებულობს რიგში: მესამეული > მეორეული > პირველადი, რაც ეთანხმება შესაბამისი კარბონიუმის იონის წარმოქმნის ენერგიის ზრდასა და სტაბილურობის შემცირებას.

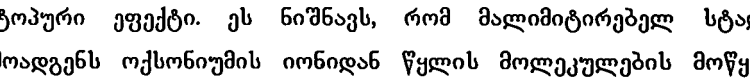
3) ბუტანოლ-2-ის დეჰიდრატაციისას ცის-ბუტენ-2-სა და ტრანს-ბუტენ-2-ის თანაფარდობა ახლოსაა ერთთან, ისევე როგორც ბუტენ-1-ის იზომერიზაციის დროს. ეს ადასტურებს, რომ მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს ერთი და იგივე შუალედური ფორმის წარმოქმნა.

4) ორგანულ ფუძეთა მოლეკულებს (პირიდინი) შეუძლიათ დეჰიდრატაციის შეჩერება.

5) ჰიდროქსილური ჯგუფების დეიტერირებისას შეიმჩნევა იზოტოპური ეფექტი. ეს ნიშნავს, რომ მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს ოქსონიუმის იონიდან წყლის მოლეკულების მოწყვეტა ან კარბონიუმის იონის წარმოქმნა.

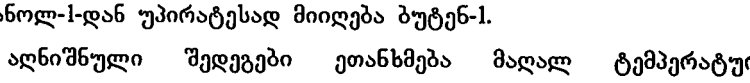
6) დეჰიდრატაციის რეაქცია მიეკუთვნება β–ელმინირებას. ბუტანოლ-1-დან უპირატესად მიიღება ბუტენ-1.

აღნიშნული შედეგები ეთანხმება მაღალ ტემპერატურაზე პროპანოლ-2-დან პროპილენის წარმოქმნის სქემას შუალედური ოქსონიუმისა და კარბონიუმის იონების წარმოქმნის გზით [72]:



(a)

I



(b)

II

$$CH_3\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + ZOH \qquad (c)$$
$$\quad \dot{Z}O^-$$

ამ სქემაში აქტიური ცენტრები ფორმალურად წარმოდგენილია ZOH სახით. რამდენადაც ცნობილია, ნარჩენი წყლის პარციალური წნევის ზრდით კლებულობს სპირტის დეჰიდრატაციის სიჩქარე, ნათელია, რომ წყლის მოლეკულების დესორბციამაც უნდა მოახდინოს გავლენა დეჰიდრატაციაზე. ამიტომ (b) რეაქცია გადაიწერება ასე:

$$CH3\text{-}\overset{+}{C}HOH_2\text{-}CH3 \rightarrow CH_3\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 + HOH\text{- - -}\bar{O}Z \qquad (d)$$
$$\quad \dot{Z}O^-$$

$$CH_3\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 + HOH\text{- - -}\bar{O}Z \leftrightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HOZ + H_2O \qquad (e)$$

III

ცეოლითში წყლის არსებობის გამო (დ) რეაქციის წონასწორობა გადახრილია მარცხნივ. სტაციონარული მდგომარეობისთვის ვღებულობთ:

$$([I]+[III]) > [HO^-]$$

რაც საშუალებას გვაძლევს (a), (d), და (e) რეაქციებიდან მივიღოთ შემდეგი გამოსახულება ოლეფინის წარმოქმნის სიჩქარისთვის;

$$r^{-1} = k + k^1 P_{H20} P^{-1}{}_{ROH}$$

სადაც r^{-1} ოლეფინის წარმოქმნის სიჩქარეა, ხოლო P_{H20} – და $P^{-1}{}_{ROH}$ – წყლის ორთქლის და სპირტის პარციალური წნევაა.

თავი 2. ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1. ი.წ. სპექტრომეტრი და მასზე მიერთებული ვაკუუმურ-ადსორბციული დანადგარი

ცეოლითების ადსორბციული თვისებები შესწავლილ იქნა ი.წ. სპერტროსკოპული მეთოდით. გაზომვები ტარდებოდა გერმანული წარმოების ორსხივიან ი.წ. სპექტრომეტრზე **SPEKORD M 80.**

იწ სპექტრომეტრში სინათლის წყაროს წარმოადგენს ვარვარების ნათურა, რომლის გამოსხივებაც იშლება მონოქრომატორის დახმარებით და წინასწარ შერჩეულ სიხშირეებზე დეტექტორის საშუალებით ხდება სინათლის ინტენსივობის გაზომვა, როგორც ნიმუშში გასვლამდე, ისე მის შემდეგ. დამოკიდებულება შთანთქმის ინტენსივობასა და ტალღის სიგრძეს შორის ავტომატურად იწერება თვითჩამწერზე.

ორსხივიან ხელსაწყოში წყაროდან გამოსული გამოსხივება იყოფა ორ ერთნაირ კონად. ერთი მათგანი ნიმუშში გაივლის, ხოლო მეორე შესადარებელ კიუვეტაში. ბრტყელი სარკის ბრუნვის დროს, ეს სხივები თანმიმდევრობით ხვდება მონოქრომატორში. როცა გამოსხივების ენერგია ორივე სხივში ერთნაირია, დეტექტორი იძლევა მუდმივი დენის სიგნალს, რომლის გაძლიერებაც არ ხდება. თუ ამ ორი სხივის ინტენსივობა განსხვავებულია, მაშინ ნიმუშის მიერ შთანთქმის გამო აღიძერება ცვლადი დენის სიგნალი, რომლის სიხშირეც დამოკიდებულია სარკის მოძრაობის სიჩქარეზე. ეს სიგნალი ძლიერდება და მას მოძრაობაში მოჰყავს სერვოძრავა, რომელსაც შესადარებელ სხივში შეჰყავს ე.წ. ატენიუატორი, (ეს არის ოპტიკური სოლი დამზადებული მშთანთქმელი ნივთიერებისაგან) ან გამოჰყავს იგი ისე, რომ ამ ორი სხივის ინტენსივობა კვლავ გათანაბრდეს.

ატენიუატორის მდგომარეობა შეიძლება გამოვიყენოთ, როგორც შთანთქმის საზომი და თუ ის დაკავშირებულია თვითჩამწერთან, მისი მოძრაობა რეგისტრირდება და ხდება სპექტრის ჩაწერა.

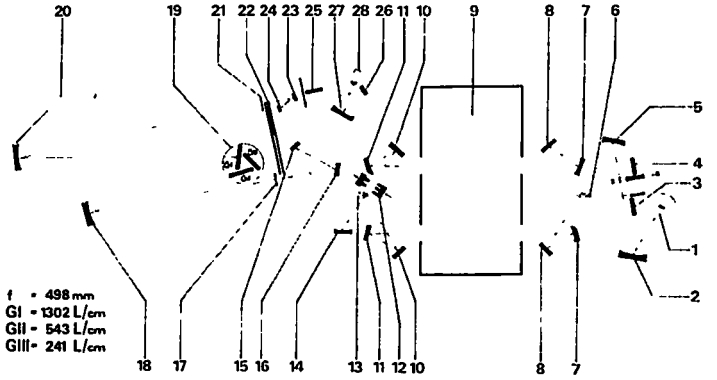
სპექტრების რეგისტრირებას ვახდენდით 400–4000 სმ$^{-1}$ სპექტრულ უბანში «Karl Zeiss»-ის ორსხივიანი ხელსაწყოს SPECORD M 80-ით. შთანთქმის ზოლების განსაზღვრის სიზუსტე 4000სმ$^{-1}$-ზე შეადგენს 0,8 სმ$^{-1}$, ხოლო 200სმ$^{-1}$–0,2 სმ$^{-1}$. პასპორტული მონაცემებით ხელსაწყოს ფოტომეტრული სიზუსტე შეადგენს 0,2% გამტარებლობის სკალის მიხედვით. ი.წ. სპექტრომეტრის ოპტიკური სქემა მოცემულია ნახ.1.

ი.წ. გამოსხივების წყაროდ გამოიყენება გლობარი ან ნერნსტის შტიფტი. გლობარი წარმოადგენს 5 სმ სიგრძის სილიციუმის კარბიდის მავთულს, რომელსაც ახურებენ ელ.დენით 130^0-170^{0}C-მდე.

ი.წ. სპექტრომეტრში გამოყენებული კიუვეტა უნდა დამზადდეს ისეთი მასალისაგან, რომელიც არ შთანთქავს ი.წ. გამოსხივებას. (ესენი, როგორც წესი ტუტე მეტალის ჰალოგენიდებია).

თხევადი ნიმუშების შემთხვევაში გამოიყენება ძალიან მცირე სისქის კიუვეტები 0,01-1 მმ-მდე, ასეთი კიუვეტები უფრო ხშირად მზადდება NaCl-საგან. ნიმუშის შესაყვანად იყენებენ შპრიცს. კიუვეტას რეცხავენ შესაბამისი გამხსნელით და აშრობენ აზოტის მშრალი ნაკადით [48].

თხევადი ნივთიერებების სპექტრის გადაღება ხდება ინდივიდუალური სახით. გაზების ანალიზისთვის კიუვეტას სახე ისეთივეა, როგორც სითხეების შემთხვევაში. იმ განსხვავებით, რომ აქ მშთანთქმელი ფენის სისქე უფრო დიდია (5-10 სმ).



ნახ. 1. ორსხივიანი ინფრაწითელი სპექტრომეტრის ოპტიკური სქემა

1. გამოსხივების წყარო
2. სფეროსებური სარკე
3. მოდულატორის დისკი
4. ფოლგის პოლარიზატორი
5. სფეროსებური სარკე
6. პირველი მოძრავი სარკე
7. სფეროსებური სარკე
8. ბრტყელი სარკე
9. ნიმუშების კამერა
10. ბრტყელი სარკე
11. სფეროსებური სარკე
12. შესადარებელი სხივის შემამცირებელი
13. მეორე მოძრავი სარკე
14. მეორე მოძრავი სარკე
15. ბრტყელი სარკე
16. სფეროსებური სარკე
17. მონოქრომატორის შესასვლელი ხვრელი
18. მონოქრომატორის შესასვლელი ხვრელი
19. დიფრაქციული მესერი
20. სფეროსებური სარკე
21. მონოქრომატორის გამოსასვლელი ხვრელი
22. შუქფილტრი
23. სფეროსებური სარკე
24. ბრტყელი სარკე
25. გრძელტალღიანი რიგის შუქფილტრი
26. გრძელტალღიანი რიგის შუქფილტრი
27. სფეროსებური სარკე
28. მიმღები თერმოელემენტი

მყარი ნიმუშების ი.წ. კვლევის ყველაზე ადვილი და მოხერხებული მეთოდია, მათი გახსნა შესაბამის გამხსნელში და შემდგომი ანალიზი. ამ დროს დიდი მნიშვნელობა ენიჭება გამხსნელის შერჩევას, რათა ამ უკანასკნელის საკუთარმა სპექტრმა ხელი არ შეუშალოს ანალიზს. უფრო ხშირად ამ მიზნით იყენებენ CCl_4, $CHCl_3$, და CS_2-ს.

ისეთი მყარი ნიმუშებისთვის, რომლებისთვისაც არ ხერხდება შესაბამისი გამხსნელის მოძებნა, შეიძლება გამოვიყენოთ მათი დაწნეხვის მეთოდი მაღალ წნევებზე შესაბამის მატრიცასთან ერთად, რომელიც ატარებს ი.წ. უბანში (მაგ: KBr) და ასეთი გამჭვირვალე ფირფიტა პირდაპირ შეიძლება მოვათავსოთ სპექტრომეტრის კიუვეტების განყოფილებაში და გადავიღოთ სპექტრი [48].

მყარი ნიმუშებისთვის–ნივთიერების რაოდენობა უნდა იყოს 0,5-1 მგ, KBr-ის რაოდენობა~100მგ და მომზადებული ნიმუში უნდა დაიწნეხოს $4,5 \cdot 10^8$ პასკალი წნევის ქვეშ. აგრეთვე მიღებულია პასტის მომზადების მეთოდი, როცა კარგად დაფხვიერებულ საკვლევ ნიმუშს უმატებენ ბლანტ სითხეს (მგ. ვაზელინის ზეთს. იგი ინტენსიურად შთანთქავს 2900 $სმ^{-1}$ და 1400 $სმ^{-1}$-ზე) და ასეთ პასტას, კარგად ჰომოგენიზებულს ათავსებენ კიუვეტის ფირფიტებს შორის. ეს მეთოდი, როგორც წინა მეთოდი კარგია თვისებითი ანალიზისთვის.

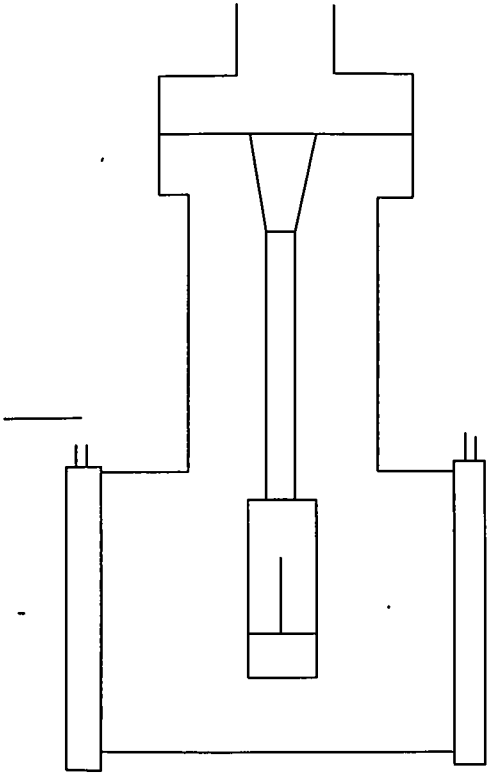
ამ ბოლო ორ მეთოდში გაფხვიერებული ნაწილაკის ზომა არ უნდა აღემატებოდეს ტალღის სიგრძეს ი.წ. უბანში. წინააღმდეგ შემთხვევაში, ადგილი ექნება გამოსხივების ძლიერ განბნევას და გვექნება ძლიერ დიფუზიური სურათი.

ვაკუუმურ-ადსორბციული დანადგარი და მაღალტემპერატურული კვარცის კიუვეტა

ცეოლითების სტრუქტურული და ადსორბციული თვისებების კვლევისთვის გამოიყენებოდა ი.წ. სპექტრომეტრთან მიერთებული ვაკუუმურ-ადსორბციული დანადგარი, რომელიც იძლეოდა ნიმუშების 10^{-3} მმ. ვრ. სვ. წნევით ვაკუუმირების საშუალებას. ადსორბციულ დანადგარში გამოყენებულია მინის ონკანები. სისტემის ვაკუუმირებისთვის გამოიყენებოდა ფორ-ვაკუუმური ტუმბო, წნევის გაზომვას ვახდენდით ვერცხლისწყლის მანომეტრით. ადსორბატის შეშვებას ვახორციელებდით ჯერ „ობობაში", შემდეგ კი კიუვეტაში.

სპექტრების გადაღებას, ვაკუუმურ და თერმოვაკუუმურ დამუშავებას ვახდენდით სპეციალურად კონსტრუირებულ მაღალტემპერატურულ კვარცის კიუვეტაში.

კიუვეტა შედგება ორი ძირითადი ნაწილისაგან: კიუვეტის კორპუსისა (ა) და ნიმუშების დამჭერისაგან (ბ) (ნახ. 2). დამჭერის ბოლოზე დატანებულია თბოიზოლირებული ნიქრომის სპირალი, რაც ნიმუშის 800°C-მდე გახურების საშუალებას იძლევა. ტემპერატურის კონტროლის მიზნით ნიქრომის სპირალამდე ჩაშვებული იყო ქრომელ-ალუმინის თერმოწყვილი. კიუვეტას ვაწებებდით კალიუმის ბრომიდის ფანჯრებს შავი პიცეინის საშუალებით. მაღალტემპერატურული კვლევების დროს, ფანჯრების გადახურებისაგან დაცვის მიზნით, კიუვეტას პერანგში ვატარებდით წყალს. ადსორბციული პროცესის განხორციელებამდე და ადსორბციის ჩატარების შემდეგ, ვაკუუმ-ადსორბციული დანადგარის მოძრავი კიუვეტა, საკვლევი ნიმუშით, შეგვყავდა ი.წ. სპექტრომეტრის კიუვეტების განყოფილებაში და ვახდენდით სპექტრების რეგისტრაციას.



(ა)

(ბ)

ნახ.2. მაღალტემპერატურული კვარცის კიუვეტა

2.2. თიან-კალვეს სითბოგამტარი კალორიმეტრი და მასზე მიერთებული ვაკუუმურ-ადსორბციული დანადგარი

ადსორბციის სითბოს განსაზღვრა კალორიმეტრული მეთოდით მეტად საიმედო და სარწმუნო შედეგებს იძლევა.

მაღალვაკუუმური ადსორბციული მიკროკალორიმეტრიის მეთოდით შესწავლილ იქნა ამიაკის ადსორბცია საკვლევ ნიმუშაებზე. აღნიშნული მეთოდი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ერთდროულად ადსორბირებული ნივთიერების რაოდენობა, ადსორბენტ-ადსორბატის ურთიერთქმედების ენერგია და სითბური წონასწორობის დამყარება სისტემაში ადსორბენტ-ადსორბატი.

ადსორბციის სითბოს კვლევა წარმოებდა მაღალი მგრძნობიარობის თიან-კალვეს ტიპის (ფრანგული ფირმის „Setaram``) მიკროკალორიმეტრისა და მაღალვაკუუმური ადსორბციულ-მოცულობითი დანადგარის ერთობლივი გამოყენებით.

სტანდარტული ხელსაწყო (ნახ.3) შედგება საკუთრივ კალვეს, კალორიმეტრისაგან და დამატებითი მოწყობილობისაგან, რომელიც უზრუნველყოფს მის მუშაობას და კონტროლს.

მიუხედავად ექსპერიმენტული სირთულეებისა, კალორიმეტრული მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელია ადსორბციის სითბოს მცირე რაოდენობის გაზომვა, რაც საგრძნობლად ზრდის ადსორბციის სითბოს განსაზღვრის სიზუსტეს.

თიან-კალვეს კალორიმეტრის საფუძველს წარმოადგენს სითბური ნაკადის რაოდენობრივი რეგისტრაცია. ჯოულის ეფექტთან ერთად გამოიყენება პელტიეს ეფექტი (ეგზოთერმული პროცესების კომპენსაციისათვის). თუ თერმოწყვილის წრეში გადის I დენი, მაშინ თერმოშრის უახლოეს გარემოში აღიძვრება ორი სითბური ეფექტი: ჯოულის და პელტიეს. ჯამური სითბური სიმძლავრე W შედგება:

$W = pI + RI^2$ (1)

$W = npI + RI^2$ (2)

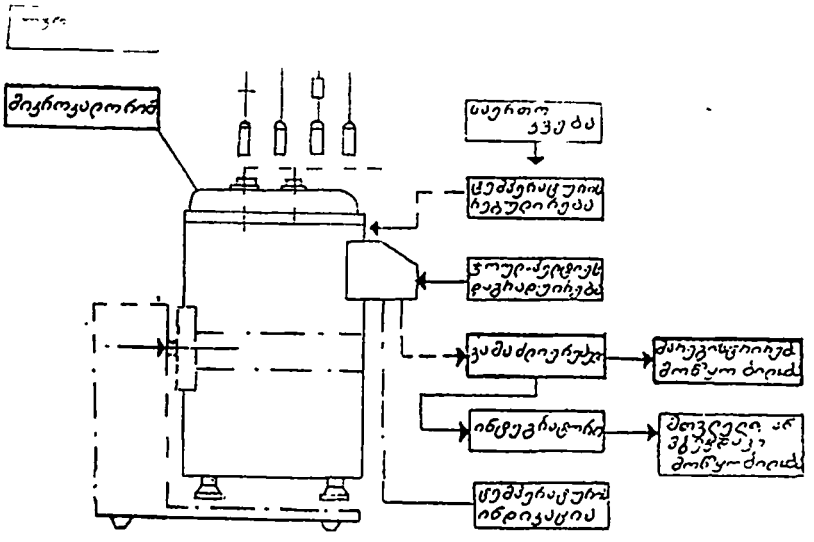
I– დენის ძალა თერმოწყვილის გარკვეულ უბანზე,

p– პელტიეს კონსტანტა,

R– თერმოწყვილის წრედის წინაღობა,

n– კომპენსაციურ ბატარეაში თერმოწყვილების რიცხვი.

პასპორტული მონაცემებით ადსორბციის სითბური ენერგიის გაზომვის ცდომილება შეადგენს ± 0,2%.



ნახ.3 თიან-კალვეს კალორიმეტრის მოწყობილობის სქემა

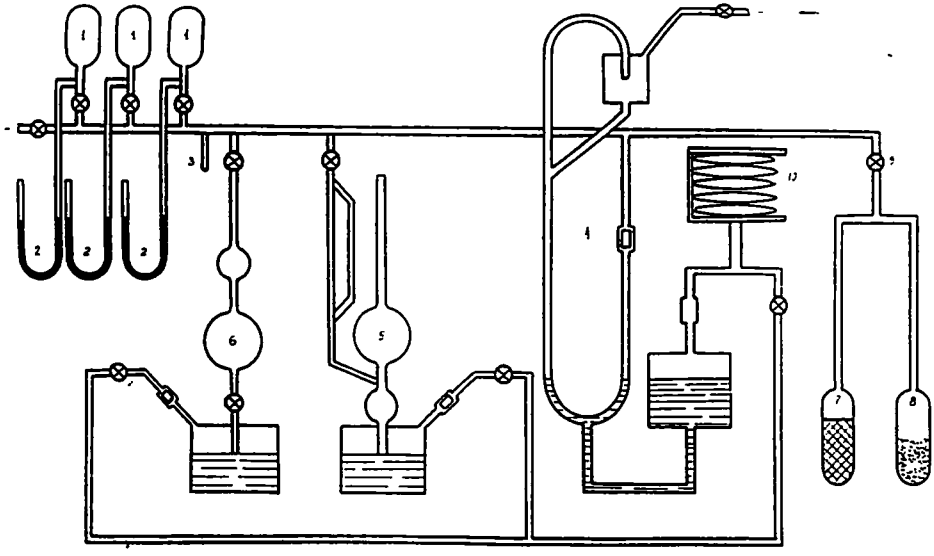
ადსორბციულ-მოცულობითი დანადგარის აღწერა. ადსორბციული დანადგარი დამზადებულია მინისაგან და შედგება გამზომი და დამხმარე ნაწილის და ვაკუუმ-ტუმბოთა სისტემისგან.

ა) დანადგარის გამზომი ნაწილი მოთავსებულია ჰაერის თერმოსტატში, რომელშიც არის მუდმივი ტემპერატურა (29^{0}C) დანადგარის მთავარ ნაწილში მოთავსებულია მანომეტრები: U-ს მაგვარი, მაკ-ლეოდის და ბურთულოვანი ბიურეტი.

ადსორბციული დანადგარი წარმოადგენს ვაკუუმური მინის აპარატურას, რომელიც ჩადგმულია ორგანული მინის ყუთში და თერმოსტატირებულია 0,1^{0}C სიზუსტით ვერცხლისწყლის კონტაქტური თერმომეტრისა და ელექტრონული რელეს საშუალებით.

ვაკუუმური დანადგარი (ნახ.4.) შედგება (1) ბალონებისაგან, რომელშიც მოთავსებულია საადსორბციო გაზი. თითოეულ ბალონს გააჩნია ვერცხლისწყლის მანომეტრი (2) აირის წნევის ბალონში კონტროლისათვის. ბალონები შეერთებულია სავარცხელასთან, რომელიც მთავრდება წანაზარდის მქონე ბალონით (3). წანაზარდის დანიშნულებაა თხევადი აზოტის დახმარებით გაადვილოს ადსორბატის დოზირებული მიწოდება.

სავარცხელასთან მიერთებულია აგრეთვე ვერცხლისწყლის U-ს მაგვარი მანომეტრი (4) და მაკ-ლეოდის მანომეტრი (5), გაზის ბიურეტი (6) ცნობილი მოცულობით და ადსორბციული ამპულა ნიმუშისთვის (7) და ამპულა მოწმე (8). U-ს მაგვარ მანომეტრში ვერცხლისწყლის დონის ზუსტად



ნახ. 41.
ვაკუუმური დანადგარები

1. ბალონები; 2. ვერცხლისწყლის მანომეტრები; 3. წანაზარდი; 4. U-ს მაგვარი ვერცხლისწყლის მანომეტრი; 5. მაკლეოდის მანომეტრი; 6. გაზის ბიურეტი; 7. ამპულა ნიმუშით; 8 ამპულა "მონშე"; 9. ონკანი.10. სილფონი.

რეპერამდე მისაყვანად გათვალისწინებულია აგრეთვე სილფონების სისტემა (10).

ადსორბციულ ამპულაში ადსორბატის ჩატვირთვისთვის საჭიროა ფხვიერი ნიმუშის თანაბარი განაწილება ამპულის კედლებზე.

ამპულა-მოწმე საჭიროა სიგნალის კომპენსაციისთვის, რომელიც წარმოიშობა გაზის შეშვებისას ადსორბციულ ამპულაში. შეკუმშული გაზის სითბური ეფექტის მინიმუმამდე დაყვანისთვის "მოწმე" ავსებულია მინის მონოდისპერსული ნამსხვრევით, რომელიც ავსებს მკვდარ მოცულობას.

ვერცხლისწყლით წინასწარ დაკალიბრებული გაზის ბიურეტი (6) ემსახურება დანარჩენი სამუშაო მოცულობების დაკალიბრებას და საშუალებას იძლევა ცდის დროს ვცვალოთ სამუშაო მოცულობები (შესაბამისად ერთი ან ორი ბურთულაკის მოცულობით).

გაზის ბიურეტებისა და მაკ-ლეოდის მანომეტრის დაკალიბრება ხდება ვერცხლისწყლით, . ხოლო დანადგარის ცალკეული მოცულობების დაკალიბრება კი ხდება მაღალი სისუფთავის ჰელიუმით. განსაზღვრული მოცულობები გამოითვლება ბოილ-მარიოტის კანონით. სამუშაო ტემპერატურაზე (29^0C) ჰელიუმის მეტად უმნიშვნელო ადსორბცია მხედველობაში არ მიიღება.

მაკ-ლეოდის მანომეტრით იზომება დაბალი წნევები 10^{-5}-დან 2 მმ ვწყ. სვ, ხოლო უფრო მაღალი წნევებისათვის გამოიყენება U-ს მაგვარი მანომეტრი ვერცხლისწყლის სვეტის მუდმივი დონით. გაზომვების დროს ვერცხლისწყალი მიჰყავთ რეპერამდე და აკავებენ მას რეპერის დონეზე მთელი ცდის განმავლობაში. ვერცხლისწყლის დონის გაზომვას ორიენ მუხლში 2მმ-დან 650მმ-მდე ახდენენ KM-B-630-ის მარკის კათეტომეტრით.

მანომეტრის ორივე მუხლი დამზადებულია ერთნაირი დიამეტრის

მქონე მინებისაგან d=24მმ. ვერცხლისწყლის ვაკუუმურ სისტემაში მოხვედრის თავიდან აცილების მიზნით U-ს მაგვარი მანომეტრის ზედა ნაწილში არის დამჭერი. ბურთულოვანი მანომეტრი წინასწარ დაკალიბრებულია ვერცხლისწყლით, რაც საშუალებას გვაძლევს ცდის დროს ვცვალოთ დანადგარის მკვდარი მოცულობა.

ბ) <u>დამხმარე ნაწილი</u>. ამ ნაწილში მოთავსებულია რეზერვუარები, რომლებშიც მოთავსებულია ვერცხლისწყალი გაზური ბიურეტის შესავსებად, U-ს მაგვარი მანომეტრი და მაკ-ლეოდის მანომეტრი. ვერცხლისწყლის გასუფთავება და გადადენა ხორციელდება რამდენჯერმე, სპეციალურ დანადგარზე. თუ მუშა სივრცეში არის ვაკუუმი, მაშინ რეზერვუარის ჰაერით ავსების შემდეგ ვერცხლისწყალი აიწევს და იკავებს შესაბამის მოცულობას.

გ) <u>ტუმბოების სისტემა</u>. მექანიკური ფორვაკუუმური ტუმბო სისტემაში ქმნის ვაკუუმს 10^{-3} მმ ვერცხლისწყლის სვეტი, ხოლო უფრო მაღალ ვაკუუმს (10^{-5}-10^{-6}მმ)· ვერცხლისწყლის სვეტი) აღწევენ სამსაფეხურიანი დიფუზური ვერცხლისწყლის ტუმბოს დახმარებით (DPH-10).

დანადგარის გამზომ ნაწილს და ამპულას ადსორბენტთან ერთად (ეს უკანასკნელი ჩაშვებულია კალორიმეტრის უჯრედში) აერთებენ დანადგარის გამზომ ნაწილთან მინის მილის დახმარებით, რომელსაც აქვს ფაქიზი რეგულირების ონკანი. დაკალიბრებას ახდენენ სუფთა ჰელიუმით.

მთლიანად დანადგარი დამზადებულია მოლიბდენის მინისაგან დიამეტრით 22, 28, 6 მმ. მუშა ნაწილში მკვდარი მოცულობის შესამცირებლად მილების დიამეტრია 6-4 მმ. ეს ქმნის მთლიან სისტემას, რომელიც ინარჩუნებს მაღალ ვაკუუმს ხანგრძლივი დროის განმავლობაში.

ადსორბციული გაზომვების მომზადება. დანადგარის ყველა ნაწილი წინასწარ არის დაკალიბრებული ვერცხლისწყლით t=29^{0}C ოთახის ტემპერატურაზე. მაღალი ვაკუუმის 10^{-5}–10^{-6}მმ ვწყ.სვ. წნევის პირობებში დანადგარის გამზომ ნაწილს და ამპულას ადსორბენტთან ერთად ბურთულოვანი ბიურეტის დახმარებით აკალიბრებენ სპექტრულად სუფთა ჰელიუმით, მუდმივ ტემპერატურაზე. PV=RT ფორმულიდან ითვლიან მკვდარ მოცულობას. ყოველი ცდის დაწყებამდე ადსორბენტს სპეციალურ ადსორბციულ ამპულაში კალორიმეტრისაგან დამოუკიდებლად, თერმულად ამუშავებენ ვაკუუმში.

იმისათვის, რომ თანაბარი თხელი შრით გაანაწილონ ფხვნილისებრი ადსორბენტი ამპულის გვერდით კედლებზე, (რაც ქმნის რადიალურ-სიმეტრიულ ერთდროულ სითბურ ნაკადს) სწრაფად, და ერთდროულად მოხდეს ადსორბენტის ზედაპირთან ადსორბატის მიწოდება, მინის ამპულას ამზადებენ შემდეგნაირად: მასში იდგმება პერფორირებული მინის მილი და წარმოქმნილ ნაპრალში სიგანით 0,5-1 მმ იყრება ფხვნილისებრი ადსორბენტი. სითბური კონტაქტის გაუმჯობესების მიზნით კალორიმეტრულ მასრასა და ამპულას შორის ვაფენთ ალუმინის ფოლგას.

ცდის დროს გაზური ადსორბატი U-ს მაგვარი მანომეტრის საშუალებით შედის დანადგარის დაკალიბრებულ მოცულობაში და იციან რა v-ს მნიშვნელობა, საზღვრავენ ადსორბატის რაოდენობას მოსამზადებელ ნაწილში, საიდანაც ონკანის დახმარებით ხორციელდება გაზის ნელი დოზირება კალორიმეტრის უჯრედში, რაც აუცილებელია პელტიეს ეფექტის გამოსაყენებლად ეგზო- და ენდო-პროცესების კომპენსაციისათვის.

ადსორბატად გამოყენებულ იყო ქრომატოგრაფიულად სუფთა

აირი.

2.3.ნაკადურ-ცირკულაციური დანადგარი და ექსპერიმენტის მეთოდიკა

იზოპროპილის სპირტის დეჰიდრატაციის რეაქციას ვახორციელებდით ნაკადურ-ცირკულარული მეთოდით, რომლის გამოყენების შესაძლებლობა ჰეტეროგენული რეაქციების კინეტიკის შესწავლისათვის პირველად მოწოდებული და განხორციელებული იქნა მ.ი. ტიომკინის, ს.ა. კიპერმანისა და ლ.ი. ლუკიანოვის მიერ [102].

კვლევის მეთოდად ნაკადურ-ცირკულაციური მეთოდის არჩევა განაპირობა იმან, რომ ჰეტეროგენულ-კატალიზური რეაქციების კინეტიკის სხვა რომელიმე (სტატისტიკური, ნაკადური, იმპულსური და ა.შ.) მეთოდით კვლევისას შესაძლოა ადგილი ჰქონდეს ისეთ მოვლენებს (მაგ. შიგა ან გარე დიფუზიურ ფაქტორებს), რომელთაც პროცესის კინეტიკის დამახინჯებამდე მიეყვანართ. ამასთან, ხშირ შემთხვევაში, შეუძლებელია კატალიზური პროცესის ზოგიერთი მნიშვნელოვანი მახასიათებლის, როგორიცაა მაგალითად, რეაქციის სიჩქარის მუდმივა, აქტივაციის ენერგია, კატალიზატორის ხვედრითი აქტივობა და ა.შ. აბსოლიტური მნიშვნელობების განსაზღვრა. ამ მხრივ მეტად პერსპექტიულია ნაკადურ-ცირკულარული მეთოდი, რომელიც წარმოადგენს რა უგრადიენტო მეთოდს, განაპირობებს პროცესის მიმდინარეობას კინეტიკურ არეში და აადვილებს როგორც რეაქციის მექანიზმის შესწავლას, ისე ზემოთაღნიშნული კინეტიკური პარამეტრების ჭეშმარიტი მნიშვნელობების განსაზღვრას[108].

ნაკადურ-ცირკულაციური დანადგარი შედგება ცირკულაციური ტუმბოს, სარქველებიანი ყუთის, სატურატორის და კვარცის რეაქტორისგან. ორთქლმატარებლად ვიყენებდით მაღალი სისუფთავის

(99,999%) არგონს, როომელიც სატურატორში 10-15^{0}C ტემპერატურის პირობებში მოთავსებული იზოპროპილის სპირტის 7-10 სმ-იან ფენაში გავლისას, წარიტაცებდა ამ უკანასკნელის ორთქლს და ხვდებოდა კვარცის რეაქტორში, სადაც მოთავსებული იყო 8 სმ^3 მოცულობის კვარცის მინის ნატეხებთან შერეული 4სმ^3 მოცულობის კატალიზატორი. კატალიზატორისაგან კვარცის მინის შემდგომი გამოცალკევების გაადვილების მიზნით კვარცის მინის ნატეხების ზომა ~ 2-ჯერ აღემატებოდა კატალიზატორის მარცვლების ზომას და მერყეობდა 2,0-2,5 მმ ფარგლებში.

რეაქტორის შესასვლელთან და გამოსასვლელთან მოთავსებული მინის ფილტრები იცავდნენ ცირკულაციურ ტუმბოს მასში კატალიზატორის მტვრის მოხვედრისგან. ცირკულაციის სიჩქარეს ვარეგულირებდით მინის ტუმბოს, ელექტრომაგნიტური კოჭასა და სპეციალური გამმართველის დახმარებით. ცირკულაციის სიჩქარე ყველა შემთხვევაში იყო 170ლ/სთ.

რეაქტორი მოთავსებული იყო მუფელის ღუმელში, რომლის ტემპერატურას ვარეგულირებდით ლაბორატორიული ავტოტრანსფორმატორის საშუალებით და ვზომავდით 500^{0}C-იანი თერმომეტრით. რეაქციას ვატარებდით ატმოსფერულ წნევასა და 100-300^{0}C ტემპერატურულ ინტერვალში. ცდის დაწყებამდე, წყლის მოცილების მიზნით, ნიმუშებს ვაცხელებდით 300^{0}C არგონის არეში 3 სთ-ის განმავლობაში. იზოპროპილის სპირტის მიწოდების სიჩქარეს ვცვლიდით არგონის მიწოდების სიჩქარისა და სატურატორის ტემპერატურის ცვლილებით და ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$U_{სპ.}=2\Delta P \cdot Ps(სპ) / P_{ატმ}-Ps(სპ)$$

სადაც $U_{სპ}$– იზოპროპილის სპირტის მიწოდების სიჩქარეა, მლ/სთ.

$Ps(სპ)$_სატურატორის ტემპერატურაზე ეთილის სპირტის ნაჯერი

ორთქლის წნევა.

$P_{ატმ}$ – ატმოსფერული წნევა ცდის ჩატარების მომენტში 730 მმ Hg-ის სვეტის წონა.

ΔP – Ar-ის მიწოდების სიჩქარე (Ar-ის წნევა მანომეტრზე) მლ/წთ.

მიუხედავად იმისა, რომ ნაკადურ-ცირკულაციურ სისტემაში შიგა და გარე დიფუზიური ფაქტორების არსებობა ნაკლებად საალბათოა, იმის გათვალისწინებით, რომ ცეოლითები მიეკუთვნება ფორიანი კატალიზატორების რიცხვს, ჩავატარეთ საკონტროლო ცდები ზემოთაღნიშნული ფაქტორების გამორიცხვის მიზნით; კერძოდ, ლომონტიტის საწყისი ნიმუშის სხვადასხვა დიამეტრის(0,25÷0,5მმ; 0,5÷1,0მმ; 1,0–1,5მმ) მქონე ფრაქციებზე ცდების ჩატარებამ გვიჩვენა, რომ ოპტიმალურია 1,0÷1,5 მმ ზომის ფრაქცია და უზრუნველყოფს რეაქციის მიმდინარეობას კინეტიკურ არეში ანუ გამორიცხავს გარე დიფუზიურ ფაქტორს.

შიგა დიფუზიური ფაქტორის გამორიცხვის მიზნით შევისწავლეთ აგრეთვე იზოპროპილის სპირტის მიწოდებისა და ცირკულაციის სიჩქარის გავლენა იზოპროპანოლის გარგაქმნის ხარისხზე. როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს (ცხრილი №1), ცირკულაციის სიჩქარის ცვლილება, სპირტის მიწოდების სიჩქარის მუდმივობისას გავლენას არ ახდენს იზოპროპანოლის გარდაქმნის ხარისხზე ანუ ადგილი არა აქვს შიგა დიფუზიურ ფაქტორს.

ცირკულაციის სიჩქარის გავლენა იზოპროპანოლის გარდაქმნის ხარისხზე

ცხრილი №1

ნიმუში	იზოპროპილის სპირიტს მიწოდების სიჩქარე, მლ/სთ	ცირკულაციის სიჩქარე (200^{0}C) ლ/სთ	იზოპროპილის სპირიტს გარდაქმნის ხარისხი α, მოლ %
ლომონტიტი (საწყისი)	0,25	170	58,0
		137,5	58,0
		103	57,9

რეაქციის პროდუქტების ანალიზი

იზოპროპილის სპირტის დეჰიდრატაციის პროდუქტების ანალიზისთვის ვიყენებდით ЛХМ—8МД მარკის ქრომატოგრაფს (დეტექტორი-კატარომეტრი). პროდუქტების იდენტიფიკაციას ვახდენდით 2მ სიგრძის მეტალის სვეტზე, რომელიც შევსებული იყო ინერტონზე დაფენილი 30% პოლიეთილენგლიკოლით (მოლეკულური მასა 20000). აირმატარებლად ვიყენებდით მაღალი სისუფთავის (99,999%) არგონს; ანალიზის პროცესში ქრომატოგრაფის თერმოსტატის ტემპერატურა იყო 90^{0}C, ამაორთქლებლის–150^{0}C, ხოლო აირმატარებლის–არგონის მიწოდების სიჩქარე ორივე სვეტში –30მლ/წთ. იზოპროპილის სპირტის გარდაქმნის ხარისხს (α სპ%) ვანგარიშობდით, როგორც გარდაქმნილი იზოპროპანოლის მოლების ფარდობას მიწოდებული იზოპროპანოლის მოლების რაოდენობასთან (პროცენტებში):

$$\alpha = \frac{\text{გარდაქმნილი იზოპროპანოლის მოლების რაოდენობა}}{\text{მიწოდებული იზოპროპანოლის მოლების რაოდენობა}} * 100\%$$

რეაქციის სიჩქარის მუდმივებისა და აქტივაციის ენერგიის გამოთვლა

ვინაიდან 100-250^{0}C ტემპერატურულ ინტერვალში იზოპროპილის სპირტის გარდაქმნა ძირითადად მიმდინარეობს მხოლოდ პროპილენისა და წყლის წარმოქმნით (ეს რეაქცია მიმდინარეობს I რიგის მიხედვით), რეაქციის სიჩქარის მუდმივას გამოსათვლელად ვსარგებლობდით ს.დ. კიპერმანის მიერ ნაკადურ-ცირკულაციურ სისტემაში მიმდინარე I რიგის რეაქციებისთვის მოწოდებული ფორმულით[109].

$$K_2 = V_0 \cdot \alpha / 1-\alpha^2$$

სადაც α –სპირტის გარდაქმნის ხარისხია, ხოლო V_0–მოცულობითი სიჩქარე.

თავის მხრივ: $V_0 = U_0 \cdot d_{სპ} \cdot N_{სპ} / V_{კატ} \cdot M_{სპ}$

სადაც U_0–სპირტის მიწოდების სიჩქარეა და ტოლია:

$U_0 = 2\Delta P \cdot Ps\,(სპ) / P_{ატგ.} - Ps(სპ)$

$d_{სპ.}$ –ჩვენს მიერ გამოყენებული იზოპროპილის სპირტის ხვედრითი წონა ($d_{სპ.}$ =0,7855).

$N_{სპ.}$ – ჩვენს მიერ გამოყენებული იზოპროპილის სპირტის მასური წილი ($N_{სპ}$=100%).

$M_{სპ.}$ – იზოპროპილის სპირტის მოლური მასა ($M_{სპ.}$=60გ/მოლი)

$V_{კატ.}$ –კატალიზატორის მოცულობა ($V_{კატ}$=4 სმ^3)

აქტივაციის ენერგიების გამოსათვლელად ვიყენებდით, როგორც გრაფიკულ მეთოდს, ასევე უცირესი კვადრატების მეთოდს და არენიუსის განტოლებას [110].

$$E=4,575(lgK_{T2}-lgK_{T1})/\ 1/T_1-\ 1/T_2$$

სადაც E– აქტივაციის ენერგიაა, კკალ/მოლი, K–რეაქციის სიჩქარის მუდმივა, T–რეაქციის აბსოლუტური ტემპერატურა ($T=t+273^0C$).

2.4.ექსპერიმენტის განხორციელება

ცეოლითების საკვლევი ნიმუშები

საქართველოს ტერიტორიაზე მოიპოვება სხვადასხვა სტრუქტურისა და გეოლოგიური ასაკის ცეოლითების დიდი მარაგები [6,9,10]. საკვლევ ნიმუშებად გამოიყენებოდა შუხუთის ადგილმდებარეობის ფილიპსიტშემცველი ტუფი და თბილისის შემოგარენის ლომონტიტშემცველი ტუფი. ნიმუშებში ცეოლითების შემცველობა [6] თანახმად შეადგენს 80-85%. ასევე შესწავლილ იქნა მათი NH_4^+ ფორმები, H-ფორმები, რომლებიც მიიღებოდა ამონიუმიანი ფორმების თერმული გახურებით ვაკუუმში.

ადსორბატი

ფილიპსიტ და ლომონტიტშემცველი ტუფების ადსორბციული თვისებების შესასწავლად გამოყენებულ იქნა ამიაკი, რომელმაც თავისი ზომებისა და გეომეტრიის გამო ფართო გამოყენება მოიპოვა, როგორც სპექტრალურმა ზონდმა ცეოლითების პროტონული და აპროტონული (ლიუსის და ბრენსტედის) ცენტრების კვლევაში.

108. Топчиева К.В., Романвский Б.В., «Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций циркуляционным методом», Кинетика и катализ, том. VI, вып. 2, стр. 279-284.

109. Киперман С. Л., введение в кинетикугетерогенных каталитических реакций, М. Наука, 1964, с. 607.

110. Антипина Т. В.. Химическая кинетика. Изд.Московского университета, 1953. с.44.

111. Цицишвили Г. и др. Сб. Добыча, переработка и применение природных цеолитов, Тбилиси, изд. Сакартвело, 1989, ст.

112. Топчиева К.В., ХО ШИ Тхоанг. Дегидратация изопропилового спирта на цеолитах различного состава. Кинетика и катализ, т.14, № 2, с. 398-402. 1973.