

**VINILXLORID MONOMERINING KATALITIK SINTEZIDA  
KATALIZATORLARNING RIVOJLANISH TARIXI VA AHAMIYATI**

**Sa'dullayev Shohrud Mexriddin o'g'li**

*Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti,  
"Kimyoviy texnologiya" kafedrası doktoranti*

**Qarshiyev Bekzod Farxod o'g'li**

*Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti,  
"Kimyoviy texnologiya" kafedrası magistri*

**Davronov Fayzjon Qodir o'g'li**

*Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti,  
"Kimyoviy texnologiya" kafedrası talabasi*

**Annotatsiya.** Vinilxlorid monomerining katalitik sintezida katalizatorlarning rivojlanish tarixi kimyo sanoati rivojida muhim o'rin tutadi. 1912-yilda F. Klatte PVX polimerini kashf etishi natijasida vinilxloridning sanoat ahamiyati aniqlandi. 1930-yillarda atsetilen va xlorid vodorod asosida  $HgCl_2$ ni aktivlangan ko'mirga yutqizilgan katalizatoridan foydalanib vinilxlorid monomeri ishlab chiqarish yo'lga qo'yildi. Ushbu texnologiya yuqori samaradorlikka ega bo'lsada, simobning toksikligi va ekologik xavfi jiddiy muammo bo'lib qoldi. 1970–1990-yillarda ushbu muammolarni hal etish maqsadida oltin, palladiy, ruteniy kabi metall asosidagi simobsiz katalizatorlar ustida tadqiqotlar olib borildi.

**Kalit so'zlar.** Vinilxlorid monomer (VXM), polivinilxlorid (PVX),  $HgCl_2$  katalizatori, oltin nanokatalizatorlari, yagona-atom katalizatorlar, metall-organik karkaslar (MOK), ekologik xavfsizlik.

**ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И ЗНАЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В  
КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ МОНОМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА**

**Саъдуллаев Шохруд Мехриддин угли**

*Навоийский государственный горно-технологический университет,  
Докторант кафедры "Химическая технология"*

**Каршиев Бекзод Фарход угли**

*Навоийский государственный горно-технологический университет,  
Магистр кафедры "Химическая технология"*

**Давронов Файзжон Кадир угли**

*Навоийский государственный горно-технический университет,*

*студент кафедры «Химическая технология»*

**Аннотация.** История производства катализаторов для каталитического синтеза винилхлорида (мономера) играет важную роль в развитии химической промышленности. Открытие полимера ПВХ Ф. Клатте в 1912 году определило промышленную значимость винилхлорида. В 1930-х годах было налажено эффективное производство винилхлорида (мономера) с использованием катализатора  $HgCl_2$ /активированного угля на основе ацетилена и хлористого водорода. Несмотря на высокую эффективность этой технологии, токсичность и вредное воздействие ртути оставались проблемой. В 1970-х и 1980-х годах проводились исследования безртутных катализаторов на основе таких металлов, как золото и палладий, для решения этой производственной проблемы.

**Ключевые слова.** Мономер винилхлорида (VXM), поливинилхлорид (ПВХ), катализатор  $HgCl_2$ , золотые нанокатализаторы, одноатомные катализаторы, металлоорганические каркасы (МОК), экологическая безопасность.

## HISTORY AND IMPORTANCE OF CATALYST DEVELOPMENT IN THE CATALYTIC SYNTHESIS OF VINYL CHLORIDE MONOMER

**Sa'dullayev Shohrud Mexriddin ugli**

*Navoi state university of mining and technologies,  
PhD student of the Department of Chemical Technology*

**Qarshiyev Bekzod Farxod ugli**

*Navoi state university of mining and technologies,  
Master of the Department of Chemical Technology*

**Davronov Fayzjon Kadir ugli**

*Navoi state university of mining and technologies,  
Student of the Department of "Chemical Technology"*

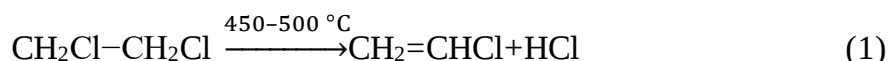
**Abstract.** The history of the production of catalysts for the catalytic synthesis of vinyl chloride monomer plays an important role in the development of the chemical industry. The discovery of the PVC polymer by F. Klatte in 1912 established the industrial importance of vinyl chloride. In the 1930s, efficient production of vinyl chloride monomer using a  $HgCl_2$ /activated carbon catalyst based on acetylene and hydrogen chloride was established. Although this technology was highly efficient, the toxicity and harmful effects of mercury

remained a problem. In the 1970s and 1980s, research was conducted on mercury-free catalysts based on metals such as gold and palladium to solve the production problem.

**Keywords.** Vinyl chloride monomer (VCM), polyvinyl chloride (PVC),  $HgCl_2$  catalyst, gold nanocatalysts, single-atom catalysts, metal-organic frameworks (MOFs), environmental safety.

**Kirish.** Bilamizki hozirgi kunda polimerlarga bo'lgan yuqori talab azaldan mavjud. Xususan, polivinilxlorid hozida ishlab chiqarish bo'yicha 3-o'rinni egallab kelmoqda. Polimerni sintezi uchun kerak bo'ladigan monomerni laboratoriyada kashf etilishi (1835–1912) tarixi XIX asrning birinchi yarmida boshlanadi. 1835-yilda mashhur nemis kimyogari Justus von Liebig va uning shogirdi Henri Victor Regnault birinchi marta dixlorid etilenni qizdirish orqali vinilxlorid hosil qilishga muvaffaq bo'ldilar. Bu jarayon hali oddiy laboratoriya tajribasi bo'lib, sanoat ahamiyatiga ega emas edi.

Ushbu jarayon oddiy degidrogalogenlash reaksiyasiga kiradi: 1,2-dixloroetan qizdirilganda, vodorod xlorid (HCl) ajralib chiqadi va natijada vinilxlorid hosil bo'ladi.



Yuqorida keltirilgan reaksiya (1) borishi uchun quyidagi sharoitlar talab etil-gan; yuqori harorat (450–500 °C), katalizatorsiz yoki metall oksidlari ishtirokida borishi. Bu tajriba o'sha davrda faqat ilmiy qiziqish uchun o'tkazilgan, chunki vinilxloridning polimerizatsiyasi va sanoat ahamiyati hali noma'lum edi. Keyinchalik XIX asr oxirida bu reaksiyaning muhimligi qayta ochildi va etilendan ( $C_2H_4$ ) → dixlor etilen ( $C_2H_4Cl_2$ ) → vinilxlorid ( $C_2H_3Cl$ ) sanoat zanjirining asosi bo'ldi. Hozirgi kunda ham etilen di xloridning pirolizi vinilxlorid olishning eng asosiy usullaridan biridir.[1]

#### Zamonaviy sanoat qo'llanilishi.

Bugungi kunda dixloroetan pirolizi eng keng tarqalgan texnologiyalardan biri hisoblanadi va dunyo bo'yicha ishlab chiqarilayotgan vinilxlorid monomerining 80% dan ortig'i shu usul orqali olinadi.

Texnologik bosqichlar:

1. Etilen ( $C_2H_4$ ) → 1,2-dixloroetan ( $C_2H_4Cl_2$ ) (xlrlash yoki oksixlorlash orqali)
2. 1,2-dixloroetan ( $C_2H_4Cl_2$ ) → vinilxlorid ( $C_2H_3Cl$ ) + HCl (piroliz orqali)

Shu davrdan boshlab vinilxlorid molekulasida organik kimyo doirasida ilmiy qiziqish uyg'ota boshladi. Biroq u paytda polimerizatsiya nazariyasi rivojlanmaganligi sababli, ushbu monomerning amaliy ahamiyati tushunilmadi.[2]

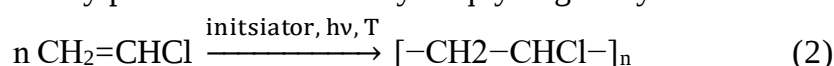
1912-yilda esa nemis kimyogari Fritz Klatte vinilxlorid monomeridan polivinilxlorid (PVX) olish jarayonini kashf qildi va patent oldi. Bu kashfiyot vinilxlorid monomerining

kelajakda sanoat miqyosida eng muhim kimyoviy xomashyo sifatida shakllanishiga asos soldi.

XX asr boshlarida organik kimyo jadal rivojlanayotgan edi. Nemis kimyogari Fritz Klatte (1860–1934) Frankfurt am Main shahrida faoliyat olib borgan va u vinil birikmalarning polimerizatsiyasi bo'yicha izlanishlar olib borgan. 1912-yilda u vinilxlorid monomerining (VXM) o'z-o'zidan polimerlashish xususiyatini kashf qildi. Klatte bu jarayon uchun peroksidlar va yorug'lik ta'sirida radikallar ishlatilishi mumkinligini aniqladi.

Vinilxlorid ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) molekulasida  $\text{C}=\text{C}$  qo'shbog' mavjud. Bu bog' radikal, ionik yoki katalitik ta'sirda ochilib, uzun polivinilxlorid ( $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ ) zanjirini hosil qiladi.

Oddiy polimerlanish reaksiyasi quyidagicha yoziladi:



Ushbu reaksiyani borishi uchun quyidagi sharoitlar talab etilgan; issiqlik, yorug'lik yoki peroksid tipidagi initsiatorlar.

Fritz Klatte 1912-yilda "Vinil va viniliden birikmalarning polimerlanishi" nomli Germaniya patentini oldi. Bu patent vinilxlorid monomerining nafaqat ilmiy, balki sanoat nuqtai nazaridan ham muhim ekanini ko'rsatdi. Ammo o'sha davrda PVX uchun texnologik qo'llanilish imkoniyati topilmadi, chunki plastik sanoat endigina shakllanayotgan edi. 1920–1930-yillarda Germaniya va AQShda PVX bo'yicha izlanishlar davom etdi. 1930-yillarning o'rtalarida IG Farben kompaniyasi PVX ishlab chiqarishni sanoat miqyosida yo'lga qo'ydi. Ikkinchi jahon urushi davrida PVX arzon va mustahkam material sifatida keng qo'llanila boshladi (izolyatsiya, quvurlar, qadoqlash).[4]

### Sanoatlashuv va simob katalizatorlari davri (1930–1970-yillar)

1930-yillarda polivinilxloridga talab ortishi bilan vinilxlorid monomeri ishlab chiqarishni sanoat miqyosida yo'lga qo'yish boshlandi. Eng samarali yo'l sifatida atsetilen va vodorod xlorid ishtirokida vinilxlorid monomeri sintezi reaksiyasi tanlandi. Bu jarayonning muhim bosqichi katalizator tanlash edi.

Eng samarali katalizator sifatida  $\text{HgCl}_2$  (simob (II) xlorid) tanlandi. Uni ko'mir yoki boshqa inert tashuvchiga singdirib, sanoat sharoitida qo'llash qulay bo'ldi.  $\text{HgCl}_2$  katalizatorining afzalliklari sabab bu jarayon XX asrning katta qismida asosiy texnologiya bo'lib qoldi. Ushbu jarayon quyidagi ustunliklarga ega edi:

1. **Yuqori selektivlik va unumdorlik:** Reaksiya ~95% selektivlik bilan VXM hosil qiladi. Yon mahsulotlar juda kam (asosan etilxlorid va polimer qoldiqlari).

2. **Oddiy texnologik sharoit:** Past bosim (1 atm atrofida). O'rtacha harorat (180–220 °C). Katalizatorni ko'mirga singdirish jarayonni barqaror qiladi.

3. **Iqtisodiy samaradorlik:** Atsetilen o'sha davrda ko'mir yoki karbidlardan oson olinardi. Sanoat uchun arzon va qulay bo'lgan.

4. **Katalizatorni tayyorlash va ishlatish qulayligi:**  $\text{HgCl}_2$  suvda yaxshi eriydi, uni ko'mir yoki silikagel yuzasiga singdirish oddiy texnologik operatsiya. Katalizator granulalashgan holda reaktor kolonkalarida ishlatilgan.

Biroq vaqt o'tishi bilan  $\text{HgCl}_2$  asosidagi texnologiya jiddiy muammolarga duch keldi:

1. **Simobning toksikligi va ekologik xavfi.** Simob bug'lari va chiqindilari ishchilar va atrof-muhit uchun xavf tug'dirardi. Xitoy, Rossiya va Sharqiy Yevropa mamlakatlarida uzoq vaqtgacha qo'llanilgan bo'lsa-da, Yevropa Ittifoqi va QShda bosqichma-bosqich taqiqlangan.

2. **Katalizatorning qisqa umr ko'rishi.**  $\text{HgCl}_2$  asta-sekin uchib ketadi (sublimatsiya), katalizator tez faoliyatini yo'qotadi. Katalizatorni tez-tez yangilash zarur bo'lgan.

3. **Atsetilen asosidagi ishlab chiqarishning iqtisodiyligi.** Neft-kimyo rivojlanishi bilan atsetilen qimmatroq xomashyo bo'lib qoldi. Shu sababli 1970-yillardan boshlab **etilen** → **1,2-dixloroetan** → **vinilxlorid monomeri** yo'li ustunlik qila boshladi.

4. Shunga qaramay, 1950–1970-yillarda butun dunyoda aynan shu texnologiya yetakchi bo'lib qoldi. SSSR, Xitoy, Germaniya va boshqa davlatlarda yuzlab zavodlar shu usulda ishladi.[5]

#### **Atrof-muhit muammolari va yangi katalizator izlanishlari (1975–1990-yillar)**

XX asrning ikkinchi yarmida ekologik xavfsizlik dolzarb masalaga aylandi. Simob chiqindilari sanoat reaktorlaridan atmosfera, suv havzalari va tuproqqa tarqalib, katta ekologik ofatlarga sabab bo'ldi. Inson salomatligida asabi tizimi, buyrak, jigar, suyaklar zararlanishi kuzatildi (Minamata kasalligi bunga klassik misoldir). 1960–1970-yillardan boshlab jahon kimyo sanoatida “simobsiz texnologiya” konsepsiyasi dolzarb masalaga aylandi.

Oltin (Au) asosidagi katalizatorlar 1970-yillarda nazariy hisoblar va tajribalar oltinning yuqori selektivlikka ega bo'lishi mumkinligini ko'rsatdi. 2000-yillarda nanokristalli oltin (Au/C) va yagona-atomli oltin katalizatorlari katta muvaffaqiyat berdi.

Palladiy (Pd), Ruteniy (Ru) va boshqa qimmatbaho metallar turli tashuvchilar (aktiv ko'mir,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) ustida qo'llanib sinovdan o'tkazildi. Ba'zi hollarda yaxshi faollik ko'rsatsa-da, iqtisodiy tomondan keng joriy qilinmadi.

Arzon metallar (Cu, Fe, Ni asosida) selektivlik past, katalizator tez deaktivlanishi kuzatilgani uchun amaliyotga keng kirmadi.

Metall-organik karkaslar (MOK) va yagona-atom katalizatorlar (YAK) XXI asrda paydo bo'ldi. Yagona-atomli oltin, palladiy yoki ruteniy atomlari yuqori selektivlik va barqarorlik ko'rsatmoqda. Bu yo'nalish hozirgi kunda eng istiqbolli hisoblanadi.

Ushbu davrda texnologik muammolar tufayli ko'plab zavodlar boshqa yo'l – etilen asosida vinilxlorid monomeri olish jarayoniga o'tdi (etilendan dixlor etilen va undan vinilxlorid monomeri).[6]

### **Zamonaviy bosqich: nanosimli oltin va geterogen kataliz (2000-yildan hozirgacha)**

2000-yillarga kelib nanotexnologiya va kataliz bo'yicha yirik yutuqlar natijasida nanosimli oltin katalizatorlari (Au/C) ishlab chiqildi. Britaniya olimi Graham Hutchings boshchiligidagi olib borilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, oltinning nanozarrachalari atsetilen va vodorod xlorid reaksiyasida simobga qaraganda ham samarali bo'lishi mumkin.

Oltin katalizatorining mexanizmi

Oltinning yuqori faolligi nanomiqyosdagi effektlar bilan izohlanadi: (kattaroq zarracha) oltin inert bo'lib qoladi. 1–5 nm diametrdagi nanozarrachalar yuzasida elektron tuzilishi o'zgaradi. Bu esa atsetilen molekulalarining adsorbsiyasi va faollashishini osonlashtiradi.[7]

Umumiy reaksiya:



Adsorbsiyalangan bosqich: Atsetilen va HCl oltin yuzasida adsorbsiyalanadi. Faollashuv:  $\pi$ -bog' atsetilenning elektronlari oltin nanoyuzasi bilan o'zaro ta'sirlashadi.

### **Au/C katalizatorining afzalliklari**

1. Ekologik xavfsiz – simob chiqindilari yo'q.
2. Selektivlik yuqori – >95% ( $\text{HgCl}_2$  bilan teng yoki undan yuqori).
3. Barqarorlik – uzoqroq muddatda faoliyatini saqlaydi.
4. Samaradorlik – har bir oltin atomi faol markaz sifatida ishlatilishi mumkin (ayniqsa, SAC texnologiyasida).
5. Moslashuvchanlik – turli tashuvchilar (aktiv ko'mir,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , MOF) bilan birga qo'llanishi mumkin.

### **Cheklovlari**

1. Narxi: oltin qimmat, katta hajmda iqtisodiy muammo tug'diradi.
2. Nanozarrachalarning aglomeratsiyasi: vaqt o'tishi bilan nanozarrachalar yiriklashadi → faol markazlar kamayadi.
3. Sanoat joriy etilishi: laboratoriya va pilot o'lchamda yuqori natijalar bo'lsa-da, butun dunyo miqyosida hali simob jarayonini to'liq almashtirmagan.[8]

### **Keyingi bosqich, yagona-atomli katalizatorlar (YAK)**

2010-yillardan boshlab Hutchings guruhi va Xitoydagi bir nechta ilmiy markazlar single-atom catalysts (YAK) ishlab chiqdi. YAK texnologiyasida oltin atomlari tashuvchi yuzasida yagona atom shaklida joylashadi. Bu usul oltindan maksimal foydalanish imkonini beradi "har bir atom - faol markaz" printsipi. YAK katalizatorlari barqarorroq, iqtisodiy jihatdan samaraliroq va selektivligi yuqori.[9]

**Sanoatdagi ahvoli**

Xitoyda bir nechta pilot zavodlar Au/C va Au YAK katalizatorlarini sinovdan o'tkazgan. Natijalar simob jarayoniga teng yoki undan yuqori samaradorlik ko'rsatgan. Yevropa va AQShda asosiy ishlab chiqarish hali ham etilen  $\rightarrow$  etilindixlor  $\rightarrow$  vinilxlorid monomeri yo'liga asoslangan, ammo oltin katalizatorlari atsetilen asosidagi jarayonni ekologik jihatdan qayta tiklash imkoniyatini beradi.[10]

1-jadval

**HgCl<sub>2</sub> va Au/C katalizatorlari taqqoslanishi**

| Xususiyat           | HgCl <sub>2</sub> /C (an'anaviy)   | Au/C (nano)             | Au YAK (yagona-atomli)                         |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|
| Selektivlik         | ~95%                               | >95%                    | ~98%                                           |
| Barqarorlik         | Tez deaktivlanadi (sublimatsiya)   | O'rtacha                | Juda yuqori                                    |
| Ekologik xavfsizlik | Juda past (toksik chiqindilar)     | Yuqori                  | Yuqori                                         |
| Narxi               | Nisbatan arzon                     | Qimmat (oltin)          | Oltindan samaraliroq foydalaniladi             |
| Sanoat qo'llanishi  | 1930–1980-yillarda global standart | Pilot zavodlar, Xitoyda | Hozirgi kunda ilmiy-sanoat izlanish bosqichida |

**XULOSA**

Vinilxlorid monomerining katalitik sintezida katalizatorlarning rivojlanish tarixi quyidagicha umumlashtiriladi:

1. 1835–1912 – laboratoriya tajribalari, VCM va PVX kashf etilishi.
2. 1930–1970 – HgCl<sub>2</sub> katalizatorlari asosida sanoatlashuv davri.
3. 1975–1990 – simobning ekologik xavfi sababli alternativ katalizator izlanishlari.
4. 2000-yildan keyin – nanosimli oltin va heterogen katalizatorlar rivoji, simobsiz texnologiyalar.

Bugungi kunda asosiy maqsad — samarali, barqaror va ekologik xavfsiz katalizatorlar yaratish. Shu bois yagona-atom katalizatorlari va MOF-lar eng istiqbolli yo'nalish hisoblanadi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Hutchings, G. J. (2010). Catalysis: Mercury-free catalysts for vinyl chloride production. **Nature Chemistry**, 2(1), 12–13. <https://doi.org/10.1038/nchem.487>
2. Jones, J. et al. (2016). Catalytic applications of single-atom sites in Au/C catalysts. **Science**, 353(6295), 150–154. <https://doi.org/10.1126/science.aaf8800>
3. Conte, M. et al. (2007). Hydrochlorination of acetylene using supported gold catalysts. **Science**, 313(5785), 187–189. <https://doi.org/10.1126/science.1126911>
4. Zhang, H. et al. (2016). Single-atom gold catalysts for acetylene hydrochlorination. **Nature Communications**, 7, 12245. <https://doi.org/10.1038/ncomms12245>
5. Johnston, P. et al. (2015). The development of alternative catalysts to mercury for the hydrochlorination of acetylene. **Green Chemistry**, 17(5), 2731–2739. <https://doi.org/10.1039/C5GC00208C>
6. Lin, M. et al. (2014). Gold-catalyzed hydrochlorination of acetylene: A green route to vinyl chloride monomer. **ACS Catalysis**, 4(12), 4496–4500. <https://doi.org/10.1021/cs500950k>
7. Wang, A., Li, J., & Zhang, T. (2018). Heterogeneous single-atom catalysis: A new frontier in VCM synthesis. **Nature Reviews Chemistry**, 2(6), 65–81. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0005-6>
8. Hutchings, G. J. (2019). From mercury to gold: The story of acetylene hydrochlorination. **Catalysis Today**, 338, 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.012>
9. Zhang, T. & Hutchings, G. J. (2020). Catalyst development for green vinyl chloride production. **Chemical Society Reviews**, 49(24), 8752–8773. <https://doi.org/10.1039/D0CS00425C>
10. Kreutzer, H. (2009). The vinyl chloride process: A case study in sustainable industrial chemistry. **Journal of Cleaner Production**, 17(1), 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.03.004>