



UDK:547-316

Nigina RUZIQULOVA,
Navoiy davlat universiteti tayanch doktoranti
Husniddin VAPOYEV,
Navoiy davlat konchilik va texnologiya universiteti professori, t.f.d
Sardor QODIROV,
Navoiy davlat konchilik va texnologiya universiteti Kimyo texnologiya kafedrasida katta o'qituvchisi t.f.b.d. (PhD)
Tel: +998-94-459-29-22
E-mail: ruziqulovanigina4@gmail.com

Toshkent davlat texnika universiteti professori k.f.d. G.A.Ixtiyarova taqrizi asosida

ATSETALDEGID HOSIL BO'LISH UNUMIGA IKKI KOMPONENTLI KATALIZATORLAR TA'SIRI

Annotatsiya

Atsetilen gidratlanishi asosida atsetaldegid va atsetonni birgalikda sintez qilish uchun yangi ikki komponentli katalizatorlar tayyorlandi va o'rganildi. Atsetaldegid sintezida ishlatilgan chiqindi KKF katalizatori analiz qilinib tarkibi aniqlandi. Olingan analiz natijalari asosida KKF katalizator tarkibidan faol modda hisoblangan kadmiy oksidi ajratib olindi va turli xil yangi markali katalizatorlar tayyorlandi (KKM-1, KKM-2, KKM-3, KKM-4, KKM-5, KKM-6). Katalizator o'zagi sifatida kaolinning turli markalaridan foydalanildi. Ushbu katalizatorlar qo'llanib ko'rilganda, atsetaldiged hamda atseton moddasi sintezi jarayonida yuqori unumli KKM - 4 markali katalizatori berganligi aniqlandi. Shuningdek katalizatorlarning mexanik mustahkamligi va xromotografik analiz tahlili, IQ spektroskopiyasi o'rganildi. **Kalit so'zlar:** Atsetaldegid, asetilen, atseton, KKF (kadmiy kalsiy fosfat), kaolin, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃(PO₄)₂, Purolite C – 100 kationit mis atsetat.

ВЛИЯНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Аннотация

Приготовлены и исследованы новые двухкомпонентные катализаторы совместного синтеза ацетальдегида и ацетона на основе гидратации ацетилена. Проведен анализ отработанного катализатора ККФ, используемого в синтезе ацетальдегида, и определен его состав. На основании полученных результатов анализов из состава катализатора ККФ был выделен оксид кадмия, считающийся действующим веществом, и приготовлены различные новые марки катализаторов (KKM-1, KKM-2, KKM-3, KKM-4, KKM-5), -5, KKM -6). В качестве ядра катализатора использовались различные сорта каолина. При испытании этих катализаторов было установлено, что катализатор KKM-4 дал наибольший выход в синтезе ацетальдегида и ацетона. Также были изучены механическая прочность катализаторов, а также хроматографический анализ и ИК-спектроскопия. **Ключевые слова:** ацетальдегид, ацетилен, ацетон, СКФ (фосфат кадмия и кальция), каолин, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃(PO₄)₂, катионит ацетат меди Purolite C – 100.

EFFECT OF TWO-COMPONENT CATALYST ON THE PRODUCTION OF ACETALDEHYDE

Annotation

New two-component catalysts for the co-synthesis of acetaldehyde and acetone based on acetylene hydration were prepared and studied. The waste KKF catalyst used in the synthesis of acetaldehyde was analyzed and its composition was determined. Based on the obtained analysis results, cadmium oxide, which is considered an active substance, was isolated from the KKF catalyst composition and various new brands of catalysts were prepared (KKM-1, KKM-2, KKM-3, KKM-4, KKM-5, KKM-6). Different brands of kaolin were used as the catalyst core. When these catalysts were tested, it was found that the KKM - 4 brand catalyst gave the highest yield in the synthesis of acetaldehyde and acetone. The mechanical strength of the catalysts, as well as chromatographic analysis and IR spectroscopy, were also studied. **Key words:** Acetaldehyde, acetylene, acetone, KKF (cadmium calcium phosphate), kaolin, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃(PO₄)₂, Purolite C - 100 cationic copper acetate.

Kirish. Hozirgi vaqtda sirka aldegid asosan 360-410°C haroratda kadmiy kaltsiy fosfat katalizatori (KKF) ishtirokida atsetilenning gidratlanishidan hosil bo'ladi. Doimiy faollikka ega KKF katalizatori 72 soat davomidan so'ng regeneratsiya qilindi va uning ish samaradorligi yana qayta uzaytirildi [1].

Ushbu tadqiqot ishida kadmiy kaltsiy fosfat katalizatori qayta ishlanib, katalizatorning tarkibidagi faol kadmiy ajratib olindi va yangi katalizatorlar tayyorlandi. Yangi tayyorlangan katalizatorning o'zagi sifatida kaolin mineralining turli xil markalari (1-jadval) ishlatildi [2].

1-jadval

Oltintog' kaolini va Angren kaolini turli markalarining kimyoviy tarkibi

Xomashyo nomi	Kimyoviy tarkib, %									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃ um/P ₂ O ₅	k.y.m
Oltintog' kaolini	20,1	58,5	1,94	0,3	1,71	3,20	2,44	2,69	1,04	8,07
AKT-10	13,7	77,6	1,0	0,3	0,53		0,56		-	13,9

AKF-78	36,9	46,8	0,5	0,4	0,18	0,24	0,02	0,38	-	13,2
--------	------	------	-----	-----	------	------	------	------	---	------

Oltintog' boyitilgan kaolinining asosiy qismi kaolinitdan tarkib topgan. Kaolinit 500-600°C haroratda qizdirilganda issiqlik yutiladi, 540-560°C da endotermik o'sish (pik) hosil bo'ladi va fizikaviy bog'langan suvlar chiqib ketadi. Harorat ko'tarilishi bilan (700-840°C) harorat oraliqida, dastlab metakaolin, silimanit ($Al[AlSiO_5]$) yoki kianit ($Al_2[SiO_4]O$), so'ngra esa birlamchi mullit ($Al_6Si_2O_{13}$) hosil bo'lib, kimyoviy tuzilishi rombik singoniya, sillimanit strukturasi yaqinroq ammo mullitda sezilarli darajada Si va O atomlari tartiblashganligi bilan farq qiladigan struktura tuzilishi hosil bo'ladi [3].

Atsetaldegid hamda atseton ishlab chiqarishning ma'lum jarayonlari orasida uning geterogen-katalitik atsetilen gidratatsiyasi bilan sintezi eng istiqbolli hisoblanadi. Ushbu usulning afzalliklari sirka aldegidini ishlab chiqarish uchun mavjud qurilmalarda jarayonni o'tkazish imkoniyatini o'z ichiga oladi. Kadmiy kalsiy fosfat katalizatorini kaolin kadmiy mis katalizatori bilan almashtirish kataliz tarkibidagi aldegid hamda atsetonning ko'payishiga olib keladi va shu bilan sirka aldegid hamda atsetonni birgalikda ishlab chiqarish yo'llarini ochadi. Atsetilen gidratatsiyasi bilan sirka aldegid va atsetonni birgalikda ishlab chiqarish jarayoni ko'p funksional katalizatorlar ishtirokida olib borildi.

Ushbu tadqiqot ishida kaolin o'zagining turli markalaridan foydalanildi. Kaolin mineralining kristall strukturasi ikki qatlamli qavatdan, biri kremniy-kislorodli tetraedrik qatlam va ikkinchisi alyumino-kislorod gidrosilli oktaedrik qatlamdan tashkil topgan. Kaolinitning Moos shkalasi bo'yicha qattiqligi 2-2,5; zichligi 2,61-2,68 g/sm³, yog'simon, gilsimon massa bo'lib, u elektron mikroskop ostida tekshirilganda, mayda oltiqirrali kristallardan iboratligi kuzatildi. Kaolinlarni boyitishda unumdorlikni oshirish uchun kaogulyantlardan foydalaniladi. Boyitish jarayoni effekti tarkibdagi Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 oksidlari bilan baholanadi.

Tadqiqot obyekti va usullari. Ushbu tadqiqot obyekti atsetilen va suv asosida "Navoiyazot" Ajda ishlab chiqarilayotgan atsetaldegid moddasi va qo'shimcha modda sifatida hosil bo'layotgan atseton hamda kroton aldegid hosil qilish jarayonidir. Ishda turli faol tarkibiy qismlarga ega kadmiy oksidi (CdO), mis oksidi (CuO) va kaolin mineraliga asoslangan katalizatorlar tayyorlanildi.

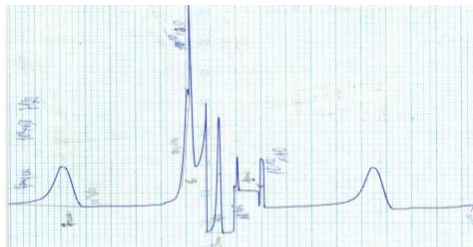
Vazifalarni hal qilish uchun quyidagi tadqiqot usullaridan foydalanildi: fizik-kimyoviy tahlil usullari, analitik tahlil usuli Navoiyazot Aj laboratoriyasida, xromotografik analiz usullari Svet-500 markali qurilmada, katalizatorlarning mustahkamligi SHIMADZU AGS-X-50 kN qurilmasida, hamda IQ spektroskopiyasi o'rganildi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Tadqiqot ishida atsetilenni gidratlash orqali olingan atsetaldegidning geterogen katalitik reaksiyalari o'rganildi. Atsetaldegid sintezi uchun turli tarkibdagi katalizatorlar ishlab chiqildi. Katalizator o'zaklari sifatida modifikatsiyalangan Oltintog' boyitilgan kaolini va Angren kaolinining turli markalaridan foydalanildi.

KKF katalizatorini qayta ishlash jarayonida ajratib olingan $Cd(OH)_2$ dan sof kadmiy ajratib olish uchun eritma Purolite C – 100 kationitdan o'tkazildi.

Kationitdan o'tkazilgan eritma kimyoviy tahlilga berildi. Tahlil natijalari bo'yicha kationit barcha Cd ni o'zida saqlab qolgani va eritmada Cd yo'qligi aniqlandi. Shundan so'ng, kationitdan Cd ni ajratib olish uchun desorbsiya jarayoni amalga oshirildi. Tahlil natijasiga ko'ra eritma tarkibida CdO mavjudligi aniqlandi. Ajratib olingan CdO dan yangi katalizatorlar tayyorlashda foydalanildi (KKM-1, KKM-2, KKM-3, KKM-4, KKM-5, KKM-6).

Atsetilen gidratlanishi bilan atsetaldegid va atsetonni birgalikda sintez qilish uchun yangi tayyorlangan katalizatorlardan foydalanildi. Sintez qilingan atsetaldegid va atseton Svet-500 markali qurilmada xromotografik analiz qilindi va natijalari quyidagi 1-rasmda keltirilgan.



1-rasm. Sintez qilingan atsetaldegid va atsetonning xromatogrammasi

Analiz natijalari shuni ko'rsatadiki (1-rasm), KKM markali katalizatori yordamida sintez qilingan mahsulot yani atsetaldegid aralashmada 58 % ni tashkil etganini ko'rish mumkin. Mahsulot haydab olingandan so'ng unum 76 % ga yetdi.

Atsetilen va suv asosidagi atsetaldegid va atseton hosil bo'lishining turli haroratlarda sintezi o'rganildi va ularning natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

Atsetaldegid sintezida ishlatilgan yangi katalizatorlarning harorat va tabiatga bog'liqligi

№	Katalizatorlar nomlari va tarkibi, %	Harorat, °C	Sintez qilingan mahsulotlar, %		
			Atsetaldegid	Atseton	Qo'shimchamoddalar
1	KKM-1. (kaolin-82,0, CdO -13,0, CuO -5,0)	350	34	11	55
		365	39	14	47
		380	42	17	41
		395	46	19	35
		410	48	21	31
		425	34	15	51
		440	29	8	63
2	KKM-2. (kaolin-77,0, CdO -13,0, CuO -10,0)	350	38	14	48
		365	40	19	41
		380	44	20	36
		395	49	21	30
		410	51	23	26
		425	36	19	45
3	KKM-3. (kaolin-72,0, CdO -13,0, CuO -15,0)	440	30	14	56
		350	37	16	47
		365	40	19	41

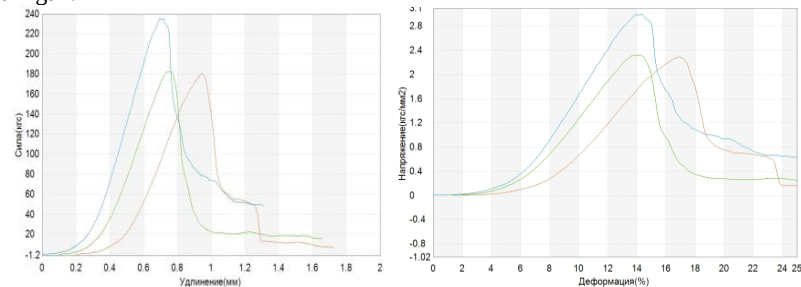
		380	46	21	33
		395	49	24	27
		410	55	25	20
		425	32	8	60
		440	29	7	64
4	KKM-4. (kaolin-67,0, CdO-13,0, CuO-20,0)	350	37	17	46
		365	45	19	36
		380	51	21	28
		395	63	22	15
		410	76	22	2
		425	42	20	38
5	KKM-5. (kaolin-62,0, CdO-13,0, CuO-25,0)	440	33	16	51
		350	27	6	67
		365	30	9	61
		380	33	12	55
		395	36	14	50
		410	40	18	42
6	KKM-6. (kaolin-57,0, CdO-13,0, CuO-30,0)	425	34	13	53
		440	30	12	58
		350	19	4	77
		365	24	5	71
		380	29	7	64
		395	32	9	59
		410	36	11	53
		425	30	8	62
		440	25	5	70

Ushbu 2-jadvaldan ko`rinib turibdiki, 350-410°C haroratlar oralig`ida atsetaldegid va atseton hosil bo`lish unumi tegishli KKM-1 katalizatorida 34% dan 48% gacha, 11% dan 21% gacha; KKM-2 katalizatorida 38% dan 51% gacha, 14% dan 23% gacha; KKM-3 katalizatorida 37% dan 55% gacha, 16% dan 25% gacha; KKM-4 katalizatorida 37% dan 76% gacha, 17% dan 22% gacha; KKM-5 katalizatorida 27% dan 40% gacha, 6% dan 18% gacha; KKM-6 katalizatorida 19% dan 36% gacha, 4% dan 11% gacha mos ravishda ortib borishi kuzatildi.

Haroratning 410 °C dan oshishi bilan asosiy faol modda hisoblangan kadmiy oksidining zaharlanishiga olib keladi. Natijada atsetaldegidning hosil bo`lish unumi pasaya boshlaydi. Haroratning oshishi bilan kadmiy oksidining metall kadmiy holatiga o'tishi kuchayadi va katalizatorning faolligi pasayadi [4].

Katalizatorlarning asosiy xususiyatlaridan yana biri ularning mexanik mustahkamligidir.

Tayyorlangan katalizatorlar orasida KKM-4 markali katalizator boshqalariga qaraganda aktiv va uzoq muddat davomida ishladi. KKM-4 markali tayyorlangan katalizatorning mustahkamligi SHIMADZU AGS-X-50 kN qurilmasida o`rganildi va uning natijalari 2-rasmda keltirilgan.



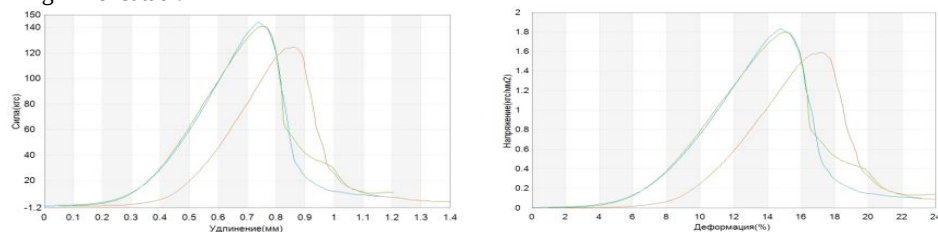
2-rasm. KKM-4 katalizatorini ishlatishdan oldingi bosim kuchining ta'siri

Tadqiqot natijalarining tahlili (2-rasm) shuni ko'rsatadiki, katalizatorni ishlatishdan oldin va keyin maksimal mustahkamlik o'rtacha 24,1363 kgk va 19,1807 kgk mos ravishda tashkil etdi. Bunda maksimal mustahkamlikning pasayishi kuzatildi, bu katalizatoridan ma'lum vaqt foydalanilgandan so'ng katalizator mustahkamligining biroz pasayishini ko'rsatadi.

Bundan tashqari maksimal katalizator kuchlanishi ham tahlil qilindi. Tahlillar natijasi shuni ko'rsatadiki, katalizatorni ishlatishdan oldin va undan keyin maksimal kuchlanish o'rtacha 22,3922 kgk/mm² va 18,7365 kgk/mm² tashkil etdi. Maksimal kuchlanishning o'rtacha pasayishi kuzatiladi, bu ma'lum vaqtdan keyin katalizatorning mustahkamligini pasayishini ko'rsatishi mumkin.

Bundan tashqari, katalizatorning deformatsiya xususiyatlari ham tahlil qilindi. Aniqlanishicha, foydalanishdan oldin va keyin katalizatorning deformatsiya xususiyatlarining o'rtacha qiymati mos ravishda 14,1113 % va 14,7109 % ni tashkil qildi. Maksimal deformatsiyaning yengil o'sishi aniqlandi.

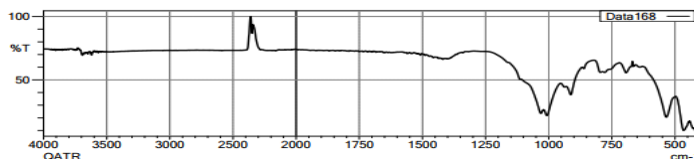
Umuman olganda, ma'lumotlar atsetaldegid sintezida qo'llanilgandan so'ng KKM-4 katalizatorining mustahkamligini biroz pasayishi mumkinligini ko'rsatadi.



3-rasm. KKM-4 katalizatorini ishlatilgandan keyingi bosim kuchining ta'siri

Bu sintez jarayonida kimyoviy o'zaro ta'sirlardan kelib chiqib, katalizatoridagi strukturaviy o'zgarishlarning natijasi bo'lishi mumkin.

Shuningdek, qo'llanilgan katalizatorlarning strukturasi o'rnatish uchun ularning IQ spektri olindi va natijalari 4-rasmda keltirilgan.

**4-rasm.** KKM-4 katalizatorini ishlatilishdan oldingi namunasining IQ spektri

Keltirilgan IQ-spektrida ko'rsatilgan turli tolalar va ularning tahlili quyidagicha bo'lishi mumkin:

4000–2500 cm^{-1} : Bu sohada odatda O-H bog'lari va suvning ko'rsatkichlari bilan bog'liq piklar mavjud bo'ladi. Agar katalizator tarkibida suv yoki gidroksidlar bo'lsa, bu sohada yuqori intensivlikdagi piklar ko'rinishi mumkin. Katalizatorlarning suvli fazalari yoki strukturalari shu sohada ifodalanadi.

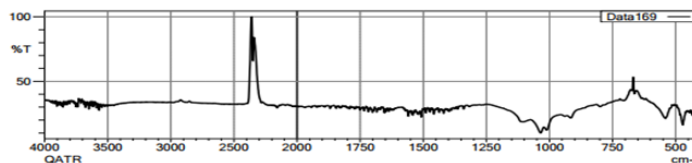
2500 cm^{-1} atrofidagi yuqori pik: bu asosan C-H bog'larining keltirilgan piki bo'lishi mumkin, bu karbonat birikmalarining mavjudligini ko'rsatishi mumkin. Mis va kadmiy birikmasidagi organik ligandlar yoki boshqa funksional guruhlar mavjud bo'lsa, ular bu sohada o'ziga xos piklarni ko'rsatishi mumkin.

1500–500 cm^{-1} sohasi: bu sohada metal-oksid (mis, kadmiy va kaolin) bog'larining piklari aks etadi. Odatda, ushbu sohada mis (Cu-O), kadmiy (Cd-O), va kaolin tarkibidagi silikatlar bilan bog'langan oksid guruhlarining piklari ko'rinadi.

Mis va kadmiy oksidlarining ko'rinishlari: ushbu ikki elementning oksidlangan holatlari (mis (II) oksid va kadmiy oksid) spektrda o'ziga xos piklar bilan ko'rinishi mumkin. Mis oksidi (CuO) va kadmiy oksidi (CdO) 800-600 cm^{-1} atrofida belgilangan piklarni ko'rsatishi mumkin.

Kaolin, silikat minerali, yuqori chastotalarga (yani 1100-500 cm^{-1} oralig'ida) oid cho'zilgan piklarni ko'rsatadi.

Shuningdek KKM-4 markali katalizatorni ishlatilishdan oldingi namunasining IQ spektri ham olindi va natijasi 5-rasmda keltirilgan.

**5-rasm.** KKM-4 katalizatorini ishlatilgandan keyingi namunasining IQ spektri

Olingan IQ-spektr bo'yicha kaolin, kadmiy va misdan tashkil topgan katalizatorning asosiy sohalarini va ularning spektral xususiyatlarini quyidagicha izohlash mumkin:

4000–2500 cm^{-1} oralig'i (gidroksil va suvga oid bog'lanishlar): bu sohada suv molekulariga oid O-H cho'zilish piki kuzatiladi. Agar kaolin minerali tarkibida bog'langan suv yoki gidroksil guruhlar mavjud bo'lsa, ular bu oralig'ida spektrda ko'rinishi mumkin. Qator cho'zilishlar gidroksil guruhlar mavjudligini ko'rsatadi, bu kaolinning strukturasi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

2500–2000 cm^{-1} oralig'i (organik birikmalar yoki C-H guruhlar): bu sohada

C-H cho'zilishlariga xos bo'lgan piklar kuzatiladi. Bu katalizatorning tarkibida organik moddalarning mavjudligini tasdiqlashi mumkin. 1750–1250 cm^{-1} oralig'i (asosiy funksional guruhlar): bu spektral sohada karbonat guruhlariga oid bog'lanishlar bo'lishi mumkin (masalan, CO_3^{2-}). Kaolin va boshqa oksid komponentlarining o'ziga xos vibratsion cho'zilishlari ham ushbu sohada aks etadi.

- 750–500 cm^{-1} oralig'i: - bu sohada kaolinga xos Si-O-Si va Al-O-Si guruhlarining bog'lanishlari aks etadi. Bu kaolinning kristall strukturasi tasdiqlovchi asosiy sohadir. Mis va kadmiy oksidlarining vibratsion cho'zilishlari ham aynan shu sohada kuzatiladi.

- 500 cm^{-1} dan past: bu sohada mis va kadmiyga xos bo'lgan metall-oksid vibratsiyalari mavjud bo'lishi mumkin (Cu-O va Cd-O).

Tahlil natijalari bo'yicha quyidagicha yakuniy xulosalar qilindi:

-kaolinning asosiy spektral xarakteristikasi Si-O-Si va Al-O-Si cho'zilishlari bilan bog'liq; Cu-O va Cd-O guruhlar spektrning past chastotali qismida (800–500 cm^{-1}) kuzatiladi; 4000–3000 cm^{-1} oralig'ida gidroksil guruhlarining keng cho'zilishlari kuzatiladi, bu kaolinning tuzilishi va gidratlanish darajasiga bog'liq.

Xulosa. Ushbu tadqiqot ishida atsetilen va suv asosidagi geterogen katalitik usul yordamida atsetaldegidni sintez qilish bo'yicha tadqiqot natijalari taqdim etildi. Chiqindi KKF tarkibidan CdO ajratib olindi. Ajratib olingan CdO yangi markali katalizatorlar tayyorlash uchun ishlatildi (KKM-1, KKM -2, KKM -3, KKM -4, KKM -5, KKM -6).

Tayyorlangan katalizatorlar orasidagi atsetaldegid va atsetonning eng yuqori hosil bo'lish unumi KKM-4 katalizatori ishtirokida (76%) ekanligi aniqlandi.

Bundan tashqari, KKM-4 markali katalizatorining mexanik xususiyatlari o'rganildi. Atsetaldegid sintezi jarayonida katalizatorning dastlabgi va keyingi mexanik mustahkamligi aniqlandi. Sintez qilingan atsetaldegid va atseton moddalari xromotografik analiz qilindi, hamda IQ spektroskopiyasi o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. Икрамов А., Кулдошев А., Зиядуллаев А.Э. Сравнительные активности гетерогенных катализаторов на основе соединений металлов d-группы при гидратации ацетилена // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2022. 12(105). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14701> (дата обращения: 10.12.2024).

2. Ruziqulova N.B., Vapoev X.M., Umrzokov A.T. Chiqindi KKF katalizatorini qayta ishlab yangi katalizatorlar tayyorlash / fan va технологиялар taraqqiёti ilmiy – texnikaviy jurnal. №6/2024. 75
3. A.Umrzoqov, B.Muxiddinov, A.Ikramov, S.Nurmonov, H.Vapoev, Y.Jumanov. Азотфосфорсерусодержащие удобрения на основе плава аммиачной селитры, кызылкумской фосфоритовой муки и фосфогипса. Namangan davlat universiteti ilmiy axborotnomasi, [2024-5], ISSN:2181-1458, ISSN:2181-0427
4. Ikramov A., Korotaev A.V., Batirov B.B., Shirinov X.Sh., Yusupov B.D. Razrabotka i issledovanie svoystv novyx kataliticheskix sistem dlya gidratatsii aцetilena.// Ximicheskaya texnologiya. Kontrol i Upravlenie. –Tashkent, 2006. –№1. –S.18-21.