

GAZ FAZASIDA ALDOL-KONDENSATSIYALANISH JARAYONLARIGA MODIFIKATSIYALANGAN ALYUMOSILIKAT O'ZAKLI KATALIZATORLARNING KATALITIK FAOLLIGINI O'RGANISH

Abdulla Toshtemirovich Umrzoqov

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti dotsenti

Baxodir Faxriddinovich Muxiddinov

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti professori

Abduvaxab Ikramov

Toshkent kimyo texnologiya instituti professori

Suvonkul Erxonovich Nurmonov

O'zbekiston milliy universiteti professori

Husniddin Mirzoyevich Vapoev

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti professori

Yusuf Qurbonovich Jumanov

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti dotsenti

E-mail: umrzoqov1978@mail.ru.

Annotatsiya. Maqolada formaldegid va atsetaldegidning aldol-kondensatsiyasi jarayonlari o'rganilgan. Bug' fazasidagi geterogen katalitik usulda formaldegid va atsetaldegidning katalitik kondensatsiyasi tadqiqotlari natijalari keltirilgan. Aldol-kondensatsiyalanish jarayonlari uchun modifikatsiyalangan alyumosilikatli katalizatorlar yaratildi. Akrolein sintezi reaksiyalariga katalizatorlarning tuzilishi, tabiati va tarkibi, faol komponentning miqdori, harorat hamda boshlang'ich moddalar mol nisbatlari ta'sirlari o'rganildi. Kross-aldollanish reaksiyalari mahsulot unumiga formaldegid va atsetaldegid reagentlarining mol nisbatlari ta'sirlari ham o'rganildi. Katalitik aldol-kondensatsiyalanish reaksiyalari asosida akrolein kichik sanoat usulida sintez qilindi.

Kalit so'zlar: metanol, formaldegid, atsetaldegid, akrolein, geterogenkataliz, katalizator, kaolin, bentonit, faol komponent, mol nisbatlar, harorat

ИЗУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЫ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Абдулла Тоштемирович Умрзоқов

Доцент Навоийский государственный горно-технологический университет

Баходир Фахриддинович Мухиддинов

Профессор Навоийский государственный горно-технологический университет

Абдувахаб Икрамов

Профессор Ташкентский химико-технологический институт

Сувонкул Эрхонович Нурмонов

Профессор Национальный университет Узбекистана

Хусниддин Мирзоевич Вапоев

Профессор Навоийский государственный горно-технологический университет

Юсуф Қурбонович Жуманов

Доцент Навоийский государственный горно-технологический университет

E-mail: umrzoqov1978@mail.ru.

Аннотация. В статье исследуются процессы альдольной конденсации формальдегида и ацетальдегида. Представлены результаты исследований каталитической конденсации формальдегида и ацетальдегида гетерогенным каталитическим методом в паровой фазе. Модифицированные алюмосиликатные катализаторы были созданы для процессов альдольной конденсации. Были изучены влияние структуры, природы и состава катализаторов, количества активного компонента, температуры и мольных соотношений

исходных веществ на реакции синтеза акролеина. Реакции кросс-альдолирования также изучали влияние мольных соотношений реагентов формальдегида и ацетальдегида на выход продукта. На основе каталитических реакций альдольной конденсации акролеин был синтезирован пилотно-промышленным способом.

Ключевые слова: метанол, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, гетерогенный катализ, катализатор, каолин, бентонит, активный компонент, молярные соотношения, температура

RESEARCH OF CATALYTIC ACTIVITY OF MODIFIED ALUMOSYLICATE CATALISATORS IN ALDOL CONDENSATION PROCESSES IN GAS PHASE

Abdulla Umrzokov

Associate Professor at Navoi State Mining and Technology University

Bakhodir Mukhiddinov

Professor at Navoi State Mining and Technology University

Abduvakhab Ikramov

Professor at Tashkent institute of chemical technology

Suvonkul Nurmonov

Professor at National University of Uzbekistan

Khusnitdin Vapoyev

Professor at Navoi State Mining and Technology University

Yusuf Jumanov

Associate Professor at Navoi State Mining and Technology University

E-mail:umrzoqov1978@mail.ru.

Abstract. The paper studies the processes of aldol condensation of formaldehyde and acetaldehyde. The results of studies of catalytic condensation of formaldehyde and acetaldehyde by heterogeneous catalytic method in the vapour phase are presented. Modified aluminosilicate catalysts were designed for aldol condensation processes. The effects of structure, nature and composition of the catalysts, amount of active component, temperature and molar ratios of the starting substances on the reactions of acrolein synthesis were studied. Cross-aldolization reactions were also studied the effect of molar ratios of formaldehyde and acetaldehyde reactants on the product yield. On the basis of catalytic reactions of aldol condensation acrolein was synthesised by a pilot-industrial method.

Key words: methanol, formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, heterogeneous catalysis, catalyst, kaolin, bentonite, active ingredient, molar ratios, temperature

Kirish. Akrolein molekulasidagi to'yinmagan bog'ning mavjudligi akrolein asosida turli xossalarga ega bo'lgan maqsadli birikmalarni sintez qilish imkoniyatini beradi. Akrolein sintezida aldegidlarning aldol kondensatsiyasi samarali usullaridan biri hisoblanadi. Formaldegidning atsetaldegid bilan krosskondensatsiyasi akrolein va akrolein hosilalari – keyingi almashingan mahsulotlari 1,3-propandiol, turli xil polimerlar ishlab chiqarishning alternativ usullaridan hisoblanadi. Akrolein asosida sintetik usullar bilan sanoat miqyosida ko'plab organik moddalar olish mumkin. Akrolein glitserin, glutardialdegid, akril kislota, piridin va piridin hosilalari, aminokislotalar (metionin), poliakrolein boshqa turli qimmatli organik birikmalar ishlab chiqarishda muhim modda hisoblanadi.

Tadqiqotchilar tomonidan bug' fazasida atsetaldegid konversiyasiga klinoptilolitning Na^+ , Ni^{2+} , Fe^{3+} kation almashinuvi shakllarining faolligi bilan kroton aldegidga nisbatan katalitik selektivligiga ta'siri, MgO/SiO_2 va $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ katalizatorlarida atsetaldegidning kroton aldegidga aldolanishidagi selektivligi 85% gacha borishi, N,N-dimetilatsetamid, suv va toluol erituvchilari muhitida birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi amin tuzlari ishtirokida formaldegid va atsetaldegidning gomo va kross-kondensatsiyasi reaksiyalari, atsetaldegidning turli aromatik aldegidlar bilan biokatalitik aldol-kondensatsiyasi orqali aromatik α,β -to'yinmagan aldegidlari

sintezi, xiral aromatik 1,3-diollarni bir komponentli ikki bosqichli kimyoviy-fermentativ usulda samarali ishlab chiqarish jarayonlari turli xil gomogen va geterogen katalizatorlar, harorat, bosim va boshqa omillarning ta'siri keng o'rganilgan [1-4].

Tabiiy qatlamli alyumosilikatlarning asosiy kimyoviy tarkibi SiO_2 (30-70%), Al_2O_3 (10-40%) va turli qo'shimchalardan iborat. Qatlamli silikatlar asosan tetraedral kremniy-kislorod (T-panjara) va oktaedr shaklidagi Al yoki Mg ning kislorod-gidroksil panjara (O-panjara) tuzilishida uchraydi. Qatlamli silikatlar 1:1 va 2:1 kabi turga bo'linadi: 1:1 tuzilishli qatlamli alyumosilikatlarda kremniy-kislorodli tetraedrlar panjarasi Al^{3+} , Fe^{2+} yoki Mg^{2+} oktaedr panjarasi bilan bog'langan shaklda uchraydi. Kaolinitning ushbu turdagi qatlamlari asosan elektroneytral hisoblanadi. Kaolinitning kristall strukturasi ikki qatlamli qavatdan, biri kremniy-kislorodli tetraedrik qatlam va ikkinchisi alyumino-kislorod gidroksilli oktaedrik qatlamdan tashkil topgan. Kaolinitlardagi bir-biriga nisbatan parallel joylashgan gidroksil guruhlar qatlamlari oktaedr panjarasi kislorod atomlariga tutashgan tetraedral qo'shni qatlam o'rtasida vodorod bog'larini hosil qiladi.

Montmorillonit - bu uch qatlamli tuzilishli: bir-biriga qaragan ikki qatlamli kremniy-kislorodli tetraedr, ikkala tomoni alyumogidroksilli oktaedr qatlamlari bilan qoplangan. 2:1 tuzilishga ega qatlamli silikatlarda oktaedral panjara kremniy-kislorod tetraedri o'rtasida joylashgan bo'ladi. Montmorillonit ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) kristall panjaralari kationlar va anionlar qatlamli tuzilishi bilan xarakterlanadi. Montmorillonit gillari yuqori (60-150 mekv/100g) kation almashinuvi sig'imi bilan ajralib turadi [5-8].

1-jadvalda Oltintog' kaolini, Navbahor bentoniti va Angren kaolinining turli markalari minerologik tarkibi keltirilgan.

1-jadval

Oltintog' kaolini, Navbahor bentoniti va Angren kaolinining turli markalari minerologik tarkibi

Xomashyo nomi	Birikmalar tarkibi, %									
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	$\frac{\text{S}}{\text{O}_{3\text{um}} / \text{P}_2\text{O}_5}$	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
Bentonit (PBG) markasi	13,6	56,2	6,5	0,6	3,76	0,69	0,98	2,2	0,92	15,4
Bentonit (PPD) markasi	8,7	46,8	-	-	2,74	10,1	-	1,6	1,99	24,3
Bentonit (PBV) markasi	13,7	57,9	5,1	0,4	1,84	0,48	1,53	1,75	0,43	16,7
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

1-jadvalning ko'rsatishicha, ushbu mahalliy turdagi xomashyolardan geterogen kataliz jarayonlari uchun kimyo sanoatida istiqbolli katalizator o'zagi sifatida foydalanish imkonini beradi va yaratilgan katalizatorlarning tannarxi arzon bo'lishini ta'minlaydi.

Tajriba qismi.

Mahalliy xomashyolar - Oltintog' kaolini, Navbahor bentoniti va Angren kaolini asosida alyumosili katkatalizator o'zaklari tayyorlash

Boyitish jarayoni effekti tarkibdagi Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 oksidlari bilan baholanadi. Imkon qadar kaolinit minerali tarkibiga yaqin konsentrat olish talab etiladi. Kaolinlarni boyitishda unumdorlikni oshirish uchun kaogulyantlardan foydalaniladi. Atsetaldegid va formaldegidning aldollarish jarayonlari akrolein sintezidagi eng qulay va istiqbolli usul hisoblanadi. Mahalliy xomashyolar - Oltintog' kaolini, Navbahor bentoniti va Angren kaolini o'zaklari asosida yaratilgan katalizatorlar orqali akrolein va akrolein asosidagi organik moddalarni sintez qilish to'g'risidagi ma'lumotlar asosan patent xarakterga ega hisoblanadi [9-11].

Oltintog' boyitilgan kaolinining asosiy qismi kaolinitdan, Navbahor bentonitining asosiy qismi montmorillonitdan tarkib topganligi sababli organik sintez jarayonlariga katalizatorlar ishlab chiqarish uchun katta imkoniyatlarga ega. Aldollanish reaksiyalari uchun eng yaxshi teksturali xususiyatlarini saqlagan holda Oltintog' kaolinli konsentrat, Navbahor bentoniti va Angren kaolinining turli markalaridan mineral va organik moddalar peptizatorligidagi faol komponentli katalizatorlari yaratildi. Yaratilgan katalizatorlar aldollanish jarayonlari uchun selektiv ta'sir qiluvchi katalizator ekanligi aniqlandi.

Oltintog' boyitilgan kaolini va Navbahor bentoniti va Angren kaolinining turli navlari tarkibidagi turli organik moddalardan tozalash uchun haroratni 100°C boshlab 50°C intervalda 600°C gacha olib borildi va 600°C da 3 soat davomida toblandi. Termik qayta ishlangan sorbentlar 25% li HCl bilan kislotali qayta ishlandi va distillangan suv bilan yuvildi. Termik va kislotali qayta ishlangan sorbentlar 100-200°C haroratda gidrotermik usulda modifikatsiya qilindi. PAA koagulyantidan foydalanib modifikatsiyalash jarayonlari amalga oshirildi. Bunda 250 mlli konussimon kolbaga 50 gr Navbahor bentoniti (Oltintog' va Angren kaolini) namunasi va 200 ml 10%li HCl kislotasi silindrlidishga aralashtirilib solindi. So'ngra kolbaning og'zi qarama-qarshi sovituvchi sovitgichga ulandi va 3 soat mobaynida propellerli aralashtirgichda aralashtirib turilishi nazorat qilib turildi. Olingan suspenziyalar "belting" materiali orqali filtrlendi. Tarkibda kislotasi qoldig'i qolmasligi uchun yaxshilab, toki AgNO₃ eritmasi rangsizlangunicha suv bilan qoldiq yuvildi.

Kimyoviy idishga maydalangan 1kg xomashyo namunasi solindi. 3 lsuv, 40 ml 1% li suyuq shisha qo'shildi va 1% li 90 ml PAA eritmasi bilan namuna aralashtirildi. Komponentlar propellerli aralashtirgichda aralashtirilib suspenziya hosil qilindi. So'ngra ketma-ket 1mm, 0,1mm, 0,05mmli elaklardan o'tkaziladi. Donadorlik tarkibi mos ravishda: >1mm-195gr; 1,0 -0,1 mm-210gr; 0,1-0,05mm-30 grammni tashkil etdi. Quritish shkafida 560 gr boyitilgan kaolin olindi.

Komponentlarni boyitishda koagulyant sifatida, Ca(OH)₂, CaCl₂, KMS va PAA lardan foydalanish mumkin.

Modifikatsiyalangan sorbent chinni havonchada maydalab olinadi va kichik o'lchamli (500nmli) elakda elab olinadi. Tayyorlangan o'zakka 50 gr metilsellyuloza aralashtiriladi, 88% li fosfat kislotasi va distillangan suv bilan qorishtirilib, hamir massa hosil qilinadi. Tayyor massa fileradan 4-6mm o'lchamda silindrik shaklda chiqariladi. Tayyorlangan o'zak 24 soat davomida xona haroratida quritiladi. Massasi analitik tarozida o'lchab olinadi. So'ngra 8 soat qurituvchi pechda 100-115°C da quritiladi. Keyin har 30 minut oralig'ida haroratni 50°C intervalda ko'tarib, harorat 600°Cga etkaziladi va kuydirish pechida shu haroratda 3 soat davomida kuydiriladi. Tayyor bo'lgan katalizator sovitiladi. So'ngra 24 soat eksikatorida saqlanadi. Massasi analitik tarozida o'lchab olinadi. So'ngra etarli miqdorda Mg(NO₃)₂ 55% li nitrat kislotada eritib olinadi. Eritma 70-80°C haroratda tayyorlangan o'zakka shimdiriladi. Yaratilgan katalizator 24 soat xona haroratida quritiladi. Keyin 2 soat qurituvchi pechda 100-115°C da quritiladi. So'ngra kuydirish pechida har 30 minut oralig'ida haroratni 50°C intervalga ko'tarib, 600°C haroratga etkaziladi va shu haroratda 3 soat davomida kuydiriladi. Tayyor bo'lgan katalizator sovitiladi va 24 soat eksikatorida saqlanadi. So'ngra katalizator chang va kuyindi mahsulotlardan elab olib tozalanadi. Tayyor bo'lgan katalizator laboratoriya tarozisida o'lchab olinadi. Aldol-kondensatsiya jarayonida faol component saqlagan modifikatsiyalangan katalizatorlar orqali akrolein sintez qilindi.

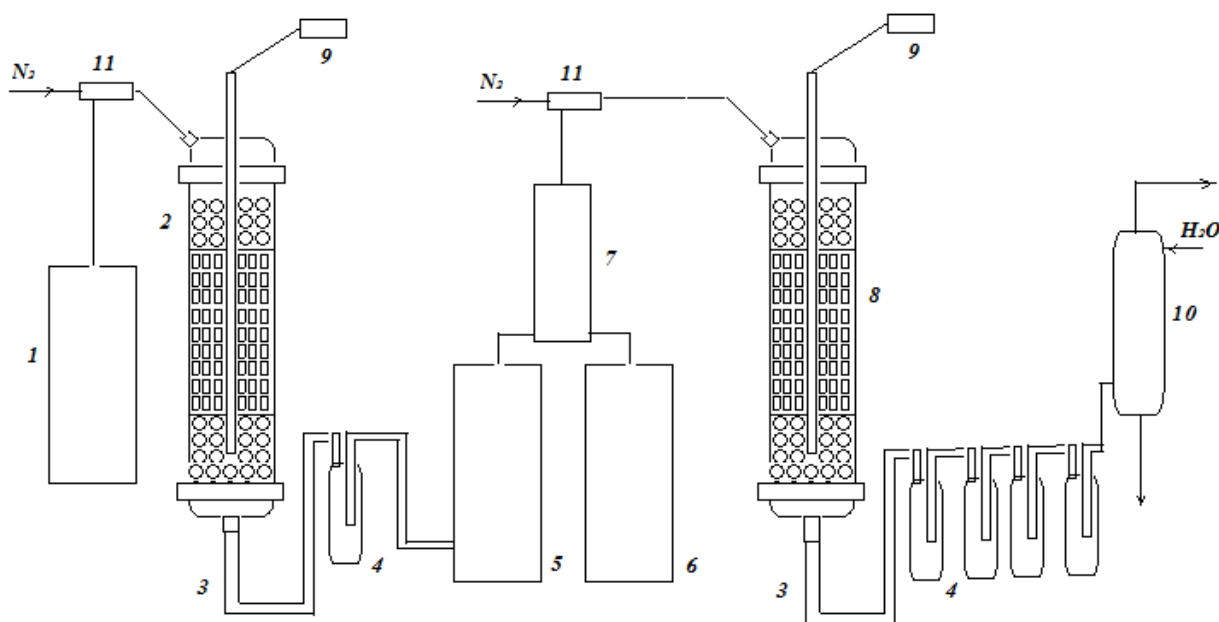
Olingan natijalar va ularning muhokamasi

Bug' fazasidagi formaldegid va atsetaldegidning katalitik kondensatsiyasi

Aldollanish ekzotermik jarayon hisoblanadi va haroratni optimol sharoitda olib borish mahsulot selektivligi uchun juda muhimdir. Asosli oksidlar va fosfatli birikmalar saqlagan katalizatorlar mahsulot unumini oshiradi. Reaksiya muhitida aldegidlarning gomo- kondensatsiyasi, polimerizatsiyalari kabi reaksiyalar sodir bo'ladi. Tadqiqot ishida metanolni degidrlash orqali olingan formaldegidning atsetaldegid bilan bug' fazasida geterogen katalitik aldol-kondensatsiya reaksiyalari o'rganilgan. Akrolein sintezi uchun turli tarkibdagi katalizatorlar ishlab chiqildi. Katalizator o'zaklari sifatida modifikatsiyalangan Oltintog' kaolini (OK), Navbahor bentoniti (NB) va Angren kaolini (AK) ning turli markalaridan foydalanildi. Ushbu katalizatorlar orqali mahsulot

unumiga katalizatorlar tabiati, faol komponentning miqdori, harorat, reagentlar mol nisbatlari kabi omillar ta'siri aniqlandi. Yaratilgan katalizatorlar aldolanish jarayonlari uchun selektiv ta'sir qiluvchi katalizator ekanligi aniqlandi.

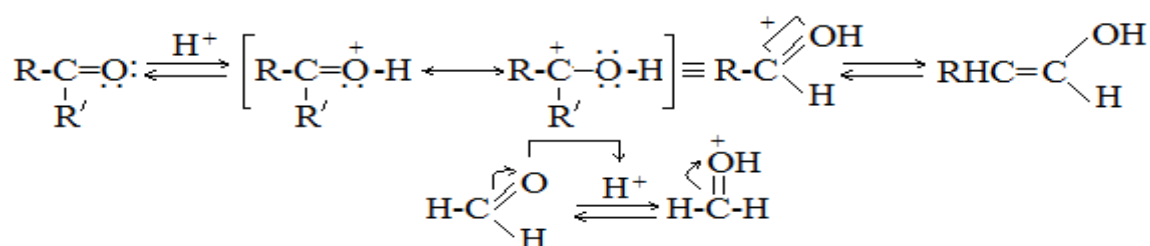
Katalitik aldol-kondensatsiyalanish reaksiyalari asosida akrolein sintezining kichik sanoat laboratoriya qurilmasi 1-rasmda keltirilgan.



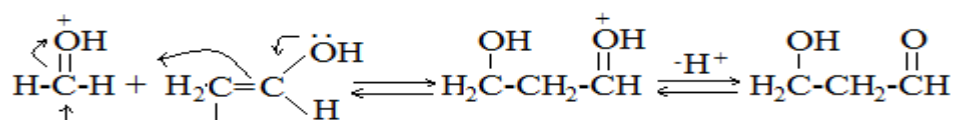
1-rasm. Katalitik aldol-kondensatsiyalanish reaksiyalari asosida akrolein sintezining kichik sanoat laboratoriya qurilmasi. 1,5,6- bug'latgich, 2,8- reaktor, 3- sovitgich, 4-yig'gich, 7- aralashtirgich, 9-harorat o'lchagich, 10- absorber, 11-azot gazi liniyasi injektori

Metanolni degidriqlash orqali sintezlangan formaldegid (FA) ning MgO-NB, MgO-OK va MgO-AK katalizatorlari ishtirokida atsetaldegid (AA) bilan katalitik kondensatsiyasi o'rganildi. Jarayon 250-300°C haroratlar oralig'ida olib borildi. Katalizatorning faolligini oshirish uchun turli xil promotorlar- H_3PO_4 , NH_4OH , CH_3COOH va peptizatorlar- 30%-karboksimetilsellyuloza eritmasi (KMS), poliakrilkislotasi tuzlari va boshqalardan foydalanildi. Bug'latgichda (1) metanol bug'latilib ZnO-K₂O-bentonitli katalizator joylashtirilgan degidriqlash (2) reaktoriga ($t \approx 500^\circ C$) beriladi. Sintez qilingan formaldegid va boshqa gazlar aralashmasi xavo sovitgichlarda (3) (xavo va Libix sovitgichlari) sovitilib, yig'gichlarda (4) kondensatlardan tozalanadi. Gaz holdagi formaldegid va atsetaldegid bug'latgichlarda (5 va 6) bug'latilib sarf o'lchagich orqali aralashtirgichga (7) beriladi. Aralashtirgichdagi formaldegid va atsetaldegid gazlari aralashmasi inert tashuvchi azot gazi (11) oqimida injeksion usul orqali reaktorga (8) ($t \approx 280-300^\circ C$) uzatiladi. Laboratoriya qurilmasining asosiy qismi reaktor hisoblanib, uning pastki qismiga simli to'r o'rnatilib, ustiga chinni bo'lakchalari qo'yiladi. So'ngra reaktorga katalizator namunasidan 100 gr joylashtiriladi va katalizatorning ustki qismi ham chinni bo'lakchalari (inert qavat) bilan to'ldiriladi. Inert qavat o'z navbatida boshlang'ich moddalarning tekis taqsimlanishiga va katalizator sirtidagi moddalarning katalizator harorati bilan bir xil bo'lishiga yordam beradi. Reaktor harorati harorat o'lchagich (9) orqali nazorat qilinadi. Reaksiya mahsulotlari sovitgich (3) orqali o'tkazilib yig'gichda (4) yig'ib olinadi. Reaksiyon gazlar suvli absorberdan (10) o'tkazilib reaksiyon muhitdan chiqariladi. Katalizat tarkibidagi moddalar fraksiyalari haydash orqali ajratib olinadi (akrolein qaynash harorat $t_{qayn} = 52-53^\circ C$), mahsulotlar tarkibi va unumi potensiomertik titrlash orqali aniqlandi. Akroleinning nur sindirish ko'rsatgichi IRF-22 qurilmasida aniqlandi $n_D^{20} - 1,4017$.

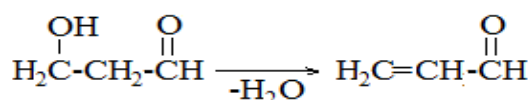
Aldegidlar juda kuchsiz asos hisoblanadi. Atsetaldegid va formaldegidning katalitik kondensatsiyasi aldol hosil bo'lishi va degidratlanish reaksiyalari orqali boradi. Kislotada tipidagi katalizatorlar atsetaldegidni faollashtirib protonlashi hisobiga karbonidagi uglerod atomlarining elektrofilligi ortadi va natijada karbonilli birikma enol shakliga o'tadi.



Enol formasidagi atsetaldegidning α -uglerodi atomidagi nukleofil markazlar bilan protonlangan formaldegidga ta'sirlashishidan protonning ajralishi natijasidan aldegidospirt hosil bo'ladi



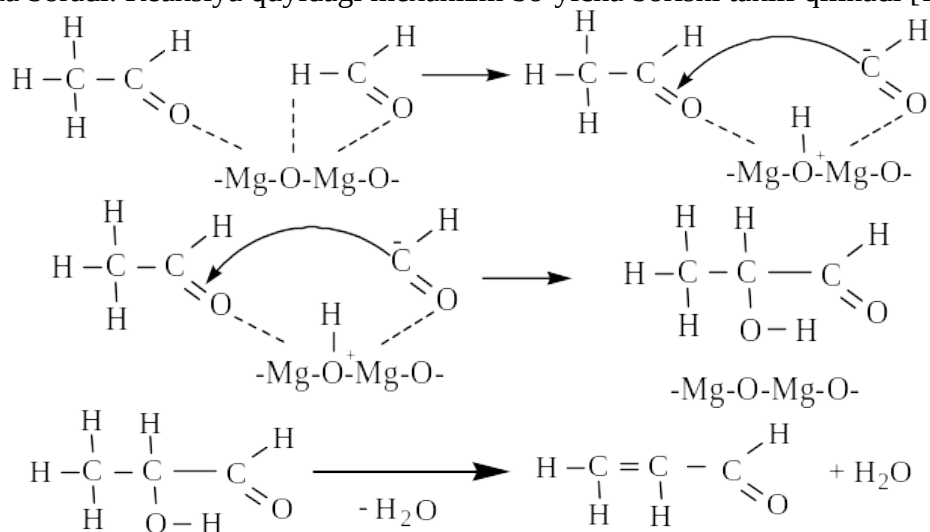
Keyingi bosqichda yuqori haroratda aldegidospirtning degidratlanishi natijasida akrolein hosilqilinadi.



Jarayonda faqat atsetaldegid enol shaklida formaldegid yoki atsetaldegid bilan reaksiyaga kirishadi.

Asos tipidagi katalizatorlarda nukleofil rezonansli stabillashgan enolyatning substratning (formaldegidning) karbonil uglerod atomi orqalir eaksiyasi natijasida aldollanish jarayoni sodir bo'ladi

Ushbu aldol-kondensatsiyalanish katalizatorlar tarkibidagi faol komponent MgO orqali asosli markazlarda boradi. Reaksiya quyidagi mexanizm bo'yicha borishi taklif qilinadi [12].



Sintez jarayonida parallel ravishda gomo-kondensatsiya asosida kam miqdorda polimerizatsiya mahsulotlari - krotonaldegid, polienal (oligomer), shakarsimon moddalar, siklik aldegidlar sintezi ham kuzatiladi. Haroratning ortishi bilan maqsadsiz moddalar va turli xil reaksiyon gazlar unumi ortib boradi. MgO oksidi bilan modifikatsiyalangan katalizatorlar ishqor markazlariga egaligi bilan xarakterlanadi. Fe₂O₃ sokatalizator sifatida sinergetik ta'sir qilib faol komponentning selektivligini oshiradi. MgO miqdori ko'payishi katalizator g'ovakliklariga reagentlarning kirishini qiyinlashtirishi mumkin. Asos markazlari va kislotali bentonit markazlari o'rtasidagi o'zaro ta'sirning mavjudligi aldollanish jarayonining selektivligini oshiradi. Tegishli katalizatorlarda aldol-kondensatsiyasi katalizatorning asoslilik markazlarida sodir bo'lishi kuzatildi. Katalizator kislotali markazlarida kokslanish jarayonlari sodir bo'lishi mumkin. Aldollanish jarayoni katalizator

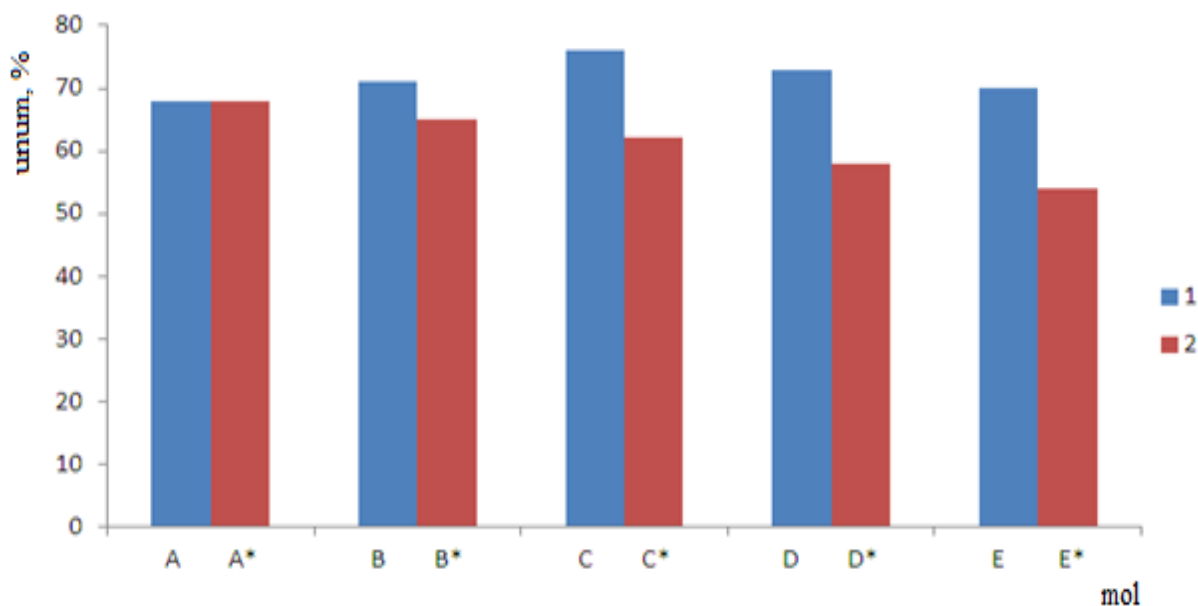
tarkibidagi faol komponent - MgO ning miqdori ortishi kross-aldolizatsiyaga selektiv ta'sir etishi va katalizat tarkibidagi akroleinning tegishli 71% dan 76% gacha ortishi aniqlandi.

2-jadval

Modifikatsiyalangan katalizatorlar tabiatining mahsulot unumiga ta'siri (T= 280°C)

№	Katalizatorning shartli belgisi va tarkibi (%)	Katalizat tarkibi (% da)		№	Katalizatorning shartli belgisi va tarkibi (%)	Katalizat tarkibi (% da)	
		C ₃ H ₄ O	q.m			C ₃ H ₄ O	q.m
1	K-1. Mg - NB (PBG): 3/97	71	17	9	K-9. Mg - OK: 3/97	58	23
2	K-2. Mg - NB (PBG): 4/96	73	15	10	K-10. Mg - OK: 4/96	62	20
3	K-3. Mg - NB (PBG): 5/95	76	12	11	K-11. Mg - OK: 5/95	67	18
4	K-4. Mg - NB (PBG): 6/94	74	20	12	K-12. Mg - OK: 6/94	63	25
5	K-5. Mg - NB (PBV): 3/97	64	20	13	K-13. Mg-AKT-10: 3/97	62	26
6	K-6. Mg - NB (PBV): 4/96	66	18	14	K-14. Mg - AKT-10: 4/96	64	23
7	K-7. Mg - NB (PBV): 5/95	69	15	15	K-15. Mg-AKT-10: 5/95	65	20
8	K-8. Mg - NB (PBV): 6/94	67	22	16	K-16. Mg - AKT-10: 6/94	62	28

Kross-aldollanish reaksiyalari orqali akrolein sintezida boshlang'ich moddalar mol nisbatlari muhim ahamiyatga ega. Akrolein sintezi unumiga boshlang'ich moddalar formaldegid va atsetaldegidning mol nisbatlari ta'sirlari ham o'rganildi (2-rasm). Adabiyotlardan ma'lumki, aldegidlarning karbonil guruhidagi kislorod atomining elektromanfiyligi kattaligi va kimyoviy bog'lar kislorod atomiga tortilganligi sababli α -holatdagi vodorodning harakatchanligi ortadi.



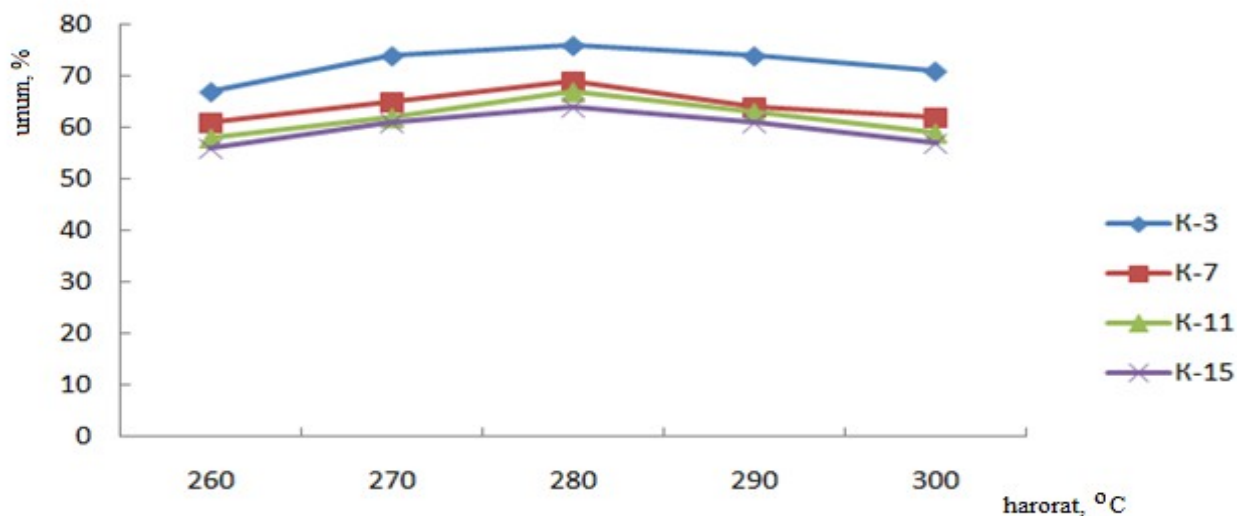
2-rasm. Mahsulot unumiga boshlang'ich moddalar (FA:AA) mol nisbatlari ta'siri (katalizator K-3, T=280°C, 1-FA, 2-AA)

A(FA:AA)=1:1 B(FA:AA)=1,5:1 C(FA:AA)=2:1 D(FA:AA)=2,5:1 E(FA:AA)=3:1

A*(FA:AA)=1:1 B*(FA:AA)=1:1,5 C*(FA:AA)=1:2 D*(FA:AA)=1:2,5 E*(FA:AA)=1:3

Olingan natijalar tahliliga ko'ra (2-rasm) formaldegid:atsetaldegid 2:1 mol nisbatda olinganda akrolein unumi yuqori, ya'ni 76% ni tashkil etadi. Tegishli katalizatorlarning yuqori haroratlarda qutbli molekulalarni (μ , formaldegid 2,27D, atsetaldegid -2,69 D) adsorbsiyalash selektivligi ortishi kuzatiladi. Reaksiyon muhitdagi atsetaldegidning ko'payishi qo'shimcha moddalar hosil bo'lishiga olib keladi.

Katalitik aldol-kondensatsiyalanishda akrolein hosil bo'lish unumiga haroratning ta'siri o'rganildi va natijalari 3-rasmda keltirilgan.



3-rasm. Akrolein unumining katalizator tabiati va haroratga bog'liqligi
K-3 (Mg- NB (PBG): 5/95), K- 7 (Mg- NB (PBV): 5/95), K-11 (Mg- OK: 5/95) K-15 (Mg- AKT-10: 5/95)

Sintez 260-300°C haroratlar intervalida olib borildi. Kimyo sanoatida qo'llaniladigan alyumosilikatli katalizatorlar asosan yuqori haroratda faollikni namoyon qiladi. Mg birikmalari bilan modifikatsiyalangan bentonit (PBG) katalizatorida boshqa katalizatorlarga nisbatan asosli oksidlarning miqdori yuqoriligi sababli asosan selektiv ravishda kross-aldollanish jarayonlari borishi aniqlandi.

Olingan natijalar tahlili (3-rasm) shuni ko'rsatadiki, 260-300°C haroratda mahsulot unumi 56-71% gacha ortishi kuzatildi. Harorat 260°C dan 280°C intervalgacha oshirilganda akrolein K-3 katalizatorligida 76% unum (K-7 = 69%, K-11 = 67%, K-15 = 65%) bilan sintez qilindi. Haroratni yana ortishi mahsulot unumining kamayishiga olib keladi. Haroratning 300°C dan ortishi bilan formaldegidning parchalanishi natijasida is gazi va engil uglevodorodlar hosil bo'lishi kuzatiladi. Tajriba natijalari asosida akrolein sintezi uchun optimal harorat 280°C ekanligi aniqlandi. 300°C dan yuqori haroratda asosiy mahsulot unumi sezilarli darajada o'zgarmaydi va jarayonda asosan gomokondensatsiya mahsulotlari unumi ortib boradi.

Geterojen katalitik reaksiyalarda kaolin va bentonit o'zaklari asosida yaratilgan katalizatorlar sirt yuzasiga va g'ovakliklariga reagentlarning adsorbsiyasi va desorbsiyasi muhim rol o'ynaydi. Kichik g'ovakli sorbentlar past bosimda samarali sorbsiyalash xususiyatlarini namoyon qiladi. Bentonit dioktaedrik smektit guruhining qatlamlari alyumosilikatlar sinfiga mansub bo'lib, o'rtada Al-OH oktaedrik panjarada bog'langan, Si-O tetraedrik tarmoqlarda joylashgan bo'ladi. Oktaedr tarmoqlarida asosan Al^{3+} ning Mg^{2+} va Fe^{2+} bilan izomorf almashinuvi va tetraedr tarmoqlarida Si^{4+} ning Al^{3+} bilan izomorf almashinishlarining kichik qismini hisobga olgan holda bentonit qatlami manfiy zaryadga ega bo'lib, u Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} almashinadigan oraliq qatlamlar bilan neytrallanadi. Sinov tajriba qurilmalarida Navbahor bentoniti o'zaklari asosidagi katalizatorlarda mahsulot yuqori unum bilan sintez qilindi. Bentonitda ma'lum bir geometrik tuzilishga ega kanallar va bo'shliqlar ichki sirt maydoniga ega mikrog'ovaklikni hamda kislotalilik markazlarini oshiradi. Kislota xossalari substrat molekulalarining protonini tortish orqali ionlanishi (Brensted kislota markazlari) yoki elektron uzatish (Lyuis kislota markazlari) orqali namoyon bo'ladi. Yuqori selektivlik **K-15 < K-11 < K- 7 < K-3** qator bo'yicha ortib borishi aniqlandi.

Tajribalarda akrolein hosil bo'lishi 20-21 soatda maksimum orqali o'tishi, 25-26 soatlardan keyin esa asosiy mahsulot unumi kamayishi kuzatildi. Tegishli katalizatorlar davriy regeneratsiyalardan so'ng 190-192 soatgacha ishlaydi.

Xulosa

Gidrotermal va termik usulda qayta ishlangan Oltintog' va Angren kaolinlari, Navbahor bentoniti o'zaklari va faol komponent magniy birikmalari bilan modifikatsiyalangan katalizatorlar aldol-kondensatsiyalanish jarayonlarida qo'llanildi. Katalizator o'zagi sifatida Navbahor bentonitining PBG markasi ishlatilganda Navbahor bentonitining PBV markasi, Oltintog' kaolini va Angren kaoliniga nisbatan samarador ekanligi aniqlandi. Yaratilgan katalizatorlar kross-aldolizatsiyaga selektiv ta'sir etishi va tegishli K-3 (Mg-NB (PBG): 5/95) 76%, K-7 (Mg-NB (PBV): 5/95) 69%, K-11 (Mg-OK: 5/95) 67% va K-15 (Mg-AKT-10: 5/95) katalizatorlarida 65% unum bilan akrolein sintez qilindi.

Sinab ko'rilgan katalizatorlar selektivligi $K-15 < K-11 < K-7 < K-3$ tartib bo'yicha ortib borishi kuzatildi. Katalizator tarkibidagi faol komponent miqdori Mg-o'zak 5/95 nisbatda bo'lganda barqaror katalizator ekanligi ko'rsatildi. Sintez jarayoni 260-300°C haroratlar intervalida o'rganildi va sintez uchun maqbul harorat 280°C ekanligi aniqlandi. Kross-aldollanish reaksiyalari mahsulot unumiga formaldegid va atsetaldegid reagentlarining mol nisbatlari ta'sirlari ham o'rganildi. Boshlang'ich moddalar - formaldegid:atsetaldegid 2:1 mol nisbatda olinganda akrolein unumi ortishi aniqlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. V.V.Ordonsky, V.L.Sushkevich, I.I.Ivanova. Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010ye, p.85-93
2. Л.В.Дашко, В.В.Медведев, Д.В.Дмитриев, В.Р.Флид. Вопросы селективности альдольной гомо- и кросс-конденсации низших альдегидов в присутствии различных солей аминов // Вестник МИТХТ, 2008 й, т. 3, №4.
3. Mohammad Saifuddin, Chao Guo, Lieuwe Biewenga, Thangavelu Saravanan, Simon J. Charnock, and Gerrit J. Poelarends. Enantioselective Aldol Addition of Acetaldehyde to Aromatic Aldehydes Catalyzed by Proline-Based Carbogelases // ACS Catal. (ACS Catalysis pubs.acs.org/acscatalysis), 2020 ye, p. 2522-2527
4. Алимжанова Ж.И., Исматов А.А. Силикат ва қийин эрийдиган нometалл материаллар физик кимёси // Ўқитувчи. Тошкент-2009.- 117-122-б
5. Kaur N, Kishore D. Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2012. V. 4. p. 991-1015
6. Oluseyi A.K, Olanrewaju A, Pal M, Das S.K. Evaluation of Nigerian Source of Kaolin as a Raw Material for Mullite Synthesis//J. Chem. 2016 ye, Vol.32(3), p. 1571-1582.
7. Эминов А.М, Рузметов И, Ваккасов С.С, Жуманов Ю.К. Улучшение качества и регулирование свойств каолинов обогащением // Сборник материалов. Республиканская научно-техническая конференции по теме: Ресурсо-и энергосберегающие безвредные композиционные и нoнокомпозиционные материалы. 2021 г, с. 295-297.
8. Vapoyev Kh, Umrzokov A, Kodirov S. The impact of the nature of catalysts and peptizers on the synthesis of methyl pyridines / Universum:технические науки 2022. с.33-3
9. Умрзоқов А.Т, Мухиддинов Б.Ф, Вapоев Ҳ.М, Турдиева О.Д, Неъматов З.З. Синтез ацетонитрила в присутствии гетерогенных катализаторов / Proceedings of International Conference on Modern Science and Scientific Studies Hosted online from Paris, 2023 й.
10. Guido Gambacorta, James S. Sharley and Ian R. Baxendale. A comprehensive review of flow chemistry techniques tailored to the flavours and fragrances industries // Beilstein J. Org. Chem. 2021 ye, p. 1181-1312
11. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Шарипов С.Ш. Исследование структуры производных арилпропаргильных эфиров с диалкиламидами ЯМР и ИК-спектроскопическими методами // Universum: Химия и биология. – Москва, 2022. - №3. - С. 24-29. (02.00.00; №2).
12. Умрзоқов А.Т., Мухиддинов Б.Ф, Вapоев Ҳ.М, Нурмонов С.Э, Наврўзов А. Альдол конденсацияланиш орқали акролеин синтези // Scientific-technical journal (STJ FerPI, ФарПИ ИТЖ, НТЖ ФерПИ, 2023, Т.27, №4. 203-212 б.