

**A.T.Umrzoqov¹, B.F.Muxiddinov¹, A.Ikramov², H.M.Vapoyev¹, S.M.Qodirov¹,
F.J.Oliqulov¹**

E-mail: umrzoqov1978@inbox.ru

¹Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti

²Toshkent kimyo-texnologiya instituti

AKROLEINNING AMINOSIKLLANISH JARAYONLARI TADQIQOTI

Annotatsiya. Akroleinning aminosikllanish mahsulotlari piridin va β -pikolin sintezi tadqiqotlari o'tkazilgan. Oltintog' va Angren kaolinlari, Navbahor bentoniti va Karmana konidan olingan seolit tarkibli shaffof bo'lmagan jinslariga termik, kislotali va gidrotermik ishlov berilib turli modifikatsiyadagi katalizatorlar yaratilgan. Tegishli katalizatorlarning fizik-kimyoviy va ekspluatasion xossalari o'rganilgan. Bug' fazasida akroleinning geterosikllanish jarayonlari mahsulotlari unumiga katalizatorlar tabiati va miqdori, boshlang'ich maddalar nisbati va haroratning ta'sirlari o'rganilgan. Sintez jarayoni uchun optimal harorat 400°C ekanligi aniqlangan. O'rganilgan katalizatorlar orasida eng faol katalizator KRXKTJ-5 (kadmiy-rux-xrom-karmana tog' jinslari) ekanligi aniqlangan va umumiy unum 66% ni tashkil etgan.

Kalit so'zlar: akrolein, ammiak, aminosikllanish, piridin, β -pikolin, geterogen kataliz, katalizator, boshlang'ich maddalar nisbati, harorat.

**A.T.Умрзоков¹, Б.Ф.Мухиддинов¹, А.Икрамов², Х.М.Вапоев¹, С.М.Кодиров¹,
Ф.Ж.Оликулов¹**

E-mail: umrzoqov1978@inbox.ru

¹Навоийский государственный горно-технологический университет

²Ташкентский химико-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АМИНОЦИКЛИЗАЦИИ АКРОЛЕИНА

Аннотация. Проведены исследования синтеза продуктов аминциклизации акролеина пиридина и β -пиколина. Термической, кислотной и гидротермальной обработкой Алтынтагский и Ангренский каолины, Навбахорский бентонит и цеолитсодержащих непрозрачных породах из месторождений Кармана созданы катализаторы различных модификаций. Изучены физико-химические и эксплуатационные свойства соответствующих катализаторов. Изучено влияние природы и количества катализаторов, соотношения исходных веществ и температуры на продукт процессов гетероциклизации акролеина в паровой фазе. Установлено, что оптимальная температура для процесса синтеза 400°C. Среди изученных катализаторов наиболее активным катализатором был КЦХЛГП-5 (кадмий-цинк-хром-карманинского горного породы), общий выход которого составил 66%.

Ключевые слова: акролеин, аммиак, аминциклизация, пиридин, β -пиколлин, гетерогенный катализ, катализатор, соотношение исходных веществ, температура.

Abdulla Umrzokov¹, Bakhodir Mukhiddinov¹, Abduvakhob Ikramov²,
Khusnitdin Vapoyev¹, Sardor Kodirov¹, Fakhriyor Olikulov¹

E-mail: umrzoqov1978@inbox.ru

¹Navoi state university of mining and technologies

²Tashkent Chemical-Technological Institute

STUDY OF THE AMINE CYCLIZATION REACTIONS OF ACROLEIN

Annotation. *The synthesis of acrolein aminocyclization products, pyridine and β -picoline, has been studied. Various modifications of catalysts have been created by thermal, acid, and hydrothermal treatment of Oltintag and Angren kaolins, Navbakhor bentonite, and zeolite-containing opaque rocks from the Karmaninsky deposit. The physicochemical and operational properties of the corresponding catalysts have been studied. The influence of the nature and quantity of catalysts, the ratio of starting materials, and temperature on the product of acrolein vapor phase heterocyclization processes has been studied. It has been established that the optimal temperature for the synthesis process is 400°C. Among the studied catalysts, the most active catalyst turned out to be SZChKR-5 (cadmium-zinc-chromium-Karmannin rock), and its total yield was 66%.*

Keywords: *acrolein, ammonia, aminocyclization, pyridine, β -picoline, heterogeneous catalysis, catalyst, ratio of starting materials, temperature.*

Kirish. Piridin va piridin hosilalari farmatsevtika, qishloq xo'jaligi kimyoviy moddalari va boshqa yuqori dispers kimyoviy moddalar olish jarayonining asosiy va oraliq moddalari sifatida keng qo'llaniladi. Piridin va pikolinlarning past asoslilik, dipol va aproton xossalari, yuqori qaynash haroratlari noyob fizik va kimyoviy xususiyatlari hisoblanadi. Piridin va piridin hosilalari kimyo sanoatda ko'plab organik va ba'zi noorganik moddalarning erituvchisi, ekstragentlar, vinilpiridinlar sintezi uchun yarimmahsulotlar, sirt-faol moddalar (SFM), yuqori sifatli sintetik kauchuklar, rezina vulkanizatsiya tezlatkichlari, ion almashinadigan smolalar, korroziya ingibitorlari ishlab chiqarish texnologiyasida keng miqiyosda ishlatiladi. Katalitik usulda akroleinning aminotsikllanishidan piridin va pikolinlar sintezi sanoatda keng qo'llanilmoqda. Sanoat katalizatorlari uchun Al(OH), γ -Al₂O₃, seolit va kaolinlar asosiy o'zaklar hisoblanadi [1-13]. Akrolein va ammiak kondensatsiyasi piridin va 3-pikolinni umumiy 60-70% yuqori unum bilan olishning samarali usuli hisoblanadi.

Ushbu tadqiqot ishida bug' fazada akroleinning ammiak bilan aminotsikllanish jarayoniga katalizator tabiati hamda tarkibi, harorat, boshlang'ich moddalarning mol nisbatlari ta'siri o'rganildi. Azot saqlagan geterotsiklik birikmalar sintezi uchun Oltintog' va Angren kaolinlari, Navbahor bentoniti va Karmana konidan olingan seolit tarkibli shaffof bo'lmagan jinslari minerallari mineral termik, kisltali va gidrotermik usullar bilan qayta ishlanib faol kislotali markazlarga ega bo'lgan katalizatorlar yaratildi. Yaratilgan katalizatorlar piridin va β -pikolin sintezi uchun selektiv ta'sir qiluvchi katalizator ekanligi aniqlandi.

Tadqiqot ob'ektlari va usullari.

Tadqiqot ob'ekti sifatida akrolein va ammiakdan foydalanildi. Sintez jarayoni

Oltintog' va Angren kaolinlari, Navbahor bentoniti va Karmana konidan olingan seolit tarkibli shaffof bo'lmagan jinslari minerallari asosidagi turli metall oksidlari promotorligidagi modifikatsiyalangan katalizatorlarda amalga oshirilgan. O'zaklarning XRD-difraction qurilmasida rentgenfazaviy tahlillari olindi. Difraktometriyasi (XRD-difraction) Ritveld usuli bo'yicha rentgen fazali tahlil qilish sof amorf uglerod miqdorini aniqlash uchun ochiq manbali Profex-XRD dasturi va "Reitveldni takomillashtirish" yordamida amalga oshirildi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi.

Mahalliy xomashyolar asosida turli metall oksidlari promotorligida modifikatsiyalangan katalizatorlar tayyorlash

Sanoatda aminosikllanish jarayonlarida bifunksional xossali va faol qo'shimchalar bilan modifikatsiyalangan yuqori kremniyli seolitli katalizatorlardan keng foydalanilmoqda. Katalizator o'zaklari sifatida Oltintog' (OK), Angren kaolinlari (AK), Navbahor bentonitini(NB) va Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari (KTJ) minerallaridan foydalanildi. 1-jadvalda Oltintog', Angren kaolinlari, Navbahor bentoniti va Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari minerologik tarkibi keltirilgan.

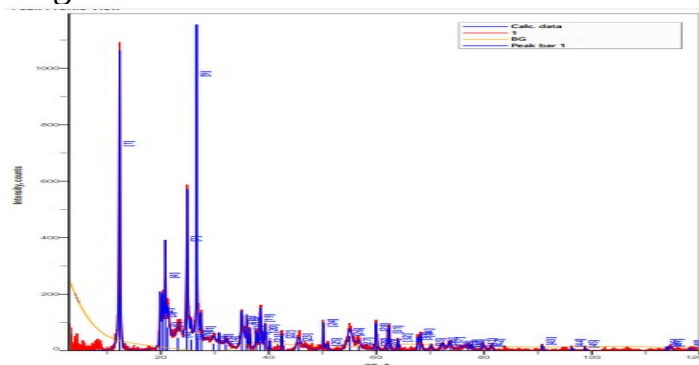
1-jadval

Oltintog'(OK) va Angren kaolinlari(AK), Navbahor bentoniti (NB), Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslarining (KTJ) minerologik tarkibi

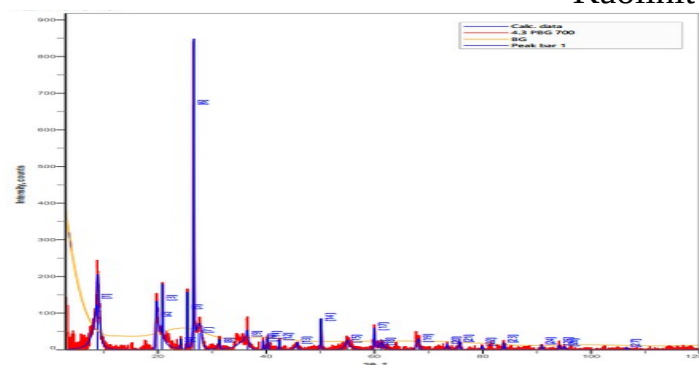
Mineral nomi	Birikmalar tarkibi, mass %									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F e ₂ O ₃	Ti O ₂	MgO	Ca O	Na ₂ O	K ₂ O	S O _{3um} / P ₂ O ₅	k.y. m
OK	20,1	58,55	1,94	0,3	1,71	3,20	2,44	2,69	1,04	8,07
AK	36,9	46,8	0,5	0,4	0,18	0,24	0,02	0,38	-	13,2
NB	13,7	57,9	5,1	0,4	1,84	0,48	1,53	1,75	0,43	16,7
KTJ	9,57	80,6	1,59	-	0,8	0,27	-	-	0,76	4,82

Karkas tuzilishli va qatlamli alyumosilikatlar - kaolin, bentonit, montmorillonit, seolitlar yuqori ion almashinish, mikro va nanog'ovakli tuzilishi, sirt faol markazlarning mavjudligi kabi noyob xususiyatlari sababli katalizatorlar sifatida keng qo'llaniladi. Kaolinlarning asosiy qismi kaolinitdan, Navbahor bentonitining asosiy qismi montmorillonitdan, Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari geylanditdan (seolit tipidagi silikat karkasli minerali) tarkib topganligi sababli organik sintez jarayonlariga katalizatorlar ishlab chiqarish uchun katta imkoniyatlarga ega. Yangi turdagi tayyorlangan katalizatorlarning adsorbsiyasi va boshqa xususiyatlari kristall panjaralarining o'ziga xosligi va sirt yuzasining turlichaligiga bog'liq. Foydalanilgan sorbentlar kristall panjarali va amorf-gel-g'ovakli tuzilishlarga ega. Bentonit kristall panjarasi qatlamli va lentali-qatlamli makrog'ovakli, kaolinlar qatlamli makrog'ovakli sorbentlarga kiradi. Katalizatorlarning adsorbsion faolligi g'ovaklilik tabiati, maxsus sirt maydonining kattaligi va adsorbentning kristalli tuzilishining xususiyatlari bilan belgilanadi. Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari karkasli seolit tipiga mansub bo'lib, qattiq uch o'lchamli kristall panjarali va ichki kanallar tizimlari bilan o'zaro bog'langan mikrog'ovakli mineraldir. U yuqori adsorbsiya va ion almashinish

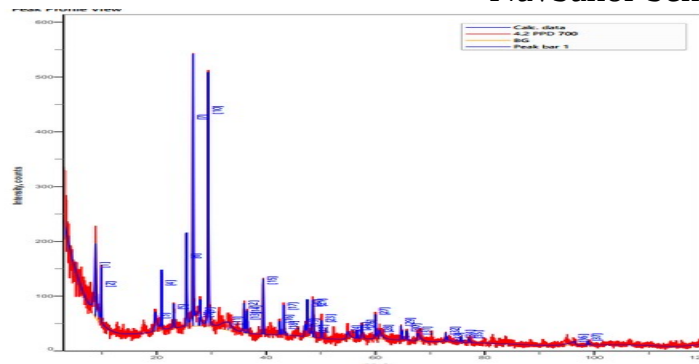
sig'imiga egaligi bilan ajralib turadi. Karmana tog' jinslari mineralining yuzasida kislotalik markazlarining mavjudligi ulardan istiqbolli katalizator o'zamlari sifatida foydalanish imkonini beradi. Akrolein aminosikllanish jarayonlari katalizatorlarining kristall tuzilishlari bog'liq. Katalizatorlarning kristall tuzilishlari reagentlarning katalizator yuzasi va g'ovakliklariga sorbsiyasi va oraliq va maqsadli mahsulotlarning desorbsiyasida, shuningdek, katalizatorlarning ishlash muddati va qayta regeneratsiya qilinishida muhim ahamiyatga ega. Tegishli katalitik tizimlar o'zamlarining rentgenfazaviy tahlillari MiniFlex 300/600 difraktometri yordamida 40 kV, 15 mA quvvatda rentgen nurlanishi ostida olindi. Tahlillar 2 θ burchak oralig'i 3°-120° oralig'ida olib borildi va natijalari 1-rasmda keltirilgan.



Kaolinit

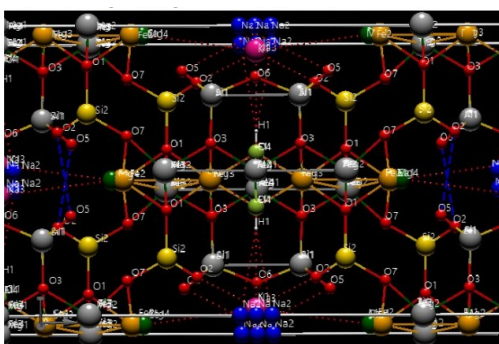
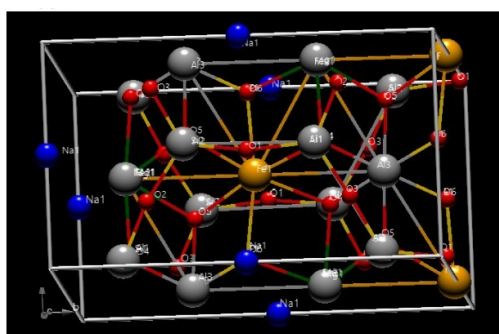
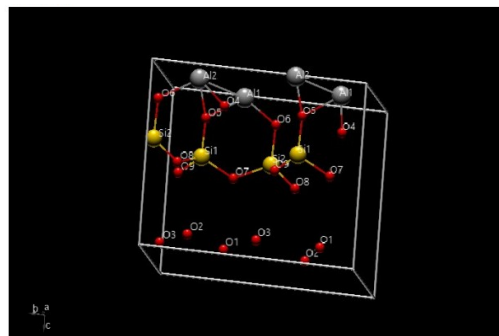


Navbahor bentoniti



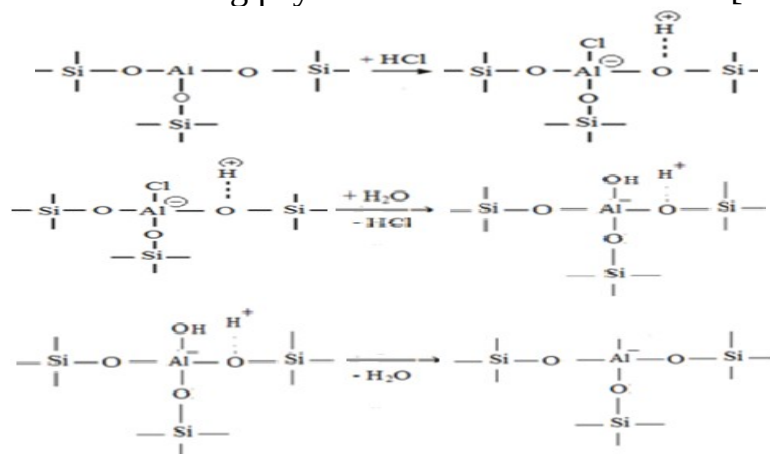
Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari

1-rasm. Tegishli katalitik tizimlar o'zamlarining rentgenfazaviy tasvirlari

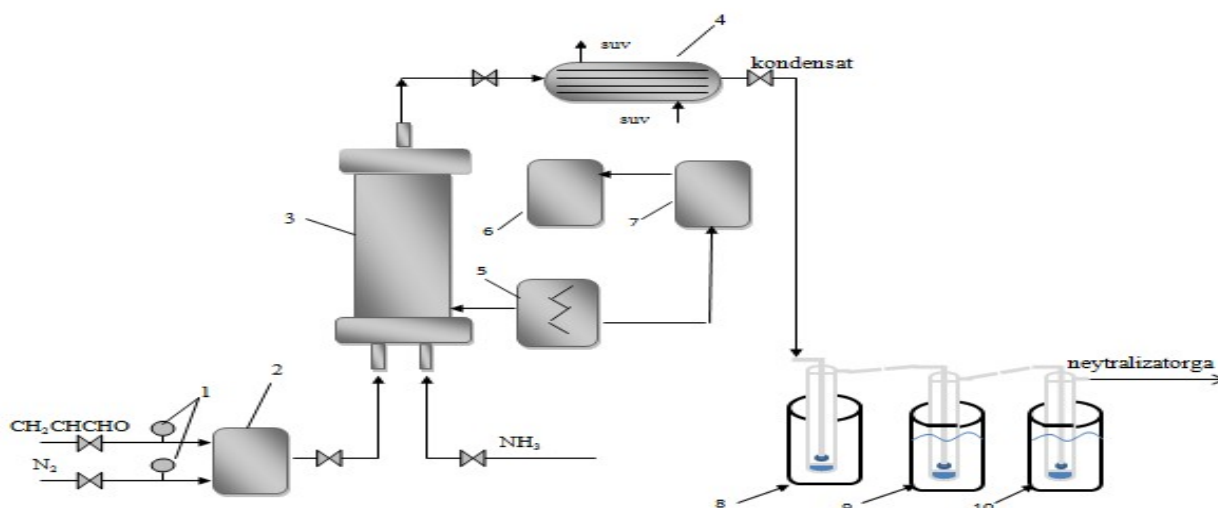


Katalizatorlar o'zamlari sifatida foydalanilgan kaolin, bentonit va Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari tarkiblarining difroktagrammalari olindi hamda Rietveld usuli bilan yarim miqdoriy rentgenfazaviy tahlillari "Rietveld Refinement" dasturida amalga oshirildi. Yarim miqdoriy rentgenfazaviy difroktagrammalari kaolin

minerali kaolinit ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), kvarts (SiO_2), mikroklin (KAlSi_3O_8); bentonit minerali montmorillonit ($((\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$), palygorskit ($(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$), kvarts (SiO_2), muskovit ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$); Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari minerali geylandit (seolit tipidagi silikat karkasli mineral ($[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)), kalsit (CaCO_3), kvarts (SiO_2), natriy xlorid (NaCl) dan tashkil topganligini ko'rsatadi. Aminotsikllanish jarayoni uchun katalizatorlar tayyorlashda foydalanilgan o'zaklarni tarkibidagi turli organik moddalardan tozalash uchun kuydirish pechida harorat 100°C boshlab 50°C intervalda 600°C gacha olib borildi va 600°C da 3 soat davomida kuydirildi. Minerallarni $650\text{--}700^\circ\text{C}$ dan yuqori haroratlarda kuydirish vaqtida ikki OH- guruhining o'zaro ta'siridan suvning ajralishi - degidroksillanish sodir bo'ladi. Bu esa proton kislotalilik markazlar sonining kamayishiga va ularning tekstur tuzilishlari buzilishiga olib keladi. Termik qayta ishlangan o'zaklar qatlamlararo bo'shliqda joylashgan kalsiy va magniy kabi kationlarni yo'qotish uchun 25% li HCl bilan kislotali qayta ishlandi. Reaksiyadan so'ng o'zakdan kislota qoldiqlari va reaksiya mahsulotlarini chiqarish uchun suv bilan bir necha marta yuviladi. Keyin rux, kadmiy, xrom birikmalari bilan promotorlanadi va ma'lum intervalda haroratni oshirib $600\text{--}650^\circ\text{C}$ haroratda 5 soat davomida kuydiriladi. Metall oksidlari bilan promotorlash mahsulolar unumi va katalizatorning ishlash muddatini oshiradi. So'ngra termik va kislotali qayta ishlangan katalizatorlar $100\text{--}200^\circ\text{C}$ haroratda gidrotermik usulda qayta ishlanadi. Sintez jarayonlari kislotali va gidrotermik usulda qayta ishlangan va metall oksidlari bilan promotorlangan modifikatsiyalangan katalizatorlarda olib borildi. Alyumosilikatlar yuzasidagi OH- guruhlari protonni uglevodorod molekulasiga to'liq yoki qisman o'tkazishi sababli Brensted kislota xususiyatlarini namoyon qiladi. Minerallar tarkibidagi ishqoriy kationlarni H^+ bilan almashtirish kuchli kislota markazlari konsentratsiyasining oshishiga olib keladi tegishli katalizatorlarni tayyorlash va termik qayta ishlash jarayonida metall ionlari gidroksil guruhlari bilan o'zaro ta'sirlashishi, natijada esa kuchli Brensted kislota markazlari konsentratsiyasining pasayishi va yangi kuchli Lyuis kislota markazlarining paydo bo'lishi bilan izohlanadi [14, 15].



Metall oksidlari bilan promotorlangan katalizatorlar orqali bug' fazasida yarim sanoat sinov reaktorida akroleinning aminosikllanish jarayonlari amalga oshirildi (2-rasm).



2-rasm. Akroleinning aminosikllanishining prinsipial texnologik sxemasi. 1,2-sarf o'lgachlar, 2-akrolein va azot aralashtirgich, 3-reaktor, 4-sovutgich, 5-termopara, 6- potensiometr, 7-laboratoriya transformatori, 8-10 yig'gichlar

Reaktorga 200 g tegishli katalizator namunasi joylashtiriladi. Keyin 300°C haroratda ma'lum miqdorda ammiak berilib katalizator faollashtirib olindi. Akrolein va ammiak dastlab 250°C haroratda qizdirilib, katalizatorning deaktivatsiyasini va akroleinning polimerizatsiyasini kamaytirish uchun akrolein va azot aralashtirilgan holda alohida liniyadan, ammiak alohida liniyadan reaktorga yuboriladi. Jarayon atmosfera bosimida 380-400°C haroratda olib borildi.

Akroleinning yuqori reaksiya xossalarga ega. Akrolein va ammiakning reaksiyalaridan karbonilning gidroksiamin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{NH}_2$) yoki imin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$)ga aylanishi azot saqlagan geterosiklik birikmalar sintezida muhim bosqich hisoblanadi. Bug' fazasida katalizatorning kislota markazlarida akrolein va ammiakning adsorbsiyalanishidan oraliq modda propileniminning kislota markazlarida Mixael birikishi va Dils-Alder reaksiyalaridan Brensted yoki kuchsiz Lyuis kislota markazlaridan ammiakning ajralib chiqishi natijasida piridin va pikolin hosil bo'ladi [16-18]. Akrolein yoki propilenimin reaksiya faolligi sababli ularning polimerlari hosil bo'ladi, bu esa katalizatorning kokslanishiga olib keladi. Piridin hosilalarining unumi 15-17 soatdan keyin kamayishi kuzatildi. Tegishli katalizatorlar regeneratsiyadan so'ng 120-125 soatgacha faolligini yo'qotmaydi.

Katalizatorning kislotali markazlarida hosil bo'lgan pikolin, piridin va oraliq mahsulotlarning sekin desorbsiyalanishi, g'ovakliklarning to'yinib qolishi va smolalarning sirt yuzasini qoplashi natijasida katalizatorlarning faolligini pasayishiga olib keladi.

Piridin va piridin hosilalari sintezida katalizatorlar selektivligi muhim ahamiyatga ega. Boshlang'ich moddalar akrolein va ammiakning 1:3 nisbatida berilishida, katalizatorlar tabiati hamda tarkibining mahsulot unumiga bog'liqligi 2-jadvalda keltirilgan. CdO , ZnO , Cr_2O_3 promotorligidagi KRXKTJ-5 katalizatorida umumiy 66% (3-pikolin 34%, piridin 32%) unum bilan piridin va piridin hosilalari sintez qilindi. Promotorlangan katalizatorlarning katalitik faolligi quyidagi tartibda ortib borishi $\text{RXNB-12} < \text{RXKTJ-12} < \text{KRXB-3} < \text{KRXKTJ-3} < \text{KRXB-7} < \text{KRXB-5} < \text{KRXKTJ-7} < \text{KRXKTJ-5}$ aniqlandi. Katalizatorlarda CdO , ZnO , Cr_2O_3 lari maqsadli mahsulotlar unumiga ta'sirlari o'rganildi. Tegishli katalizatorlarning kislotali markazlarni namoyon qilish xususiyatlari kationlar almashinuvining tabiati va konsentratsiyasi, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ning massa nisbatlariga

bog'liq bo'ladi. Shuningdek, ba'zi metall nanoqismlari va ularning turli xil oksidlari o'zaklar mikrog'ovaklariga kirib, katalizator yuzasiga tarqalganligi sababli, tegishli kislota markazlarining ko'payishiga olib keladi. Seolit tarkibli Karmana tog' jinslari va bentonit katalizatorlarining ichki kanallari g'ovakliklarida faol markazlar nisbatan keng tarqalganligi sababli tegishli katalizatorlar qo'llanilganda mahsulot nisbatan yuqori unum bilan olinadi.

Akrolein konversiyasi reaksiyasi mahsulotlari sifatida formaldegid va asetaldegid ham aniqlandi va katalizatorlar tezda dezaktivlanadi. Katalizatorlarning umumiy kislotali akroleinning aminosikllanishida muhim ahamiyatga ega va kislota markazlari mahsulotlarning selektivligiga ta'sir qiladi [19 20].

2-jadval

Mahsulotlar unumiga katalizator tabiatining ta'siri ($\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=3:1$, $T=400^\circ\text{C}$)

No	Katalizator shartli belgisi va tarkibi (%)	β - P	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Σ	q.m.
Kislotali va gidrotermik usulda modifikatsiyalangan katalizatorlar					
1	OK	20	16	36	
2	AK	18	13	31	
3	NB	22	18	40	
4	KTJ	24	21	45	
Metall oksidlari bilan promotorlangan katalizatorlar					
5	RXNB-12. ZnO -10; Cr_2O_3 - 3; NB – 85	24	20	44	
6	RXKTJ-12. ZnO -10; Cr_2O_3 - 3; KTJ – 85	26	21	47	
7	KRXB-3. CdO -3; ZnO -10; Cr_2O_3 - 3; NB – 84	27	25	52	
8	KRXKTJ-3. CdO -3; ZnO -10; Cr_2O_3 -3; KTJ –84	29	27	56	
9	KRXB-5. CdO - 5; ZnO -10; Cr_2O_3 - 3; NB – 82	32	30	62	
10	KRXKTJ-5. CdO -5; ZnO -10; Cr_2O_3 -3; KTJ –82	34	32	66	
11	KRXB-7. CdO - 7; ZnO -10; Cr_2O_3 - 3; NB – 80	30	29	59	
12	KRXKTJ-7. CdO -7; ZnO -10; Cr_2O_3 -3; KTJ –80	32	31	63	

Katalizatorlarda Si miqdorining ortishi bilan piridin hosilalari konsentratsiyasining oshishiga olib keladi. Shu bilan birga, KTJ katalizatorlarida piridin selektivligi mos ravishda 45% dan 66% va β -pikolin selektivligi 24% dan 34% gacha ortadi. Tegishli katalizatorlarda rux va xrom birikmalarining miqdori ortishi bilan nitrillar ko'payishi, kadmiyli birikmalar miqdori ortishi bilan piridin unumi ko'payishi kuzatildi.

Mahsulotlar unumiga haroratning ta'siri o'rganildi (3-jadval). Sintez jarayonlari $370-420^\circ\text{C}$ haroratlarda olib borildi.

Reaksiya sharoitida qisman akroleinning krekingi mahsulotlari - asetaldegid va formaldegidga parchalanishi natijasida qo'shimcha moddalar hosil bo'lishi ortadi. Alyumosilikatli katalizatorlar yuqori haroratlarga bardoshli ekanligi, kadmiy, rux, xromli katalizatorlarning harorat 400°C dan ortishi bilan faolligi kamayishi aniqlandi. Jarayon uchun optimal harorat 400°C ekanligi aniqlandi.

3-jadval

Akroleinning aminotsikllanish unumiga haroratning ta'siri ($\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=3:1$)

Katalizator namunasi	T, °C	β - P	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	q.m.	Katalizator namunasi	T, °C	β - P	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	q.m.
NB	370	18	12	70	KRXB-5. CdO- 5; ZnO -10; Cr_2O_3 - 3; NB - 82	370	26	20	54
	380	18	12	70		380	26	21	53
	390	21	14	65		390	30	27	43
	400	22	18	60		400	32	30	38
	410	25	23	52		410	31	30	39
	420	21	20	59		420	28	31	41
KTJ	370	20	16	64	KRXKTJ- 5. CdO-5; ZnO -10; Cr_2O_3 -3; KTJ - 82	370	28	22	50
	380	21	19	60		380	30	25	45
	390	24	20	56		390	33	30	37
	400	24	21	55		400	34	32	34
	410	29	28	43		410	32	32	36
	420	25	24	41		420	29	31	39

Reaksiya sharoitida vaqt davomiyligi ortishi bilan akroleinning faolligi sababli qo'shimcha polimer mahsulotlar hosil bo'lishi tezlashadi. Natijada katalizatorning kokslanishidan katalizator faolligi kamayib boradi. Bu holat piridin va piridin hosilalarining unumi kamayishiga olib keladi.

Piridin va piridin hosilalari sintezi unumi boshlang'ich moddalar mol nisbatiga uzviy bog'liq holda boradi va natijalar 3-jadvalda keltirilgan.

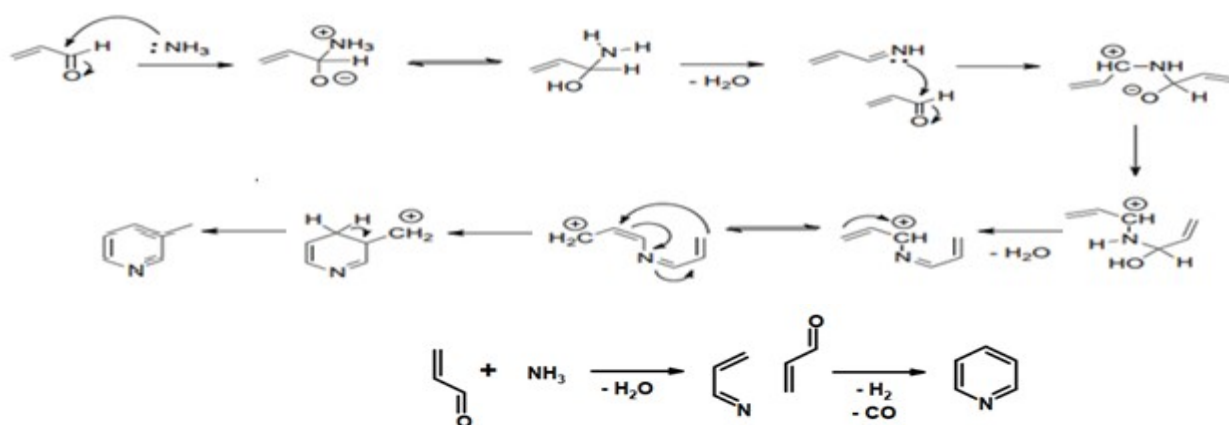
3-jadval

Piridin va pikolinlar sintezining boshlang'ich moddalar mol nisbatiga bog'liqligi
($T=400^\circ\text{C}$)

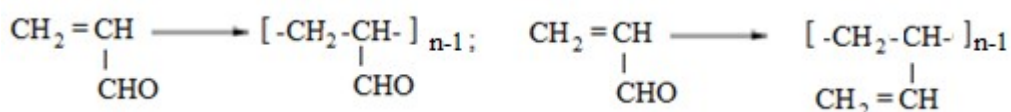
Katalizator namunasi	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}/\text{NH}_3$	β - P	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	q.m	N $\text{H}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	β - P	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	q.m
KRXKTJ-5. CdO-5; ZnO -10; Cr_2O_3 -3; KTJ - 82	1/1	28	22	50	1/1	28	22	50
	2/1	26	22	52	2/1	32	29	39
	3/1	23	18	59	3/1	34	32	34
	4/1	20	15	65	4/1	33	28	39
	5/1	18	12	70	5/1	30	24	46

Sintez jarayonida ammiakni 2-3 marta ko'proq olinishi mahsulot unumini oshirishini, reaksiya muhitda 3-5 martagacha ko'payishi esa unumning nisbatan kamayishini ko'rsatdi. Ko'p miqdordagi ammiakning katalizatorga sorbsiyalanishi natijasida uning faol kislota markazlarining zaharlanishiga va selektivlikning kamayishiga olib keladi. Akrolein miqdorining ortishi kreking mahsulotlari ko'payishiga, aldollanish, polimerlanish kabi qo'shimcha reaksiyalar natijasida smolalar hosil bo'lishiga va katalizator faolligining pasayishiga olib keladi.

Sintez jarayonining quyidagi ehtimoliy mexanizmini taklif etamiz:



Jarayonda parallel ravishda akroleinning krekingi mahsulotlari - aldegidlar, turli smolasimon moddalar hosil bo'ladir.



Xulosa.

Bug' fazasida akroleinning aminosikllanish jarayonlaridan piridin va piridin hosilalari sintezi uchun CdO, ZnO, Cr₂O₃ promotorligidagi yangi turdagi katalizatorlar yaratildi. Katalizator o'zaklari sifatida sifatida Oltinto'g' va Angren kaolinlari, Navbahor bentoniti va Karmana konidan olingan seolit tarkibli shaffof bo'lmagan jinslardan foydalanildi. Bug' fazasida aminosikllanish jarayonlarining ehtimoliy mexanizmi taklif etildi. Tajribalar promotorlangan katalizatorlarning katalitik faolligi quyidagi tartibda RXNB-12<RXKTJ-12<KRXB-3<KRXKTJ-3<KRXB-7<KRXB-5<KRXKTJ-7<KRXKTJ-5 ortib borishini va CdO, ZnO, Cr₂O₃ promotorligidagi KRXKTJ-5 katalizatorida piridin va piridin hosilalari umumiy 66% (3-pikolin 34%, piridin 32%) unum bilan sintez qilinishi ko'rsatdi. Karmana tog' jinsi katalizator o'zagi sifatida boshqalariga nisbatan asosiy mahsulot unumini oshirdi va u faol o'zak ekanligini tajribada isbotlandi. Jarayon uchun maqbul sharoit - boshlang'ich moddalar mol nisbatlar NH₃/C₃H₄O 3:1 va harorat 400°C ekanligi aniqlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar.

1. A.Gomtsyan. Heterocycles in drugs and drug discovery. Chem. Heterocycl. Com, 2012, 7-10.
2. T.A.Khattab. A Review on Synthesis of Nitrogen-containing Heterocyclic Dyes for Textile Fibers. Egypt.J.Chem, 2018, 5, p. 897-937.
3. W.Zhang. Enhanced selectivity in the conversion of acrolein to 3-picoline over bimetallic catalyst 4,6%Cu-1,0%Ru/HZSM-5(38) with hydrogen as carrier gas. React. Kinet. Mech. Catal, 2019, p. 391-411.
4. Guido Gambacorta, S.Sharley James and Ian R.Baxendale. A comprehensive review of flow chemistry techniques tailored to the flavours and fragrances industries, Beilstein J. Org. Chem, 2021, p. 1181-1312.
5. N.G.Grigoreva, M.R.Agliullin, S.A.Kostyleva, N.A.Filippova, B.I.Kutepov, Nama Narender. Mezoporiistye alyumosilikaty v sinteze n-geterotsiklicheskix soedineniy [Mesoporous aluminosilicates in the synthesis of n-heterocyclic compounds]. Kinetika i kataliz, 2019, p. 81-92.

6. A.K.Oluseyi, A.Olanrewaju, M.Pal, S.K.Das. Evaluation of Nigerian Source of Kaolin as a Raw Material for Mullite Synthesis, *J. Chem*, 2016, p. 1571-1582.
7. K.A.Selim, M.Rostom, M.A.Youssef, N.A.Abdel-Khalek. Surface modified bentonite mineral as a sorbent for Pb²⁺ and Zn²⁺ ions removal from aqueous solutions. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2020, p. 145-157.
8. Zuzana Vajglova, Narendra Kumar, Kari Eranen, Martti Toivakka and Dmitry Yu Murzin. Synthesis and Physicochemical Characterization of Shaped Catalysts of β and Y Zeolites for Cyclization of Citronellal. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2019, 18084-18096.
9. P.E.Belousov, B.V.Pokidko, S.V.Zakusin, V.V.Krupskaya. Quantitative methods for quantification of montmorillonite content in bentonite clays. *Georesursy = Georesources*, 2020, 3, p. 38-47.
10. Risheng Bai, Yue Song, Yi Li, Jihong Yu. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Reviem //Trends in Chemistry*. 2019. V. 4. p. 601-611.
11. V.A.Tiwow et al. Analysis of mineral content of iron sand deposit in Bontokanang Village and Tanjung Bayang Beach, South Sulawesi, Indonesia // *J. Phys.* 2018: Conf. Ser. p. 997.
- seolitsoderjauix katalizatorax // *Izvestiya NAN RK Seriya ximiya i texnologiya*. - 2017. - № 2. c. 91-97.
12. Risheng Bai, Yue Song, Yi Li., Jihong Yu. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Reviem //Trends in Chemistry*. -2019. - V. 4. p. 601-611.
13. Israel Pala-Rosas, José Luis Contreras, José Salmones, Ricardo López-Medina. Effects of the Acidic and Textural Properties of Y-Type Zeolites on the Synthesis of Pyridine and 3-Picoline from Acrolein and Ammonia // *Catalysts* 2023, 13, 652.
14. K.K.Reddy. Interrelationship of Process Parameters in Vapour Phase Pyridine Synthesis. *Appl. Catal. A*, 2008, 15-20.
15. G.Crepeau, A.Vimont, L.Mariey. Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study. *J. Phys. Chem*, 2006, 31, 15172-15185.
16. Zhang X; Wu Z; Liu W. Preparation of pyridine and 3-picoline from acrolein and ammonia with HF/MgZSM-5 catalyst. *Catal. Commun.* 2016, 80, 10-14.
17. Jiang D, Wang S, Li W, Xu L, Hu X, Barati B, Zheng A. Insight into the mechanism of glycerol dehydration and subsequent pyridine synthesis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021, 9, 3095-3103.
18. Duygu Bayramoğlu, Gökay Gürel Ali, Sinağ Mustafa Güllü. Thermal conversion of glycerol to value-added chemicals: pyridine derivatives by one-pot microwave-assisted synthesis // *Turkish Journal of Chemistry*: 2014. Vol. 38: No. 4, 661-670.
19. Zhang X, Wu Z, Chao Z. Mechanism of pyridine bases prepared from acrolein and ammonia by in situ infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016;411:19-26.
20. Jiang D, Wang S, Li W, Xu L, Hu X, Barati B, et al. Insight into the mechanism of glycerol dehydration and subsequent pyridine synthesis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021;9:3095-3103.