



QOLDIQ KKF (KADMIY KALSIY FOSFAT) KATALIZATORINI QAYTA ISHLAB KAOLIN O‘ZAGI ASOSIDA KADMIYLI KATALIZATORLAR TAYYORLASH

Ruziqulova N.B., Vapoyev H.M., Qodirov S.M.

Navoiy davlat universiteti

¹Navoiy davlat konchilik va texnologiya universiteti

E-mail: ruziqulovanigina4@gmail.com

Annotatsiya. Atsetilen gidratlanishi asosida atsetaldegid va atsetonni birgalikda sintez qilish uchun yangi katalizatorlar tayyorlanildi 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 (KKK-1, KKK -2, KKK -3, KKK -4, KKK -5, KKK -6). Katalizator o‘zagi sifatida kaolinning turli markalaridan foydalanildi. Ushbu katalizatorlar qo‘llanib ko‘rilganda, atsetaldiged moddasi sintezi jarayonida yuqori unumni KKK - 5 markali katalizator (75,4%) natija berganligi aniqlandi. Shuningdek katalizatorlarning mexanik mustahkamligi va rentgenfazaviy tahlili o‘rganildi.

Kalit so‘zlar: Asetaldegid, asetilen, KKF (kadmiy kalsiy fosfat), kaolin, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃(PO₄)₂, Purolite C – 100 kationit.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КАДМИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОСИТЕЛЯ КАОЛИНА С ПЕРЕРАБОТКОЙ ОСТАТОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА ККФ (КАДМИЙ-КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТ)

Аннотация. Разработаны и исследованы новые катализаторы совместного синтеза ацетальдегида и ацетона на основе гидратации ацетилена. Был проанализирован отработанный катализатор ККФ, использовавшийся при синтезе ацетальдегида, и определен его состав.

На основании полученных результатов анализа из состава катализатора ККФ был выделен оксид кадмия, являющийся активным веществом, и приготовлены катализаторы различных новых марок (KKK-1, KKK -2, KKK -3, KKK -4, KKK -5, KKK -6). В качестве катализатора использовались различные марки каолина.

Когда эти катализаторы были опробованы, было обнаружено, что высокий выход в процессе синтеза ацетальдигированного вещества дает катализатор марки KKK - 5

(75,4%). Также были изучены механическая прочность и рентгенофазный анализ катализаторов.

Ключевые слова: ацетальдегид, ацетилен, ККФ (фосфат кадмия и кальция), каолин, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃(PO₄)₂, катионит Пуrolита C – 100.

MANUFACTURE OF CADMIUM CATALYSTS BASED ON KAOLIN CORE WITH PROCESSING OF RESIDUAL CCP CATALYST (CADMIUM-CALCIUM-PHOSPHATE)

Annotation. New catalysts for the joint synthesis of acetaldehyde and acetone based on acetylene hydration have been developed and investigated. The spent CCP catalyst used in the synthesis of acetaldehyde was analyzed and its composition was determined.

Based on the analysis results obtained, cadmium oxide, which is the active substance, was isolated from the composition of the CCP catalyst, and catalysts of various new brands (CCC-1, CCC -2, CCC - 3, CCC - 4, CCC - 5, CCC - 6) were prepared. Various grades of kaolin were used as a catalyst.

When these catalysts were tested, it was found that a high yield in the synthesis of an acetaldehydized substance was given by a CCC -5 catalyst (75.4%). The mechanical strength of the catalysts and X-ray phase analysis were also studied.

Keywords: acetaldehyde, acetylene, CCP (cadmium and calcium phosphate), kaolin, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃(PO₄)₂, Purolite cationite C – 100.

Kirish. Gomogen katalizatorlarda reagentlar bilan katalizator bir jinsli aralashma hosil qiladi. Reaksiya gaz yoki suyuq fazada boradi. Katalizator sifatida atomlar, ionlar, molekular ishtirok etishi mumkin. Bunday katalitik jarayon mexanizmini sharxlash uchun oraliq moddalar nazariyasi ishlab chiqilgan. Bu nazariyaga asosan, reagentlar katalizator bilan beqaror oraliq moddalar hosil qiladi.

Geterogen reaksiyalarda katalizator sifatida qattiq moddalar ishlatiladi [1]. Ularning sharsimon, granulasimon, spiralsimon va boshqa turlari ma'lum. Shuningdek, bu katalizatorlar tarkibiga ko'ra, bir, ikki yoki ko'p komponentli, holatiga qarab oksidli, metalli bo'ladi. Geterogen katalizatorlar ba'zan kontakt katalizatorlar deb ham ataladi. Bu jarayon nihoyasida mahsulotdan (suyuq yoki fazadagi) katalizator oson ajratib olinadi. Shu sababli geterogen katalizatorlar sanoatda keng qo'llaniladi [2].

Ushbu tadqiqot ishida kaolin o'zagining turli mineralidan foydalanildi. Kaolin mineralining markalari quyidagi 1- jadvalda keltirilgan.

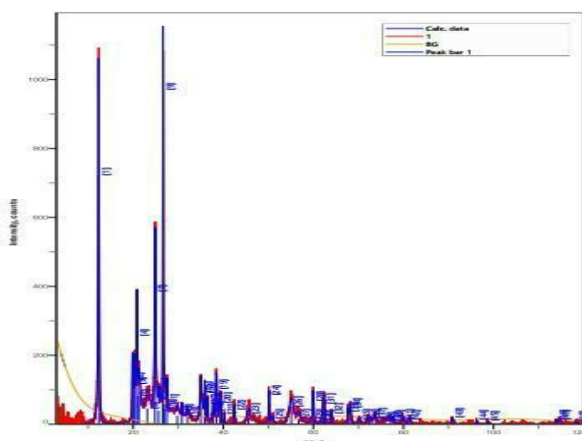
1-jadvaldagi tadqiqot natijalari shuni ko'rsatadiki, ushbu mahalliy turdagi xomashyolardan geterogen kataliz jarayonlari uchun kimyo sanoatida istiqbolli katalizator o'zagi sifatida foydalanish imkonini beradi va tayyorlangan katalizatorlarning tannarxi arzon bo'lishini ta'minlaydi.

1-jadval

Oltintog` kaolini va Angren kaolini turli markalarining kimyoviy tarkibi

Xomashyo nomi	Kimyoviy tarkibi, %									
	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`lish (pik) hosil bo`ladi va fizikaviy bog`langan suvlar chiqib ketadi. Harorat ko`tarilishi bilan (700-840°C) harorat oralig`ida, dastlab metakaolin, silimanit (Al[AlSiO₅]) yoki kianit (Al₂[SiO₄]O), so`ngra esa birlamchi mullit (Al₆Si₂O₁₃) hosil bo`lib, kimyoviy tuzilishi rombik singoniya, sillimanit strukturasi bilan mullitda sezilarli darajada Si va O atomlari tartiblashganligi bilan farq qiladigan struktura tuzilishi hosil bo`ladi [3-4].



a

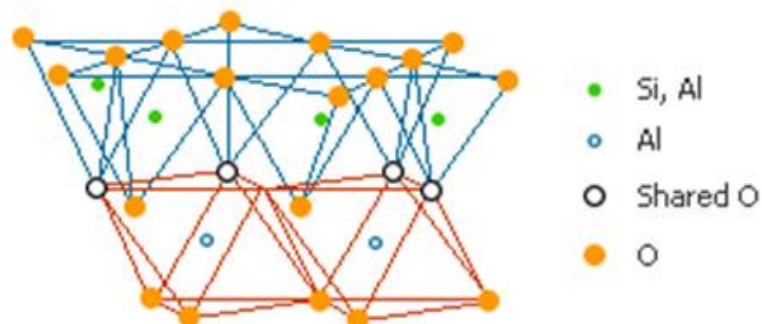


b

1-rasm. Kaolin mineralining rentgenogrammasi (a) va kristall panjaralarining tuzilishi (b).

1-rasmda kaolin mineralining Xrd-difraktion qurilmasida olingan rentgenogrammasi keltirilgan.

Kaolin mineralining kristall strukturasi ikki qatlamli qavatdan, biri kremniy-kislorodli tetraedrik qatlam, va ikkinchisi alyumino-kislorod gidroksilli oktaedrik qatlamdan tashkil topgan (2-rasm). 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 ko‘rib tekshirilganda, mayda oltiqirrali kristallardan iboratligi kuzatildi.



2-rasm. Kaolin mineralining struktura tuzilishi

Kaolinlarni boyitishda unumdorlikni oshirish uchun kaogulyantlardan foydalaniladi. Boyitish jarayoni effekti tarkibdagi Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ oksidlari bilan baholanadi [5].

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) 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 o‘rganildi.

Katalizatorlarning tarkibi va miqdorini tasdiqlash uchun ularning difraktogrammalari olindi. Tadqiqot ShimadzuXRD-6100 kukunli rentgen difraktometri yordamida amalga oshirildi. Namuna kukunlari o‘rtacha tarkibli namunani olish uchun yaxshilab aralashtirildi. Rietveld usuli bo‘yicha yarim miqdoriy rentgen diffraksiya tahlili "Rietveld Refinement" dasturi yordamida amalga oshirildi..

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.

Oltintog‘ boyitilgan kaolinining asosiy qismi kaolinitdan tarkib topganligi sababli organik sintez jarayonlariga katalizatorlar ishlab chiqarish uchun katta imkoniyatlarga ega. Oltintog‘ boyitilgan kaolini va Angren kaolinining turli navlaridan mineral va organik moddalar peptizatorligidagi faol komponentli katalizatorlari tayyorlanildi. Tayyorlangan katalizatorlar atsetaldegid sintezi jarayonlari uchun selektiv ta’sir qiluvchi katalizator ekanligi aniqlandi.

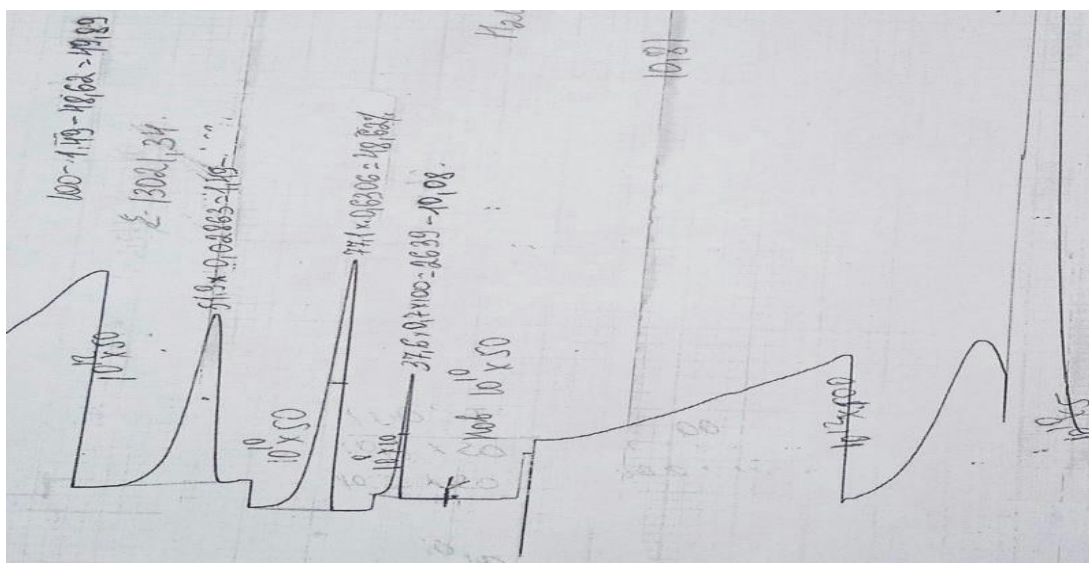
KKF katalizatorini qayta ishlash jarayonida ajratib olingan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dan sof kadmiy ajratib olish uchun eritma Purolite C – 100 kationitdan o‘tkazildi.

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 (KKK-1, KKK-2, KKK-3, KKK-4, KKK-5, KKK-6).

Yangi KKK (Kaolin Kadmiy Kalsiy fosfat) katalizatorida o‘zak sifatida Oltintog‘ boyitilgan kaolini hamda Angren kaolinidan foydalanildi.

Atsetilen gidratlanishi bilan atsetaldegid va atsetonni birgalikda sintez qilish uchun yangi tayyorlangan katalizatorlardan foydalanildi. Sintez qilingan atsetaldegid va atseton Navoiyazot AJ da Svet–500 markali qurilmada xromotografik analiz qilindi va natijalari quyidagi 3-rasmda keltirilgan.

Analiz natijalari shuni ko‘rsatadiki (3-rasm) KKK markali katalizatori yordamida sintez qilingan mahsulot yani atsetaldegid aralashmada 49 % ni tashkil etganini ko‘rish mumkin. Mahsulot rektifikatsiya qilingandan so‘ng unumi 75,4 % ga yetdi.

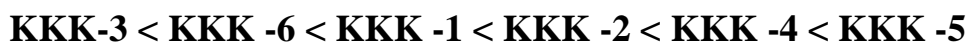


3-rasm. Asetaldegid va atseton aralashmasining xromotografik analizi

Atsetaldegid sinteziga haroratning ta‘siri o‘rganildi va natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

Ushbu 2-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, 350-410°C haroratlar oralig‘ida atsetaldegid va atseton hosil bo‘lish unumi tegishli KKK-1 katalizatorida 36,4% dan 60,1% gacha, 27,3% dan 32,6% gacha; KKK-2 katalizatorida 33,6% dan 62,4% gacha, 22,8% dan 29,1% gacha; KKK-3 katalizatorida 26,5% dan 41,2% gacha, 19,7% dan 27,3% gacha; KKK-4 katalizatorida 34,7% dan 65,3% gacha, 22,5% dan 31,2% gacha; KKK-5 katalizatorida 37,5% dan 75,4% gacha, 18,4% dan 21,9% gacha; KKK-6 katalizatorida 25,5% dan 55,1% gacha, 15,1% dan 26,4%

gacha mos ravishda ortib borishi kuzatildi. Atsetilen gidrotatsiyasida qo'llanilgan katalizatorlar faolligi quyidagi tartibda ortib boradi:



2-jadval

Atsetaldegid sintezida hosil bo'lgan mahsulotlar unumining haroratga bog'liqligi

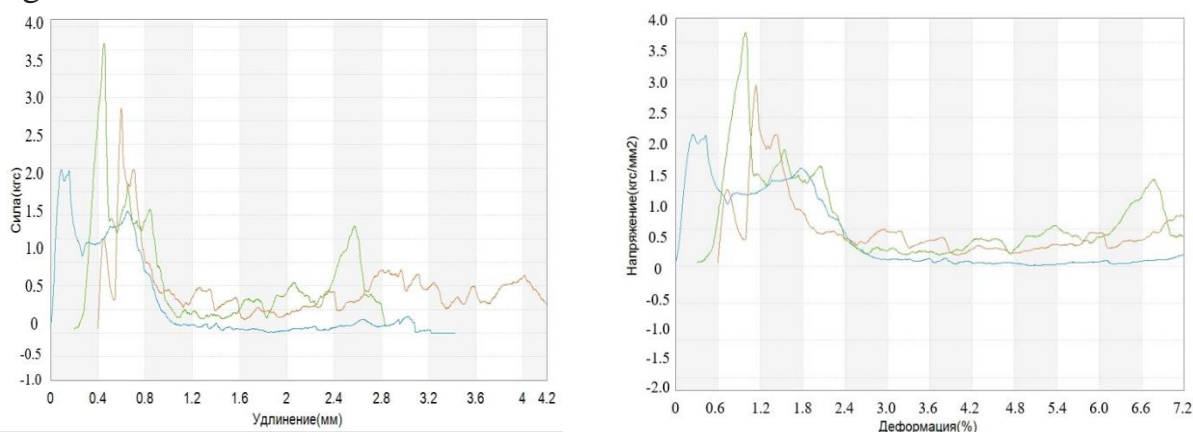
№	Katalizatorlar nomlari va tarkibi, %	Harorat, °C	Sintezlangan mahsulotlar %			
			Atsetaldegid	Atseton	Kroton aldegid	Qo`shimcha moddalar
1	KKK-1. (CdO-10, Kaolin-60, Ca ₃ (PO ₄) ₂ -30)	350	36,4	27,3	21,5	14,8
		365	41,2	27,6	18,3	12,9
		380	53,3	30,5	14,7	1,5
		395	57,1	31,2	9,2	2,5
		410	60,1	32,6	3,2	4,1
		425	55,7	23,1	6,3	14,9
		440	47,7	22,4	7,1	22,8
2	KKK-2. (CdO-10, Kaolin -70, Ca ₃ (PO ₄) ₂ -20)	350	33,6	22,8	25,5	18,1
		365	37,2	27,1	24,4	11,3
		380	38,1	28,2	23,1	10,6
		395	46,3	28,8	22,6	2,3
		410	62,4	29,1	6,4	2,1
		425	51,5	24,3	15,4	8,8
		440	43,4	23,5	17,5	15,6
3	KKK-3. (CdO-10, Kaolin -80, Ca ₃ (PO ₄) ₂ -10)	350	26,5	19,7	20,3	33,5
		365	29,3	21,5	17,6	31,6
		380	34,7	23,5	15,2	26,6
		395	39,3	26,8	14,3	19,6
		410	41,2	27,3	13,5	18
		425	38,2	24,1	19,3	18,4
		440	31,5	23,2	20,6	24,7
4	KKK-4. (CdO-13, Kaolin -60, Ca ₃ (PO ₄) ₂ -27)	350	34,7	22,5	14,2	28,6
		365	41,6	24,9	13,1	20,4
		380	49,3	27,4	12,2	11,1
		395	55,8	30,7	7,3	6,2
		410	65,3	31,2	3,0	0,5
		425	60,7	24,4	7,9	7,0
		440	57,6	20,6	9,2	12,6
5	KKK-5. (CdO-13, Kaolin -70, Ca ₃ (PO ₄) ₂ -17)	350	37,5	18,4	15,2	28,9
		365	44,7	20,5	14,6	20,2
		380	52,5	20,8	12,9	13,8
		395	65,0	21,2	11,3	2,5
		410	75,4	21,9	1,6	1,1
		425	55,7	14,2	14,7	15,4
		440	51,2	11,5	16,6	20,7
6	KKK-6.	350	25,5	15,1	24,6	34,8
		365	32,3	18,2	21,3	28,2

(CdO-13,	380	40,3	20,6	19,4	19,7
Kaolin -80,	395	52,6	22,3	18,1	7
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -7)	410	55,1	26,4	17,6	0,9
	425	46,8	23,5	19,2	10,5
	440	37,4	16,1	20,4	26,1

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.

Katalizatorlarning asosiy xususiyatlaridan yana biri ularning mexanik mustahkamligidir.

Tayyorlangan katalizatorlar orasida KKK-5 markali katalizator boshqalariga qaraganda aktiv va uzoq muddat davomida ishladi. KKK-5 markali tayyorlangan katalizatorning mustahkamligi SHIMADZU AGS-X-50 kN qurilmasida o`rganildi va uning natijalari 4-rasmda keltirilgan.



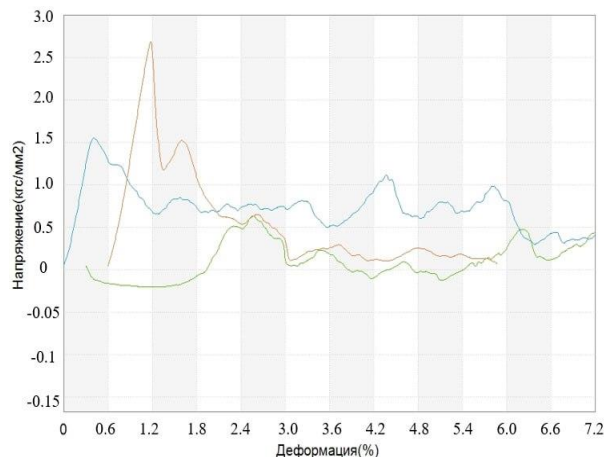
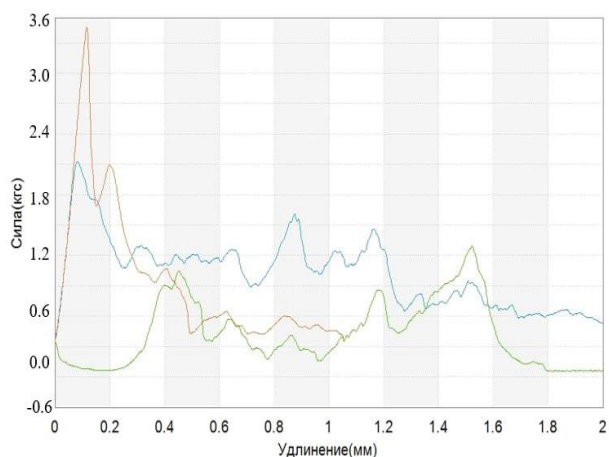
4-rasm. KKK-5 katalizatorini ishlatishdan oldingi bosim kuchining ta'siri.

Tadqiqot natijalarining tahlili (4-rasm) shuni ko'rsatadiki, katalizatorni ishlatishdan oldin va keyin maksimal mustahkamlik o'rtacha –35,8245 kgk va –32,2861 kgk mos ravishda tashkil etadi. 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 –49,6284 kgk/mm² va –40,3695 kgk/mm² tashkil etadi. 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 6,31851 % va 9,56463 % ni tashkil qiladi. Maksimal deformatsiyaning yengil o'sishi aniqlandi.

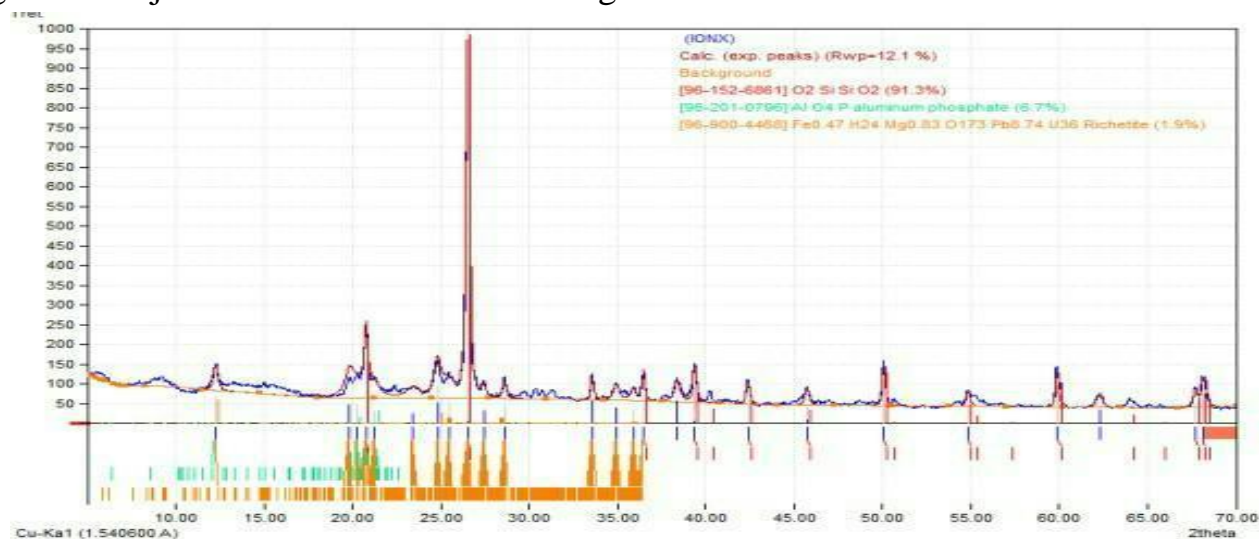
Umuman olganda, ma'lumotlar atsetaldegid sintezida qo'llanilgandan so'ng KKK-5 katalizatorining mustahkamligini biroz pasayishi mumkinligini ko'rsatadi.



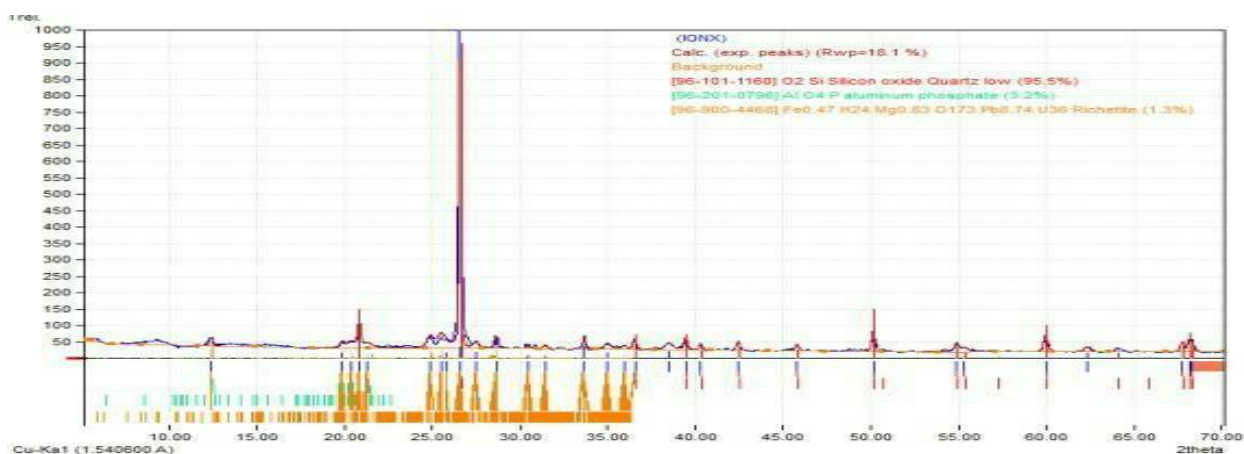
5-rasm. KKK-5 katalizatorini ishlatilgandan keyingi bosim kuchining ta'siri.

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

Shuningdek, XRD-difraktion qurulmasida tayyorlangan KKK-5 katalizatorining atsetaldegid sintezi jarayonida ishlatilishidan oldin va keyingi rentgenogramma tasvirlari olingan va natijalari 6 va 7-rasmlarda keltirilgan.



6-rasm. KKK-5 katalizatorini ishlatilishdan oldingi difraktogrammasi



7-rasm. KKK-5 katalizatorini ishlatilgandan keyingi difraktogrammasi

Analiz natijalari shuni ko‘rsatadiki (6-rasm), ishlatilishidan oldingi KKF-5 katalizatori quyidagi elementlardan tashkil topgan, % : O₂ (52,6), Si (42,7), P (1,7), Al (1,5), Cd (1,2), Pb (0,3) va kam miqdorda boshqa moddalar. Ishlatilishidan keyingi KKF-5 katalizatori (7-rasm) quyidagi elementlardan tashkil topgan, % : O₂ (52,8), Si (44,6), P (0,8), Al (0,7), Cd (0,8), Pb (0,2) va kam miqdorda boshqa moddalar.

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 (KKK-1, KKK -2, KKK -3, KKK -4, KKK-5, KKK-6). Tayyorlangan katalizatorlar orasidagi atsetaldegid va atsetonning eng yuqori hosil bo‘lish unumi KKK-5 katalizatori (75,4%) ishtirokida ekanligi aniqlandi.

Bundan tashqari, KKK-5 markali katalizatorining mexanik xususiyatlari o‘rganildi. Atsetaldegid sintezi jarayonida katalizatorning dastlabgi va keyingi mexanik mustahkamligi aniqlandi, hamda KKK-5 katalizatorini tayyorlashda ishlatilgan kaolin mineralining va yangi tayyorlangan KKK-5 katalizatorining ham rentgenfazaviy tahlillari olindi. Sintez qilingan atsetaldegid va atseton Navoiyazot AJ da Svet–500 markali uskunada xromotografik analiz qilindi.

ADABIYOTLAR

1. Ikramov A., Khalikova S.J., Moslemanov N.KH ., Kadirov H.I., Khandamov D.A. Heterogeneous catalytic synthesis of pyridine bases from acetylene, dimethyl ketone and ammonia [Electronic resource]. Chemistry and chemical technology, 2017, No. 1, pp. 23-26.

2. Ruzikulova N. et al. Receipt of new catalysts used in the synthesis of acetaldehyde by separating the catalyst CCP into component parts //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2024. – T. 548. – C. 05008.

3. Kodirov S. et al. Synthesis of methylpyridines by catalytic method in the gas phase //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – T. 417. – C. 02010.

4. Вапоев Х. М., Умрзоков А. Т., Кодиров С. М. Влияние природы катализаторов и пептизаторов на синтез метилпиридинов //Universum: технические науки. – 2022. – №. 9-3 (102). – С. 33-36.

5. Кодиров С. М. и др. СИНТЕЗ ПИКОЛИНЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА //Journal of Advances in Engineering Technology. – 2023. – №. 3. – С. 29-34.