

PAPER

ATSETILENDAN SIRKA ALDEGIDNING KATALITIK SINTEZI

Omanov Behruzjon Shuhrat o'g'li ^{1, *}, Hayitmurodova Ozoda Shodiyorovna ², Ergashova Parizod Odil qizi² and Roziqova Rokiyabonu Avaz qizi ²

¹t.f.(PhD), Kimyo kafedrası professor vazifasini bajaruvchisi, Navoiy davlat universiteti and ²talaba, Navoiy davlat universiteti

* omanov@gmail.com

Abstract

Kucherov reaksiyasiga ko'ra Sirka aldegidning klassik sintezi oltingugurt kislotasida erigan simob oksidi ishtirokida atsetilenning suv bilan o'zaro ta'sirida amalga oshiriladi. Gidratning yuqori (kengaytirilgan) qismining tagiga qadar butun tor qismi katalizator suyuqligi bilan to'ldiriladi. Zamonaviy qurilmalarda suyuqlikdan o'tgan atsetilenning 30-60% bir o'tishda sirka aldegidga gidratlanadi, siklga qaytarilgan atsetilen miqdori mos ravishda 70-40% ni tashkil qiladi.

Key words: Atsetilen, suv, sirka aldegid, kroton aldegid, katalizator

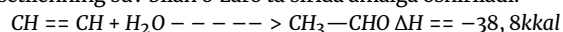
Kirish

Sirka aldegid ko'plab sanoat sintezlari uchun yarim mahsulot sifatida ko'p miqdorda ishlatiladi. To'g'ridan-to'g'ri sirka aldegidan sirka kislotasi, sirka angidrid, etil spirit, aldol, asetal, aldegidammiak, etil aseta, pentaeritrit, sut kislotasi, AK-rolein va boshqa mahsulotlarni olish mumkin. Formaldegid singari, Sirka aldegid, fenol, aminlar va oqsil moddalari bilan kondensatsiyalanib, plastik massalarga qayta ishlanadigan sintetik qatronlar hosil qiladi.

Sirka aldegidni sintez qilishning bir necha sanoat usullari ma'lum: asetenning to'g'ridan to'g'ri gidratsiyasi, vinil efining oraliq shakllanishi bilan asetenning gidratsiyasi, etil spirtining degidrogenlanishi.

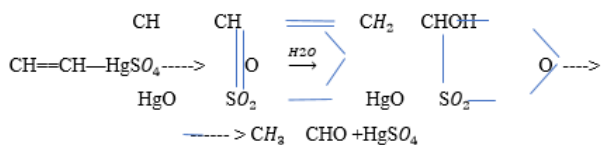
Tajriba va muhokama qismi

Kucherov reaksiyasiga ko'ra Sirka aldegidning klassik sintezi oltingugurt kislotasida erigan simob oksidi ishtirokida atsetilenning suv bilan o'zaro ta'sirida amalga oshiriladi.



Ushbu reaksiyaning mexanizmi hozirgacha aniq emas. Simob sulfat ishtirokida quyidagi reaksiyalar boradi deb taxmin qilinadi:

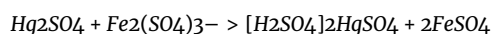
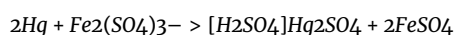
Atsetilenni gidratsiya qilish jarayoni uzluksiz sxema bo'yicha amalga oshiriladi: atsetilen katalizator suyuqligi qatlami (simob sulfatning sulfat kislotadagi eritmasi) orqali pufaklanadi. Turli xil qurilmalarda katalizator suyuqligidagi sulfat kislotasi miqdori 6 dan 35% gacha. Kislotasi konsentratsiyasi ortishi bilan atsetilenning gidratlanish tezligi ortadi va katalizator suyuqligining kerakli hajmi kamayadi. Ammo kislotalilik juda yuqori bo'lsa, istalmagan yon jarayonlar sodir bo'ladi (krotonaldegid hosil bo'lishi, reaksiya mahsulotlarining qatronlanishi). Katalizator suyuqligidagi HgO miqdori 1% dan oshmaydi (odatda undan ham pastroq). Gidratsiya 75-100 ° C da amalga oshiriladi. Haroratning oshishi bilan atsetilenning gidratsiya reaksiyasining tezligi oshadi, lekin uning smolalanishi ortadi. Optimal harorat katalizator suyuqligining tarkibiga va atsetilenning kosmik tezligiga qarab belgilanadi. Gazning yetarlicha yuqori kosmik tezligida hosil bo'lgan aldegid katalizator suyuqligidan tezda chiqariladi, bu esa yon reaksiyalar ehtimolini kamaytiradi. Bundan tashqari yuqori hajmli tezliklardan foydalanish o'rnatishning unumdorligini oshirishda yordam beradi. Biroq, katalizator suyuqligidan bir marta o'tishda Sirka aldegidning chiqishi kamayadi va natijada qayta ishlangan atsetilen miqdori ortadi. Zamonaviy qurilmalarda suyuqlikdan o'tgan atsetilenning 30-60% bir



o'tishda sirka aldegidga gidratlanadi, siklga qaytarilgan atsetilen miqdori mos ravishda 70–40% ni tashkil qiladi.

Atsetilenni gidratsiya qilish jarayonining yaxshilanishi katalizator eritmasiga simob oksidi (temir oksidi, marganes, qo'rg'oshin, vanadiy va boshqa birikmalari) qaytarilishini oldini oluvchi yoki sekinlashtiruvchi oksidlovchi moddalarni kiritish edi. Olingan aldegid reaksiya zonasidan tezda chiqarilganda, bu oksidlovchi moddalar, metall va protoks simobni oksid simobiga aylantirmaydi. Atsetilen ham, aldegid ham oksidlanmaydi.

Temir oksidi va erkin kislota mavjudligi tufayli metal simob ikki valentligiga aylanadi.



va ikki valentli simob oksidi konsentratsiyasi doimiy bo'lib qoladi. Temir tuzlarini oksidlash uchun katalizator suyuqligining bir qismi doimiy ravishda tortib olinadi va nitrat kislota bilan ishlov beriladi.

Shaklda. 137-rasmda atsetilenni gidratsiya qilish yo'li bilan Sirka aldegid ishlab chiqarish jarayonining sxemasi ko'rsatilgan. Bu jarayonda katalizator sifatida tarkibida 200 g/l H_2SO_4 , 0,4–0,5 g/l Hg va 40 g/l temir oksidi (asosan $\text{Fe}^{(3+)}$) bo'lgan eritma ishlatiladi. Zararli aralashmalardan (PH_3 , H_2S , AsH_3 , NH_3) yaxshilab tozalangan atsetilen qayta ishlangan atsetilen va suv bug' bilan aralashtiriladi. Bu aralashma 2,2–2,3 atm bosim ostida gidratatorning pastki qismiga solinadi. Gidratorda kerakli haroratni saqlab turish uchun gzga suv bug'i qo'shiladi (yuqori qismida 94 °C, 97°C pastki qismi), chunki gidratsiya atsetilenining issiqligi (33,8 kkal/mol) yetarli emas issiqlik yo'qotishlarini qoplash uchun.

Gidratatorning yuqori (kengaytirilgan) qismining tagiga qadar butun tor qismi katalizator suyuqligi bilan to'ldiriladi. Qurilmaning pastki (konussiman) qismida metall simobning kichik qatlami to'planadi, u $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ va H_2SO_4 kabi oksidlovchi moddalar ta'sirida HgSO_4 ga aylanadi.

Atsetilen va suv bug'lari avval simob qatlami orqali, so'ngra katalizator suyuqligi qatlami orqali pufakchaga aylanadi, bu atsetilen gidratsiyasini keltirib chiqaradi. Sirka aldegid bug'lari, suv bug'lari va reaksiyaga kirishmagan atsetilen o'z ichiga olgan reaksiya mahsulotlari ular olib chiqadigan katalizator suyuqligi tomchilari va metall simobdan avval gidratatorning yuqori qismida, so'ngra siklon 5 da bo'linadi. Suv bug'lari qisman sovutkich 6 da kondensatsiyalanadi, u yerdan kondansat gidratorga qaytariladi, so'ngra sovutgich-7 da Sirka aldegid bug'i bilan birga 7-muzlatgichda kondensatsiyalanmagan gaz aldegidning qolgan qismini olish uchun 8-skrubberlarga kiradi. Gaz oqimi bo'ylab birinchi scrubber Sirka aldegidning kuchsiz eritmasi bilan sug'oriladi, ikkinchi tozalagich suv bilan sug'oriladi. Scrubberlardan chiqadigan gazlar taxminan 85% asetilen va 15% inert aralashmalarni (N_2 , SO_2) o'z ichiga oladi. Gazda aralashmalar to'planishining oldini olish uchun qayta ishlangan asetilenning 90% to'g'ridan-to'g'ri ishlab chiqarish sikliga qaytariladi. Gazning qolgan qismi tozalash zavodiga kiradi.

Kucherov usuli bo'yicha Sirka aldegid sintezi jarayonining

katta kamchiligi qimmatbaho va juda zaharli sim simob va uning birikmalarini ishlatishni talab qilishidir. Simob metall parchalari tez uchib ketadi; yuqori qaynash haroratiga (357°C) qaramay, u xona haroratidayoq bug'lanib ketadi. Gidratatsiya jarayoni sharoitida simob deyarli barcha apparat va uskunalarda kirib ketadi va olingan mahsulotga aralashadi. Bundan kelib chiqqan holda, simobning katta yo'qotilishi va xizmat ko'rsatuvchi xodimlar uchun kasbiy kasalliklar rivojlanish ehtimoli mavjud.

Ko'rsatilgan kamchiliklarni bartaraf etish zaruriyati simobsiz katalizatorlar ishtirokida atsetilen gidratatsiyasining texnologik jarayonlarini ishlab chiqishga turtki bo'ldi. Hozirgi vaqtda ko'lab tadqiqotlar natijasida bunday jarayonni amalga oshirish imkoniyati to'risida dalillar to'plangan. Kucherov usulida farqli o'laroq, atsetilen gidratatsiyasi simobsiz qattiq katalizator ustida o'tkazilishi mumkin va geterogen katalitik reaksiya hisoblanadi.

Katalizator sifatida metallarning oksidlari (ruh, magniy, nikel, temir, kobalt, xrom, mis, alyuminiy va boshqalar) tuzlar va h.k. taklif etilgan. Sikadagi Sirka aldegidning yuqori hosildorligi quyidagi sharoitlarda olinadi. Atsetilen suv bug'i bilan aralashtiriladi va yuqori haroratda katalizator ustida o'tkaziladi. Atsetilenni suv bug'i bilan suyultirish orqali katta hajmiy tezlikdan foydalanish va katalizator bilan ta'sir etish vaqtini kamaytirish mumkin. Bunday sharoitlarda yon reaksiyalar va reaksiyaga kirishmagan atsetilen kam bo'lib, Sirka aldegidning hosildorligi nazariy ko'rsatgichga yaqinlashadi.

Atsetilenning bug' fazali gidratsiyasi jarayonida kadmiy-kalsiy-fosfat katalizatori yuqori faollik barqarorlik ko'rsatdi. Katalizator yuzasi smolali moddalar va ko'mir tugunlari to'planishi tufayli uni vaqti-vaqti bilan regeneratsiya qilishga to'g'ri keladi, shundan so'ng u o'z faolligini tiklaydi. Regeneratsiya 400–450 °C haroratda havo va suv bug'i aralashmasi bilan amalga oshiriladi.

Kadmiy-kalsiy-fosfat katalizatori ishining ko'rsatgichlari 1-jadvalda keltirilgan.

Ko'rsatkichlar	Qiymatlar
Kontaktlashtirish siklining davomiyligi, soat	70–100
Boshlang'ich harorat, °C	340–350
Oxirgi harorat, °C	400–410
Katalizatorning umumiy xizmat muddati, soat	150–250
Atsetilen va suv bug'ining hajmiy nisbati	1:7 dan 1:1 gacha
Atsetilenning hajmiy tezligi, soat	150–250
Atsetilenning konversiya darajasi, %	88–90
Reaksiyaga kiritilgan atsetilenga nisbatan sirka aldegidning hosildorligi, %	45–50
Kroton aldegidning hosildorligi, %	4–6
Sirka aldegidning ishlab chiqarish qobiliyati, g/g kat	140–215

Xulosa

Kadmiy-kalsiy-fosfat katalizatorida atsetilen gidratatsiyasi uchun reaksiyon apparat modeli taklif etildi, bu laboratoriya tadqiqotlari natijalari bilan tasdiqlandi ($\Delta H = -36$ kkal/mol) ekzotermik reaksiya bo'lib, suvning pastki polkada joylashgan katalizatorga tushishiga kolpakli plitalar to'sqinlik qilgan, ular

gaz-aralashmani o'tkazib, ammo bug'lanmagan suvni ushlab qolgan. Atsetilenning Sirka aldegidga aylanishi darajasi o'rtacha 50% ni tashkil etadi (o'tkazilgan atsetilenga nisbatan).

Adabiyotlar

1. Akolekar D. V., Bhargava S. K. (2000) Adsorption of NO and CO on silver-exchanged microporous materials // J. Mol. Catal. A: Chem. 157(1-2). P. 199-206.
2. Antony S., Bayse S. A. (2009) Theoretical Studies of Models of the Active Site of the Tungstoenzyme Acetylene Hydratase // Organometallics. 28(17). P. 4938-4944.
3. Carey E. A., Sundberg R. J. (2007a) Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis. NY. Springer Science + Business Media. 1321 p.
4. Chen H. T., Chang J. G., Chen H. L. (2008) A Computational Study on the Decomposition of Formic Acid Catalyzed by (H₂O)_x, x = 0-3: Comparison of the Gas-Phase and Aqueous-Phase Results // J. Phys. Chem. A. 112(35). P. 8093-8099.
5. Omanov B.Sh. Islomova G.F. // Asetilenni katalitik gidratlash reaksiyasi uchun katalizator yaratish// Ilm-fan va innovatsiya ilmiy-amaliy konferensiyasi in-academy.uz/index.php/si. 2023
6. Omanov B.Sh. Islomova G.F. //Catalyst regeneration in acetone production// Proceedings of the 9th International Scientific and Practical Conference «Global and Regional Aspects of Sustainable Development» (October 6-8, 2023). Copenhagen, Denmark. 2023