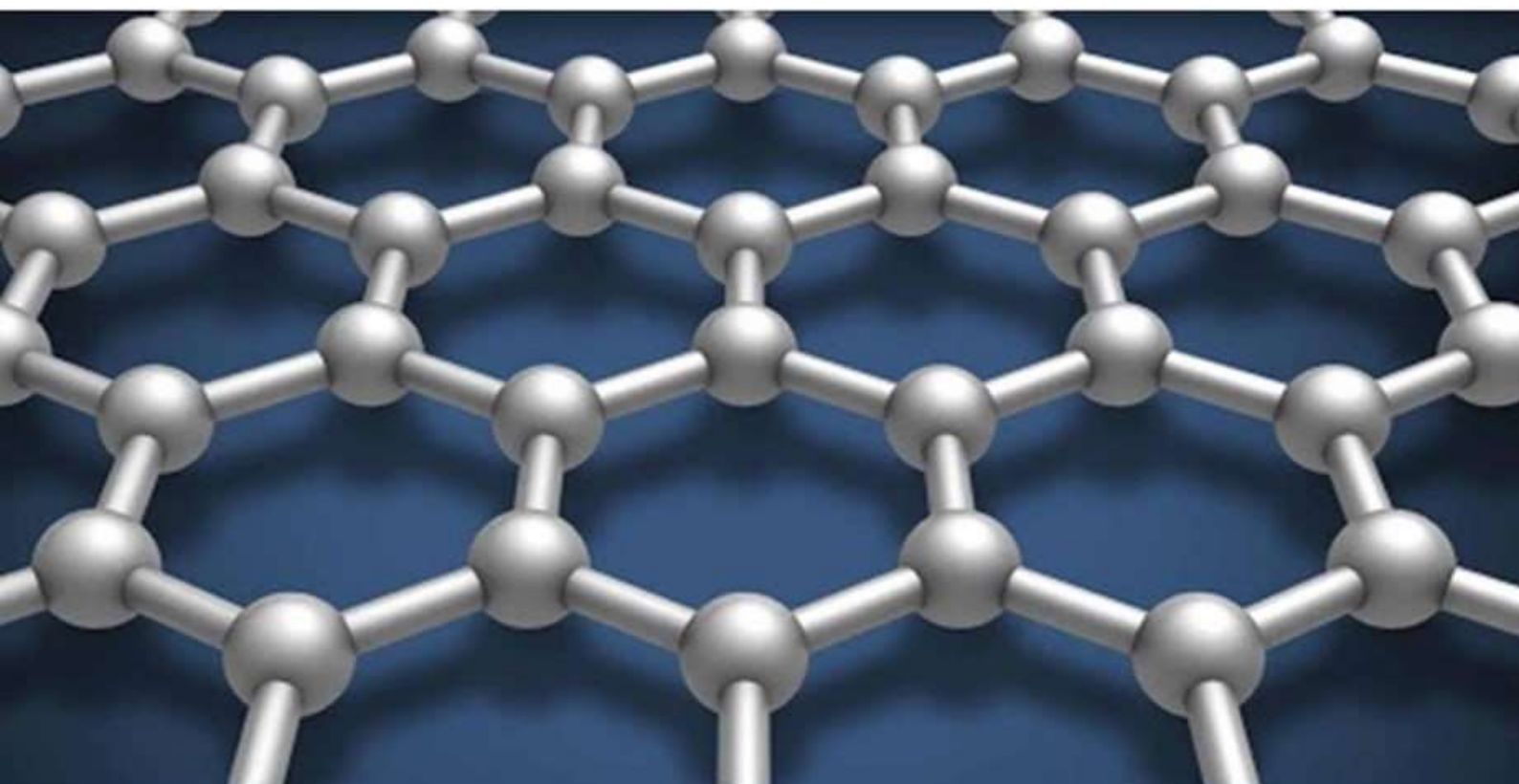


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

ADABIYOTLAR:

1. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Адсорбция паров метанола на натриевом и метиламмониевом монтмориллонитах в изостерических условиях// Узб. хим. журн. 2010. №1. С.8-11.
2. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А. Влияние условий термообработки монтмориллонитовой глины шестизарядными олигакатионами алюминия на теплоту адсорбции н-гексана // Узб. хим. журн. Ташкент. 1993. №5. С.25-28.
3. Assifaoui, A. Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on naturalclay (montmorillonite) / A. Assifaoui, L. Huault, C. Maissiat, C. Roullier-Gall, P. Jeandet, J. Hirschinger, J. Raya, M. Jaber, J. Lambert, P. Cayot, R. D. Gougeon // RSC Adv. – 2014. – V.4. – P. 61096-61103.
4. Арипов, Э. А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция / Э. А. Арипов, А. А. Агзамходжаев. – Ташкент: ФАН, 1983. 164 с
5. D.A.Xandamov, SH.P.Nurullayev, R.J.Eshmetov. Adsorbentlar, adsorbsiya jarayonlari kinetikasi va termodinamikasi. Oliy o'quv yurtlari uchun o'quv qo'llanma – T.: “Tafakkur tomchilari” nashriyoti, 2021. – 216 b.
6. Куртукова Л.В., Сомин В.А., Л.Ф. Комарова Л.Ф. Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных активаторов. //Ползуновский вестник. -Х°1. - 2013. - С. 287-289.
7. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 132 с.

Kalit so'zlar: bentonit, modifikatsiya, organofil adsorbent, izoterma, mikrog'ovaklik, kapillyar kondensatsiya.

Mazkur ishda, tetrametilammoniy rusumi montmorillonitlarga n-geksan bug'lari adsorbsiya izotermalari sorbsiyasi o'rganilgan. Natijalarga ko'ra adsorbsiya gisterezis halqalari IYUPAK klassifikatsiyasiga ko'ra H2 (a) turidagi mansub ekanligini aniqlangan. Adsorbent TMAMn-1 ning solishtirma yuzasi (S) 142 m²/g, to'yinish adsorbsiya hajmi (Vs) 0,117 sm³/g ga teng bo'ldi. TMAMn-2 da esa solishtirma yuzasi 160 m²/g, to'yinish adsorbsiya hajmi (Vs) 0,130 sm³/g ga teng ekanligi ko'rsatildi.

Ключевые слова: Бентонит, модификация, адсорбент органофил, изотерма, микропористость, капиллярное конденсирование.

В настоящей работе изучена сорбция изотерм адсорбции паров n-гексана монтмориллонитами тетраметиламмонийного типа. Результаты показали, что кольца (или петли) гистерезиса адсорбции относятся к типу H2 (a) по классификации ИЮПАК. Удельная поверхность (S) адсорбента TMAMn-1 составила 142 м²/г, а насыщенный адсорбционный объем (Vs) – 0,117 см³/г. В TMAMn-2 удельная поверхность составляет 160 м²/г, а насыщенный адсорбционный объем (Vs) - 0,130 см³/г.

Key words: Bentonite, modification, adsorbent organophile, isotherm, microporosity, capillary condensation.

In this work, we studied the sorption of n-hexane vapor adsorption isotherms by tetramethylammonium-type montmorillonites. The results showed that the rings (or loops) of adsorption hysteresis are of type H2 (a) according to the IUPAC classification. The specific surface area (S) of the TMAMn-1 adsorbent was 142 m²/g, and the saturated adsorption volume (Vs) was 0,117 cm³/g. In TMAMn-2, the specific surface area is 160 m²/g, and the saturated adsorption volume (Vs) is 0,130 cm³/g.

Xandamov Davron Abdikodirovich	- Toshkent kimyo-texnologiya instituti kafedra mudiri
Akbarbek Shuxratovich Bekmirzaev,	- Toshkent kimyo-texnologiya instituti doktoranti
Sarvar Allanazarovich Doniyorov	- Qarshi muxandislik-iqtisodiyot instituti katta o'qituvchisi
Xoliqov Abdumalik Saydullaevich	- Toshkent kimyo-texnologiya instituti magistranti
Mamatqulov Dovudbek Yunus o'g'li	- Toshkent kimyo-texnologiya instituti magistranti

УДК 661.724.4.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА БЕНТОНИТ, ДЛЯ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

А. Икрамов, А.Э. Зиядуллаев, Д.А. Хандамов, Б.М. Отабоев

Введение. В республике ежегодно добываются природный газ около 80 млрд. кубометров, нефти и газоконденсата около 5 млн. тонн. Кроме этого, имеется огромный запас различных минералов, к ним, прежде всего относятся бентонит и каолин.

На основе природного органического сырья можно получать ацетальдегид, ацетон, ингибиторы кислотной коррозии и ингибиторы солеотложения, мономеры для полимерных материалов, присадки к моторному топливу и

маслам, средства защиты для растений, органические удобрения и др.

Природное минеральное сырьё служит для получения строительных материалов, носителей для катализаторов, адсорбентов и др.

Несмотря на имеющиеся возможности в сырье и оборудовании более ста наименований продуктов, необходимые для нужд экономики республики, привозятся из других стран за валюту.

Одними из таких ценных веществ являются ацетон и ацетальдегид, на основе которых можно получить многочисленные продукты.

Ацетон (пропанон, диметилкетон) является одним из наиболее широко распространенных растворителей. Он в очень больших количествах используется в лакокрасочной промышленности, в производстве киноплёнок, химических волокон, пороха и др. Благодаря высокому октановому числу он может также применяться в качестве добавок к моторному топливу.

В настоящее время в развитых странах ацетон получают двумя методами: окислительным дегидрированием изопропилового спирта на металлическом катализаторе – серебро на пемзе при температуре 450-650 °C и кумольным методом. Ацетон может быть получен прямым окислением пропилена, из этилового спирта в присутствии железохромового катализатора, из уксусной кислоты при пропускании ее паров над оксидом церия при температуре 425 °C и гидратацией ацетилен в присутствии катализатора при температуре 460 °C.

Ацетальдегид является сырьем для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, пентаэритрита, альдоля, глиоксаля, молочной кислоты, акролена, ацетатов целлюлозы и др. Ацетальдегид, подобно формальдегиду, конденсируется с фенолом, аминами, белковыми веществами, образуя аминопласты, перерабатываемые в пластические массы.

Среди известных процессов получения ацетона наиболее перспективным является его синтез прямой гидратацией ацетилен в присутствии гетерогенных катализаторов [1-4]. К достоинству данного метода относится возможность проведения процесса на существующих установках производства уксусного альдегида на АО «Навоiazот» и наличии доступного местного сырья – ацетилен. Процесс получения ацетона прямой гидратацией ацетилен в присутствии полифункциональных катализаторов изучен недостаточно.

При производстве ацетальдегида образуется ацетон в количестве 0,04-0,3%. Если производство ацетальдегида работает с полной мощностью, ежегодно из отхода кротоновой фракции можно выделить 125 тонн ацетона, себестоимость которого из-за большого расхода очень высокая. Его продавать нецелесообразно. Поэтому, в настоящее время АО «Навоiazот» использует только для собственных нужд – ацетилен – наполнительной станции.

В свете вышеизложенного, весьма актуальным является разработка новых моно- и бифункциональных стабильных и активных катализаторов для парофазной гидратации ацетилен на базе местного сырья – оксидов меди и свинца для производства ацетальдегида и ацетона. Медь и свинец являются многотоннажными продуктами и выпускаются АО «Алмалыкским горно-металлургическим комбинатом».

В настоящее время ацетальдегид получают гидратацией ацетилен при температурах 340–400 °C в присутствии кадмийкальцийфосфатного (ККФ) катализатора [3]. ККФ катализатору присущи ряд недостатков: ограниченный срок службы до регенерации (72 часа), средний выход ацетальдегида, сравнительно низкая конверсия ацетилен, чувствительность к местным перегревам, высокая стоимость (более 12 тыс. долларов США за тонну) и т.д. Производство ацетальдегида гидратацией ацетилен в присутствии ККФ катализатора налажено на АО «Навоiazот». Мощность установки 20 тыс. тонн в год.

Объекты и методы исследования. В данной работе приводятся результаты совместных проведенных исследований сотрудниками АО «Навоiazот» с целью заменить ККФ катализатор местным катализатором – оксидами цинка, свинца и меди, нанесенные на бентонит. Катализатор готовили методом суспендирования, т.е. смешиванием расчетных количеств исходных оксидов металлов, бентонита и воды. Состав данного катализатора приведен в таблице 1. Цель подбора такого состава катализатора объясняется таким образом: во-первых, анализ литературных данных показывает, что соединения цинка, меди и свинца нанесенные на различные носители использованы в качестве катализаторов превращения ацетилен; во-вторых, все эти компоненты являются многотоннажными продуктами горнодобываемой промышленности республики. Носитель - бентонитовая глина, тоже имеется в достаточном количестве в Навбахоре (Навоийская область).

Таблица 1

Состав катализатора		
№	Наименование показателя	Результаты анализов «Навоиазот»
1	Внешний вид	Экструдаты светло-коричневого цвета
2	Массовая доля ZnO, %	9,96
3	Массовая доля PbO, %	5,66
4	Массовая доля CuO, %	0,035
5	Массовая доля элементов	
6	-Na	0,55
7	-K	0,38
8	-Mg	0,6
9	-Mn	0,0028
10	-Fe (Fe ₂ O ₃)	2,3 (3,29)
11	-Ca	0,18
12	-Ni	Отсутствие
13	-Cd	Отсутствие
14	-Al (Al ₂ O ₃)	8,59 (16,23)
15	SiO ₂	58,80

Исследования проводились с целью определения эффективности работы оксидов цинка, свинца и меди, нанесенных на бентонитовую глину Навбахорского месторождения (Навоийская область) в процессе гидратации ацетилена до ацетальдегида и ацетона.

В качестве сырья использовали, об. %: C₂H₂ – 61,51 – 85,67; CO₂–3,83 – 14,85; CO – 0,29 – 1,90; H₂ – 6,2,04 – 13,64; N₂ – 0,11 – 6,0; CH₄ – 1,48 -6,0 и высших гомологов ацетилена – 1,82 – 11,49, глубокообессоленную воду. Опыты проводили на лабораторной проточной установке

с количеством загруженного катализатора 240 см³, расход смешенного газа 78 дм³/час, в том числе ацетилена 50,62 – 66,82 дм³/час; объемная скорость по смешенному газу 325,0 час⁻¹ или по ацетилену 210,92-278,42 час⁻¹; мольное соотношение C₂H₂:H₂O 1:2,18; объемная доля ацетилена в смешенном газе 61,51–85,67 %; температура в слое катализатора 300 – 350°C.

Полученные результаты и их обсуждение. Характеристики цинк свинец медь бентонитового катализатора приведены в таблице 2.

Таблица 2

Полученные характеристики цинк свинец медь бентонитового катализатора								
Характеристики	По ацетальдегиду, %		По ацетону, %		По кротоново-му альдегиду, %		По уксусной кислоте, %	
	Определено	среднее	Определено	среднее	Определено	среднее	Определено	среднее
До регенерации (цикл I)								
Производительность,	3,960 ÷ 15,630	6,53	0,029 ÷ 0,863	0,158	0,021 ÷ 0,796	0,213	0,100 ÷ 0,604	0,256
	4,360 ÷ 18,560	7,76	0,035 ÷ 1,025	0,125	0,025 ÷ 0,946	0,253	0,119 ÷ 0,718	0,304
Селективность, %	78,03 ÷ 94,95	90,62	0,25 ÷ 6,0	3,40	0,58 ÷ 6,65	3,14	1,09 ÷ 8,45	2,84
После регенерации (цикл II)								
Производительность, мг/см ³ ·ч	2,45 ÷ 7,960	5,12	0,096 ÷ 0,379	0,221	0,033 ÷ 0,763	0,228	0,171 ÷ 0,429	0,308
	2,90 ÷ 9,46	6,08	0,114 ÷ 0,450	0,262	0,040 ÷ 0,906	0,272	0,203 ÷ 0,509	0,366
Селективность, %	76,470 ÷ 91,18	84,69	1,60 ÷ 15,6	6,50	1,030 ÷ 12,47	4,52	1,63 ÷ 6,39	4,23

Как видно из таблицы 2, получена селективность, %: ацетон – 3,4; ацетальдегид – 90,62; кротоновый альдегид 3,4; уксусная кислота – 2,84.

Для сравнения был использован ККФ катализатор производства «Щелковского катализаторного завода». С этим катализатором получена следующая селективная продукция, %:

ацетон – 1,98; ацетальдегид – 81,41; кротоновый альдегид – 16,62; уксусная кислота – не образовалась.

При гидратации ацетилена в присутствии цинк, свинец и медь бентонитового катализатора в отличие от ККФ катализатора селективность ацетальдегида увеличилась на 9,21 % (1,1 раза), ацетона на 1,42 % (35,8 раза), кротонового альдегида уменьшилось на 13,22 % (4,88 раза).

Было изучено влияние температуры (рис. 1), высоты слоя катализатора и объемной скорости на выход целевых продуктов и конверсии ацетилена (рис.2).

Как видно из данных рисунка 1 с повышением температуры от 300 до 350 °С наблюдается плавное повышение селективности целевых продуктов и конверсии ацетилена. Дальнейшее повышение температуры приводит к существенному снижению селективности целевых продуктов за счет протекания побочных реакций (образование кротонового альдегида, паральдегида, смолы и др.).

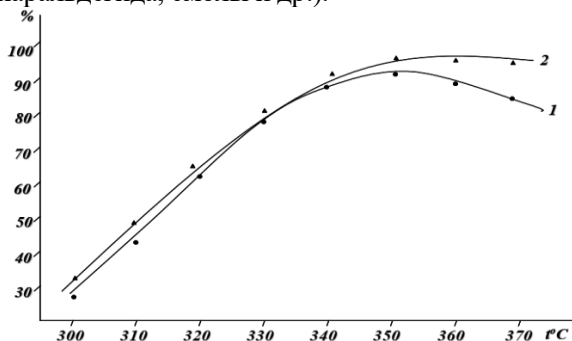
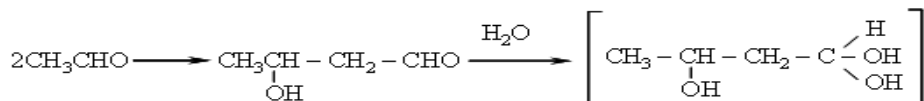
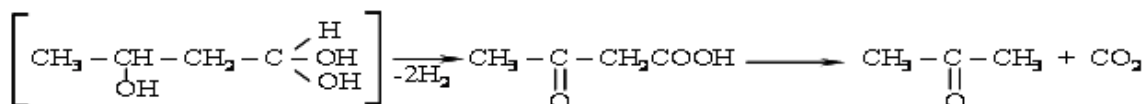


Рис. 1 Влияние температуры на селективность целевых продуктов (1) и конверсии ацетилена (2)

Установлено, что степень конверсии ацетилена существенно зависит от высоты слоя катализатора. С увеличением высоты слоя катализатора от 200 до 1000 мм, при одинаковых



В условиях реакции, в присутствии дегидрирующего агента – оксида цинка продукт



Резюме. Таким образом, для гидратации ацетилена испытан цинк, свинец и медь бентонитовый катализатор. Установлено, что введение в состав катализатора оксида свинца направляет реакцию в сторону образования ацетальдегида. При этом уменьшается выход побочного продукта – кротонового альдегида.

объемных скоростях исходных смесей степень конверсии увеличивается от 30 до 96 %.

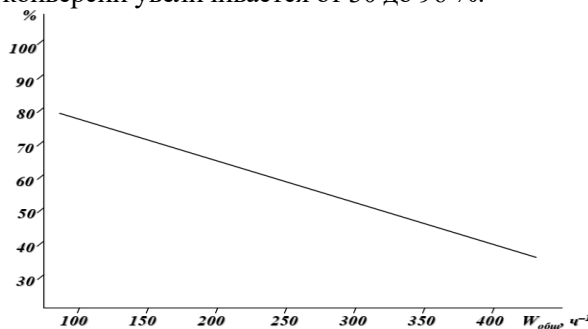


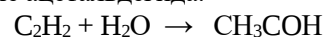
Рис.2. Зависимость степени конверсии ацетилена от объемной скорости исходных продуктов (соотношение ацетилен: вода = 1:4; t = 350 °C)

При изучении зависимости выхода целевого продукта от объемной скорости установлено, что с увеличением объемной скорости смеси исходных продуктов наблюдается плавное снижение конверсии ацетилена и соответственно селективности ацетальдегида и ацетона.

При изучении зависимости выхода целевого продукта от объемной скорости установлено, что с увеличением объемной скорости смеси исходных продуктов наблюдается плавное снижение конверсии ацетилена и соответственно селективности ацетальдегида и ацетона.

Нами предложен механизм образования ацетона при гидратации ацетилена.

Ацетилен адсорбируется на поверхности катализаторов, в результате чего происходит образование ацетальдегида.



Ацетальдегид подвергается альдольной конденсации с образованием 3 – оксибутанала, который может находиться в гидратированной форме:

(V) подвергается дегидрированию и декарбоксилированию по схеме:

Определена селективность: по ацетальдегиду она составила в среднем 84,69 – 90,62 %, по ацетону 3,40 – 6,50 %, по кротоновому альдегиду 3,14 – 4,52 %. Показано, что при использовании цинк, свинец и медь бентонитового катализатора в отличие от катализатора ККФ образуется уксусная кислота до 2,84 до 4,23 %.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитивов

А.Х. Хурсанов, С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Х.Ю. Рахимов, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Исследование механизма взаимодействия композиционных химических флотореагентов-вспенивателей с частицами цветных и благородных металлов в процессе флотации.....	3
Ф.Х. Нормаматов, А.У. Эркаев, З.К. Тоиров, Б.Х. Кучаров. Изучение процесса упарки маточных растворов при получении нитрата калия.....	6
Л.К. Уббиниязова, Г.Ж. Оразимбетова, А.Г. Нимчик. Химико-минералогические свойства андезибазальтовых пород Каракалпакстана.....	11
Г.А. Усманова, Ш.К.Тухтаев. Термолиз поликомплесных композиций на основе полиакриловой кислоты и сополимера мочевиноформальдегида.....	14
Л.А. Юсупова, Х.Р. Махмадиева, У.Р. Азаматов, Э.Э. Машаев, О.О. Қодиров. Ацетилацетон асосида винил эфирлар синтези.....	17
D.A. Xandamov, A.SH. Bekmirzaev, S.A. Doniyorov, D.Y. Mamatqulov, A.S. Xoliqov. Aminlangan gil adsorbentlarga n-geksan bug'lari adsorbsiyasi xossalari.....	23
А. Икрамов, А.Э. Зиядуллаев, Д.А. Хандамов, Б.М. Отабоев. Катализаторы на основе оксидов некоторых местных металлов, нанесенных на бентонит, для гидратации ацетилена.....	25
Ф.Т. Худойбердиев, Д.Р. Махмудов, А.Т. Джабаров, Ш.Д. Широных, К.С. Каландаров, З.Р. Буриева. Исследование основных параметров, влияющих на время набухания при изготовлении патронированной гидрогелевой забойки в разных условиях.....	29
И. Рузматов. Ингибирование коррозии трубной стали в водоугольных суспензиях и нейтральных средах.....	32
Р.М. Мирзахмедов, Н.К. Мадусманова, З.А. Сманова. Имобилланган висмутол-2 реагентининг рений иони билан комплекс ҳосил бўлишини ўрганиш.....	35
Т.С. Халимжонов, С.Н. Асатов. Влияние влажности водорода на грансостав порошка молибдена и свойства компактных заготовок.....	38
Л.А. Юсупова, С.Э. Нурмонов, Т.Т. Сафаров, О.О. Қодиров. Ацетилен ва ацетофенон асосида винил эфирлар синтези.....	40
К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, М.Н. Негматова, Ш.Н. Расулова, И.А. Набиева, С.С. Негматов, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Физико-химические свойства красящих композиций в процессе крашения белковых волокон.....	45
К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, М.Н. Негматова, Ш.Н. Расулова, И.А. Набиева, С.С. Негматов, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Исследование механизма процесса крашения белковых волокон красящими композиционными материалами на основе солей поливалентных металлов.....	48
Ш.Н. Жалилов, К.С. Негматова, Р.Х. Пирматов, Н.С. Абед, Д.К. Холмурадова, С.С. Негматов, Р.Х. Солиев, Д.Н. Ходжаева, М.Б. Бойдодоев. Исследование влияния модифицирующих реакционно-способных соединений на физико-химические свойства мочевиноформальдегидной смолы.....	52

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Р.Х. Сайдахмедов, А.М. Рахматов. Влияние технологических режимов получения твердосплавных пластин на их износостойкость.....	55
А.А. Юсупов, А.Х. Абдуллаев. Влияние режима температуры нагрева на свойства стали.....	58
Р.К. Ташматов. Увеличение стойкости штампов холодной штамповки листов термической обработкой.....	62
Л.К. Кабулова, Т.А. Атакузиев, Г.Ж. Оразимбетова. Исследование коррозионной стойкости цементов с новой гидравлической добавкой.....	65
A.A. Yusupov, T.N. Ibodullaev. Noan'anaviy termik ishlov berish tartibini po'latli ashyolarning yeyilishga bardoshlilikiga ta'siri.....	67
Н.Д. Тураходжаев, С.Т. Маткаримов. Ис газы (CO) ёрдамида мис шлаклари таркибидаги темир асосли бирикмаларни тиклашнинг термодинамикаси.....	71
Р.Х. Сайдахмедов, Г.Р. Саидрахмедова. Напряженное-деформированное состояние лопаток турбин ГТД с жаростойкими покрытиями.....	73
И.Н. Нугманов, Х.Х. Бобоев, З.С. Тураева. Использование эффекта сверхпластичности в обработке металлов давлением.....	79
М. Каршиев, М.Ю. Рахимов, К.И. Юнусалиева, С.П. Абдурахманова, Н.Г. Холматова, А. Етмишов. Исследование особенностей сегрегации частиц по размерам, форме и массе в зависимости от параметров вибрации.....	81
У.Н. Шабарова, Қ.А. Равшанов. Сувда эрувчан полимерлар билан гул босилган аралаш матоларнинг структура-механик ва колористик хossalari.....	83
Д.Ф. Ганиева, М.Б. Маматкулова, Р.М. Давлатов. Улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств шерсти при модификации.....	86
С.С. Негматов, Т.У. Улмасов, Н.С. Абед, З.У. Махаммаджонов. Теоретическая прочность адгезионного взаимодействия адгезив и субстрат.....	90
Т.У. Улмасов, С.С. Негматов, Н.С. Абед, З.У. Махаммаджонов. Способы повышения адгезионной прочности полимерных композиционных материалов и покрытий на их основе.....	91