

СИНТЕЗ АЦЕТОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Умрзоков А. Т.

Мухиддинов Б. Ф.

Вапоев Х. М.

Турдиева О. Д.

Неъматов З. З.

Бектуров.Р. Р.

Юлдошев И. А.

Аннотация

Синтезированные на основе аммонолиза ацетилен азотсодержащие вещества - ацетонитрил, пиридин, пиколины, винилпиридины - имеют уникальное практическое значение. Выбор и использование катализаторов, промоторов, носителей, пептизаторов с селективным действием в гетерогенно-каталитическом производстве ацетилен является одной из актуальных проблем химии продуктов органического синтеза.

Abstract. Nitrogen-containing substances synthesized on the basis of acetylene ammonolysis - acetonitrile, pyridine, picolines, vinylpyridines - have a unique practical value. The choice and use of catalysts, promoters, carriers, peptizers with selective action in the heterogeneous catalytic production of acetylene is one of the urgent problems in the chemistry of organic synthesis products.

Ключевые слова. Гетерогенный катализ, ацетилен, аммиак, аминирование, катализатор, промотор, носитель, каолин, активный компонент, пептизатор, температура, соотношение реагентов, ацетонитрил, пиколины (2 - и 4-метилпиридины).

Keywords. . Heterogeneous catalysis, acetylene, ammonia, amination, catalyst, promoter, carrier, kaolin, active component, peptizer, temperature, ratio of reagents, acetonitrile, picolines (2- and 4-methylpyridines).

Ацетонитрил является универсальным растворителем многих органических и неорганических солей, смол и полимеров, нитроцеллюлозы, сложных эфиров, алкалоидов и других веществ. В нефтехимической промышленности



используется в качестве качественного компонента для очистки нефти от различных смол и фенольных соединений, в производстве аминов, амидов кислот, пестицидов, при азеотропной перегонке и селективной экстракции.

В химической промышленности катализаторы, содержащие платину, палладий в качестве активного дегидрирующего компонента, алюмохромовые- содержащие оксид хрома (III) $-(Cr_2O_3-\gamma-Al_2O_3)$ и алюминиево-железохромовые $(Cr_2O_3-Fe_2O_3-\gamma-Al_2O_3)$, а также катализаторы солей и оксидов металлов Cd, Zn, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Mo, приготовленные на различных алюмосиликатных носителях, широко используются в процессах дегидрирования [1-10].

Синтез ацетонитрила на основе ацетилен и аммиака гетерогенно-каталитическим методом является наиболее удобным и перспективным.

В исследовательской работе при пептизации каолинового носителя и различных минеральных и органических кислот, созданы катализаторы, содержащие Cr_2O_3 -каолин и $Cr_2O_3-Fe_2O_3$ -каолин, Изучено влияние природы и состава катализатора на синтез ацетонитрила, полученного в результате процесса аммонолиза ацетилен с использованием этих катализаторов. Показано, что полученные катализаторы являются селективно-действующими катализаторами в синтезе ацетонитрила.

Из литературных источников известно, что в гетерогенно-каталитической реакции аммиака с ацетиленом оксиды центральных металлов Cd^{+2} , Cu^{+1} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Hg^{+2} , Au^{+1} , Pd^0 , Ag^{+1} с d-орбиталями обладают высокой каталитической активностью [11-16].

Данные по минералогическому составу использованных в качестве носителя каолина марок АКТ-10 и АКФ-78 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Минералогическому составу носителя каолина марок АКТ-10 и АКФ-78

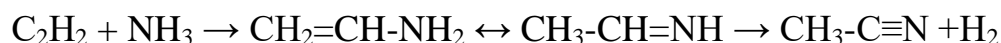
Марка каолина / состав	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	При-меси.
АКТ-10	13,7	77,6	1,0	0,31	0,53		0,56		13,9
АКФ-78	36,9	46,8	0,51	0,36	0,18	0,24	0,02	0,38	13,2

Алюмосиликаты, содержащие 30-60 % Al_2O_3 , имеют минимальный выход алкилпиридинов за счет увеличения апротоннокислотных центров. Способность катализатора адсорбировать аммиак увеличивается с



увеличением поверхностной плотности заряда благодаря легко сорбируемым центрам пор катализатора.

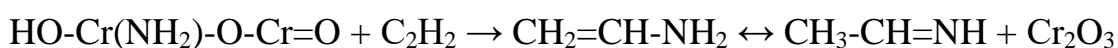
Ацетонитрил синтезируют по следующей общей схеме:



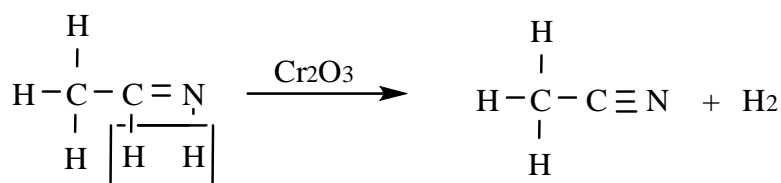
В реакционных центрах катализаторов нуклеофил, образующийся в результате отделения протона аммиака, связывается с металлом, а оксиды металлов имеют вид

$\text{O}=\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}=\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HO}-\text{Cr}(\text{NH}_2)-\text{O}-\text{Cr}=\text{O}$ (а) и Cr_2O_3 в зависимости от мольного соотношения аммиака

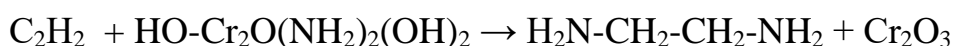
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{HO}-\text{Cr}_2\text{O}(\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$ (б) переходит в сорбционное состояние.



Ацетонитрил образуется в результате дегидрирования промежуточного продукта этилиденимина.



Избыток аммиака в исходной смеси обеспечивает образование ацетонитрила за счет хорошей сорбции катализатора на центрах основности. С увеличением концентрации аммиака в системе наблюдается снижение механических свойств катализатора. Также увеличение молекул аммиака приводит к возрастанию выхода этилендиаминов.



Ацетилен хорошо сорбируется на поверхности оксидов кадмия, цинка, хрома и железа. Наличие 5-7% оксида железа в составе катализатора действует как промотор оксида хрома и увеличивает срок службы катализатора до 20 часов.

В состав катализатора, полученного при аммонолизе ацетилена при высокой температуре, входят, в основном, смеси сложных соединений:



ацетонитрил, пиколины (2- и 4-метилпиридины), диамины, азотсодержащие вещества типа винилпиридина и реакционные газы.

ИК-спектр $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -каолинового катализатора, полученный на ИК-фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu), представлен на рис. 2.

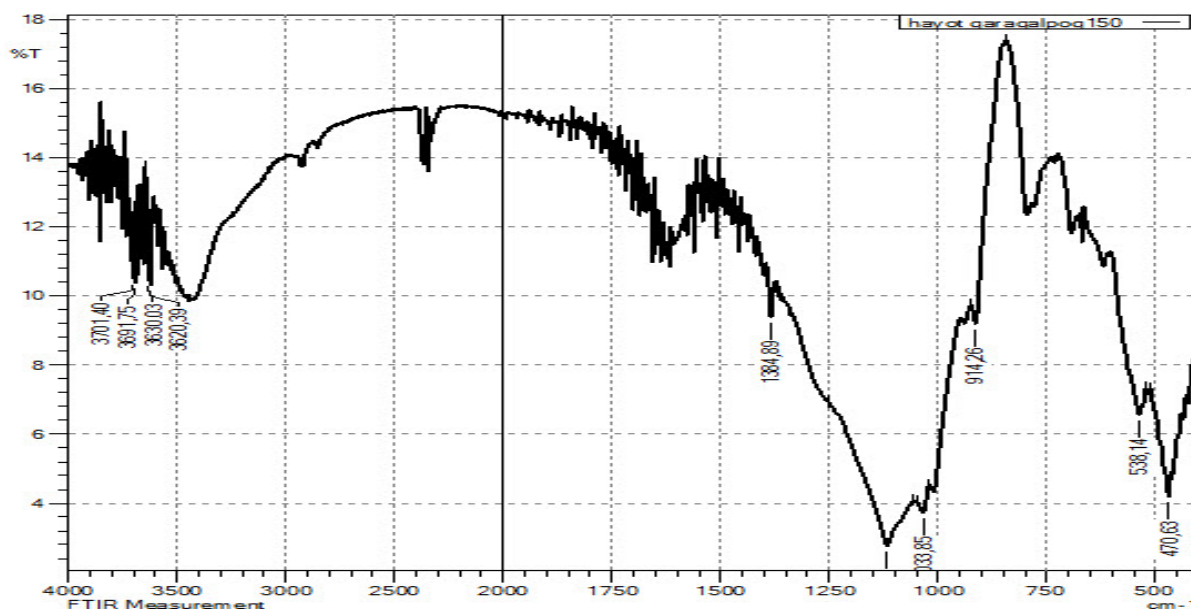


Рисунок 1. ИК спектр $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -каолинового катализатора.

Анализ ИК-спектра $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -каолинового катализатора показывает, что полосы поглощения молекулярного аммиака в области 3401–3423 cm^{-1} образуют координационную связь с центрами Льюиса. Полосы поглощения при 3630 и 3691 cm^{-1} указывают на кислотные центры гидроксильных групп.

Процесс синтеза с использованием катализаторов Cr_2O_3 -каолин, Fe_2O_3 -каолин и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -каолин проводили в интервале температур 320-420°C. Установлено, что алюмохромные катализаторы направляют процесс, в основном, в сторону синтеза ацетонитрила. Результаты исследования показывают, что выход ацетонитрила зависит от количества активных компонентов и промотора в составе катализатора.

При проведении экспериментов на основе новых катализаторов ХК (Cr_2O_3 -каолин), ЖК (Fe_2O_3 -каолин) и ХЖК ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -каолин), созданных для гетерогенного катализа, установлено, что $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -каолиновые катализаторы являются селективными, так как основной продукт был синтезирован ХК-20 (Cr_2O_3 -20, каолин-80) на 86%, ЖК-20 (Fe_2O_3 -20, каолин-80) на 43%, а с ХТК-20 (Cr_2O_3 -20, Fe_2O_3 -5, каолин-75) катализатором выход



составил 90%. Опыты показали, что катализаторы типа ТК (Fe_2O_3 -каолин) проявляют каталитическую активность преимущественно при высоких температурах 450-500°C и обладают низкими сорбционными свойствами по аммиаку при относительно низких температурах. Было обнаружено, что Fe_2O_3 , в основном, действует как промотор для Cr_2O_3 , повышая активность, селективность и стабильность Cr_2O_3 .

Показано, что увеличение содержания Cr_2O_3 приводит к дезактивации катализатора и не влияет на выход продукта. Установлено, что до 20 % активного компонента Cr_2O_3 в составе катализатора (ХЖК-20 (Cr_2O_3 -20, Fe_2O_3 -5, каолин-75)) является селективным при соответствующей температуре.

Таблица 1 Влияние природы и состава катализатора на выход продукта
($T=360^\circ\text{C}$)

№	Условный знак и состав катализатора	Выход продукты (%)		
		$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	МП	Другие соединения
1	ХК-1 (Cr_2O_3 -5, каолин-95)	36	15-16	16-17
2	ХК-2 (Cr_2O_3 -7,5, каолин-92,5)	38	17-18	13-14
3	ХК-3 (Cr_2O_3 -10, каолин-90)	42	20-21	12-11
4	ХК-4 (Cr_2O_3 -12,5, каолин-87,5)	48	25-26	9-10
5	ХК-5 (Cr_2O_3 -15, каолин-85)	55	34-35	8-9
6	ХК-6 (Cr_2O_3 -17,5, каолин-82,5)	71	20-21	6-7
7	ХК-7 (Cr_2O_3 -20, каолин-80)	86	10-11	2-3
8	ХК-8 (Cr_2O_3 -22,5, каолин-77,5)	83	10-11	2-3
9	ХК-25 (Cr_2O_3 -25, каолин-75)	80	9-10	2-3
10	ЖК-1 (Fe_2O_3 -5, каолин-95)	30	-	42-43
11	ЖК-2 (Fe_2O_3 -7,5, каолин-92,5)	33	-	39-40
12	ЖК-3 (Fe_2O_3 -10, каолин-90)	35	-	35-36
13	ЖК-4 (Fe_2O_3 -12,5, каолин-87,5)	36	1-2	32-33
14	ЖК-5 (Fe_2O_3 -15, каолин-85)	38	2-3	30-31
15	ЖК-6 (Fe_2O_3 -17,5, каолин-82,5)	41	2-3	26-27
16	ЖК-7 (Fe_2O_3 -20, каолин-80)	43	9-10	23-22
17	ЖК-8 (Fe_2O_3 -22,5, каолин-77,5)	38	9-10	20-21
18	ЖК-9 (Fe_2O_3 -25, каолин-75)	34	9-10	19-20
19	ХЖК-1 (Cr_2O_3 -5, Fe_2O_3 -5, каолин-90)	41	7-8	13-14
20	ХЖК-2 (Cr_2O_3 -7,5, Fe_2O_3 -5, каолин-87,5)	47	10-11	12-13
21	ХЖК-3 (Cr_2O_3 -10, Fe_2O_3 -5, каолин-85)	56	13-14	10-11
22	ХЖК-4 (Cr_2O_3 -12,5, Fe_2O_3 -5, каолин-82,5)	60	17-18	9-10
23	ХЖК-5 (Cr_2O_3 -15, Fe_2O_3 -5, каолин-80)	65	23-24	7-8
24	ХЖК-6 (Cr_2O_3 -17,5, Fe_2O_3 -5, каолин-77,5)	81	12-13	4-5
25	ХЖК-7 (Cr_2O_3 -20, Fe_2O_3 -5, каолин-75)	90	5-6	2-3
26	ХЖК-8 (Cr_2O_3 -22,5, Fe_2O_3 -5, каолин-72,5)	87	5	2-3
27	ХЖК-9 (Cr_2O_3 -25, Fe_2O_3 -5, каолин-70)	85	5	2-3

Также в ходе исследования с использованием РМЗ-метода квантово-химических расчетов изучили трехмерную структуру, распределение атомного заряда и электронной плотности синтезированных веществ.



Синтезированный катализатор выделили перегонкой, состав и выход продуктов определяли потенциометрическим титрованием. $T(\text{кип.})$ ацетонитрила = 81-82°C; n_{D}^{20} - 1,3441.

Вывод

По результатам эксперимента катализатор ХТК-20 (Cr_2O_3 -20, Fe_2O_3 -5, каолин-75) эффективен для синтеза ацетонитрила каталитическим методом, при этом ацетонитрил был синтезирован с выходом 90%. Показано, что использование 5-7% Fe_2O_3 в качестве промотора повышает активность, селективность и механическую прочность соответствующего катализатора. Установлено, что катализатор работает непрерывно 20-21 час, после регенерации в общем виде до 230-234 часов.

Список использованной литературы

1. Патент RU 2214396C2. Курина Л.Н, Головка А.К., Галанов С.И., Сидорова О.И. Способ синтеза ацетонитрила.
2. Сидорова О.И, Галанов С.И, Филимонов В.Д. Процесс каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Известия Томского политехнического университета 2007. Т. 310. № 1.
3. Галанов С.И, Сидорова О.И, Головка А.К. "Catalytic Synthesis of Acetonitrile by Ammonolysis of Acetic Acid" / Eurasian Chem Tech Journal.
4. Ваповев Х.М, Умрзоков А.Т, Неъматов З.З, Йўлдошев И. Гетероген-катализатор усулда ацетонитрил синтези / Journal of new century innovations volume – 14 | issue – 3 october –2022.
5. Худойбердиева Н.Ш., Худойкулова С.В., Худойкулова Г.В. Изучение расширения псевдоожиженного слоя полидисперсного зернистого материала / Central Azian Jurnal of Theoretical and applied sciences. Vol. 02 Issue: 11/Nov 2021.
6. Н.Б. Тахирова, Ф.И. Худойбердиев, Г.Т. Акрамова. Изучение основных химических свойств некоторых минералов Каракалпакстана / Вопросы науки и образования 2020. С.13-19
7. Чориев Р.Э, Турабджанов С.М, Турсунов Т.Т, Пулатов Х.Л, Игитов Ф.Б. Исследование свойства катализаторов синтеза ацетонитрила / Юниверсум Химия и биология сентябрь 2019 №9 (63)



8. Choriyev R, Turabjanov S, Kadirov Kh, Tilavov Kh, Yuldashev A, Kuldasheva Sh. Research of the properties of heterogeneous catalysts of acetonitrile synthesis / Palarch's Journal Of Archaeology Of Egypt. 2020 №17(6).
9. Baerlocher C, McCusker L.B, Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th edn., Elsevier, Amsterdam, 2007, -P.399.
10. Жуманов Ю.К. Физико-химическое исследование каолинов Зарафшанского региона / Универсум. Технические науки Октябрь 2018г. №10(55) с. 49-53
11. Ikramov A., Kadirov Kh.I., Khalikova S.Dzh., Musulmonov N.Kh., Ikramova Sh.A. Modifitsirovaniye ftoridom alyuminiya kadmiyftoraliuminiyevykh katalizatorov. DAN ANRUz, 2016, № 1, с. 49-53.
12. Qodirov S.M, Muxiddinov B.F, Vapoyev H.M, Umrzoqov A.T, Karamatova X.X. Geterogen-katalitik usulda metilpiridinlar sinteziga katalizatorlar tabiati va haroratning ta'siri / Fan va ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida kimyo texnologiya, kimyo va oziq ovqat sanoatidagi muammolar va ularni bartaraf etish yullari/ Respublika ilmiy- amaliy konferensiyasi. Namangan 2022 y. 166 b.
13. Kodirov S.M, Vapoev Kh.M.// Poluchenie piridinovy`kh proizvodny`kh geterogenno-kataliticheskim metodom// Materiali dokladov 86-oj nauchno-tekhnicheskoy konferenczii professorsko-prepodavatel`skogo sostava, nauchny`kh sotrudnikov i aspirantov. Minsk 2022. s.178
14. 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. 33-36.
15. Vapoyev Kh, Umrzokov A, Kodirov S. Synthesis of picolines based on monocomponent catalysts. Международная конференция «Комплексное инновационное развитие Зарафшанского региона: достижения, проблемы и перспективы» Наваи 2022. с. 318-319.
16. Вапоев Х.М., Умрзоков АТ, Кодиров С.М., Нетьматов З.З. Влияние пептизаторов на синтез метилпиридинов. «Кимёнинг ривожда фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент 2022 г. с. 19-20.

