

Proceedings of International Educators Conference

Hosted online from Rome, Italy.

Date: 25th January, 2023

ISSN: 2835-396X

Website: econferenceseries.com

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗА НИТРИЛА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Умрзоков А. Т
PhD НГГТУ

Қўлдошев У.О
ассистент НГГТУ

Эсанова Ш.Қ
учитель средней школы №30 Карманинского района

Абдираманова З.У
стажёр Нукусского филиала НГГТУ

Хўжаева Ф.Ж.
магистрантка НГПИ

Абстракт. Выбор и использование катализаторов, промоторов, носителей, пептизаторов с селективным действием в гетерогенно-каталитическом производстве аминирование ацетилен является одной из актуальных проблем химии продуктов органического синтеза. В работе изучено влияние температуры и мольного соотношения исходных материалов на выход синтеза нитрила уксусной кислоты.

Ключевые слова. Ацетилен, аммиак, подача, катализатор, промотор, каолин, активный компонент, температура, соотношение реагентов, нитрил уксусной кислоты, пиколины (2- и 4-метилпиридины).

Abstract. The choice and use of catalysts, promoters, carriers, peptizers with selective action in heterogeneous catalytic production of acetylene amination is one of the topical problems in the chemistry of organic synthesis products. The effect of temperature and the molar ratio of starting materials on the yield of synthesis of acetic acid nitrile was studied in this work.



Proceedings of International Educators Conference

Hosted online from Rome, Italy.

Date: 25th January, 2023

ISSN: 2835-396X

Website: econferenceseries.com

Keywords. Acetylene, ammonia, feed, catalyst, promoter, kaolin, active component, temperature, reactant ratio, acetic acid nitrile, picolines (2- and 4-methylpyridines).

Введение. Нитрила уксусной кислоты (НУК) применяют в нефтехимической промышленности в качестве качественного компонента при очистке нефти от различных смол и фенольных соединений, в производстве аминов, амидов кислот, пестицидов, при азеотропной перегонке, при селективной экстракции. Он также используется в качестве сырья при производстве фармацевтических препаратов – стероидов, кортизона, витаминов А, В1 и В6. В органическом синтезе широко используется для получения пиридина, пиколинов, триазинов, этамина, имидазолов.

Нитрила уксусной кислоты синтезируют в промышленности с использованием различного сырья и гетерогенных катализаторов. Синтез ацетонитрила реакциями аминирования метанола, этанола, уксусной кислоты, ацетальдегида и ацетилена широко используется в химической промышленности. В этих синтезах в качестве ядер катализаторов использовали в основном γ - Al_2O_3 , алюмосиликаты, цеолит и силикагель [1-6]. В химической промышленности катализаторы, содержащие платину, палладий в качестве активного дегидрирующего компонента, катализаторы, содержащие оксид хрома (III) - алюмохромовые (Cr_2O_3 - γ - Al_2O_3) и алюминиево-железохромовые (Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - γ - Al_2O_3), катализаторы солей и оксидов Cd, Zn, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Mo, приготовленные на различных алюмосиликатных ядрах, широко используются в процессах дегидрирования. Одним из уникальных свойств алюмосиликатов является специфическое расположение Al в их структуре. В цеолитах, как и в других алюмосиликатах, Al, как и Si, находится в тетраэдрическом координационном состоянии на кислороде и изоморфно замещен кремнием в общем кремнекислородном каркасе [7-18].

В настоящее время синтез нитрила уксусной кислоты на новых катализаторах на основе каолиновых и бентонитовых носителей в основном запатентован.

В данной исследовательской работе изучалось влияние таких факторов, как температура и молярное соотношение реагентов, на синтез нитрила уксусной кислоты, полученного в результате аммонолиза ацетилена. Создание селективных катализаторов синтеза нитрила уксусной кислоты является одной из актуальных задач химии и химической технологии. Показано, что



Proceedings of International Educators Conference

Hosted online from Rome, Italy.

Date: 25th January, 2023

ISSN: 2835-396X

Website: econferenceseries.com

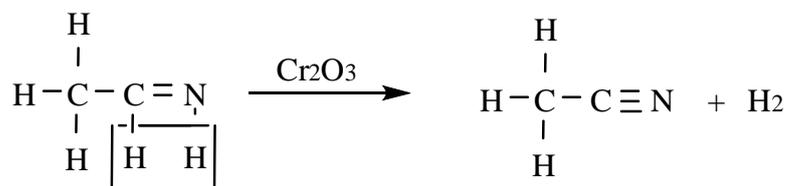
полученные катализаторы являются селективными катализаторами синтеза нитрила уксусной кислоты.

При аммонолизе ацетилена в зависимости от состава катализатора и температуры протекают такие процессы, как образование виниламина, этилиденимина и последующее дегидрирование и гетероциклизация. В состав катализатора, полученного при аммонолизе ацетилена при высокой температуре, входят в основном смеси комплексных соединений: нитрила уксусной кислоты, пиколины (2- и 4-метилпиридины), диамины, азотсодержащие вещества типа винилпиридина и реакционные газы.

Аммиак хорошо сорбируется в металлосодержащих центрах. Нуклеофильное вещество - аммиак переносится в ацетилен при высокой температуре через соединения хрома (III) и железа (III) с апротонными кислотными центрами. Электроноакцепторные свойства этих соединений снижаются при высокой температуре. Нитрил уксусной кислоты синтезируют по следующей общей схеме.



Нитрила уксусной кислоты образуется в результате дегидрирования промежуточного этилиденимина.



За счет избыточного количества аммиака в исходной смеси катализатор хорошо сорбируется на центрах основности, что обеспечивает образование нитрила уксусной кислоты. С увеличением концентрации аммиака в системе механические свойства катализатора снижаются.

ХК-20 (Cr₂O₃-20, каолин-80) 86%, ЖК-20 (Fe₂O₃-20, каолин-80) 43% и ХЖК-20 (Cr₂O₃-20, Fe₂O₃-5, каолин-75) с выходом 90% был синтезирован основной продукт. Опыты показали, что катализаторы типа ЖК (Fe₂O₃-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 Fe₂O₃ в основном действует как промотор для Cr₂O₃ и повышает активность Cr₂O₃. Показано, что увеличение содержания Cr₂O₃ приводит к дезактивации катализатора и не влияет на выход продукта. Установлено, что до 20 %

Proceedings of International Educators Conference

Hosted online from Rome, Italy.

Date: 25th January, 2023

ISSN: 2835-396X

Website: econferenceseries.com

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. Был исследован синтез нитрила уксусной кислоты в различных диапазонах температур на подходящих катализаторах, и результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Температурная зависимость выхода нитрила уксусной кислоты

№	Наименование катализаторов	температура, °C	Синтезированные вещества, % да		
			НУК	пиколины	другие вещества
		320	68	5-6	11-12
		340	81	8-9	7-6
		360	86	11-12	3-4
		380	80	15-16	3-4
		400	75	20-21	3-4
2	ЖК-20. (Fe_2O_3 -20, каолин-80)	320	32	10-11	18-19
		340	38	9-10	22-23
		360	43	6-7	26-27
		380	39	6-7	29-30
		400	35	5-6	32-33
3	ХЖК-20. (Cr_2O_3 -20, Fe_2O_3 -5, каолин-75)	320	81	2-3	11-12
		340	86	4-5	7-8
		360	90	5-6	2-3
		380	84	13-14	2-3
		400	78	18-19	1-2

При повышении температуры до 300-360°C ЖК-20 (Cr_2O_3 -20, каолин-80) 86%, ЖК-20 (Fe_2O_3 -20, каолин-80) 43% и ХЖК-20 (Cr_2O_3 -20, Fe_2O_3 -5, каолин-74) Нитрила уксусной кислоты синтезируется с выходом 90%. При высокой температуре 350-400°C селективность оксида хрома в процессах дегидрирования снижается за счет перехода в термически неустойчивое состояние α - Cr_2O_3 . Установлено, что оптимальная температура получения нитрила уксусной кислоты составляет 360°C. Установлено, что катализатор

Proceedings of International Educators Conference

Hosted online from Rome, Italy.

Date: 25th January, 2023

ISSN: 2835-396X

Website: econferenceseries.com

непрерывно работает в течение 20-21 часов, после регенерации до 230-234 часов в сумме.

Изучено влияние различных мольных соотношений исходного сырья - ацетилена и аммиака на выход продукта (рис. 1). Был изучен диапазон молярных соотношений ацетилена и аммиака от 1:6 до 6:1. Исследования проводились на образцах катализаторов ХК-20 (Cr_2O_3 -20, каолин-80), ЖК-20 (Fe_2O_3 -20, каолин-80), ХЖК-20 (Cr_2O_3 -20, Fe_2O_3 -5, каолин-75). при температуре 360°C. Установлено, что эти катализаторы обладают хорошими сорбционными свойствами по аммиаку в интервале температур 320-360°C. Усиление диаминов и процессов гетероциклизации наблюдалось с повышением температуры и мольной доли аммиака. Также было замечено, что селективность активного компонента Cr_2O_3 снижается из-за изменения кристаллической решетки. Увеличение количества молей аммиака значительно увеличивает скорость образования поверхностных соединений на оксидах хрома (III) и железа (III) в реакционной среде.

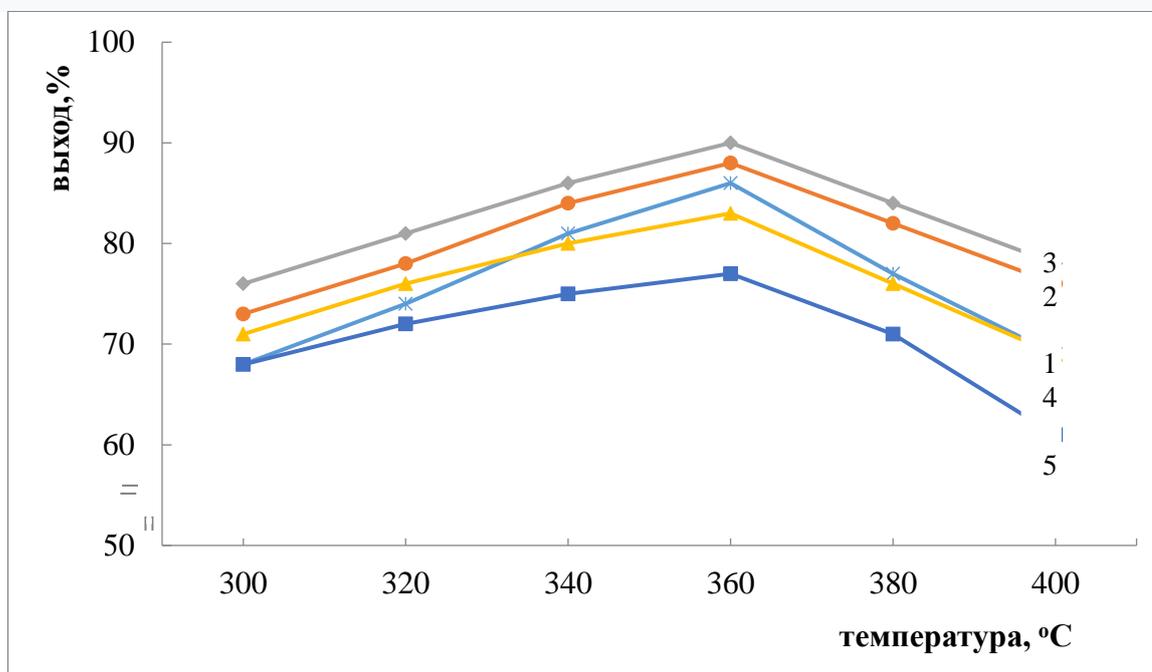


Рис.1. Влияние мольных соотношений ацетилена и аммиака на выход ацетонитрила.

1- 1:2, 2- 1:3, 3- 1:4, 4- 1:5, 5- 1:6

Как видно из анализа полученных результатов (рис. 1), увеличение соотношения ацетилен:аммиак с 1:2 до 1:6 также приводит к снижению

Proceedings of International Educators Conference

Hosted online from Rome, Italy.

Date: 25th January, 2023

ISSN: 2835-396X

Website: econferenceseries.com

выхода нитрил уксусной кислоты. Таким образом, было установлено, что оптимальное соотношение реагирующих компонентов составляет мольное соотношение 1:4.

Синтезированный катализатор выделяли экстракцией, состав и выход продуктов определяли потенциометрическим титрованием. Нитрил уксусной кислоты был синтезирован с выходом 90%.

Выводы.

Изучено образование нитрила уксусной кислоты в интервале температур 300-400°C и показано, что оптимальная температура составляет 360°C. Установлено, что оптимальное соотношение ацетилен : аммиак для образования нитрила уксусной кислоты составляет 1:4.

Список использованной литературы

1. Патент RU 2214396C2. Курина Л.Н, Головка А.К., Галанов С.И., Сидорова О.И. Способ синтеза ацетонитрила.
2. Патент RU 2440331C1. Галанов С.И, Сидорова О.И. Способ получения ацетонитрила из аммиака и соединений, содержащих ацетильную группу.
3. Сидорова О.И, Галанов С.И, Филимонов В.Д. Процесс каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака на γ - Al_2O_3 / Известия Томского политехнического университета 2007. Т. 310. № 1.
4. Галанов С.И, Сидорова О.И, Головка А.К. "Catalytic Synthesis of Acetonitrile by Ammonolysis of Acetic Acid" / Eurasion Chem Tech Journal.
5. 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.
6. Худойбердиева Н.Ш., Худойкулова С.В., Худойкулова Г.В. Изучение расширения псевдоожигеенного слоя полидисперсного зернистого материала / Central Azian Jurnal of Theoretical and applied sciences. Vol. 02 Issue: 11/Nov 2021.
7. Н.Б. Тахирова, Ф.И. Худойбердиев, Г.Т. Акрамова. Изучение основных химических свойств некоторых минералов Каракалпакстана / Вопросы науки и образования 2020. С.13-19
8. Чориев Р.Э, Турабджанов С.М, Турсунов Т.Т, Пулатов Х.Л, Игитов Ф.Б. Исследование свойства катализаторов синтеза ацетонитрила / Юниверсум Химия и биология сентябр 2019 №9 (63)



Proceedings of International Educators Conference

Hosted online from Rome, Italy.

Date: 25th January, 2023

ISSN: 2835-396X

Website: econferenceseries.com

9. 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).

10. Baerlocher C, McCusker L.B, Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th edn., Elsevier, Amsterdam, 2007, -P.399.

11. Жуманов Ю.К. Физико-химическое исследование каолинов Зарафшанского региона / Универсум. Технические науки Октябрь 2018г. №10(55) с. 49-53

12. 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.

13. 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.

14. 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

15. Gordina N.E, Borisova T.N, Klyagina K.S, Astrakhantseva I.A, Ilyin A.A and. Rummyantsev R.N. Investigation of NH₃ Desorption Kinetics on the LTA and SOD Zeolite Membranes / Membranes. 2022, 12, 147

16. Vapoyev Kh, Umrzokov A, Kodirov S. The impact of the nature of catalysts and reagents on the synthesis of methyl pyridines / Universum:технические науки 2022. с. 33-36.

17. 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.

18. Вapоев X.M., Уmrзоков AT, Кодиров C.M., Неъматов З.З. Влияние пептизаторов на синтез метилпиридинов. «Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент 2022 г. с. 19-20.

