

Qodirov Sardor Musurmonovich

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti, texnika fanlari falsafa doktori
kadirovsardor00@gmail.com

OPOKA MINERALI ASOSIDA TAYYORLANGAN KATALIZATORLAR YORDAMIDA PIKOLINLAR SINTEZI TADQIQOTI

Annotatsiya. Ishda katalizatorlarning tabiati, tarkibi va jarayon sharoitlarining pikolinlar sinteziga ta'siri o'rganildi. Kadmiy oksidi miqdorini 13,0 mass.% gacha oshirish mahsulot unumini oshishi, undan yuqori qiymatlarda esa kamayishiga olib kelishi aniqlandi. Jarayonning optimal harorati 420 °C bo'lib, undan yuqori haroratlarda oligomer va polimerlarning hosil bo'lishi sababli unum kamayadi. Eng samarali katalizator KXO-13ekanligi aniqlanib, u jami 81% unum bilan pikolinlar (52% α -P va 29% γ -P) chiqishini ta'minladi. Xromato-mass-spektrometriya α -pikolinning yuqori unumbilan hosil bo'lishini tasdiqladi. Reaksiya davomiyligining optimal oralig'i 5–30 soat ekani belgilandi. Olingan natijalar pikolinlar sintez qilishning samarali texnologiyasini ishlab chiqishda qo'llanishi mumkin.

Kalit so'zlar: atsetilen, ammiak, opoka minerali, pikolinlar, katalizatorlar, kadmiy oksidi, harorat, reaksiya davomiyligi, peptizator, piridin hosilalari, xromato-mass-spektrometriya, "Navoiyazot" AJ, reaktor.

Кодиров Сардор Мусурмонович

Навоийский государственный горно-технологический университет,
доктор философии по техническим наукам
kadirovsardor00@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ПИКОЛИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛА ОПОКИ

Аннотация. В работе исследовано влияние природы, состава катализаторов и условий проведения процесса на синтез пиколинов. Показано, что увеличение содержания окиси кадмия до 13,0 мас.% способствует росту выхода продуктов, тогда как дальнейшее повышение приводит к его снижению. Оптимальная температура процесса составляет 420 °C, при более высоких температурах выход уменьшается из-за образования олигомеров и полимеров. Установлено, что наибольшую эффективность проявляет катализатор KXO-13, обеспечивающий суммарный выход пиколинов 81% (52% α -П и 29% γ -П). Хромато-масс-спектрометрия подтвердила преимущественное образование α -пиколина. Определено, что оптимальная продолжительность реакции составляет 5–30 часов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективной технологии синтеза пиколинов.

Ключевые слова: ацетилен, аммиак, минерал опока, пиколины, катализаторы, окись кадмия, температура, продолжительность реакции, пептизатор, пиридиновые производные, хромато-масс-спектрометрия, АО«Навоийазот», реактор.

STUDY OF PICOLINES SYNTHESIS USING CATALYSTS BASED ON OPOKA MINERAL

Abstract. *The influence of the nature, composition of catalysts, and process conditions on the synthesis of picolines has been studied. It was shown that increasing the cadmium oxide content up to 13.0 wt.% enhances the product yield, while further increase leads to its decrease. The optimal process temperature is 420 °C; at higher temperatures, the yield decreases due to the formation of oligomers and polymers. The most effective catalyst was found to be CChO-13, providing a total yield of picolines of 81% (52% α -P and 29% γ -P). Chromato-mass-spectrometry confirmed the predominant formation of α -picoline. The optimal reaction duration was determined to be in the range of 5–30 hours. The obtained results can be applied to the development of an efficient technology for the synthesis of picolines.*

Keywords: *acetylene, ammonia, opoka mineral, picolines, catalysts, cadmium oxide, temperature, reaction duration, peptizer, pyridine derivatives, chromato-mass-spectrometry, NavoiAzot JSC, reactor.*

Введение. Соединения с пиридиновым кольцом имеют широкое промышленное значение, являясь основой для производства ряда жизненно важных лекарственных средств, а также красителей, агрохимикатов и других функциональных материалов. Мировое производство пиколинов (α -пиколин, γ -пиколин) превышает 100 тыс. т/год и продолжает расти, что обуславливает необходимость внедрения передовых технологий синтеза. Более 90% данной продукции получают с использованием фторсодержащих катализаторов. В связи с этим актуальной задачей является разработка экологически безопасных методов синтеза пиколинов, ориентированных на охрану здоровья человека, сокращение зависимости от импортного сырья и применение новых типов катализаторов [1-4].

В настоящее время в мировой практике получение пиколинов в промышленных масштабах осуществляется методом каталитической газофазной циклоконденсации, разработанным на основе результатов научно-исследовательских работ. Однако, по последним данным, выход целевых продуктов в этих процессах, как правило, не превышает 40–60 %. Несмотря на достигнутые успехи, в Узбекистане отсутствует производство пиколинов. В связи с этим особое значение приобретает задача локализации выпуска данных соединений за счёт разработки новых типов катализаторов на основе местного сырья, а также расширение областей их применения, в частности в качестве ингибиторов коррозии металлов [5-8].

Синтез пиколинов из ацетилена и аммиака с использованием гетерогенных катализаторов рассматривается как один из наиболее перспективных методов. Его преимуществами являются относительная простота технологических условий и

возможность организации производства на базе АО «Навоийазот», учитывая высокий спрос на пиколинов в республике. Известно, что на эффективность процесса синтеза оказывают влияние такие факторы, как природа катализатора, состав и свойства пептизаторов, температура, мольное соотношение исходных реагентов, процессы сорбции и десорбции, дегидроциклизация, а также давление[9].

Объект и методы исследования.

Объектам исследования являются минерал опока, оксиды и соли кадмия, хрома, цинк и катализаторы которых, приготовленных на их основе : КО -3 (CdO-3,0, опока-97,0), КО -5 (CdO-5,0, опока-95,0), КО -7 (CdO-7,0, опока-93,0), КО -9 (CdO-9,0, опока-91,0), КО -11 (CdO-11,0, опока-89,0), КО -13 (CdO-13,0, опока-87,0), КО -15 (CdO-15,0, опока-85,0), КО -17 (CdO-17,0, опока-83,0), КХО-13(CdO-13,0, Cr₂O₃-5,0, опока-82,0), КЦО-13(CdO-13,0, ZnO -5,0, опока -82,0), ХЦО-13(Cr₂O₃-13,0, ZnO-5,0, опока -82,0).

Методика приготовления катализаторов. Катализаторы готовили методом смешивания сухих компонентов. К 150 г опоки добавляли рассчитанное количество оксида (или ацетата, нитрата) кадмия (ТУ 6-09-02-480-89) и оксида хрома (ТУ 6-09-4272-84). Для повышения механической прочности катализатора, формирования кислотных центров на его поверхности и обеспечения равномерного распределения компонентов в опоке в полученную смесь вводили 10 мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты и необходимое количество дистиллированной воды до образования тестообразной массы. Дополнительно, с целью увеличения пористости катализаторов, в состав вносили 20 мл раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Полученную однородную массу формовали на экструдере с диаметром отверстий 2 мм. Изготовленные цилиндрические образцы длиной около 4 мм отсеивали от пылевидных частиц, после чего высушивали при температуре 100±5 °С в течение 3 ч. Затем образцы прокаливали при температуре 600±25 °С, повышая её со скоростью 50 °С/ч и выдерживая при 600 °С в течение 3 ч.

В результате был получен готовый катализатор следующего состава (мас.%): CdO – 13,0; Cr₂O₃ – 5,0; опока – 82,0.

Наши опыты по синтезу пиколинов были выполнены в лаборатории цеха 7/11 АО «Навоийазот».

На рис.1. представлена опытная установка, собранная в лаборатории, и ниже представлен процесса синтеза пиколинов.

В реактор аппарат с диаметром 8 см и высотой 33 см 4 помещают 200 г разработанного образца катализатора.

Реактор снабжен электрическими проводами, которые питаются от электрического нагревателя 5 с целью разогрева помещенных в него катализаторов. Температура в реакторе регулируется с помощью потенциометра 7 при получении сигнала от термопары 6, находящаяся в реакторе.

При достижении температуры реактора 340 °С из газопровода по обеим сторонам смесителя 3 продувают ацетилен и аммиак, расходы газов регулируются приборами - реометром 1,2, газы смешиваются в смесителе 3, после чего полученная смесь газов из нижней части смесителя 3 подается в реактор 4 с помощью шланга. Эксперимент проводят в интервале температур 340-420°С.

Синтезированный продукт в виде газообразного вещества поступает в холодильник 8. В холодильнике 8 газы охлаждаются захоложенной водой и начинают накапливаться в ловушках 9,10,11.

Дальнейшая смесь готовых продуктов отправляется на перегонку для разделения α-пиколин, γ-пиколин и других продуктов с помощью вакуумной перегонки.

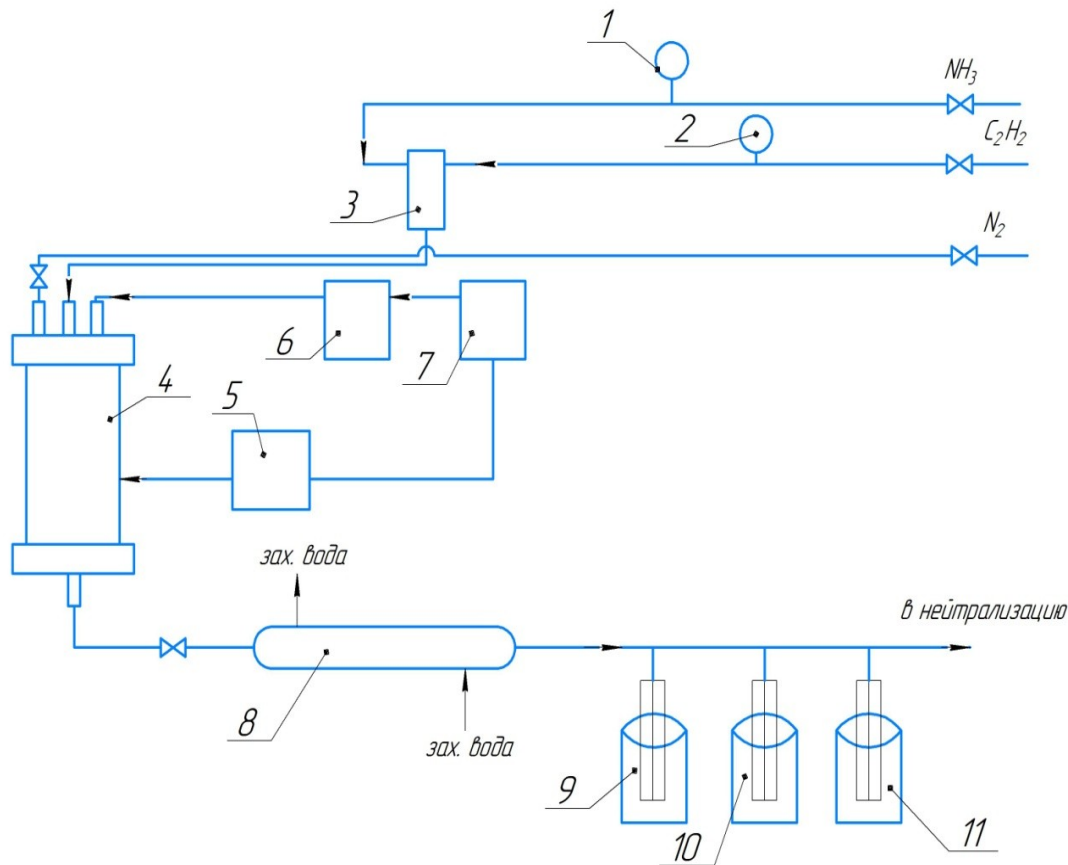


Рис.1. Лабораторная установка синтеза пиколинов.

1,2-реометр; 3-смеситель; 4- реактор; 5-электрический нагреватель; 6-термопара; 7-потенциометр; 8-холодильник; 9,10,11- ловушки для синтезированных продуктов.

В работе использованы хромато-масспектральный метод анализа и стандартные методы анализа.

Качественные и количественные характеристики ионов находящихся в растворах определяли на приборе марки MCD 5977 и марки ГХ Agilent 8890.

Результаты и их обсуждения.

Исследованы влияния природы и концентрации катализаторов на выход пиколинов, результаты которых представлены в табл.1.

Таблица1

Зависимость выхода пиколинов от природы и концентрации катализаторов (температура синтеза 420 °С)

№	Марка и состав катализаторов, %	Состав катализата , %		
		α-П	γ-П	Азотсодержащие вещества

1	КО -3 (CdO-3,0, опока-97,0)	17,2	6,6	3,0
2	КО -5 (CdO-5,0, опока-95,0)	24,8	9,2	6,7
3	КО -7 (CdO-7,0, опока-93,0)	34,7	15,2	8,6
4	КО -9 (CdO-9,0, опока-91,0)	40,0	19,4	11,5
5	КО -11 (CdO-11,0, опока-89,0)	46,3	23,0	14,2
6	КО -13 (CdO-13,0, опока-87,0)	49,5	26,0	15,0
7	КО -15 (CdO-15,0, опока-85,0)	45,5	24,4	12,2
8	КО -17 (CdO-17,0, опока-83,0)	38,2	19,5	8,4

Анализ результатов исследования (табл.1) показывает, что с увеличением содержания окиси кадмия до 13,0 масс. % выход пиколинов возрастает, а дальнейшее увеличение приводит к снижению основного продукта.

Например, катализаторы содержащие 7,0; 9,0; 11,0, 13,0 масс.% окиси кадмия выход 2-МП составляет 34,7 масс.%, 40,0 масс.%, 46,3 масс.%, и 49,5 масс.%, а 4-МП 15,2 масс.%, 19,4 масс.%, 23,0 масс.%, и 26,0 масс.%, соответственно.

Выход пиколинов зависит от активного компонента в катализаторе.

Разработаны катализаторы для синтеза пиколинов на основе опоковой породы с различными содержаниями диактивных компонентов, в диапазоне температур 340÷460 °С, результаты которых представлены в табл.2.

Анализ результатов (табл.2) исследования показывает, что с повышением температуры до 420°С увеличивается выход пиколинов, но дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода конечных продуктов.

Снижение выхода пиколинов свыше 420 °С обусловлено образованием олигомеров и полимеров полимеризацией ацетиленовых производных.

Также исследовано влияние активных компонентов катализаторов на синтез пиколинов.

Таблица 2

Зависимость выхода пиколинов от температуры и природы катализаторов
(пептизатор-Н₃РO₄)

№	Марка и состав катализаторов, %	Температура, °С	Состав катализата, %		
			2 МП	4-МП	Азотсодержащие вещества
1	КХО-13 (CdO-13,0, Cr ₂ O ₃ -5,0, опока-82,0)	340	33	13	5
		360	39	18	8
		380	45	20	12
		400	48	25	15
		420	52	29	16
		440	40	22	19
		460	32	17	20
2	КЦО-13 (CdO-13,0, ZnO -5,0, опока -82,0)	340	22	7	5
		360	28	9	8
		380	30	14	12
		400	36	17	15
		420	41	20	19

3	ХЦО-13 (Cr ₂ O ₃ -13,0, ZnO-5,0, опока -82,0)	440	30	16	20
		460	26	10	23
		340	20	4	6
		360	25	5	9
		380	29	9	13
		400	32	12	14
		420	37	14	17
		440	29	10	20
		460	24	6	24

Анализ результатов исследования (табл.2) показывает, что, среди использованных катализаторов (КХО-13, КЦО-13, ХЦО-13) наибольшим эффективным оказался катализатор марки КХО-13. В присутствии данного катализатора суммарный выход пиколинов составил 2- и 4-МП 81%, включая 52 % 2-МП и 29 % 4-МПа.

Сравнивая каталитические активности использованных катализаторов, их располагают в следующий ряд: КХО-13>КЦО-13>ХЦО-13.

Также методам хромато-масс-спектрометрией анализированы и доказаны качественные и количественные характеристики синтезированного вещества (рис.2).

Полученные спектры идентифицировали с помощью стандартной библиотеки i-NIST. Состав исследуемой пробы рассчитывали по данным TIC (Total ion chromatogram)-хроматограммы.

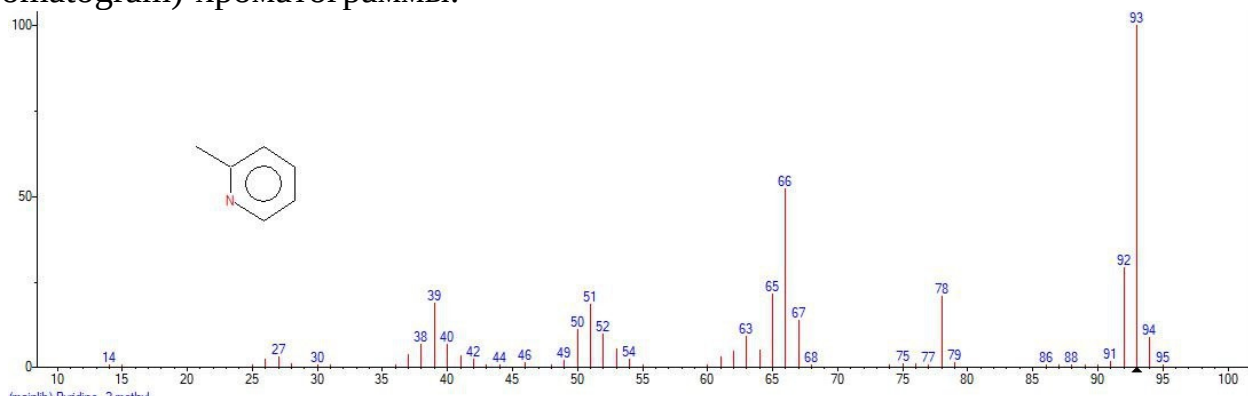


Рис.2. Хромато-масс-спектр α- пиколина

Масс-спектр α-пиколина характеризуется следующими основными пиками:

93 м/з - молекулярный ион (М) соответствует молекулярной массе α-пиколина, C₆H₇N;

92 м/з - потеря одного атома водорода от молекулярного иона;

78 м/з - потеря метильной группы, CH₃;

66 м/з - образуется при дальнейшем распаде фрагмента м/з 78, то есть, потери этиленовой группы (C₂H₂) приводит к образованию иона C₄H₄N;

65 м/з - фрагмент C₅H₅N, который является основным фрагментом;

51 м/з - потеря более крупных фрагментов, возможны различные пути фрагментации;

39 м/з - менее интенсивный пик, соответствующий более мелким фрагментам.

Анализ результатов исследования (рис.2) показывает наличие в растворе, в основном, α-пиколина и это доказывает достоверность синтезированного вещества.

Известно, что продолжительность синтеза оказывает существенное влияние на кинетику химических реакций. В связи с этим нами было исследовано влияние времени проведения процесса на выход пиколинов в присутствии различных разработанных катализаторов. Эксперименты проводились при температуре 420 °С в интервале 1–50 часов.

Анализ полученных данных (рис.3) показал, что выход целевых продуктов достигает максимума при времени реакции 5–30 часов, после чего практически не изменяется. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса (35–40 часов) наблюдается снижение выхода. Вероятной причиной является образование из ацетиленсодержащих газов олигомеров и полимеров, что подтверждается возрастанием вязкости реакционной смеси.

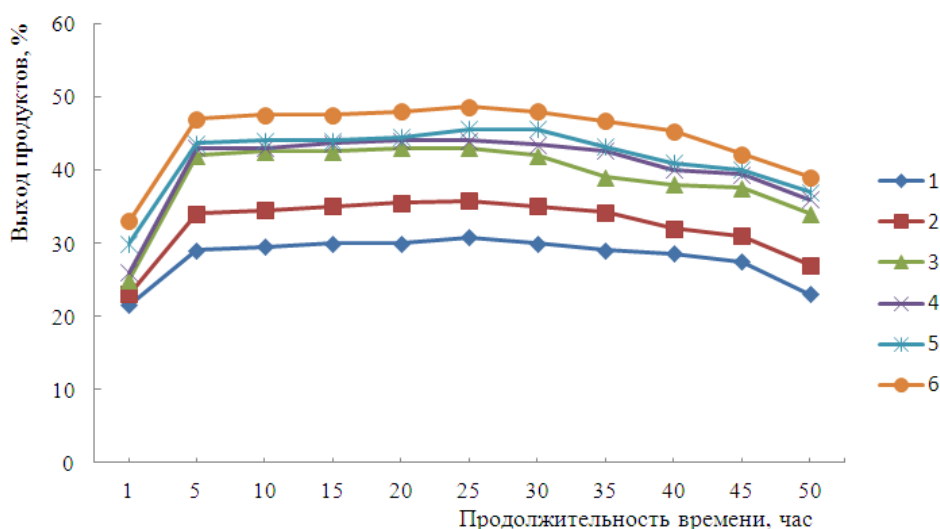


Рис.3. Зависимость выхода пиколинов от продолжительности времени в присутствии различных катализаторов (температура- 420 °С): 1-ЦО-13; 2-ХО-13; 3-ХЦО-13; 4-КО-13; 5-КЦО-13; 6-КХО-13.

Была предложена принципиальная технологическая схема синтеза пиколинов и приложена на рис.4.

Аммиак подаётся на установку по трубопроводу из газгольдера (поз. 1а) в газообразном виде и направляется в теплообменник (поз. 2), где в межтрубное пространство подаётся пар, нагретый до 200–450 °С. Давление аммиака на линии снижается до 2,2 атм, после чего его пары поступают в смеситель (поз. 6). Расход аммиака контролируется по показаниям ротаметров, а подача свежего газа регулируется автоматическими клапанами. Скорость подачи составляет 0,7–1,1 м³/ч. В случае нарушения подачи на щите КИПиА загорается световой сигнал.

Ацетилен поступает по трубопроводу из газгольдера (поз. 3а), проходит через огнепреградитель (поз. 4), водокольцевой вакуум-насос (поз. 5) и под давлением 0,2 атм направляется в смеситель (поз. 6). Огнепреградитель заполнен стальными кольцами Рашига и снабжён разрывными мембранами. Расход ацетилена контролируется ротаметром и регулируется автоматическими клапанами. Скорость подачи составляет 1,6–2,5 м³/ч.

Образующаяся контактная парогазовая смесь из смесителя (поз. 6) через испаритель (поз. 7) с температурой 200–250 °С подаётся на узел синтеза,

включающий реактор (поз. 8). Реактор представляет собой вертикальный кожухотрубчатый аппарат теплообменного типа.

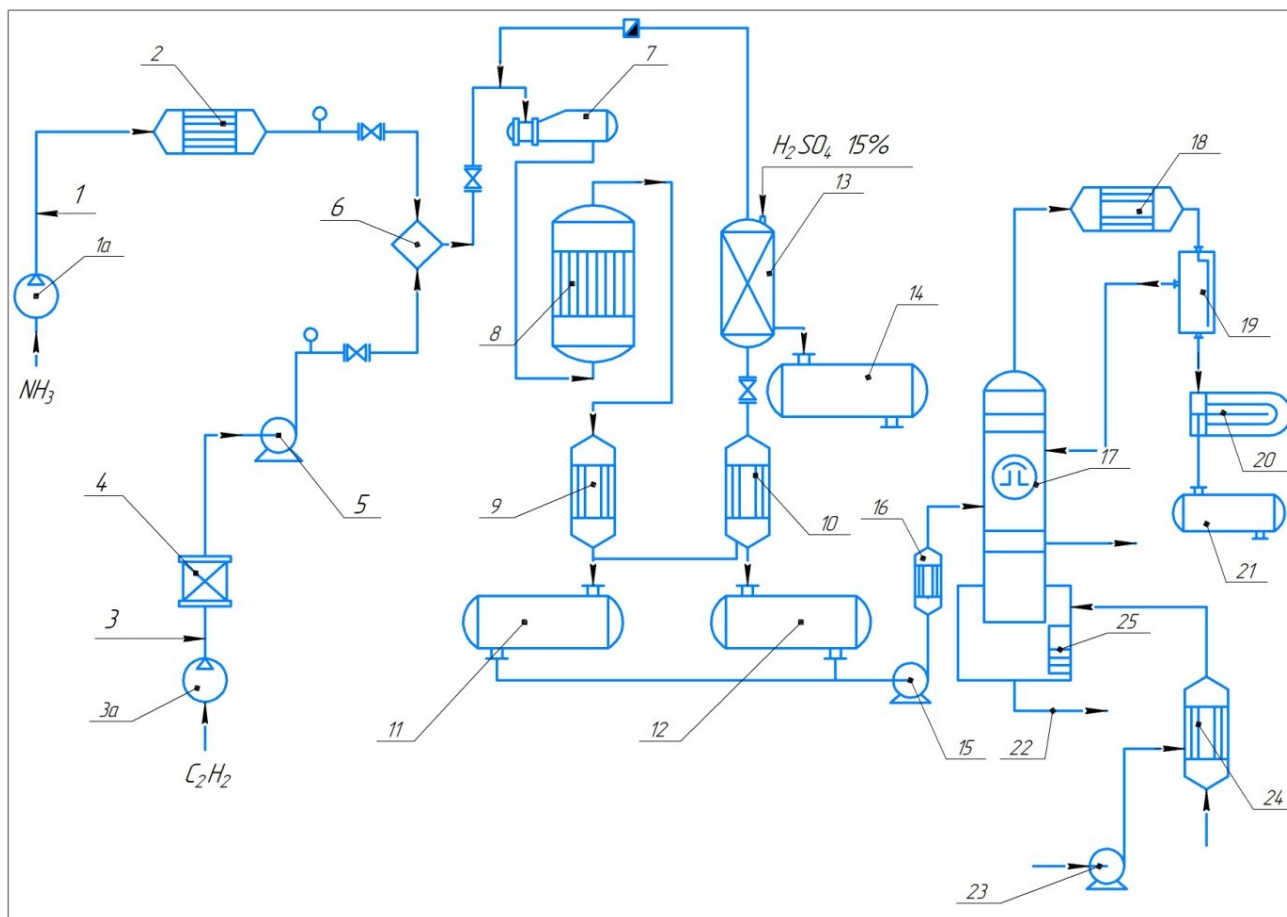


Рис.4. Принципиальная технологическая схема синтеза пикOLIинов.

1а, 3а - газгольдеры для аммиака и ацетилена; 2, 9, 10, 16, 20 - теплообменники; 4 - огнепреградитель; 5-вакуум насос; 6 - смеситель; 7, 24-испаритель; 8 - реактор; 11, 12, 14, 19, 21 - сборники; 13-колонна нейтрализации; 15-центробежный насос; 17 - ректификационная колонна; 18 - дефлегматор; 22 - кубовой остаток; 23 - плунжерный насос; 25 - уровнемер.

В трубное пространство реактора загружали катализатор, а в межтрубное пространство подавали пар, нагретый в печи до 400–450 °С и находящийся под давлением 1,2 атм. Синтез пикOLIинов в реакторе начинался при температуре 350 °С.

Продукты реакции вместе с непрореагировавшими исходными веществами в виде парогазовой смеси из реактора (поз. 8) направлялись в холодильники (поз. 9, 10), где происходила конденсация пикOLIинов и побочных соединений (2,4-диметилпиридин, ацетонитрил, лутидины и др.). Полученный конденсат собирался в ёмкостях (поз. 11, 12). Газообразные вещества разделялись: непрореагировавший аммиак нейтрализовался 15%-ной серной кислотой и поступал в ёмкость (поз. 14), а ацетилен и другие соединения возвращались в систему.

Конденсат из промежуточной ёмкости (поз. 11) при помощи центробежного насоса (поз. 15) подавался в теплообменник (поз. 16), где нагревался до температуры кипения, после чего поступал на питающие тарелки ректификационной колонны

(поз. 17). В колонне жидкость, стекая вниз, контактировала с поднимающимся паром, образующимся при кипении кубовой жидкости. В результате массообмена пар обогащался легколетучими компонентами. Для повышения эффективности разделения верхнюю часть колонны орошали флегмой, получаемой в дефлегматоре (поз. 18) путём конденсации выходящих паров. Часть конденсата из дефлегматора возвращалась в колонну, а другая часть, охлаждённая в теплообменнике (поз. 21), направлялась в ёмкость готового продукта (поз. 22).

Регенерация катализатора после завершения синтеза осуществлялась путём обработки паром при давлении 2 атм и температуре 200–250 °С в течение 24 часов.

Заключение.

Установлено, что выход пиколинов зависит от природы и содержания катализатора, а также температуры и времени реакции: оптимальные условия достигаются при содержании 13,0 мас.% окиси кадмия, температуре 420 °С и продолжительности 5–30 часов. Наибольшую эффективность показал катализатор КХО-13 (суммарный выход 81%), а хромато-масс-спектрометрия подтвердила преимущественное образование α -пиколина.

Список использованных литератур.

1. Ikramov A, Kadirov Kh.I, Khalikova S.Dzh, Musulmonov N.Kh, Ikramova Sh.A. Modifitsirovaniye ftoridom alyuminiya kadmiyftoraluminiyevykh katalizatorov [Modification of aluminum fluoride cadmium-fluoroaluminum catalysts]. *DAN ANRUz*, 2016, № 1. - p. 49-53.

2. Кодиров С.М., Мухиддинов Б.Ф., Икрамов А., Вапоев Х.М., Умрзоков А.Т., Ахтамов Д.Т., Саидов С.С. Исследование влияние температуры и природы катализаторов на выход пиколинов. Научный вестник НамГУ–2024-yil_3-son www.journal.namdu.uz ISSN: 2181-0427.

3. Кодиров С. М. и др. Синтез пиколины на основе ацетилена и аммиака //Journal of Advances in Engineering Technology. – 2023. – №. 3. – С. 29-34.

4. Nurlan Tenelbayevich S., Xasan Irgashevich K. Synthesis of pyridine bases and applicationas corrosion inhibitors //Chemistry and Chemical Engineering. – 2019. – Т. 2019. – №. 4. – с. 58-63.

5. Байбуртли А.В., Раскильдина Г.З., Григорьева Н.Г., Злотский С.С., Кутепов Б.И. Синтез пиридинов и хинолинов гетерогенно-каталитической конденсацией аммиака и анилина с глицерином и его изопропилиденовым производным// ДАН. Химия, науки о материалах.– 2020.– Т.490, №1.– С.29-32.

6. 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.

7. Kh. Vapoyev, A.Umrzokov, S.Kodirov. Synthesis of picolines based on monocomponent catalysts. Международная конференция «Комплексное инновационное развитие Заравшанского региона: достижения, проблемы и перспективы» Наваи 2022. Ст.318-319.

8. Кодиров С.М., Вапоев Х.М., Умрзоков А.Т., Шарипов С.Ш., Бектуров Р.Р. Синтез пиридиновых производных на основе гетерогенных катализаторов //Universum: технические науки. – 2022. – №. 12-5 (105). – С. 37-44.

9. 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.