

ГЕТЕРОГЕН-КАТАЛИТИК УСУЛДА АЦЕТОНИТРИЛ СИНТЕЗИ

Вапоев Ҳ.М, т.ф.д, НДК ва ТУ кафедра мудури
Умрзоқов А.Т, т.ф.ф.д (PhD) НДК ва ТУ доценти
Неъматов З.З, НДК ва ТУ ўқитувчиси
Йулдошев И, НДК ва ТУ магистри

Аннотация. Сирка кислотаси органик синтез жараёнларида хомашё, ярим маҳсулот сифатида кўп ва самарали қўлланиладиган, нисбатан арзон моддалардан биридир. Сирка кислотаси ва аммиак асосидаги реакциялар натижасида олинadиган ацетонитрил ва ҳосилалари ўзига хос амалий аҳамиятга эга. Карбон кислотаси аммонолизи учун селектив таъсир этувчи гетероген катализаторларни танлаш ҳамда қўллаш ацетонитрил ва унинг ҳосилалари асосида олинadиган моддалар кимёсидаги долзарб муаммоларидан бири ҳисобланади.

Таянч сўзлар. Сирка кислота, аммиак, аммонолиз, гетероген катализ, промотор, H_3PO_4 , HNO_3 , NH_4OH , CH_3COOH , пептизатор, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), ҳарорат, вақт давомийлиги, ацетонитрил, ацетамид, аммоний ацетат.

Абстракт. Уксусная кислота является одним из относительно недорогих веществ, широко и эффективно используемых в качестве сырья и полупродуктов в процессах органического синтеза. Особое практическое значение имеют ацетонитрил и его производные, полученные в результате реакций на основе уксусной кислоты и аммиака. Подбор и использование селективных гетерогенных катализаторов аммонолиза уксусной кислоты является одной из актуальных проблем химии веществ, получаемых на основе ацетонитрила и его производных.

Ключевое слови. Уксусная кислота, аммиак, аммонолиз, гетерогенный катализ, промотор, H_3PO_4 , HNO_3 , NH_4OH , CH_3COOH , пептизатор, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), температура, время действия, ацетонитрил, ацетамид, ацетат аммония.

Abstract. Acetic acid is one of the relatively inexpensive substances widely and effectively used as raw materials and intermediates in organic synthesis processes. Of particular practical importance are acetonitrile and its derivatives obtained as a result of reactions based on acetic acid and ammonia. The selection and use of selective heterogeneous catalysts for the ammonolysis of acetic acid is one of the urgent problems in the chemistry of substances obtained on the basis of acetonitrile and its derivatives.

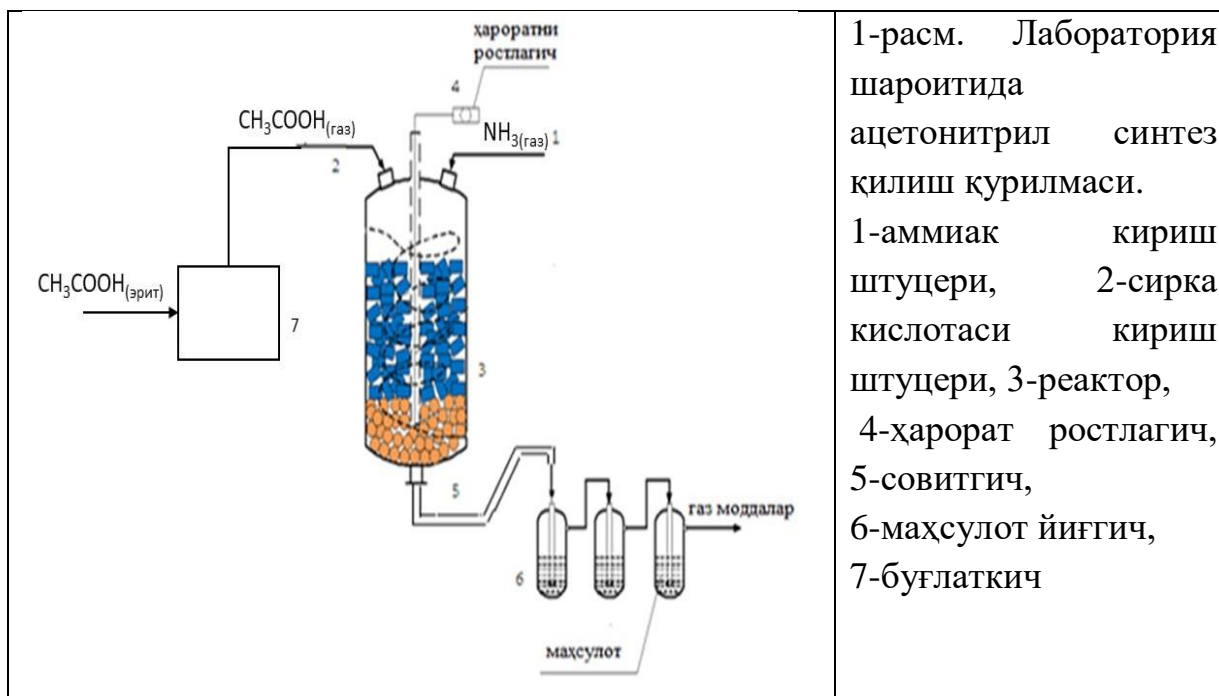
Key word. Acetic acid, ammonia, ammonolysis, heterogeneous catalysis, promoter, H_3PO_4 , HNO_3 , NH_4OH , CH_3COOH , peptizer, carboxymethyl cellulose (CMC), temperature, time of action, acetonitrile, acetamide, ammonium acetate

Кириш. Ацетонитрил кимёсаноатида оралиқ махсулотлар, бутадиең синтезида сифатли экстрагентлар, фармацевтикада хомашё сифатида, қишлоқ хўжалигида пестицидлар, коррозия ингибиторлари ишлаб чиқариш технологиясида кенг миқийёсда ишлатилади. Шунингдек, ўсимлик мойлари ва ёғлар учун селектив эритувчилардан бири хисобланиб уларнинг таркибидан ёғ кислоталарни ажратишда экстрагентлар сифатида қўлланилади [1,2]. Нитриллар эритувчилар, радикал-занжир полимерланишда инициатор, сирт-фаол модда, мономер, доривор моддалар, пестицидлар, пластификаторлар, олинишида хомашё сифатида ишлатилади, Риттер реакциясида нуклеофил, реагент сифатида кенг қўлланилади. Сўнгги йилларда жаҳонда нитриллар ва уларнинг ҳосилалари тарқоқ ва камёб металларнинг самарали флокулянтлари, агрессив муҳитда коррозия ингибиторлари, антимиқроб препаратлар, махсус хоссали совуққа чидамли полимер ва мономерлар олишда амалий аҳамият касб этмоқда[3].

Тажрибани ўтказиш услублари. Гетероген каталитик усулда сирка кислотаси ва аммиак асосида ацетонитрилсинтези энг қулай ва истиқболли усуллардан бири хисобланади.

Ацетонитрил синтези катализаторларини тайёрлаш

Ушбу тадқиқот ишида каолин ва бентонит ўзаклари асосида 4-6мм ($d=2$ мм) ўлчамдаги катализатор намуналари яратилди. Промоторлар сифатида HNO_3 , NH_4OH , CH_3COOH , H_3PO_4 лардан, пептизатор сифатида карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)дан фойдаланилди. Гетероген каталитик усулда ацетонитрил синтези жараёнида асосан $\gamma-Al_2O_3$, молибден, Ni, Cr оксидларидан, каолин, бентонит, цеолитлардан кенг фойдаланилади. Нитриллар синтези учун катализаторларни тайёрлаш асосан 2 хил: қуруқ реагентлар ва ўзакни аралаштириб тайёрлаш ҳамда тайёрланган ўзакка фаол моддаларни шимдириш усулида амалга оширилади. Ўзакка фаол моддаларни шимдириш асосан уларнинг нитратли ёки ацетатли тузларининг нитрат кислотасидаги эритмалари билан амалга оширилади.



Қуруқ реагентлар ва ўзакни аралаштириб катализаторларини тайёрлашда ўзак сифатида каолин, бентонитдан фойдаланилди. Маҳаллий хомашёлар ҳисобланган каолин ва бентонит ишлатилганда катализаторнинг нархи нисбатан юқори бўлмаслиги таъминланади. Катализатор тайёрлашда каолиннинг АКФ-78 маркасидан ва бентонитнинг “ПБМБ” маркасидан фойдаланилди. Тайёрланган ўзак етарли миқдорда (умумий массага нисбатан 5-8% атрофида) метилцеллюлоза билан аралаштирилади. Сўнгра 10% ли фосфат кислотаси билан қориштирилиб, ҳамир масса ҳосил қилинди. Тайёр масса экструдердан 4-6мм ўлчамда цилиндрик шаклда чиқарилади. Катализатор қурутувчи печда 100-115⁰С да қурилади, куйдириш печида 650⁰С ҳароратда куйдирилади. Яратилган катализатор асосида синтез амалга оширилади. Ацетонитрил синтез қилиш тажриба қурилмаси 1-расмда келтирилган. Лаборатория қурилмасининг асосий қисми реактор [3] ҳисобланиб, унинг пастки қисмига симли тўр ўрнатилиб, устига фарфор бўлакчалари қўйилади. Сўнгра реакторга катализатор намунасидан 100 гр жойлаштирилади ва катализаторнинг устки қисми ҳам фарфор бўлакчалари (инерт қават) билан тўлдирилади. Инерт қават ўз навбатида бошланғич моддаларнинг текис тақсимланишига ва катализатор сиртидаги моддаларнинг катализатор ҳарорати билан бир хил бўлишига ёрдам беради. Сирка кислотаси эритмаси буғлатувчида[7] буғлатилиб реакторнинг кириш[2] қисмидан берилади. Кейинги кириш қисмидан[1] аммиак юборилади. Реакторда 380⁰С ҳароратда гетероген каталитик усулда сирка кислотасининг аммонолиз жараёни олиб борилади. Ҳарорат ростлагич[4] орқали назорат қилинади. Реакцияда синтезланган модда, оралиқ ва қўшимча маҳсулотлар ва газсимон

моддалар реакторнинг пастки чиқиш қисмидаги совитгичда[5] конденсатга ўтказилади. Катализат йиғичларда[6] йиғиб олинади. Олинган катализатдаги ацетонитрил хайдаш ва экстракциялаш усули билан аратиб олинади.

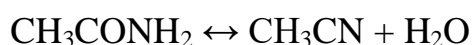
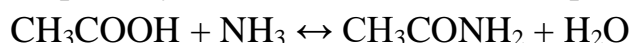
Олинган натижалар таҳлили. Сирка кислотаси асосида ацетонитрил синтезига – промоторлар, катализаторлар табиати, пептизаторлар, харорат, бошланғич моддаларнинг хажмий нисбатлари, реагентларнинг сорбцияланиши ва десорбцияланиши каби кўплаб омиллар таъсир этади.

Ушбу ишда каолин ва бентонит ўзаклари асосида яратилган катализаторлар орқали сирка кислотасининг аммиак билан реакцияси натижасида ҳосил бўладиган ацетонитрил синтезида маҳсулотлар унумига фойдаланилган ўзакларнинг, ҳароратнинг ва турли хил промоторлар табиатининг таъсири таҳлил қилинди.

Жараёнда қўлланилаётган катализаторларнинг табиати муҳум аҳамият касб этади. Ацетонитрил синтези учун селектив таъсир этувчи катализаторларни яратиш алоҳида аҳамиятга эга. Синтез жараёнларига каолин ва бентонит ўзаклари ҳамда - сирка кислотаси, нитрат кислотаси, хлорид кислотаси ва фосфат кислотаси промоторлигида яратилган турли намунадаги катализаторларнинг ҳамда ҳароратнинг маҳсулот унумига таъсирлари тадқиқ қилинди [4].

Сирка кислотаси аммонолизидан олинган катализат таркиби асосан турли бирикмалар: ацетонитрил, ацетамид, аммонийли тузлар, кислота ангидридлари, кетонлар, турли смолалар ва газлар аралашмасидан иборат бўлади.

Жараён қуйидаги схема асосида боради:



Синтез 340-420°C хароратда олиб борилди. Маҳсулот унумининг ҳароратга боғлиқлиги 1-жадвалда келтирилган. 1-жадвалдан кўринадикки, газ фазасида ацетонитрил синтези жараён ҳароратига узвий боғлиқ бўлади. Асосий маҳсулот асосан 370-380°C да ҳосил бўлади. 400°C дан юқори ҳароратда сирка кислотанинг ацетон ва CO₂ (CO, CO₂, CH₃COCH₃, H₂O, CH₃COOCH₃) гача декарбоксилланиши кузатилади. CO₂ нинг аммиак билан таъсирлашишидан кўшимча моддалар ҳосил булиши ортади. Ҳароратнинг 420-450°C гача ортиши билан кислотанинг термик пиролизи натижасида коксланиш жараёни ҳам тезлашади. Ушбу кўшимча жараёнлар эса ацетонитрилни аратиб олишни мураккаблаштиради.

1-жадвал

Маҳсулот унумига ҳароратнинг таъсири

Катализатор шартли белгиси ва таркиби	Ҳарорат	Маҳсулот унуми, %
К-10 (Каолин + 10% H_3PO_4)	340	70
	350	73
	360	76
	370	79
	380	82
	390	78
	400	74
	410	70
	420	65

Маҳсулот унумига реагентларнинг берилиш моль нисбатлари ҳам таъсир этади. Маҳсулот унумига хомашёлар моль нисбатлари таъсири 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Маҳсулот унумига хомашёлар моль нисбатлари таъсири (ҳарорат 380°C)

Реагентлар нисбати	Маҳсулот унуми, %	Реагентлар нисбати	Маҳсулот унуми, %
$NH_3:CH_3COOH=1:1$	60	$NH_3:CH_3COOH=1:1$	60
$NH_3:CH_3COOH=1:2$	65	$NH_3:CH_3COOH=2:1$	76
$NH_3:CH_3COOH=1:3$	71	$NH_3:CH_3COOH=3:1$	82
$NH_3:CH_3COOH=1:4$	69	$NH_3:CH_3COOH=4:1$	78

Тажриба натижаларининг кўрсатишича, маҳсулот унуми реагентлар моль нисбатларига боғлиқ. Жараёнда сирка кислотасининг моль миқдорини ортиши дастлаб маҳсулот унумини оширади. Ҳароратнинг ортиши билан эса Сирка кислотаси асосида турли қўшимча жараёнлар содир бўлишига олиб келади. $NH_3:CH_3COOH = 3:1$ нисбатда жараён олиб борилганда 82% унум билан ацетонитрил синтезланди

Ацетонитрил синтезига катализатор ўзаги ва промоторларнинг таъсири 3-жадвалда келтирилган. 3-жадвалдан кўринадики, промотор сифатида H_3PO_4 дан фойдаланилганда жараён оралиқ модда - кислота амиди ҳосил бўлишини ва сувнинг ажралишини тезлаштириши натижасида юқори унум билан ацетонитрил синтезланади. HNO_3 , NH_4OH , CH_3COOH лар промоторлигида тайёрланган катализаторлар синтезда қўшимча реакциялар аммонийли тузлар, кислота ангидридлари, кетонлар, турли смолалар ва газлар ҳосил бўлишига олиб келади.

Катализаторлар табиати ва промоторларнинг ацетонитрил синтезига таъсири

Катализатор ўзгаги	Промотор	Маҳсулот унуми	Катализатор ўзгаги	Промотор	Маҳсулот унуми
Каолин	5%-HNO ₃	56	Бентонит	5%-HNO ₃	54
	10%-HNO ₃	67		10%-HNO ₃	64
	15%-HNO ₃	60		15%-HNO ₃	56
	5%-NH ₄ OH	50		5%-NH ₄ OH	47
	10%-NH ₄ OH	60		10%-NH ₄ OH	55
	15%-NH ₄ OH	55		15%-NH ₄ OH	51
	5%-CH ₃ COOH	66		5%-CH ₃ COOH	64
	10%-CH ₃ COOH	70		10%-CH ₃ COOH	68
	15%-CH ₃ COOH	67		15%-CH ₃ COOH	65
	5%-H ₃ PO ₄	72		5%-H ₃ PO ₄	70
	10%-H ₃ PO ₄	82		10%-H ₃ PO ₄	79
	15%-H ₃ PO ₄	78		15%-H ₃ PO ₄	75

Хулоса. 380°C ҳарорат ва синтез жараёни учун реагентлар NH₃:CH₃COOH =3:1 нисбатида олиб борилганда юқори унум билан маҳсулот синтез қилинди. Катализатор ўзгаги сифатида каолидан фойдаланилганда бентонитга нисбатан юқори фаолликга эга эканлиги аниқланди. Шунингдек 10% ли H₃PO₄ промоторлигидаги катализатор HNO₃, NH₄OH, CH₃COOH лар промоторлиги асосида тайёрланган катализаторларга нисбатан самарадорлиги аниқланди ва жараёнда қўшимча реакциялар бориши камайиши кузатилади. Жараёнда оралик модда сифатида асосан кислота амиди ҳосил бўлиши ортади. Амидлардан сувнинг ажралиши натижасида мақсадли модда – ацетонитрил ҳосил бўлиш унуми ортади.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Л.Н.Курина, А.К.Головка, С.И.Галанов, О.И.Сидорова. Патент RU 2214396С2. “Способ синтеза ацетонитрила (Acetonitrile synthesis method)”
2. С.И.Галанов, О.И.Сидорова, А.К.Головко. “Catalytic Synthesis of Acetonitrile by Ammonolysis of Acetic Acid”// Eurasian Chem Tech Journal: 3 (2001), 173-178 bet.

3. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Yuqori molekulyar nitrillar sintezini maqbullashtirish // SamDU ilmiy axborotnomasi. 2018. B.131-134
4. A.T.Umrzoqov., B.F.Muhiddinov., H.M.Vapoyev., S.E.Nurmonov., J.R.Umarova. Hetrogeneous-Catalytic Synthesis 3,6-Dimethylotine-4-Diol-3,6 // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 5. Issue 5. May 2018. P. 5751-5756
5. S.M.Qodirov, B.F.Muxiddinov, H.M.Vapoyev, A.T.Umrzoqov, X.X.Karamatova. 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