

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И
ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**УЗБЕКСКО-ФИНЛЯНДСКИЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**

**Н.Х.МУСУЛМОНОВ, Х.Н.ГАФУРОВА, Н.С.ТАНГЯРИКОВ,
С.М.ТУРАБДЖАНОВ**



**НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССА
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА И
ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ**

МОНОГРАФИЯ

САМАРКАНД - 2024

УДК: 662.766
ББК: 24.234
Х 76

Мусулмонов Норийгит Хасанович Узбекско-Финляндский педагогический институт к.т.н.,
и.о.профессор
Гофурова Хулкар Нормурод кизи Джизакский политехнический институт, ассистент
Тангириков Нормурод Сайитович Джизакский политехнический институт д.т.н., профессор
Турабджанов Садрiddin Махаматдинович, Ректор Тошкентского государственного технического
университета имени Ислама Каримова, академик. Монография.—Самарканда:Из-ство СамГУ,2024.—180 с.

Под общей редакцией академика С.М.Турабджанова

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

The monograph considers the structure and properties of the acetylene molecule, describes the main catalytic syntheses involving it, and gives the corresponding catalysts. The practical significance of the study lies in the development of catalysts based on cadmium, zinc and aluminum oxides for the synthesis of acetaldehyde and acetone, replacing cadmium-calcium-phosphate catalysts imported for foreign exchange. The development of a zinc-aluminum catalyst for one-step synthesis of acetone from acetylene is also discussed. The application of catalysts based on the same compounds for the synthesis of nitrogen-containing compounds of pyridine series with a given structure is investigated.

The publication is intended for scientific and technical workers in the field of catalytic processing of acetylene, and will also be useful for teachers, graduate students and senior students dealing with catalytic hydration of hydrocarbons.

ATSETILEN GIDRATATSIYASI UCHUN YANGI KATALIZATORLAR VA ULARNING TADQIQI

Atsetilen molekulasining tuzilishi va xossalari ko'rib chiqilib, uning ishtirokidagi asosiy katalitik sintezlar tavsiflanadi va bu sintezlar uchun katalizatorlar ham keltiriladi. Tadqiqotning amaliy ahamiyati boshqa mamlakatlardan chet el valyutasiga olib kelinadigangan kadmiy kalsiy fosfat katalizatori o'mini bosuvchi atsetaldegid va atseton sintezi uchun kadmiy, rux va alyuminiy oksidlari asosida katalizatorlar yaratishda, shuningdek, rux ishlab chiqarishda ko'rindi.

Monografiya atsetilenni katalitik qayta ishlash sohasidagi ilmiy va texnik xodimlar uchun mo'ljallangan bo'lib, uglevodorodlarni katalitik gidratlash bilan shug'ullanuvchi o'qituvchilar, aspirantlar va yuqori kurs talabalari uchun ham foydali bo'ladi.

NEW CATALYST FOR THE PROCESS OF CATALYTIC HYDRATION OF ACETYLENE AND ITS STUDY

The structure and properties of the acetylene molecule are considered. The main catalytic syntheses involving acetylene are described, and catalysts for these syntheses are also given. The practical significance of the research lies in the development of catalysts based on cadmium, zinc and aluminum oxides for the synthesis of acetaldehyde and acetone to replace the cadmium calcium phosphate catalyst imported from other countries for high price, as well as the development of a zinc aluminum catalyst for the one-stage synthesis of acetone from acetylene. The use of catalysts based on the same compounds for the synthesis of nitrogen-containing pyridine compounds with predetermined structures.

The book is intended for scientific and technical workers in the field of catalytic processing of acetylene, and will also be useful to teachers, graduate students and senior students involved in the catalytic hydration of hydrocarbons.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Профессор кафедры органической химии и тяжелого органического синтеза, д.т.н. **Х.И.Кадыров**
(Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент)

Заведующий кафедры химии полимеров и химической технологии, д.т.н., проф. **Н.И.Файзулаев**
(Самаркандский государственный университет имени Ш.Рашидова г.Самарканда)

Решением Ученого совета Узбекско-Финляндского педагогического института от 28.02.2024 года (протокол № 7.) рекомендован к печати

ISBN 978-9910-9772-9-9

© Н.Х.Мусулмонов, Х.Н.Гофурова, Н.С.Тангириков, С.М.Турабджанов, 2024
© Узбекско-Финляндский педагогический институт, Самарканда 2024

ВВЕДЕНИЕ.....	6
I-ГЛАВА. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНА ВОДЯНЫМ ПАРОМ И АММИАКОМ.....	6
1.1 Современное состояние каталитической гидратации ацетилена для получения ацетальдегида.	16
1.2 Строение и свойства молекулы ацетилена.....	17
1.3 Каталитическая гидратация ацетилена.....	27
1.4 Синтез ацетальдегида на основе ацетилена в жидкой фазе.....	36
1.5 Синтез ацетальдегида на основе ацетилена в паровой фазе.....	41
1.6 Современное состояние получения ацетона.....	47
1.7 Современное состояние синтеза производных пиридина.....	58
1.8 Получение пиридиновых оснований из альдегидов и кетонов.....	68
II- ГЛАВА. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	72
2.1 Исходные реагенты.....	72
2.2 Методика приготовления катализаторов.....	72
2.2.1 Приготовление цинкалюминиевого катализатора.....	72
2.2.2 Приготовление цинкалюминиевого катализатора на пилотном установке.....	73
2.3 Методика проведения опытов	84
2.4 Методика проведения анализов.....	85
2.5 Приготовление градировочных смесей.....	87
III-ГЛАВА. НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГИДРАТАЦИИ И АММОНОЛИЗА АЦЕ- ТИЛЕНА, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ	91
3.1 Некоторые принципы подбора и приготовления катализаторов, предполагаемые механизмы их формирования.....	91
3.2 Изучение наиболее характерных свойств разработанных катализаторов.....	101
3.3 Исследование адсорбции ацетилена на разработанных катализаторах.....	108
3.4 Сравнительные данные работы разработанных катализаторов	116
3.5 Кинетика и химизм процесса гидратации ацетилена.....	119
3.6 Разработка рекомендаций по оптимальной организации процесса получения ацетальдегида.....	124
3.7 Количественный и качественный анализ взаимосвязи исходных показателей от режимных и общих конструктивных параметров процесса получения ацетальдегида	125
3.8 Обоснование критериев оптимизации и результаты оптимизации	137
3.9 Математическое описание технологических процессов гидратации ацетилена в паровой фазе.....	139
3.10 Сравнительные данные работы катализаторов для синтеза пиридиновых оснований.....	142
3.10.1 Катализаторы на основе оксида цинка, алюминия, хрома и фторида алюминия.....	143
3.10.2 Катализаторы на основе соединений кадмия.....	145

3.10.3	Синтез пиридиновых оснований в присутствии кадмийфторалюминиевых катализаторов.....	150
3.10.4	О некоторых причинах уноса кадмия с кадмий содержащих катализаторов и методы их предотвращения.....	158
3.10.5	Исследование свойств кадмийфторалюминиевых катализаторов, модифицированных фторидом алюминия.....	162
IV-ГЛАВА. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА		171
4.1	Общая характеристика производства и его технико-экономический уровень.....	171
4.2	Характеристика готового продукта.....	171
4.3	Характеристика исходного сырья и полупродуктов.....	172
4.4	Химизм и физико-химические основы производства.....	173
4.5	Описание технологического процесса и схемы производства катализатора.....	174
4.6	Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 тонну катализатора.....	176
4.7	Нормы образования отходов на цинкалюминиевый катализатор...	176
4.8	Нормы технологического режима.....	177
4.9	Контроль производства и управление технологическим процессом.....	178
4.9.1	Технологический контроль производства.....	178
4.9.2	Аналитический контроль производства.....	179
4.10	Возможные неполадки в работе и способы их ликвидации	180
4.11	Отходы производства сточные воды и выбросы в атмосферу.....	180
4.12	Охрана окружающей среды.....	180
4.13	Требование безопасности.....	180
4.14	Перечень обязательных инструкций.....	181
4.15	Спецификация основного технологического оборудования.....	181
4.16	Технико-экономическое обоснование рекомендуемого метода	182
4.16.1	Обоснование мощности производства на основании данных перспективной потребности продукта в народном хозяйстве с указанием основных районов потребления.....	182
4.16.2	Обеспечение производства сырьем и материалами	182
4.16.3	Таблица сравнительных данных по расходам сырья, вспомогательных материалов, энергоресурсов на основных операциях и др. на действующих производствах за рубежом и в рекомендованной схеме.....	182
4.16.4	Намечаемые пути реализации попутных продуктов, полученных от переработки отходов с приложением, обосновывающих документов, подтверждающих согласие соответствующих потребителей на получение этой продукции.....	183
4.16.5	Возможный документально обоснованный объем сбыта.....	183
4.16.6	Лимитная цена на новую продукцию, согласованная с потребителем.....	183

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	186
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	188

Список условных обозначений, символов и терминов

АГМК – Алмалыкский горно-металлургический комбинат

ГАК – Государственная акционерная компания

ГРШ – гранулятор шнековый

ДМК – Диметилкетон

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДМЭМК – Диметилэтилметилкетон

КА – кальций-алюминий

ККФ – Кадмий-кальцийфосфат

КНФ – Кадмий-никельфосфат

КФА – кадмий-фосфат-алюминий

КЦА – кадмий-цинк-алюминий

КЦФА – кадмий-цинк-фосфат-алюминий

МЭК – Метилэтилкетон

НФХА – никель-фосфат-хром-алюминий

НХА – никель-хром-алюминий

ПО – пиридиновые основания

ТХТИ – Ташкентский химико-технологический институт

ЦЖА – цинк-железо-алюминий

ЦКЖА – цинк-кадмий-железо-алюминий

ЦХА – цинк-хром-алюминий

ШСВ – сушильный шкаф

ВВЕДЕНИЕ

Роль химических превращений в современной промышленности очень велика и продолжает возрастать ускоренными темпами — катализ становится основным средством существования химических превращений, управления их скоростью и направленностью. Изыскание катализаторов, как для новых процессов, так и для усовершенствования уже используемых является одним из ведущих факторов технического прогресса. Если бы стали известны оптимальные составы катализаторов для осуществления всех потенциально возможных химических превращений, это привело бы к грандиозному подъему экономики. Поэтому создание научных основ предвидения каталитического действия должно рассматриваться как важнейшая задача химической науки.

Республика Узбекистан располагает огромными запасами природного газа, газоконденсата, нефти, каменного угля и минерального сырья.¹ Нефтегазодобывающая промышленность республики ежегодно добывает более 70 млрд. кубометров природного газа, около 6 млн. тонн нефти и газоконденсата. Однако доля химически перерабатываемого природного газа не превышает 15%. В настоящее время на Шуртанском газо-химическом комплексе на базе природного газа производится более 125 тысяч тонн полиэтилена, а на СП «УзКорГаз» (Каракалпакистан) 300 тысяч тонн полиэтилена и 100 тысяч тонн полипропилена.

Продукты более ста наименований, необходимых для нужд народного хозяйства республики, импортируются из других стран за валюту. К ним, прежде всего, относятся катализаторы, ацетон, ингибиторы коррозии и солеотложения, диэтиленгликоль, деэмульгаторы, присадки к моторным топливам, маслам и др.

В то же время в республике имеются все необходимые условия и сырьё для производства катализаторов, ацетона, присадок к моторным маслам и топливам, гетероциклических соединений для нужд фармацевтической промышленности, пестицидов для сельского хозяйства, фармпорм и др.

Ацетальдегид используется в больших количествах как полу продукт для многочисленных промышленных синтезов. Непосредственно из ацетальдегида могут быть получены ацеталь, уксусная кислота, уксусный ангидрид, этиловый спирт, пентаэритрит, альдоль, глиоксаль, молочная кислота, акролеин, ацетат целлюлозы и др. Подобно формальдегиду ацетальдегид конденсируется с фенолом, аминами, белковыми веществами, образуя синтетические смолы аминопласти, перерабатываемые в пластические массы.

Ацетальдегид в промышленных условиях основном получают прямой гидратацией ацетилена в паровой фазе в присутствии кадмий кальций фосфатного катализатора (ККФ) по реакции М.Г. Кучерова. Его можно получить окислением этилена в жидкой фазе в присутствии хлористого палладия. Однако этот метод не приобрел широкого применения.

В настоящее время в странах СНГ ацетальдегид в основном получают гидратацией ацетилена при температуре 340–400 °С в присутствии ККФ катализатора. ККФ катализатору присущ ряд недостатков: ограниченный срок службы до регенерации (72 часа), средний выход ацетальдегида, чувствительность к местным перегревам, высокая себестоимость (более 12 тыс. долларов США за тонну) и т.д.

Производство ацетальдегида гидратацией ацетилена в присутствии ККФ наложено на АО «Навоизот». Мощность установки 20 тыс. тонн в год.

Из-за перебоя поступления ККФ катализатора производство ацетальдегида в последнее время стало работать не стablyно.

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

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

Среди известных процессов получения ацетона наиболее перспективным является его синтез прямой гидратацией ацетилена в присутствии гетерогенных катализаторов. К достоинству данного метода относится возможность проведения процесса на существующих установках производства уксусного альдегида на АО «Навоизот» и наличии доступного местного сырья – ацетилена. Процесс получения ацетона прямой гидратацией ацетилена в присутствии полифункциональных катализаторов изучен недостаточно. А производства пиридиновых оснований отсутствует. Потребность Республики в ацетоне составляет около 10 тыс. тонн. в год.

Гетероциклические соединения в том числе производные пиридинина являются весьма ценным сырьем для производства практически важных препаратов.

В связи с вышеуказанным создание и освоение опытно-промышленных производств новых высокопри производительных стабильных полуфункциональных катализаторов для процесса гидратации и гетероциклизации ацетиленовых соединений является весьма актуальной задачей.

Данное монография исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-916 от 15 июля 2008 года «Дополнительные меры стимулирования использования инновационных проектов и технологий в производстве», ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «Перспективы развития производства на 2011-2015 годы Республики Узбекистан, в Постановлениях

Кабинета Министров Республики Узбекистан №3 от 22 января 2015 года «О дополнительных мерах по сокращению производственных затрат и снижению себестоимости продукции и промышленности», №УП-4891 «Критический анализ производства и состава товаров (работ.услуг), углубления локализации производств, направленных на импортзамещение» от 6 апреля 2017г. И № УП -4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля2017 г., а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Научные исследования, направленные на разработку катализаторов для гидратации ацетилена осуществляются в ведущих научных центрах и высших учебных заведениях мира в том числе,TokyoNationalUniversity, JapanPetroleumInstitute (Япония), ChicagoUniversity (США), RoyalMilitary CollegeofCanada (Канада), PetroleumInstitute (Франция), Australian Instituteof Petroleum (Австралия), ResearchInstituteofPetroleumProcessing (Германия), IndianInstituteofPetroleum (Индия), Институт органической химии РАН имени Н.Д. Зелинского, Московская академия тонко-химической технологии им. М.В.Ломоносова.

В результате проведенных в мире исследований в области каталитической гидратации ацетилена получен ряд существенных научных результатов, в том числе: в России, Япония, Германия, Франция, Канада, США и Украина.

В мире осуществляется ряд исследований по созданию технологий получения ацетальдегида, ацетона из ацетилена каталитической реакцией ацетилена и паров воды в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов; поиском катализаторов для гидратации ацетилена, обладающими следующими свойствами: высокой активностью, селективностью, устойчивостью и др.

Научные исследования, направленные на получение ацетальдегида и ацетона каталитической конденсацией ацетилена, повышение эффективности гетерогенного катализатора, а также оптимизацией производства выше-названных продуктов проводили Х.М.Миначев, О.Н.Темкин, Б.А.Трофимов, Р.М.Флид, Л.Б.Фишер, И.Л.Котляревский, Ю.А.Горин, И.К.Горн, В.А.Говоров, Д.В.Сокольский, Г.К.Шестаков, А.Н.Сарбаев, Ф. Курбанов, А.Т. Джалилов, Д. Юсупов, В.П. Гуро, А. Икромов, С.М. Турабжонов и др.

В результате проведенных исследований в области технологии приготовления катализаторов с высокой селективностью и активностью для каталитической гидратации с целью получения ацетальдегида в производстве внедрены работы Ю.А.Горина. Однако использованному им для гидратации ацетилена ККФ катализатору присущи некоторые недостатки, о чем было сказано выше.

Учитывая вышесказанное, создание дешевых активных катализаторов для гидратации ацетилена, обладающих высокой селективностью, стабильностью, прочностью, эффективностью и устойчивостью, является актуальным и необходимым. Кроме этого синтез катализаторов с бифункциональными свойствами имеет востребованное научное значение.

В научной монографии исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ инновационного проекта ИД-3К по теме «Разработка технологии производства стабильных, высокоактивных катализаторов для гидратации ацетилена на основе местного сырья и внедрение на опытно-промышленной установке» (2007-2008гг) и фундаментального проекта Ф-7-13 «Научные основы разработки катализаторов на основе местного сырья для гетерогенного превращения ацетилена»(2012-2016гг).

Целью исследования является систематическое исследование процесса синтеза ацетальдегида, ацетона и пиридиновых оснований парофазным катализитическим превращением ацетилена.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

разработка и исследование свойств новых высокоэффективных, стабильных полуфункциональных катализаторов гидратации и аминирования ацетилена;

установление некоторых закономерностей формирования структур моно- и бифункциональных катализаторов синтеза ацетальдегида, ацетона и пиридиновых оснований.

нахождение оптимального состава и создание технологии получения катализатора синтеза ацетальдегида, ацетона и пиридиновых оснований с высокой активностью, селективностью и устойчивостью; а также установление влияния состава катализатора и продуктов реакции на гидратации и аминирования ацетилена;

определение закономерностей протекания реакции образования ацетальдегида, ацетона и пиридиновых оснований. Изучение влияние некоторых факторов - температуры, соотношения исходных реагентов, объемной скорости, продолжительности работы катализатора на выход целевого продукта;

разработка технологических основ и внедрение в промышленность катализитических методов получения ацетальдегида и ацетона. Подготовка нормативно-технической документации. Оптимизация технологических параметров процессов получения целевых продуктов;

разработка технологии производства катализаторов синтеза ацетальдегида взамен импортного кадмийкальцийфосфатного(ККФ) катализатора;

подготовка, согласование и утверждение нормативно-технической документации для производства катализатора для синтеза ацетальдегида и ацетона.

выпуск опытных партий катализатора и испытание его в реальных условиях.

Объектами исследования являются ацетилен, вода, аммиак, формальдегид, анилин, фенол, гетерогенные катализаторы на основе оксидов и фторидов цинка, кадмия, хрома, никеля, железа, гидроксид аллюминия, бентонит и др.,

Предметом исследования является реакция гидратации и аминирования ацетилена для получения ацетальдегида, ацетона и пиридиновых оснований.

В монографии использованы гетерогенный катализ, современные методы спектроскопии, хроматография, рентгеноструктурный анализ, деревотография, физико-химические методы исследования и обработки результатов с использованием современных компьютерных программ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

Изучены процессы гидратации, аминирования ацетилена и его производных в присутствии полуфункциональных катализаторов; показана эффективность использования кадмий-, цинк-, никель и железосодержащих катализаторов;

разработаны новые полуфункциональные каталитические системы для гидратации и гетероциклизации ацетиленовых соединений с целью получения одностадийным методом ацетальдегида, ацетона и пиридиновых оснований;

впервые определено, что на гидратацию и гетероциклизацию основное влияние оказывают гидрокси фторидов металлов –кадмия, цинка, железа, никеля хрома и алюминия. Разработанные новые полифункциональные катализаторы является универсальными для парофазной гидратации и гетероциклизации ацетилена и его производных.

установлено, что селективность процесса гидратации ацетилена в основном зависит от состава активных компонентов в катализаторе; соединения кадмия сдвигают процесс в сторону образованию ацетальдегида, соединения цинка в сторону образования ацетона. Предложен механизм формирования структур ацетона при парофазной гидратации ацетилена.

разработан метод каталитического синтеза карбонильных соединений, пиридиновых оснований проведены исследования по разработке научных основ подбора катализаторов, исследованию их свойств. Выявление некоторых закономерностей подбора катализаторов послужили основой для создания катализаторов промышленного синтеза карбонильных соединений и гетероциклов.

Практические результаты исследования состоят в следующем - на основе результатов исследований разработаны новые высокоэффективные, селективные и стабильные каталитические системы для гидратации и гетероциклизации ацетиленовых соединений. Разработана технология производства ацетона прямой гидратацией ацетилена. Установлены технологические параметры исследованных процессов. Разработанные технологии апробированы в АО «Навоизот».

Подготовлены и утверждены нормативно-технические документы;

разработан ряд новых стабильных и активных катализаторов для парофазного синтеза ацетальдегида, ацетона и пиридиновых оснований. Изучены их важнейшие текстурные характеристики;

активность, стабильность и селективность разработанных катализаторов проверены в реальных условиях в ЦЛО АО «Навоизот» на пилотной установке. Установлено, что их стабильность в 1,5 раза выше по сравнению с ККФ катализатором.

разработана технология производства цинк (кадмий) алюминиевого катализатора и выпущена опытная партия. Подготовлена и утверждена нормативно-техническая документация.

Достоверность результатов исследования, заключается в использовании современных методов спектроскопии, хроматографии, рентгеноструктурного анализа, деревотографии, физико-химических методов исследования и обработки результатов с использованием современных компьютерных программ.

Научная значимость результатов исследования заключается в том что, разработанный метод каталитического синтеза карбонильных соединений, пиридиновых оснований, исследования по созданию научных основ подбора катализаторов, изучению их свойств, выявлению некоторых закономерностей подбора катализаторов послужили основой для создания катализаторов промышленного синтеза карбонильных соединений и гетероциклов.

Практическая значимость исследования заключается в разработке катализаторов на основе оксидов кадмия, цинка и алюминия для синтеза ацетальдегида и ацетона взамен привозимого из других стран за валюту кадмийкальцийфосфатного катализатора, также разработке цинкалюминиевого катализатора для одностадийного синтеза ацетона из ацетилена. Использование катализаторов на основе этих же соединений для синтеза азотсодержащих соединений пиридинового ряда с заранее заданными структурами.

Разработана технология производства цинкалюминиевого катализатора. Выпущены опытные партии на опытном цехе УзКФИТИ им. А.Султанова в количестве 100 кг и проверены в реальных условиях в АО «Навоизот»(Акт прилагается).

Подготовлена нормативно-техническая документация – технологический регламент производства цинкалюминиевого катализатора, исходные данные для проектирования опытно – промышленной установки производства цинкалюминиевого катализатора и технические условия на цинкалюминиевый катализатор.

I-ГЛАВА. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНА ВОДЯНЫМ ПАРОМ И АММИАКОМ

1.1 Современное состояние каталитической гидратации ацетилена для получения ацетальдегида

Роль химических превращений в современной промышленности очень велика и продолжает возрастать ускоренными темпами – катализ становится основным средством существования химических превращений, управляя их скоростью и направленностью. Поиск катализаторов, как для новых процессов, так и для усовершенствования уже используемых является одним из ведущих факторов технического прогресса. Если бы стали известны оптимальные составы катализаторов для осуществления всех потенциально возможных химических превращений, это привело бы к грандиозному подъему экономики. Поэтому создание научных основ предвидения каталитического действия должно рассматриваться как важнейшая задача химической науки. [1;с.24-28].

Благодаря развитию плазменной, лазерной и ультразвуковой техники дешевый ацетилен скоро можно будет получать не только из нефтяного сырья, но также из различных видов углей и горючих сланцев [2;с.1792]. Разворачиваются научно-исследовательские программы, направленные на создание плазменной технологии прямого синтеза ацетилена из угля. Проводятся успешные исследования по использованию жидкого ацетилена для технологических целей [3;с.1199;]. Как известно, большинство химических реакций ацетилена не требует подвода энергии, а наоборот, сопровождается ее выделением. Имеется много предпосылок для того, чтобы ацетилен стал в будущем важнейшим сырьем промышленного органического синтеза.

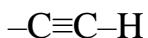
Несмотря на существующие многочисленные теории по подбору катализаторов [4;с.304] в настоящее время для сложных, параллельно-последовательных процессов катализаторы подбираются в основном эмпирически.

Реакция гидратации ацетиленовых соединений относится к сложным параллельно-последовательным реакциям и включает в себя реакции присоединения воды к тройной связи, изомеризации, дегидрирования и др. [3;с.1199, 5;с.1321, 6; с.320; 7; с.490; 8;с.490]. Сочетание всех этих процессов возможно в паровой фазе при наличии катализаторов, обладающих полифункциональными свойствами.

1.2. Строение и свойства молекулы ацетилена

Спектры ядерного магнитного резонанса (на ядрах ^1H и ^{13}C), характеризующие степень экранирования этих ядер электронами, свидетельствуют о сильном смещении электронной плотности от атома H к атому углерода [3; с.1199;]. Об этом же говорят сравнение дипольных моментов связей $\equiv\text{C}-\text{H}$ (1 D) и $\equiv\text{C}-\text{H}$ (0,6 D) и результаты квантово-химического расчета эффективных (частичных) зарядов в молекулах C_2H_2 и C_2H_4 :

C_2H_4 : -0,63 +0,63	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-0,30 +0,15
		CH ₂ =CH-H.

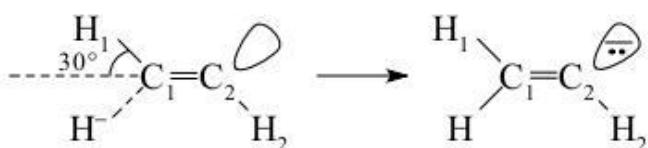


Большую полярность ацетиленовой C–H-связи объясняют более заметным вкладом *s*-орбиталей в гибридную орбиталь атома углерода в ацетилене (*sp*-гибридизация), чем в этилене (*sp²*-гибридизация). Известно, что *s*-орбиталь является более электроотрицательной, чем *p*-орбиталь (выше сродство этой орбитали к электрону). Приведенные выше особенности строения алкинов проявляются в такой характерной черте ацетилена и монозамещенных алкинов, как повышенная по сравнению с другими углеводородами кислотность (значения *pK_a* алкинов находятся в интервале 21÷28): $\text{RC}\equiv\text{CH} \leftrightarrow \text{RC}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$.

В газовой фазе простейший электрофил H^+ присоединяется к алкинам с выделением тепла и образованием винильного карбокатиона ($\text{RC}^+=\text{CH}_2$) практически с нулевой энергией активации. В связи с этим большая реакционная способность алkenов по сравнению с ацетиленами по отношению к H^+ (и другим электрофилам) объясняется термодинамическими причинами: более высоким положением вырожденных занятых, молекулярных орбиталей (ВЗМО) в алкене (алкен – лучший донор электронов) и соответственно большим сродством алkenов к протону по сравнению с ацетиленами [4; с.304]:



В отличие от реакции с электрофилами нуклеофильные реагенты быстрее присоединяются к ацетилену (алкинам), чем к этилену (алkenам). Этот экспериментальный факт, давно отмеченный химиками, явно противоречит распределению зарядов, положению НСМО и значениям сродства к электрону в случае этих молекул. Обсуждая реакционную способность ацетилена в реакции присоединения к нему Nu, не следует рассматривать характеристики молекулы ацетилена в исходном состоянии, так как присоединение частицы с парой электронов (Nu-нуклеофил) к богатой электронами тройной связи из-за сильного отталкивания электронов не может происходить без энергии активации и должно вызывать сильную перестройку молекулы алкина [5; с.1321]. Действительно, оказалось, что по мере приближения к тройной связи самого простого нуклеофила H^- молекула ацетилена сильно изгибается и приобретает *транс*-конфигурацию:

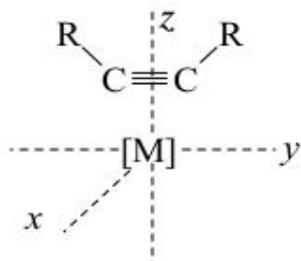


Энергия НСМО снижается, заряд с атакуемого атома C_1 вытесняется на C_2 и H_2 , причем на молекулу ацетилена переносится значительная часть электронной плотности с нуклеофила ($\text{c } \text{H}^-$). Таким образом, молекула C_2H_2 (слабый электрофил в исходном состоянии) становится сильным электрофилом в процессе взаимодействия с Nu вдоль пути реакции, причем более сильным электрофилом, чем этилен, который незначительно меняет свою геометрию до барьера. Может иметь место также и сильное *циклоискажение* ацетилена в случае тех же нуклеофилов, но с существенно

большой величиной энергетического барьера, и потому оно менее вероятно. Образующийся в результате присоединения нуклеофила винильный карбоанион уже в переходном состоянии может стабилизироваться противоионом (катионом) или электрофильной частью молекулы Nu–E. Например, ацетилен присоединяет молекулу воды в присутствии катализатора водного раствора NaOH (15 атм, 150 °C) с участием двух вероятных переходных состояний (или активированных комплексов).

Присоединение электрона к молекуле C_2H_2 и радикалов (H^* , CH_3^*) также происходит с *транс*-изгибом молекулы алкина, при этом радикальные частицы присоединяются к алкенам с несколько меньшей энергией активации, чем нуклеофилы.

Взаимодействия с комплексами переходных металлов и ртути (II), ацетилены образуют огромное семейство π -комплексов, играющих важную роль в химии металлоорганических соединений и катализе [9; с.416, 10; с.47-58]. Количество молекул алкина (A) и атомов металла (или металлокомплексов фрагментов [M]) меняется в π -комплексах в весьма широких пределах: $[M]_m(A)_n$, где $m = 1 \div 7$, $n = 1 \div 4$. Ацетиленовый лиганд во всех комплексах имеет *цисконфигурацию*. Строение комплекса $[M]-(A)$ ($m = 1$, $n = 1$) может быть представлено структурой, где $[M]-ML_q$ (L – неацетиленовые лиганды):



Длина связи C–C в координированном алкине в комплексах $[M](A)_n$ увеличивается ($l_{C-C} = 0,124 \div 0,135$ нм), а угол δ ($\angle C-C-R$) изменяется в интервале $128 \div 165^\circ$. Напомним, что длина связи C–C в олефине (алкене) составляет $\sim 0,134$ нм, а угол δ равен $\sim 120^\circ$. Таким образом, воздействие металла на алкин приводит к тому, что заметно меняется гибридизация электронов у атома углерода и алкин (sp -гибридизация) по своей геометрии приближается к алкену (sp^2 -гибридизация). *Цис*-искажение алкина в π -комплексе не только делает более удобной координацию алкина металлом, поскольку заместители при тройной связи не мешают физически лигандам, связанным с металлом (МЦ), но и приводит к повышению донорных и акцепторных свойств алкина. При *цисконфигурации* геометрии алкина в π -комплексе (так же, как и в циклоалкинах: циклогептине, циклооктине) снимается вырождение π - и π^* -МО и в результате повышается энергия ВЗМО и снижается энергия НСМО (рис. 1.1).

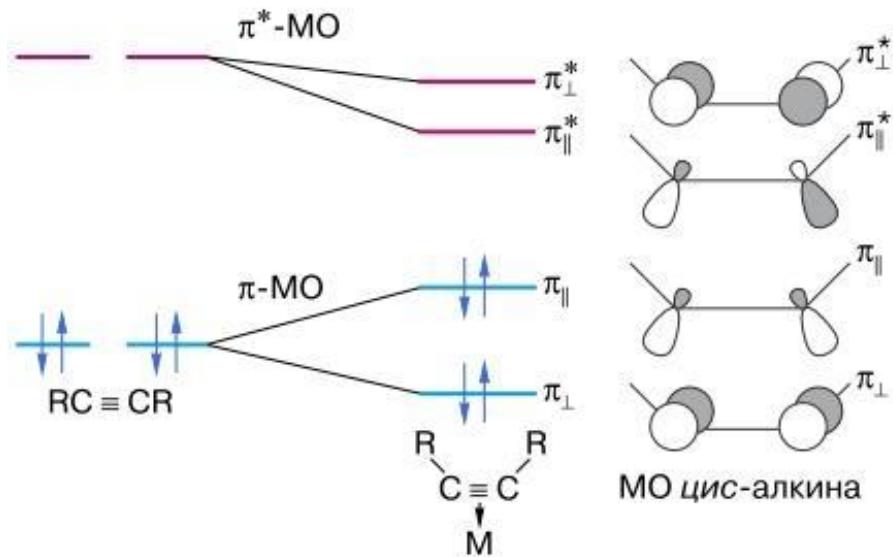


Рис. 1.1. ВЗМО и НСМО линейного и *цис*-искаженного ацетилена

Таким образом, алкин в π -комплексе может быть донором двух пар π -электронов (π_{\perp} и π_{\parallel}) на подходящие по симметрии орбитали металла с образованием двух донорно-акцепторных связей $[M] \leftarrow A$ и акцептором двух пар d -электронов с подходящих по симметрии d -орбиталей металла с образованием двух так называемых дативных связей $[M] \rightarrow A$ [11; с.597]. Заштрихованные и незаштрихованные части граничных поверхностей орбиталей, из которых построены MO *цис*-алкина на рисунке 1.1, обозначают различные знаки (\pm) угловой части волновой функции электронов в различных областях пространства. Напомним, что в атомах d -элементов (IV—VI периоды Периодической системы элементов Sc→Zn, Y→Cd и Lu→Hg) имеются пять d -орбиталей, на которых может быть расположено максимально 10 d -электронов (d^{10}). Граничные поверхности d -орбиталей, то есть поверхности, охватывающие области наибольшей электронной плотности, приведены на рисунке 1.2.

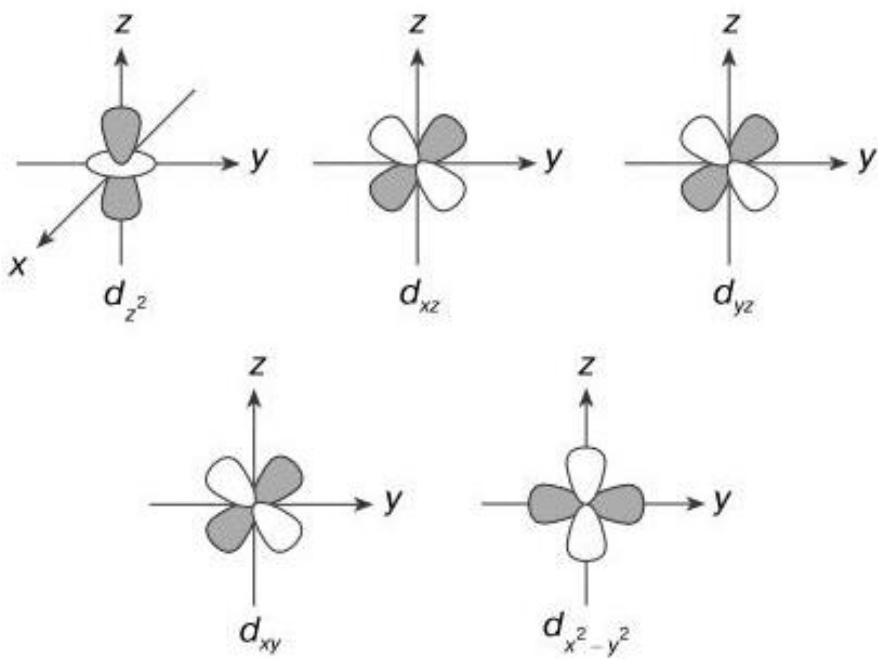
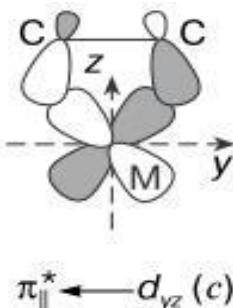


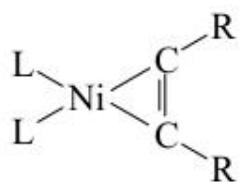
Рис. 1.2. Границные поверхности d-орбиталей

Комплексы металлов начала переходных серий, имеющие d^2 - d^6 электронов, не участвующих в образовании связей с другими (кроме А) лигандами (несвязывающая d^2 - d^6 -конфигурация металла), образуют наиболее устойчивые π -комpleксы за счет связей $\pi_{\perp} \rightarrow d_{xz}$ (а) $\pi_{\parallel} \rightarrow d_{zz}$ (б) и $\pi_{\parallel}^{*} \rightarrow d_{yz}$ (с) (рис. 1.1 и 1.2). Например, образование связи *c*-типа (перекрывание занятой d -электронами d -орбитали металла с разрыхляющей вакантной π_{\parallel}^{*} -МО цис-алкина) представлено диаграммой:

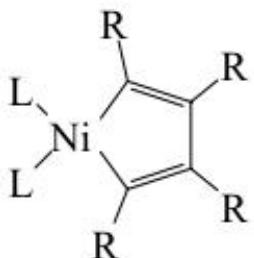


$\pi_{\parallel}^{*} \leftarrow d_{yz}$ (с)

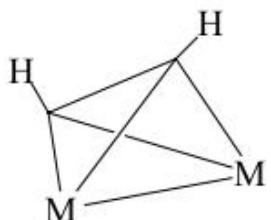
Комплексы металлов конца переходных серий образуются за счет связей *b*- и *c*-типа, причем вакантной орбитальной металла могут быть (вместо d_{zz}) dsp -, dp - и s -орбитали. При этом в π -комплексах Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Au(I) и, вероятно, Hg(II) основной вклад в энергию связи вносит перенос $M \leftarrow A$ (*b*-тип), а в π -комплексах Fe(0,II), Co(0,I), Ni(0), Rh(I), Pd(0), Os(0,I), Ir(I), Pt(0) основной вклад определяется переносом $M \rightarrow A$ (*c*-тип). Преимущественное направление переноса заряда определяет поляризацию координированного ацетилена. Так, в случае *b*-типа ацетилен становится лучшим электрофилом, его Н-атомы становятся более кислыми. В случае *c*-типа (дативная связь) на ацетилене появляется избыточная электронная плотность — в пределе образуется металлоцикл (металлацикло-пропен) с двумя σ -связями MC (анион $R_2C_2^{2-}$ и катион L_2Ni^{2+}):



Естественно, такой алкин будет легче реагировать с электрофильными частицами (H^+) или другими ненасыщенными молекулами с образованием структуры как типичный металлоорганический реагент, содержащий группу $\text{M}-\text{R}$ и способный внедрять алкин по связи $\text{M}-\text{C}$.

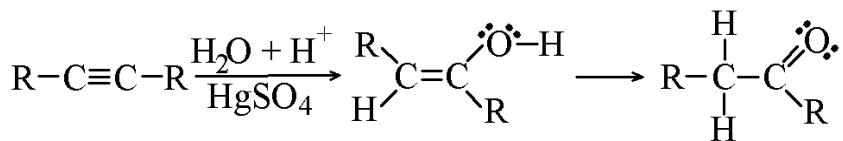


Чем больше атомов металла в π -комплексе со связями $\text{M}-\text{M}$ [12; с.57-65], тем сильнее воздействие на ацетилен, тем сильнее меняются его геометрия, энергетические характеристики и реакционная способность. В таких комплексах алкин является мостиком между 2, 3 и 4 атомами металла (обозначается приставкой μ_2 -, μ_3 - и μ_4 -). Угол $\delta\text{C}-\text{C}-\text{R}$ достигает 114° , а длина $\text{C}=\text{C}$ -связи приближается к длине простой связи $\text{C}-\text{C}$ (0,145 нм). π -комpleксы состава $\text{M}_2(\mu_2-\text{A})$ могут в пределе иметь структуру диметаллатетраэдрана:



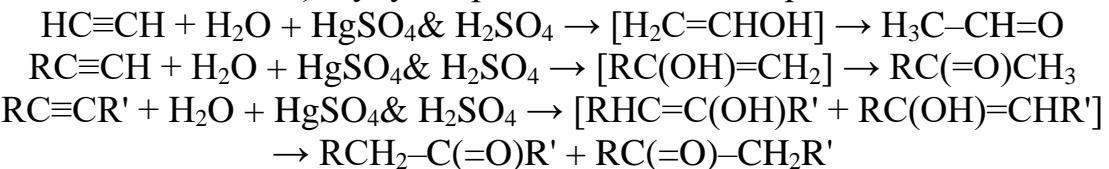
Образование дативных связей ($\text{M}\rightarrow\text{A}$) для активации алкина особенно важно, поскольку перенос $\text{M}\rightarrow\text{A}$ не только упрочняет сам π -комплекс и меняет поляризацию алкина, но, кроме того, сильно дестабилизирует, активирует алкин, вовлекая во взаимодействие разрыхляющую π^* -МО алкина [13; с.212]. Направление реакций определяется природой металла, его степенью окисления, природой лигандов и других реагентов. Все образующиеся из π -комплексов соединения встречаются в качестве промежуточных продуктов в металлоорганических и катализитических синтезах с участием алкинов [5; с.1321].

Добавление воды к алкинам требует сильной кислоты (обычно это серная кислота в присутствии сульфата ртути). Однако если взаимодействие воды с двойными связями дает в качестве продуктов спирты, то реакция воды с алкинами дает кетоны (за исключением ацетилена, который дает ацетальдегид). Объяснение этого отклонения заключается в енольно-кетонной таутомеризацию, которая иллюстрируется следующим уравнением:

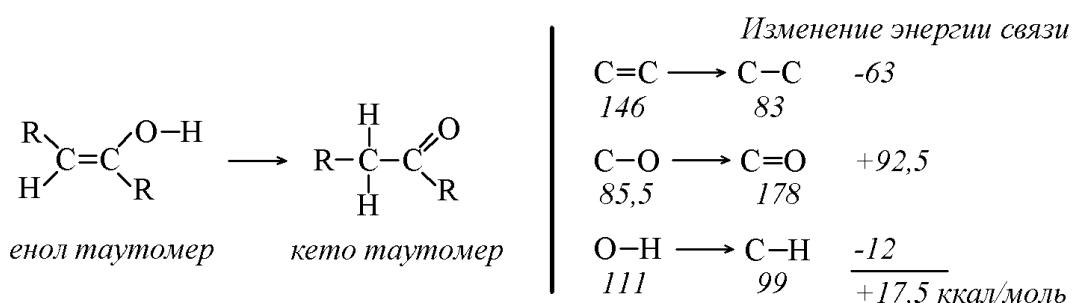


Исходный продукт при добавлении воды к алкинам дает енольную форму (соединение, имеющее гидроксильный заместитель, присоединенный к двойной связи), а это немедленно переупорядочивается в более стабильный кето-таутомер.

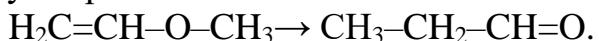
Таутомеры определяются как структурные изомеры быстро переходящие друг в друга. Как правило, они отличаются местом связи атома подвижного водорода и по-разному локализованные двойной связью [14; с.117-126. 15; с.850]. Равновесие между таутомерами не только быстро устанавливается при нормальных условиях, но часто в системе преобладает один из изомеров (ацетон, например, 99,999 % кето-таутомер). Таутомерные равновесия катализируются следами кислот или оснований, которые обычно присутствуют в большинстве образцов химических веществ. Три приведенных ниже примера, иллюстрируют эти реакции для различных вариантов замещения тройной связи. Реакция алкинов и воды следует правилу Марковникова, и конечный продукт – метилкетон (за исключением ацетилена, показанного в первом примере). Для алкинов с тройной связью в более длинной цепи добавление воды не региоселективно. Если тройная связь не симметрично расположена (например, если R и R' в третьем уравнении не то же самое), будут образованы два изомера кетонов:



Два фактора оказывают сильное влияние на енольно-кетонную таутомеризацию. Первым из них является разность потенциалов энергии между таутомерными изомерами. Этот коэффициент определяет положение равновесного состояния. Вторым фактором является энергия активации для взаимного перехода одного таутомера в другой. Этот фактор определяет скорость перегруппировки [16; с.257-270]. Так как потенциальная энергия или стабильность соединения в значительной степени зависит от энергии его ковалентных связей, можно оценить относительную энергию кето- и енольных таутомеров с учетом связей, которые были изменены в результате перестройки. Из диаграммы видно, что происходят только три значительных изменения, и стандартные энергии связей этих изменений приведены в правой части схемы. Кето-таутомер имеет преимущество в энергии связи 17,5 ккал/моль, так что его преобладание в равновесии маловероятно.



Скорость, с которой происходит енольно-кетонная таутомеризация предполагает, что энергия активации этого процесса является низкой. Отмечено, что перегруппировка кислоты с катализируемым основанием показали, что взаимное превращение таутомеров гораздо медленнее, если такие катализаторы отсутствуют [13; с.212]. Ярким примером влияния энергии активации от таких преобразований можно увидеть в следующей гипотетической перегруппировке:

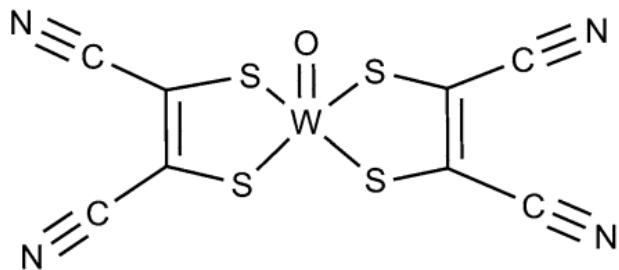


Гидратация ацетилена является ключевым процессом в анаэробной деградации ненасыщенных углеводородов [17; с.5767-5772]. Об этом свидетельствует превращение ацетилена в ацетальдегид на вольфрамовых катализаторах в присутствии ацетилен-гидратазы [17; с.5767-5772,18; с.299-301, 19; с.295-301].

Было обнаружено, что в активном центре вольфрама ион сшивается с двумя молекулами динуклеотидного гуанина, молекулами воды и остатками цистеина (Cys141) [20; с. 3073-3077]. Вторая оболочка сформирована из остатков Asp13 и образует одну водородную связь молекулы воды с вольфрамом. Кроме того, было также установлено, что ацетилен-гидратаза имеет каталитическую активность только в присутствии сильного восстановителя, например, цитрат титана(III), предполагая при этом, что активная форма металла это W(IV). Были выдвинуты несколько различных механистических предложений, в том числе, электрофильная атака молекулы воды, связанной с атомом вольфрама, на ацетилен [20; с.3073-3077], нуклеофильная атака воды на ацетилен при содействии нейтрального Asp13 [21; с.4938-4944], и электрофильная атака на ацетилен нейтральным Asp13, с образованием промежуточного винилдиенхлорида $\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2$ [22; с.3816-3822]. Тем не менее, все эти механизмы имели довольно высокие барьеры на основе функционала плотности [22; с.3816-3822]. Был предложен новый механизм, в котором ацетилен вытесняет молекулы, связанного с водой вольфрама, с образованием вольфрам-ацетиленового аддукта, в котором анионный остаток Asp13 активирует молекулу воды, чтобы выполнить нуклеофильную атаку на ацетилен для формирования промежуточного винилового аниона [23; с.22523-22527]. За этим следует перенос протона от вновь сформированного остатка нейтрального Asp13 на виниловый анион, в результате чего генерируется виниловый спирт, как промежуточный продукт. Наконец, изомеризация винилового спирта в ацетальдегид происходит при содействии Asp13.

Вследствие структурной сложности имитация химической активности ацетилен-гидратазы в процессе синтеза с образованием неорганических соединений стала важной и эффективной стратегией, чтобы пролить свет на структурные и спектроскопические свойства соединений, а также механизм их образования [24; с.349-384, 25; с.1387-1397, 26; с.2609-2619]. Важным моментом для достижения этой цели является моделирование специфических лигандов [27; с.9061-9070, 28; с.7310-7311].

Был описан синтез комплекса вольфрама(IV) $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{W}^{\text{IV}}\text{O}(\text{mnt})_2]$, где mnt^{2-} — 1,2-диазо-этилен-дитиолат [28; с.7310-7311]:



В работе [29; с.4315-4316] было подтверждено, что этот комплекс способен имитировать активность ацетилен-гидратазы, обеспечивая выход 90 %. Было показано, что окисленная форма, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{W}^{\text{IV}}\text{O}(\text{mnt})_2]$ является неактивной, но может быть регенерирована с использованием сильных восстановителей. До сих пор не ясно, как комплекс вольфрама катализирует гидратацию ацетилена [29; с.4315-4316]. Понимание этого механизма будет полезно для проектирования более эффективных катализаторов, которые могут иметь потенциальное применение в промышленности.

1.3. Каталитическая гидратация ацетилена

В работе [30; с.745-752] было проведено теоретическое исследование каталитической гидратации ацетилена на комплексах вольфрама. Для объяснения каталитической способности $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{W}^{\text{IV}}\text{O}(\text{mnt})_2]$ первой была исследована некatalитическая изогидратация ацетилена, даже если при этом в воде при комнатной температуре не было обнаружено ни одного продукта реакции.

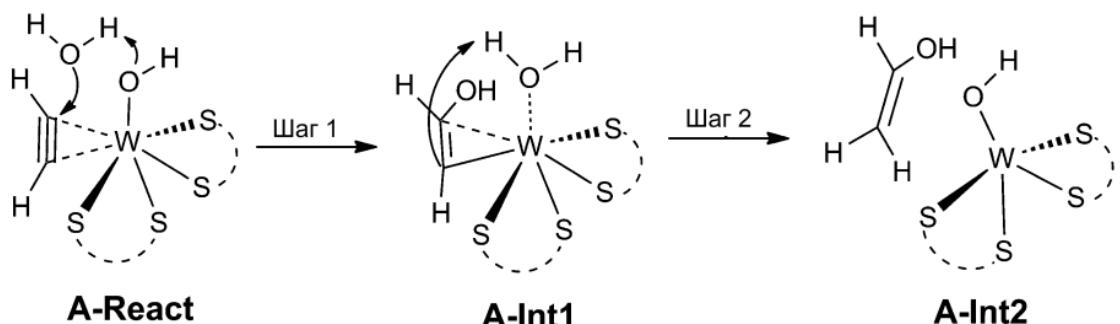
Первым шагом расчета было использование одной молекулы воды в реакции с молекулой ацетилена. В результате расчетов был получен комплекс реагента (W-React) со слабой водородной связью между кислородом воды и водородом ацетилена с длинной связи 2,22 Å. Согласно расчетам, на первом этапе молекула воды выполняет нуклеофильную атаку одного из двух атомов углерода ацетилена (C1), что сопровождается переносом протона к C2. Полученная промежуточная энергия для винилового спирта (W-Int1) имеет значение -24,6 ккал/моль.

Следующим шагом является изомеризация винилового спирта в ацетальдегид. Связь C1—O6 в W-Int1 должна вращаться, чтобы произошел следующий перенос протона. Вращение одинарной связи C1—O6 происходит очень быстро, с барьером только 4,4 ккал/моль. Расчетное значение энергетического барьера на следующий стадии переноса протона [17; с.5767-

5772, 18; с.299-301] было на 58,9 ккал/моль больше по отношению к W-Int1. Причина появления высоких энергетических барьеров — необходимость формирования очень напряженных четырехчленных колец. Включение нескольких молекул воды может привести к деформации переходного состояния и облегчению процесса, что связано с более низким энергетическим барьером [31; с.3184-3190, 32; с.5919-5926, 33; с.12999-13007, 34; с.3983-3990,35; с.994-1005, 36; с.595-602, 37; с12485-12495, 38; с.1111-1120, 39; с.10386-10398, 40; с.4367-4374, 41; с.7253-7261, 42; с.8093-8099]. Когда большее количество молекул воды было введено (до трех молекул воды), не было найдено, что относительного сокращения энергии барьеров двух переходных состояний. Тем не менее, энергетические барьеры для четырех молекул воды довольно близки к таковым для трех молекул воды, что указывает на аналогичный характер процесса. Барьер уменьшается не на много при добавлении большего количества молекул воды. Энергетические барьеры для обеих стадий значительно уменьшаются по сравнению с одной молекулой воды (35,1 ккал/моль для первой стадии и 11,1 ккал/моль для стадии изомеризации). Таким образом, наблюдается ограничение скорости реакции. Высокий барьер для первого этапа процесса указывает на то, что реакция не может наблюдаться в условиях окружающей среды. Для получения ацетальдегида, катализатор должен понизить барьер, по крайней мере, до 10 ккал/моль.

Чтобы найти возможный путь реакции гидратации ацетилена на вольфрамовом комплексе, были разработаны три модели первой оболочки (модели А, В, и С) [30; с.745-752]. В модели А вольфрам(IV) является шестикоординационным центром с двумя mnt^{2-} -лигандами в молекуле ацетилена и гидроксида. Молекула воды второй оболочки соединена водородными связями с гидроксидом. Этот гидроксид может действовать в качестве общего основания для депротонирования молекул воды, чтобы способствовать нуклеофильной атаке на атом вольфрама с присоединением ацетилена. Роль гидроксида, таким образом, аналогична Asp13 в ацетиленгидратазе [23; с.22523-22527]. Модель имеет общий заряд -1. Так как W^{IV} имеет электронную конфигурацию d^2 , кратность видов вольфрама может быть как синглет, так и триплет. Тем не менее, расчеты для триплетного состояния показывают, что в модели А энергия составляет 18,6 ккал/моль, что выше, чем у синглетного состояния. Таким образом, только синглетное состояние возможно. В модели В, молекула вода используется в качестве лиганда и, следовательно, ее суммарный заряд равен нулю. В модели С, в оксо состоянии общий заряд составляет -2.

В поисках энергетически возможного механизма реакции, были рассмотрены несколько сценариев [30; с.745-752], в результате чего предложены относительно предпочтительные механизмы реакции, обобщенные в схеме:



В комплексе (A-React) ион вольфрама координируется с ацетиленом в η^2 форму с двумя связями W–C, имеющими расстояние 2,10 Å. Связывание ацетилена с вольфрамом в значительной степени является экзотермическим процессом [21; с.4938-4944, 22; с.3816-3822, 23; с.22523-22527]. Было оптимизировано переходное состояние, начиная с A-React нуклеофильной атаки с образованием промежуточного соединения винил-аниона (A-Int1). Рассчитанный энергетический барьер был на 20,8 ккал/моль больше по отношению к A-React, а A-Int1 на 2,2 ккал/моль больше, чем для A-React. Рассчитанный энергетический барьер примерно 14 ккал/моль меньше, чем у некатализируемой реакции. В связи с увеличением отрицательного заряда на промежуточном винил-анионе в A-Int1, два атома углерода связываются с асимметрическими ионами вольфрама W–C1 и C2–W на расстояниях 2,16 и 1,98 Å соответственно. Ион вольфрама обеспечивает электростатическую стабилизацию на переходном и промежуточном состояниях, тем самым снижая энергетический барьер для этого шага. C1–C2 связь удлинена с 1,29 Å в A-React до 1,35 Å в A-Int1.

Из A-Int1 вновь образованная молекула воды может теперь функционировать в качестве кислоты, чтобы доставить протон с C2 атома винилового аниона, образуя промежуточный виниловый спирт A-Int2 [31; с.3184-3190]. Был рассчитан соответствующий энергетический барьер, который на 13,1 ккал/моль больше по отношению к A-Int1. Этот шаг является сильно экзотермическим (на 25,6 ккал/моль больше по отношению к A-Int1). Перенос протона нейтрализует отрицательный заряд на C2, ослабляя тем самым связь W–C2, которая удлинена с 2,16 Å в A-Int1 до 2,33 Å. В A-Int2, виниловый спирт диссоциирует из вольфрамового центра. Таким образом, вольфрама становится пяти координированным. Координация другой молекулы ацетилена может начать следующий каталитический цикл с участием молекулы воды в качестве нуклеофильного агента.

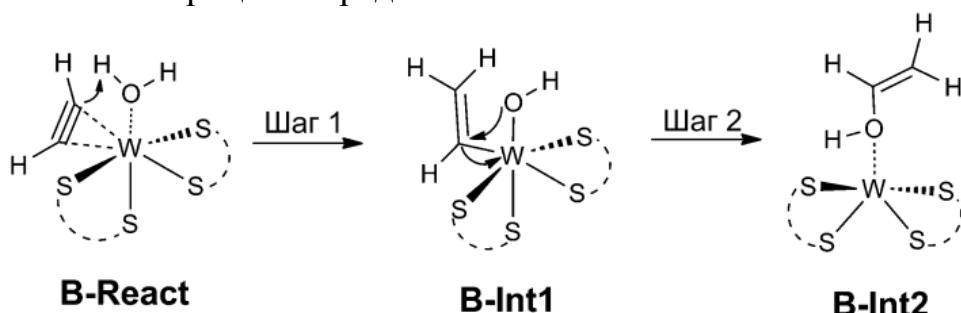
Заключительным этапом реакции является таутомеризация промежуточного продукта с получением ацетальдегида. Это может легко проходить в растворе, как было показано выше. Следует отметить, что противоионы могут иметь определенное воздействие на энергетические барьеры. Тем не менее, катион и ион, как полагают, хорошо разделены за счет сольватации водной среды. Таким образом, эффекты должны быть достаточно малы. Другим важным вопросом является форма кислорода, который связан с вольфрамом. В водном растворе в зависимости от pK_a вольфрамового комплекса координированный лиганд может быть в форме

гидроксида, молекулы воды или оксогруппы. Количественный расчет абсолютного pK_a молекулы с помощью квантово-химических методов, по-прежнему, является очень сложной задачей. Для изучения механизмов реакций необходимо определить протонированное состояние катализатора и рассчитать соответствующие профили потенциала энергии [43; с.4287-4292, 44; с.34-46, 45; с.7776-7784, 46; с.6014-6024, 47; с.4628-4640, 48; с.14885-14902, 49; с.6505-6515, 50; с. 1438-1445].

Другая модель В, предложенная в работе [30; с.745-752], основана на предположении, что молекулы воды, а не гидроксида связаны с ионом вольфрама. В оптимизированном комплексе реагента, молекула воды координируется вольфрама с расстоянием W–O равным 2,37 Å. Для B-React молекула воды, связанная с атомом вольфрама выполняет электрофильную атаку на один из двух атомов углерода в молекуле ацетилена, обеспечивая доставку протона. Соответствующий расчетный энергетический барьер для этого шага составляет 29,3 ккал/моль, и для промежуточного комплекса B-Int1 лежит в интервале 0,1 ккал/моль по отношению к B-React. Кроме того, связи C1–C2 и C2–W вытянуты с 1,30 и 2,09 Å в B-React до 1,32 и 2,25 Å соответственно. В B-Int1 связь C1–C2 дополнительно удлинена до 1,34 Å. На этом этапе связь между двумя атомами углерода ацетилена переходит от тройной связи к двойной. Таким образом, происходит передача двух электронов в сочетании с переносом протона.

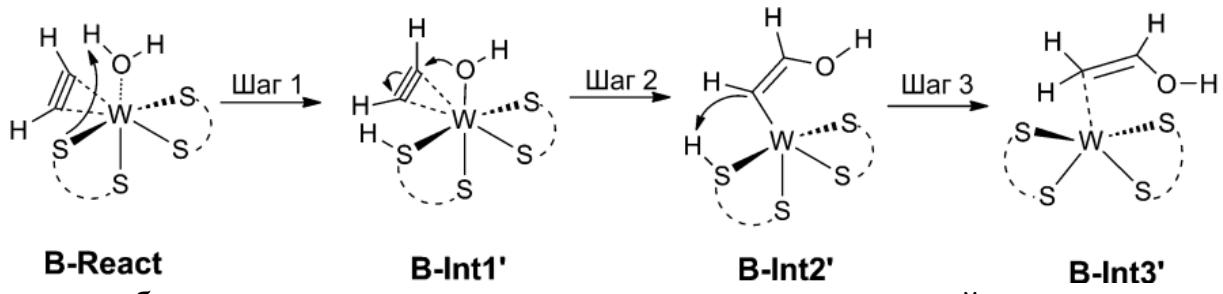
Следующим шагом процесса является восстановительное элиминирование с образованием винилового спирта. Этот шаг был рассчитан, как лимитирующий для всей реакции, с суммарным энергетическим барьером 30,4 ккал/моль. Расчетный энергетический барьер для продукта этой стадии B-Int2 был 0,6 ккал/моль меньше, чем для B-React.

Механизм этого процесса представлен на схеме:



В альтернативном пути, который начинается с B-React, протон переносится в одном из лигандов тиолята с образованием гидроксида, который затем используется для нуклеофильной атаки. Перенос протона протекает через четырехчленное переходное состояние. Рассчитанный энергетический барьер по отношению к B-React составил 28,8 ккал/моль. Энергетический барьер промежуточного соединения B-Int1' также лежит в интервале 6,1 ккал/моль по отношению к B-React. Из B-Int1' гидроксид, связанный с атомом вольфрама, производит нуклеофильную атаку атома C4 в молекуле ацетилена через трехчленное переходное состояние, образуя промежуточный B-Int2' винил-анион. Это стадия реакции оказывается

лимитирующей с суммарным энергетическим барьером 38,4 ккал/моль по отношению к B-React. Следующий шаг переноса протона от тиольной группой к виниловому аниону имеет очень низкий энергетический барьер (5,0 ккал/моль по отношению к B-Int2'). Описанный выше процесс можно представить схемой:



Наконец, была рассмотрена возможность того, что конечный кислород замещает оксо-группу. Однако было обнаружено, что $\text{W}^{\text{IV}}\text{-O}$ является более худшим вариантом по сравнению с $\text{W}^{\text{IV}}\text{-OH}$. Энергетический барьер для нуклеофильной атаки в этом случае достигает 43,8 ккал/моль.

Многие химические реакции ацетилена начинаются с образования комплексов между катионами и ацетиленовой π -системой [51; с.1065]. Тем не менее, электронная структура и свойства образующихся при этом комплексных интермедиатов исследованы недостаточно.

1.5. Катализитические синтезы с участием ацетилена и его гомологов

Высокая реакционная способность $\text{C}\equiv\text{C}$ - и $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связей в алкинах делает их участниками разнообразнейших реакций, составляющих основу раздела органической синтетической и промышленной химии [9; с.416].

Ниже рассмотрены реакции, сыгравшие важную роль в промышленном органическом синтезе, но переставшие быть экономически эффективными или экологически приемлемыми, и процессы, по-прежнему занимающие важное место в химической практике, которые, несомненно, найдут применение в промышленной химии XXI века [52; с.32-41].

Наряду с реакциями присоединения молекул HX в эту группу включены и реакции карбонилирования (присоединение HX и CO) (рис. 1.8). Все реакции, приведенные на рисунке 1.3, - катализитические процессы. Основания или нуклеофильные катализаторы [53; с.33-40; 3; с.1199] катализируют реакции IV, V и VIII. Апротонные кислотные катализаторы (кислоты Льюиса) катализируют реакции II (AlCl_3) и III(AlF_3), причем в случае гидрохлорирования (II) реакция не останавливается на винилхлориде и основным продуктом является 1,1-дихлорэтан. Металлсодержащие соединения (комплексы металлов или соли металлов в растворах и на поверхности, оксиды металлов) катализируют реакции, приведенные в таблице 1.1.

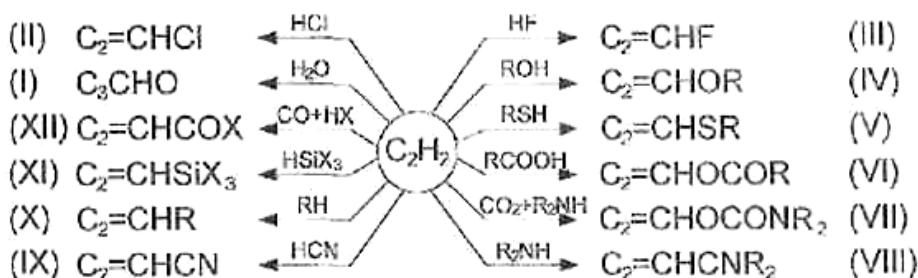


Рис. 1.8. Реакции ацетилена

Таблица 1.1. Катализаторы реакций присоединения молекул HX к алкинам

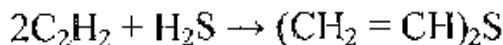
Номер реакции (нр.)	Гомогенные катализаторы	Гетерогенные катализаторы
I	HgSO ₄ ; Cu ₂ SO ₄ ; CuCl; PdCl ₂ ; HPt(CO) ₂ Cl; RuCl ₃ ; CuCl-ZnCl ₂ -H ₂ O	Ca, Cd-фосфатный; Cu ²⁺ , Pd ²⁺ , Ru ³⁺ на катионнообменной смоле
II	HgCl ₂ ; CuCl; HPt(C ₂ H ₄)Cl ₃ ; RhCl ₃	HgCl ₂ /C*
III	HgF ₂	AlF ₃ /Al ₂ O ₃
IV	HgX ₂ ; PtCl ₄ ; RhCl ₃ (до ацеталей)	KOH/C; ZnO; Zn(OR) ₂ /C
V	CuCl (CuCl-NH ₄ Cl-H ₂ O)	—
VI	Hg(OAc) ₂	Zn(OAc) ₂ /C
VII	RuCl ₂ Py ₂ * (норборнадиен);	—
VIII	Zn(OAc) ₂ ; Cd(OAc) ₂	—
IX	CuCl	Zn(CN) ₂ /neM3a
X	FeX ₃ ; NiX ₂	Оксиды Mo, Ti и Zr
XI	H ₂ PtCl ₆ ; комплексы Pt(II), Rh(I),	—
XII	Ni(0,II); PdL ₂ X ₂ *; [Rh(CO) ₂ Cl] ₂	—

* С - активированный уголь, Py - пиридин, L - нейтральные лиганды.

Нуклеофильным реагентом (Nu) в реакциях IV, V, VIII является группа X⁻, которая образуется при взаимодействии оснований (KOH, NaOH) с HX или вводится в реакцию в качестве катализатора в виде солей RO⁻Na⁺, RS⁻Na⁺, R₂N⁻Na⁺:



Синтез простых виниловых эфиров из различных алкинов, ди-ацетилена и спиртов как промышленный процесс был создан на основе работ А. Е. Фаворского, В. Реппе и М. Ф. Шостаковского [54; с.320]. Особую роль в реакциях типа IV и V сыграли суперосновные среды (МОН-(CH₃)₂SO; МОН-[(CH₃)₂NO]₃P=O) [53; с.33-40; 54; с.320]. В таких средах, например, из ацетилена и H₂S получается интересный мономер - дивинилсульфид с выходом 90% [55; с.248-275]:



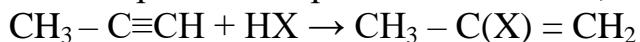
Реакции I, II и VI в растворах металлокомплексов протекают как нуклеофильное присоединение молекул HX (H₂O) или группы X⁻, но уже не к

ацетилену, а к лг-комплексам ацетилена с ионом металла или соединением металла, причем металл в π -комплексах в этих реакциях выступает в качестве электрофила, увеличивая реакционную способность алкина по отношению к Nu.

Реакция IX протекает в результате *цис*-внедрения ацетилена по связи ~Cu-CN[56; с.1041-1070; 57; с.527-530]. В реакции алкинов с HSiR₃ (XI) образуется промежуточный продукт окислительного присоединения HSiR₃ к ML_n(L_nM(SiR₃)H), и алкин (через образование π -комплекса с этой частицей) внедряется по связи M-H или M-SiR₃ (в зависимости от природы M и L).

Образование винилкарбамата (VII) также идет с образованием π -комплекса ацетилена с комплексом Ru, однако нуклеофильная частица, анион карбаминовой кислоты, образующийся *in situ* из CO₂ и R₂NH, присоединяется в этом случае не к ацетилену в π -комплексе, а к винилиденовому лиганду, образующемуся в результате изомеризации алкина в π -комплексе. Реакция протекает на 100 % против правила Марковникова (*анти-M*) [55; с.248-275; 6; с.320].

В случае замещенных ацетиленов с алкильными заместителями (R-C≡CH) реакции I, II, IV и VI в присутствии ртутных катализаторов всегда протекают региоселективно по правилу Марковникова (M), то есть специфично в отношении направления присоединения HX, например:



Гидратация (I) и гидрохлорирование (II) метилацетилена в растворах комплексов Cu(I) приводят к образованию до 10% антимарковниковских продуктов (CH₃CH₂CHO и *цис*-1-хлорпропен). В каталитической системе CuCl-NH₄Cl-HCl-H₂O в присутствии каталитических количеств RSH (1 ÷ 2 мас.%) удается получить уже до 70 % продукта *анти-M*. Большой по размеру и так называемый мягкий нуклеофил RSH присоединяется к π -комплексу метилацетилена с Cu(1) преимущественно против правила Марковникова с последующим образованием β -тиоалкенилового эфира (CH₃CH = CHSR), который быстро в присутствии кислоты гидролизуется до CH₃CH₂CHO [9; с.1991]. Таким образом, в этом процессе действуют три типа катализаторов: металлокомплексный (CuCl), нуклеофильный (RSH) и кислотный (HCl). В растворах комплексов Rh(III) и Ru(II) удается присоединить даже HCl в направлении *анти-M*. В случае комплексов рутения найдены лиганды и условия, в которых реакцию винилирования карбоновых кислот (VI) можно провести региоселективно приблизительно на 100 % по M или на 100 % в направлении *анти-M* [5; с.1321; 57; с.527-530].

Реакции I и IX, сыгравшие огромную роль в истории и практике промышленного органического синтеза (до 60-х годов XX века), вряд ли когда-нибудь станут экономически привлекательными. Несмотря на открытие активного гомогенного нертутного катализатора реакции гидратации ацетилена (CuCl-ZnCl₂-H₂O) [13; с.312], промышленный метод получения ацетальдегида из этилена (Вакер-процесс [58; с.42-50]) экономически более эффективен. Процесс синтеза нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропилена (фирма "Sohio") также более эффективен, чем

реакция IX. Все остальные синтезы, включая синтезы винилхлорида (II) (на гомогенных ртутных катализаторах) и винилацетата (VI), с большой вероятностью останутся практически интересными для промышленного органического синтеза в XXI веке.

1.4. Синтез ацетальдегида на основе ацетилена в жидкой фазе

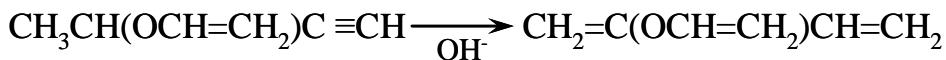
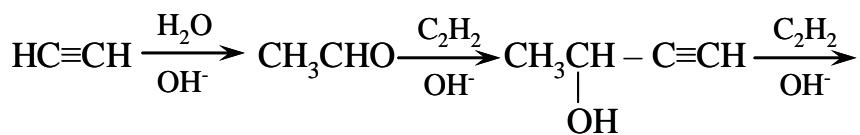
Реакция гидратации ацетиленовых соединений в растворах солей Hg(II), открытая М.Г.Кучеровым 1881 г, долгое время занимала важное место в промышленном органическом синтезе. Исследования гидратации ацетилена до 1967 г. опубликованы в монографиях [13; с.212; 59; с.400; 60; с.62-64; 61; с.40-42].

Реакция гидратации тройной связи катализируется протонными кислотами, основаниями, комплексами металлов, солевыми и оксидными гетерогенными катализаторами.

Особым случаем нуклеофильного присоединения воды к тройной связи является открытая Б.А.Трофимовым с сотр. группа реакций, названных гидратационной олигомеризацией [54; с.320; 55; с.248-273]. В суперосновных средах (DMCO – KOH – H₂O) при температуре 80-120°C и Р=1,0-1,4 МПа из ацетилена образуется 2-винилоксибутадиен-1,3.



Экспериментально установлено, что при этом сначала образуется ацетальдегид и его этинилпроизводные, присоединение следующей молекулы ацетилена приводит к образованию 2 – винилоксибутадиена-1,3 по схеме:



Во всех случаях кислотно-основного катализа молекула воды присоединяется к тройной связи по правилу Марковникова.

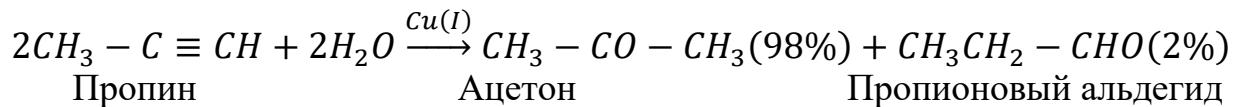
Основным недостатком промышленного ртутного катализатора (состав в % масс: - HgSO₄ – 0,2; Fe₂(SO₄)₃ – 20; H₂SO₄ – 8-10; FeSO₄ – 1-2) является относительно быстрая его дезактивация из-за восстановления Hg(II) (3-4 ч в стандартных условиях)[6; с.320] и высокая токсичность сточных вод и газовых выбросов вследствии уноса паров ртути и летучих ртуторганических соединений.

Впоследствии другими авторами была определена активность катализических систем на основе комплексов меди (I), серебра (II), палладия (II), родия (III), рутения (III), марганца (II-IV), платины в реакции гидратации ацетиленовых соединений. Наибольшая скорость реакции установлена в растворах комплексов Cu(I).

Проведение процесса в электрохимической системе или в условиях непрерывного обмена раствора позволяет поддерживать оптимальное соотношение $[Cu(II)]/[Cu(I)] \approx 0,1$ и вести гидратацию в стационарных условиях [6; с.320]. При температуре $110^{\circ}C$ и $[H_2SO_4]=5,3$ моль/л селективность реакции составляет 94-98 % при степени превращения ацетилена 25% и скорости его подачи 20-30 ч⁻¹.

Направление реакции гидратации монозамещенных алкилацетиленов в растворах Hg(II) подчиняется правилу Марковникова. В случае электроноакцепторных заместителей (CF₃-PhCO и др.) в результате реакции образуются альдегиды и кетоны. Направление гидратации дизамещенных ацетиленовых соединений подробно исследовано в работах Б.С.Купина, Д.В. Сокольского, Г.Х. Шестакова и др. [62; с.17-21; 63; с. 103-108; 64; с.157].

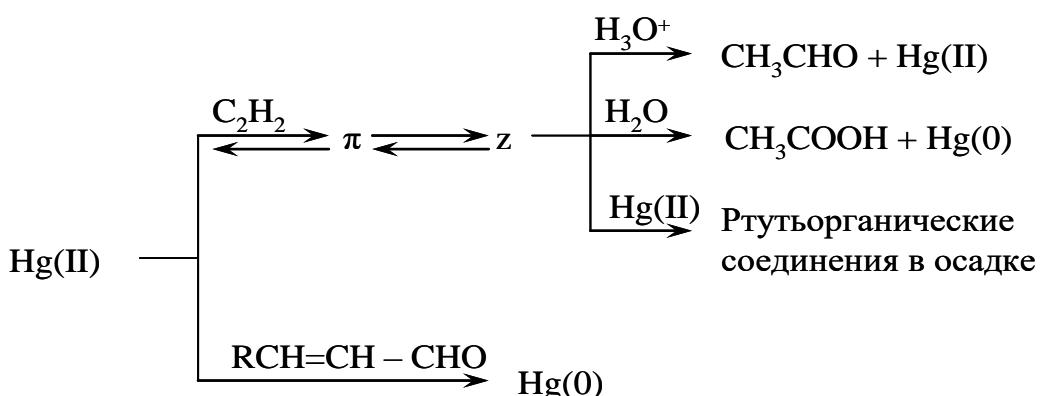
О.Н. Темкин с сотрудниками обнаружил аномальное присоединение воды. В медно-хлоридной системе к метилацетилену вода может присоединяться по правилу Марковникова и против правила Марковникова (ППМ) [52; с.32-41, 65; с.52-57;]:



Использование каталитических количеств растворимых меркаптанов в качестве добавок позволяет довести селективность по пропионовому альдегиду до 70% [66; с.34-37].

Катализаторами гидратации винилацетиlena до метилвинилкетона являются HgSO₄ и Cu₂SO₄ [54; с.320]. Реакция гидратации ацетиленовых соединений сыграла важную роль в развитии теории металлокомплексного катализа. В этой области особо следует отметить работы [13; с.212], [67; с.53-59], которые впервые использовали потенциометрический метод для измерения активности ртути (II, I) в катализаторе Кучерова и изучения состояния Hg(II) в сернокислых растворах.

В растворах сульфата ртути впервые была показана связь наблюдаемой константы скорости гидратации с активностью ртути ($\ln K = A + BE$, где Е-потенциал-ртутного или платинового электрода). Коэффициент α в уравнении $K_n = K_a^{\alpha} Hg^{2+}$ в системе HgSO₄ - H₂SO₄, близок к единице [68; с.12-17]. Восстановления Hg(II) ацетальдегидом по данным Д.В. Сокольского не происходит. Поэтому можно представить следующую упрощенную схему реакций в ртутной системе [69; с.106]:



Подробно изучена реакция гидратации ацетилена и его производных в присутствии комплексных соединений Cu (I). Установлено, что основной причиной дезактивации медносульфатных катализаторов является образование этинильных соединений Cu (I) и протекание процессов окислительной дегидрополиконденсации ацетилена в результате их окисления Cu (II) [70; с.1121-1162].

Изучена гидратация ацетилена в водных растворах в присутствии полифталоциан сульфонатов железа, кобальта, никеля, меди, цинка, ($\text{SO}_{3n}\text{L}_{2n+6}$; $n=0,1,2,3\dots$) при температурах 40–100°C [71; с.117]. Установлено, что наибольшую активность в реакции проявляют полифталоциан сульфонатов меди и цинка. Максимальный выход ацетальдегида наблюдается при температуре 80°C и составляет 21,4% при селективности 100 %.

В работе [72; с.23] изучена реакция гидратации ацетилена в ацетальдегид в ионообменной смоле Амберлист 15, содержащей ионы H^+ , Hg^{2+} и Fe^{3+} . Показано, что для серии катализаторов, содержащих ионы H^+ и Hg^{2+} , скорость реакций линейно растет с ростом содержания Hg^{2+} , что подтверждает каталитическую роль Hg^{2+} . Образцы, содержащие Fe^{3+} , являются более активными, чем катализаторы с тем же содержанием Hg^{2+} .

Изучена кинетика кислотно–кatalитической гидратации $\text{RC}\equiv\text{CR}'$, где R и R' = H, CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 и др., в водных растворах серной кислоты [73; с.71-77]. На основе данных по кинетическим изотопным эффектам $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}>1$ и связи констант скорости с функцией кислотности среды предложен механизм гидратации, лимитирующей стадией которого является протонизация субстрата.

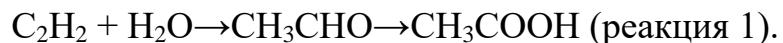
О.Н. Темкином сотрудниками изучены механизмы присоединения воды к молекулам ацетилена, этилена и окси углерода, координированным комплексами металлов [74; с.15-17]. В контактном растворе $2\text{MHgCl}_2 - 5\text{MLiCl} - 1\text{MFeCl}_3$ в присутствии 0,1М PdCl_2 и без него исследовано влияние концентрации HCl на скорость гидратации и гидрохлорирования ацетилена, окисления CO в CO_2 и этилена в ацетальдегид. Показано, что в интервале концентрации соляной кислоты от 0,1 до 2 М скорости гидратации ацетилена и окисления CO в CO_2 не зависит от концентрации кислоты.

В работе [75; с.29] проведены теоретическое исследование процесса гидратации ацетилена катализируемой кислотами в возбужденном состоянии.

Предложен способ концентрирований ртутьсодержащих отработанных растворов каталитической гидратации ацетилена до ацетальдегида, содержащих сульфата ртути, двух и трехвалентного железа в разбавленной серной кислоте [76; с.34-37, 77; с. , 78; с.15-17].

Имеется способ получения ацетальдегида гидратацией ацетилена в присутствии ртутного катализатора и окислительно–восстановительной системы $[FeSO_4 \text{ и } Fe_2(SO_4)_3]$ при температуре от $90^{\circ}C$ до температуры кипения смеси [78; с.15-17].

В работе [79; с.90-91] изучена кинетика жидкофазной гидратации ацетилена, катализируемой частично смолой. В среде диметилформамида(ДМФА) и пропанола на катализаторе, полученных механическим смешением оксида ртути и ионообменной смолы Амберлит R-200 в водородной форме (Кт-1) и обработкой ионообменной смолы. Смесью оксида ртути и серной кислоты (Кт-2), при температурах $24\text{--}31^{\circ}C$ изучена реакция



Кт-1 и Кт-2 дезактивировались в процессе реакции (1), но при этом не обнаружено продуктов побочных реакций. Установлено, что Кт-2 обладает высокой активностью в реакции (1) при комнатной температуре и существенно превосходит Кт-1.

За патентован способ регенерации контактной жидкости при получении ацетальдегида [80; с.50] гидратацией ацетилена в присутствии ртутьсодержащего катализатора, путем обработки контактной жидкости 40–70%–ным раствором азотной кислоты при температуре $90\text{--}150^{\circ}C$.

1.5. Синтез ацетальдегида на основе ацетилена в паровой фазе

Различные оксидные и солевые фосфаты и молибдаты, также нанесенные кислотные гетерогенные катализаторы исследовались в процессе гидратации ацетилена [81; с.199-206, 82; с.23] при 200-400°C в десятикратном избытке воды. Наибольшую активность среди фосфатов [1; с.24-28] проявили фосфаты меди (II), кадмия и цинка (таблица 1.2).

Таблица 1.2 Катализическая активность фосфатов металлов в реакции гидратации ацетилена. $C_2H_2:H_2O=1:10$, $V_{C_2H_2}=150 \text{ ч}^{-1}$; продолжительность опыта 3-5 часов

№ п.п.	Катион фосфор-нокислой соли	Темпера-тура, °C	Глубина превра-щение ацетилена, %	Выход ацетальдегида, %	
				на про-пущенный ацетилен	на прореаги-ровавший ацетилен
1	Медь (окисная)	250-300	88,0	55,7	63,2
2	Кадмий	390-400	73,8	62,0	83,8
3	Цинк	390-400	52,2	48,3	92,7
4	Кальций	390-400	3,3	1,2	-
5	Стронций	390-400	0,0	0,0	-
6	Барий	390-400	1,1	0,0	-
7	Алюминий	390-400	0,0	0,0	-
8	Железо (окисное)	390-400	6,1	1,3	-
9	Никель	390-400	6,0	4,2	-
10	Олово	390-400	0,0	0,0	-
11	Ртуть (20%, все на $Ca_3(PO_4)_3$)	320-330	4,8	2,4	-
12	Серебро (20%, все % фосфата серебра на $Ca_3(PO_4)_3$)	200-300	6,0	2,6	-
13	Фосфат серебра	200-300	44,6	35,2	78,8

Как видно из данных таблиц наибольший активность проявляет фосфат меди. Вызывает удивление относительно высокая селективность фосфата меди, так как хорошо известна способность оксидов меди к относительной поликонденсации ацетилена и его производных [83; с.557].

Фосфаты ртути и серебра не проявляют достаточную активность в реакции гидратации ацетилена. Фосфатные катализаторы гидратации очень чувствительны к природе носителя.

Лучшие результаты получены при использовании в качестве носителей активного компонента средних фосфатов кальция, стронция и бария на пемзе диоксида кремния и активном угле активность катализаторов намного ниже. Установлены, что по относительной активности молибдаты располагается в ряд: $Ni < Sn \approx Bi < Hg < Pb < Co < Ca < Mn < Zn < Cd$.

Кинетика и механизм гидратации ацетилена на кадмий-кальций фосфатном катализаторе изучены явно недостаточно [84; с.230].

Поэтому наиболее детально исследована кинетика процесса на катализаторах H_3PO_4/AU (активированный уголь) и $Zn_3(PO_4)_2$ в работах [85; с.237-248, 86; с.589]. Установлено, что на катализаторе H_3PO_4/AU в интервале температур 260-300°C реакция протекает в жидкой пленке фосфорной кислоты на поверхности угля. Скорость реакции не зависит от парциального давления воды и описывается уравнением $r = kP_{C_2H_2}h_0$.

Значение констант при отнесении скорости реакции ко всему объему катализатора (объем H_3PO_4 составляет 5% от общего объема равны: $k_{302^oC} = 1,2 \pm 0,1$ моль/л^{*}ч^{*}МПа). При $P_{H_2O} = 0,061$ МПа температурах 302°C и 261°C значение h_0 собственно равны 20,9 и 36,3 константы кинетического уравнения несколько меняются при варьировании P_{H_2O} , что, по мнению авторов, связано с неточностями в расчете h_0 (экстраполяция на высокие температуры).

Скорость гидратации на фосфате цинка при 270-340°C[87; с.52] описывается уравнением первого порядка по ацетилену:

$$k = 1,88 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{116,6}{T}\right) \text{ моль/м}^2\cdot\text{чМПа}$$

На основании полученных результатов показано, что механизм гидратации ацетилена, на обоих катализаторах (Hg^+ , Zn^{2+}) по существу одинаковый. В качестве лимитирующих принятые стадии образования винильного карбкатиона ($CH_2=CH^+$) и металлокарбонового катиона ($Zn-CH=CH^+$), быстро взаимодействующих с молекулой воды. Нельзя исключить также в случае $Zn(II)$, что нулевой порядок по P_{H_2O} может быть следствием сильной адсорбции H_2O на ионах цинка, а лимитирующая стадия поверхностная реакция π -комплекса цинка (II) с газообразной или адсорбированной молекулами воды.

Скорость реакции ацетилена на промышленном кадмий–кальций–фосфатном катализаторе также описывается уравнением первого порядка по ацетилену и нулевого порядка по воде. Образование побочных продуктов авторы рассматривают как результат последовательных превращений уксусного и кротонового альдегидов, протекающих по уравнениям первого порядка.



Значения констант в интервале 350-400 °C для уравнения $r_i = K_i P_i$ определяются выражениями:

$$K_1 = 2,77 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \exp\left(-\frac{8182}{T}\right), MPa^{-1}$$

$$K_2 = 1,45 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \exp\left(-\frac{5454}{T}\right), MPa^{-1}$$

$$K_3 = 0,75 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \exp\left(-\frac{7172}{T}\right), \text{ МПа}^{-1}$$

Причинами дезактивации кадмийкальцийфосфатного катализатора являются зауглероживание поверхности и образование твердых растворов фосфата кадмия в фосфате кальция. Промышленный процесс проводят при 340-400°C с 8-10 кратным избытком воды. Объемная скорость ацетилена 150-250 ч⁻¹. При этом достигается 50%-ная конверсия ацетилена при избирательности 80-90%. Наряду с ацетальдегидом образуются 10-20% побочных продуктов (ацетон, паральдегид, оксибутаналь, кротоновый альдегид и др.). Съём ацетальдегида около 150 г/л катализатора в час. Для увеличения стабильности катализатора и повышения селективности процесса рекомендуется предварительная обработка катализатора перегретым паром при 500-600°C [88; с.80-81]. Скорость гидратации метилацетилена до ацетона при 350°C и соотношении H₂O:C₃H₄ = 1,7:1 равна 20 моль/(л*ч). Другие монозамещенные ацетилены гидратируются до соответствующих кетонов с меньшими скоростями [2–3 моль/(л*час)]. Скорость гидратации двухзамещенных ацетиленов приблизительно в два раза ниже.

В работе [89; с.221-228] изучена кинетика гидратации ацетилена в газовой фазе на молибдате кобальта на носителе γ-Al₂O₃. Из экспериментальных данных, полученных при 280°C выведено уравнение начальной скорости, которая прямопропорциональна начальным давлениям ацетилена и воды. Установлено, что лимитирующая стадией является бимолекулярная реакция между ацетиленом и водой, причиной этого является то, что оба они слабо абсорбируются на поверхности катализатора. Вычислена величина энергии активации (70,914 кДж/моль) для реакции при 280-320°C.

Предложен способ получения ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена пропусканием ацетилен – паровой смеси при 340-380°C и давлении 0,4-0,5 ат. через слой кадмийкальцийфосфатного катализатора, охлаждением образующихся в этом реакционных газов между слоями катализатора [90; с.161-167].

Предложен способ получения ацетальдегида пропусканием ацетилен – паровой смеси через слой кадмийкальцийфосфатного катализатора при постоянном повышении температуры от 340 до 380°C и давлении 0,2-0,7 атм., охлаждением реакционных газов между слоями катализатора водой. В смеси с водяным паром при их раздельной подаче, причём отношение пар и газ, в реакционной зоне увеличивают с 7–8 в первом слое катализатора, до 10–14 в последнем слое [66; с.34-37].

Каталитическая парофазная гидратация ацетилена и его гомологов достаточно изучена Ю.А.Гориным с сотрудниками [91; с.990-993, 92; с.1-19].

Ими установлено, что глубина превращения однозамещенных ацетиленов зависит от природы радикала при ацетиленовой связи. По своей активности в процессе парофазной гидратации ацетилен располагается между фенилацетиленом и третичным бутилацетиленом. Показано, что по

своему действию на тройную связь замещающие группы можно расположить в следующем порядке [93; с.248]: $C_6H_5 > (CH_3)_3C - > CH_2=CH -$

Наибольшая глубина превращения наблюдалась в случае фенилацетилена и ацетилена, а наибольший выход – в случае винилацетилена и трет-бутилацетилена (таблица 1.3).

Таблица 1.3 Сравнение активности алкинов в процессе парофазной гидратации на кадмийкальцийфосфатном (ККФ) катализаторе

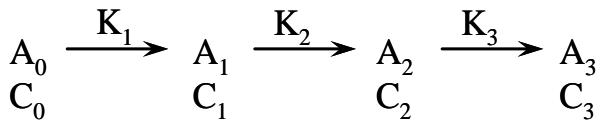
№ п.п.	Наименование		Глубина превраще- ния алкина (в %)	Выход карбонильных соединений на прореагиро- вавший алкин (моль %)
	Алкина	Полученного карбонильного соединения		
1	2	3	4	5
1	Фенил ацетилен	Ацетофенон	71,0	64,0
2	Ацетилен	Уксусной альдегид	71,0	67,0
3	Трет–бутил ацетилен	Трет–бутил- метилкетон	64,0	75,0
4	Винил ацетилен	Метилвинилкетон	36,5	70,5
5	Диметил ацетилен	Метилэтил кетон	38,5	37,2
6	Метилэтил ацетилен	Смесь метил- пропилкетона и диэтилкетона	34,3	35,0
7	Этилвинил ацетилен	Этилпропилкетон	21,8	40,4

На основании экспериментальных данных предложен механизм действия ККФ катализатора при гидратации ацетилена. При адсорбции частицы ацетилена на поверхности катализатора он попадает в среду действия иона кадмия и подвергается поляризации, причем π -электроны тройной связи смещаются в сторону положительно заряженных катиона решетки (Cd^+). Результатом взаимодействия поляризованных частиц ацетилена с Cd^+ является комплекс, имеющий положительный заряд на одном из атомов углерода.

Молекула воды также $\xrightarrow{+δ}$ адсорбируется поверхностью катализатора, причём происходит увеличение степени её поляризации под влиянием ионов решетки. Поляризованная частица воды взаимодействует с полярным комплексом, образуя виниловый спирт, который далее изомеризуется в уксусный альдегид.



Изучена кинетика процесса парофазной гидратации ацетилена [91; с.990-993]. Предположено, что образование ацетальдегида и побочных продуктов в реакции гидратации ацетилена протекает по следующей схеме:



Где C_0, C_1, C_2, C_3 – концентрация ацетилена, ацетальдегида, кротонового альдегида и прочих побочных продуктов в реакционной смеси, соответственно; k_1 – константа скорости реакции гидратации ацетилена; k_2 – константа скорости реакции превращения в кротоновый альдегид; k_3 – константа скорости суммарной реакции образования побочных продуктов.

Вычислены константы скорости гидратации ацетилена в присутствии ККФ катализатора (таблица 1.4).

Таблица 1.4 Константы скорости гидратации ацетилена в присутствии ККФ катализатора

Температура, °C	K_1 , сек $^{-1}$	k_2 , сек $^{-1}$	k_3 , сек $^{-1}$
350	1,16	0,46	1,53
370	1,17	0,60	2,18
390	2,56	0,78	3,07
Температурная зависимость констант $k_t = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$	$5,798 \cdot 10^5 e^{\frac{-16200}{RT}}$	$2,885 \cdot 10^3 e^{\frac{-10800}{RT}}$	$1,493 \cdot 10^5 e^{\frac{-14200}{RT}}$

В работах [93; с.248] рассмотрены результаты ИК–спектроскопическое исследование поверхности форм адсорбированных при комнатной температуре ацетилена, ацетальдегида и продуктов их превращения на цеолитах CdX, CdA, Cd -, Zn -, Cu -, Ag. При этом установлено, что на частично дегидратированном при 180°C CdX ацетилен, взаимодействуя с цеолитной водой, образуется прочно связанный ацетальдегид; кротоновый альдегид образуется непосредственно уже при 25°C.

1.6 Современное состояние получения ацетона

Мировые мощности по производству ацетона на текущий момент находятся на уровне 6,5 млн. тонн. Производство ацетона сосредоточено в Северной Америке, Азиатско-Тихоокеанском регионе и Западной Европе, где расположено соответственно 31 %, 30 % и 27 % мировых мощностей. В сумме на эти регионы приходится 89,4% мирового выпуска ацетона.

Около 90 % ацетона производится кумольным способом [94; с.134-136, 95; с.580-585, 96; с.61-63], в котором 0,62 тонны ацетона получается в процессе производства 1 тонны фенола. Этот метод, разработанный на основе исследований П.Г. Сергеева, Б.Д. Кружалова, Р.Ю. и М.С. Немцова, является самым экономичным и полностью изучен. Исходным сырьем является изопропилбензол. Промышленный процесс включает три стадии:

- 1) получение изопропилбензола;
- 2) окисление изопропилбензола в гидроперекись;

3) разложение гидроперекиси.

Отсутствие производства кумола в нашей республике препятствует использованию данного метода в промышленных условиях.

Ацетон также получают окислением-дегидрированием вторичного спирта – изопропанола в присутствии катализатора при температурах 450-650°C. Отсутствие сырьевой базы ставит границы в использовании данного метода в промышленных условиях в нашей республике. Кроме этого, процесс окислительного дегидрирования изопропилового спирта в паровой фазе является экзотермическим, в связи с чем возможны сильные перегревы контактной массы и разложение образующегося ацетона.

В настоящее время ацетон в развитых странах получают двумя методами: окислительным дегидрированием изопропилового спирта на металлическом катализаторе – серебро на пемзе при температурах 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 ацетилена в присутствии катализатора при температуре 460°C [1; с.24-28, 60; с.62-64].

Один из перспективных методов производства ацетона является синтез на основе ацетилена, эфирно-альдегидной фракции, и отхода производства уксусной кислоты (в составе содержится до 70 % уксусной и до 5 % муравьиной кислоты).

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

Получение ацетона гидратацией ацетилена. Реакция гидратации тройной связи катализируется протонными кислотами, основаниями, комплексами металлов, солевыми и оксидными гетерогенными катализаторами. Если ацетилен в концентрированной серной кислоте практически не присоединяет молекулу воды, то замещенные ацетилены гидратируются в более мягких условиях. Скорость реакции каталитической гидратации ацетиленовых соединений в присутствии кислот описывается уравнением первого порядка по исходным компонентам и иону гидроксония: $\tau=k[H\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}][\text{H}_3\text{O}^+]$. Как правило, лимитирующей стадией кислотно-каталитической гидратации является стадия образования алkenольного карбокатиона: $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OMe} + \text{HA} \rightarrow \text{PhCH}=\text{C}^+-\text{Me} + \text{A}^-\text{B}$; таким образом, в концентрированных растворах скорость реакции гидратации алкинов пропорциональна кислотности: $\tau_1=k[R_1\text{C}\equiv\text{CR}_2]\text{h}_0$.

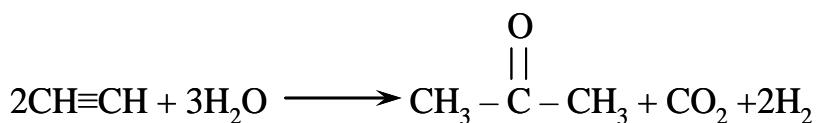
Проведением многократных экспериментов обнаружено, что химическое превращения ацетиленовых производных в присутствии воды,

может происходить в 10 – 20 %-ных растворах галогенидов цинка и кадмия при температурах 130–150°C. Впоследствии была определена активность каталитических систем на основе комплексов меди (I), серебра (II), палладия (II), родия (III), рутения (III), марганца (II – IV), платины(II). Наибольшая скорость реакции установлена в растворах комплексов одновалентной меди.

В литературе имеются сведения о прямом превращении ацетилена в ацетон [97]. Большая часть ацетона, производившегося в Германии, получалась путем пропускания уксусной кислоты над цериевым катализатором при 400–500°C.



Около 540 т ацетона ежемесячно получалось непосредственно из ацетилена при гидратации его над катализатором окисью цинка.



Требуемый для этого процесса ацетилен получается крекингом метана при сгорании его в кислороде и затем охлаждением газообразных продуктов водой до 80° С. Получаемый газ, содержащий около 8% ацетилена, 3–4% углекислого газа, 24–26% окиси углерода, 54–56% водорода и 4–6% метана, насыщается водой при 80°C. После предварительного нагревания до 360° С газ пропускается над окисью цинка. Реакция экзотермическая, и температура выходящего газа достигает 450°C. Ацетон выделяется из газового потока промыванием водой, и отделяется ацетальдегид от воды перегонкой.

Предложен катализатор для синтеза ацетона прямой гидратацией ацетилена. При этом в качестве катализатора используют Fe_2O_3 -88% и Cr_2O_3 -7%. Реакцию проводят при температуре 360–380°C и объемной скорости 250 час⁻¹, соотношение вода : ацетилен 9,0÷10,6=1. Выход ацетона достигается 95,0–98,0% на прореагировавший ацетилен [98; с.56, 99; с.108–109, 100; с.237–248].

Авторами [87; с.18–21] предложен новый способ получения ацетона гидратацией ацетилена или ацетиленсодержащих газов при повышенной температуре с использованием катализатора, содержащего окисные соединения Сr в количестве 7–8% от веса катализатора. Катализатор получен из предварительно изготовленной окиси Fe, хромовой кислоты и HNO_3 в смесителе. Полученную однородную массу формуют, прокаливают при 500–600°C, охлаждают, дробят и отсеивают.

Пропусканием ацетилена через реактор, содержащий 99,9% основного вещества (40 мл кт), со скоростью 10л/час и воду в количестве 72 мл/час при температурах 360–380°C получают ацетон с выходом 28–35 % от теоретического.

Другие методы получения ацетона. Запатентован способ получения ацетона реакцией пропилена или его смеси с кислородом или воздухом при температуре 40–100°C их водно-кислотными растворами содержащими ионы $\text{Hg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ и Na^+ при их соотношении 1:0,01 – 159:20–30. Реакцию проводят

при температуре 80⁰C в течение 2,5 час со скоростью подачи 6 части реагентов в час. Показано, что без участия ионов Fe³⁺ ацетон получается в смеси с акролеином и кротоновым альдегидом. [99; с.108-109]

В следующей работе очистку ацетона, получаемого разложением кумола, производят фракционной перегонкой с непрерывной подачей гидроокисей щелочного металла NaOH или KOH в точку выше точки подачи технического ацетона. Приведены количества используемой щелочи, флегмовое число и количество теоретических тарелок. А прерывным продолжением опыта в течение 35 час получают очищенный ацетон, содержащий 3-5 г/мм уксусного и следы пропионового альдегида против 250 г/мм ацетона [101].

В предложенном способе ацетон получают дегидрированием изопропилового спирта в присутствии скелетного Zn-Cu – катализатора при температурах 160-225⁰C, объемной скорости подачи алканола 0,5 - 20 час⁻¹. При этом срок службы катализатора составляет 300-500 час, его активируют 3%-ной щелочью. Приведены примеры, показывающие зависимость выхода ацетона и скорость подачи спирта от соотношения высоты и диаметра (25x900 мм) реактора [102].

Авторами следующей работы изучено жидкофазное окисление пропилена в насадочных колонках в присутствии каталитической системы PdCl₂-CuCl₂. При этом показано, что процесс окисления CH₃CH=CH₂ начинается с химической адсорбции на поверхности катализатора и протекает как реакция псевдопервого порядка. Приведены сопоставительные результаты по протеканию реакции в насадочной колонке и в реакторе с перемешиванием [103].

Для повышения производительности синтеза ацетона усовершенствован узел ректификации последнего с дополнительным монтированием дополнительного колонна - адсорбера, который уменьшит сброс загрязненной воды на 5 т/час и производительность увеличивается на 30-35% [104].

Авторами работы [105] показано, что гидроперекиси α-C₁₀H₇CH=CHC(OOH)(CH₃)₂, этиленовых углеводородов типа α-C₁₀H₇CH=CHCH(CH₃)₂, при нагревании распадаются с образованием ацетона и альдегида α-C₁₀H₇CH₂CHO.

Предложен метод получения кетонов нагреванием альдегидов с прямой или разветвленной цепью, а также их смесей и давлении 0,1-10 атм в присутствии воды или водного пара и катализатора активированного угля, содержащего нитраты элементов Ge, Pr, Nd, Sm[106].

Вторичные нитросоединения типа: Me₂CHNO₂, MeCH(NO₂)Ef, MeCH(NO₂)Pr и др. при неполnym згорании и периодическом нагревании в безводной среде при температуре >100 до 250⁰Си давлении от атмосферного до 100 атм в присутствии катализаторов, содержащих металл VIII группы приводят к кетонам. Таким же путем из (CH₄)₂CHNO₂ во врашающемся автоклаве получают ацетон с 50% - ным выходом [107].

В следующей работе [108] изопропанол в жидкой фазе над окислами Cr_2O_3 , CrO , Cr_2O , NiO отгоняется в течение 2 часов до (в вес. %): ацетона-13,2, метилизобутилкетона-3 и 2-окси-3,3-диметилбутана-11,6. Конверсия спирта 32,9%. Наряду с метилизобутилкетоном образуется ацетон с выходом 11,2%.

При получении ацетона окислительным дегидрированием изопропилового спирта в паровой фазе смесь паров спирта и воздуха пропускают над металлическим катализатором при высокой температуре. В процессе окисления протекают также побочные реакции с образованием CO_2 , H_2O , CH_3COOH , CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. Данные о процессе изучено различными исследователями и процесс внедрен в производстве [109].

Окислением изобутиральдегида в газовой фазе при температурах 150-350 $^{\circ}\text{C}$ газом, содержащей O_2 , например воздухом в присутствии водяного пара и катализатора, состоящего из Ca , Cr_2O_3 , MgO , FeO_3 , CaO , NiO или их смесей удается получить ацетон с удовлетворительным выходом [110].

Рассмотрено извлечение ацетона из сточных вод, производство ацетона из фенола кумольным методом, производство промыванием кумолом, разделением органической фазы от водной и дистилляцией [111].

В следующей работе ацетон получают с высокой избирательностью при низкой температуре окислением изомасляного альдегида в газовой фазе O_2 в присутствии катализатора, состоящего из MnO_2*NaOH активной Al_2O_3 [92; с.1-19].

Предложен способ получения Me_2CO и BiOH лигноцеллюлозы парами воды в присутствии минеральных кислот или гидросульфатов (рН 1-4, ≥ 1500 , > 1 атм), гидролизом в присутствии энзимов и ферментацией гидролизата (Гд.). После гидролиза и перед ферментацией Гд стерилизуют (>500 , 10-60 мин) в присутствии гидроксидов или карбонатов М (Al, Mg и /или Ca) при концентрации ионов М 0,3-10 г/л, поддерживая рН 3-11 (6-8) добавкой KOH, NaOH или NH₄OH [93; с.248].

Изящный способ синтеза ацетона из пропилена предложили японские ученые [94; с.134-136]. Каталитическое парофазное окисление пропилена кислородом и водяным паром (мол : соотношение $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} < 0,1$) при 150-400 $^{\circ}\text{C}$ (лучше 200-300 $^{\circ}\text{C}$) и давлении 1-30 атм на катализаторе, состоящей из 15-30% окислов V, Mo или Cu на Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

Запатентован способ получения ацетона и метилизобутилкетона [95; с.583-585] методом контактирования изопропанола с катализатором CuCr_2O_4 при температуре 200-300 $^{\circ}\text{C}$. Выходы CH_3COCH_3 (I) и $\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$ (II) составляет соответственно: I - 67,5% и II - 16%, и при этом образуется дизобутилкетон - 5,7 % и окись мезитила - 0,3 %.

В работе [96; с.61-63] 2-метилбутен-2 окисляется в присутствии катализатора мезо-тетрафенилпорфиринахлорид Fe^{3+} при 25 $^{\circ}\text{C}$ и наряду с другими ненасыщенными кетонами образуется ацетон с выходом 20 %. Реакция протекает с периодом индукции ~ 2 -3 час; окончание периода индукции совпадает с переходом катализатора в димер, связанный кислородным мостиком.

Предложен способ [97, 98; с.56] дегидрирования изопропанола при температуре 270-320°C в присутствии катализатора – гумбринда, модифицированного KOH и содержащего 5% Cu при толщине слоя 150 мм и объемной скоростью подачи изопропанола 0,78 час⁻¹ получают катализат, содержащий 92,7% ацетона.

Авторами работы [99; с.108-109] показано, что окисление пропилена кислородом в присутствии растворов солей PdCl₂, CuCl₂ в 70%-ном водном спирте при их концентрации (моль/л) 0,03, 1,5 соответственно приводит к ацетону.

Алифатические насыщенные кетоны, например метилэтилкетон [99 с.108-109], получают каталитическими окислением вторичного C₄H₉OH парокислородной смеси, содержащую 40-70% O₂, при 520°C, объемной скорости подачи 12 час⁻¹. Аналогично ацетон получают окислением изопропанола. Выход CH₃COCH₃ за один проход 76% при степени конверсии 80% и селективности 95%.

Авторами [100 с.237-248] исследовано фотохимическое окисление первичных и вторичных спиртов при действии FeCl₃, приводящее к альдегидам и кетонам. Выявлено, что при облучении УФ-светом (CH₃)₂CHOH в течение 10 часов с 100% выходом образуется ацетон. С увеличением длины цепи спирта, циклизуется выход продукта и эти зависимости проявляются для вторичных спиртов. Этот факт объясняют конкурирующей с окислением COH-группы реакцией промежуточных радикалов с углеводородной частью спирта.

Ацетон может быть получен разложением уксусной кислоты при пропускании ее паров через слой окиси тория или углекислых солей щелочноземельных металлов, нагретых до 400°C над окисью церия при 425°C, при этом выход ацетона на окиси церия достигает 95%[102]:



или же разложением уксусной кислоты при пропускании ее паров через слой окиси тория или углекислых солей щелочноземельных металлов, нагретых до 400°C. Роль углекислых солей щелочноземельных металлов можно себе представить таким образом. Пары кислоты реагируют с углекислым кальцием, вытесняют углекислоту и образуют соль кальция органической кислоты; эта соль распадается на кетон и углекислый кальций, который снова вступает в реакцию с органической кислотой и т.д[101].

В АО «Навоизот» в крупных масштабах выпускается уксусная кислота. При производстве уксусной кислоты образуется отход, содержащий в своем составе 30-35 % уксусной кислоты. В данное время этот отход не перерабатывается, а сжигается в факелях. В целях разработки высокоэффективных катализаторов из доступного сырья, учёными намиавторами был приготовлен ряд катализаторов для синтеза ацетона из уксусной кислоты. Основные характеристики приготовленных катализаторов приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5.Основные физические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов

№	Состав катализатора , %масс	Насыпная масса, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /ч	Механическая прочность, МПа	Средний пробег до регенерации, час
1	ZnO – 20,0 γ -Al ₂ O ₃ - 80,0	0,870	113,0	6,0	76,0
2	ZnO – 10,0 CuO – 10,0 γ -Al ₂ O ₃ - 80,0	0,910	126,0	6,5	80,0
3	CuO – 20,0 Al ₂ O ₃ - 80,0	0,850	165,0	6,2	67,0
4	CuO – 5,0 ZnO – 5,0 Fe ₂ O ₃ – 5,0 Al ₂ O ₃ - 85,0	0,860	162,0	6,8	79,0
5	ZnO – 20,0 Бентонит – 80,0	0,900	170,0	6,4	53,0

Катализаторы готовили методом мокрого смешения, формованием, провяливанием, сушкой и прокаливанием. В целях разрыва пептидной связи, сначала смешивали алюминий оксид с 5%-ной соляной кислотой, потом добавляли порциями другие компоненты, являющимися активными центрами катализатора. Катализаторы сушили в течение 4 – 5 часов при температуре 100±10°C. Затем температуру постепенно повышали на 50°C в час, до 450°C в течение 8 часов.

Исследование в области каталитического синтеза ацетона проведены на проточной системе в реакторе из нержавеющей стали размерами dxl = 20x1000 мм с электрическим обогревом со 100 см³ насыпным объемом катализатора. Предварительно, пары уксусной кислоты пропускали через слой катализатора №1. Хроматографический анализ показал, что в составе катализата содержится ацетон – 91,0%[103].

Предлагаются катализаторы для получения ацетона из этанола на основе ZnO – CaO в мольном соотношении от 9:1 до 1:9, полученные прокаливанием смесей гидроксидов Zn и Ca при 900°C. Найдено, что оптимальным катализатором является образец, содержащий 10 моль % CaO и прокаленный при 550°C, который при температуре реакции 400°C обеспечивает 100 % конверсию этанола при селективности в отношении ацетона 91 %. Предложен механизм реакции, согласно которому лимитирующей стадией является окисление адсорбированного ацетальдегида на поверхности катализатора OH– группами [104].

Также публикуются работы о превращении этанола в газовой фазе на никель-хромовом катализаторе в интервале температур 140-240°C.

Отмечается образование ацетальдегида, диэтилового эфира, этилацетата, ацетона, H_2O , CO , CO_2 CH_4 [105].

Изучены катализитические газофазные реакции смеси двух типов превращения спиртов с образованием эфиров и кетонов на восстановленном *Cu-Kt* [105]. Рассмотрены также реакции между первичными спиртами и пропионовым альдегидом. Изучено влияние мольного соотношения компонентов и температуры реакции на выход эфиров, кетонов и альдегидов. Найдено, что при пропускании через катализатор смеси этилового и пропилового спиртов основными продуктами реакции являются пропилацетат, этилацетат, пропилпропионат, этилпропионат, этилметилкетон, диэтилкетон, ацетон, ацетальдегид, пропионовый альдегид. Обсуждается механизм протекающих процессов.

Предложен способ получения кетонов (Me_2CO , МЭК, циклогексанона) дегидрированием соответствующих спиртов. Процесс проводят в жидкой фазе в растворителе (например: в декалине, триаконтане, гексадецилдекалине) в присутствии катализатора типа *Ni*-Ренея при 170–230° (лучше 185 – 210°) и давление ~0,1 МПа. Катализатор содержит 0,1 – 10 % (лучше 0,2 – 6 %) ≥ 1 металла из группы *Ag*, *Au*, *Cu*, *Sn*, *Ge* [105].

Японскими учеными и описывается и обсуждается механизм превращения этанола в ацетон на оксидном цинк-кальциевом катализаторе. Катализитическая активность индивидуальных оксидов, смешанных катализаторов и ZnO – Na_2O в конверсии C_2H_5OH (I) в присутствии паров H_2O изучена в проточном реакторе при температурах 623–723°К. Найдено, что оптимальным катализатором является образец содержащий 10 моль % CaO и прокаленный при 773°К, который при температуре реакции 674°К обеспечивает 100 % конверсию I при селективности в отношении ацетона 91%. Предложен механизм реакции, согласно которому лимитирующей стадией является окисление адсорбированного ацетальдегида поверхности OH - группами [106, 107].

Предлагается приготовление носителя для катализатора получения ацетона из этилового спирта – оксида алюминия с низкой плотностью. Оксид алюминия с низкой плотностью и высокой абразивной устойчивостью готовят в виде частиц размером 1 – 35 мкм путем частичной регидратации Al_2O_3 во влажной атмосфере, смешения регидратированного Al_2O_3 с водой, формования в гранулы заданного размера и прокаливания при температуре 450–650°C [108]. Продукт содержит макропоры диаметром >1000 Å; объемом пор 0,03 мл/г. При использовании материала в качестве носителя получают крупные гранулы.

Также предлагается получение $\gamma-Al_2O_3$ из алюмината щелочных металлов. $\gamma-Al_2O_3$ получают из алюминатов щелочных металлов при нейтрализации последних раствором минеральных кислот в присутствии органической кислоты [109]. Далее гидроокись прокаливают. В качестве сильной кислоты используют 7 $NHNO_3$, в качестве добавки слабой кислоты применяют лимонную, малеиновую или масляную кислоты или их соли. Гидрат $\gamma-Al_2O_3$ получают дальнейшим прокаливанием при ~550°C.

Полученный Al_2O_3 имеет удельную поверхность 250-440 м²/г, размер пор 70 – 1000 \AA . Такой Al_2O_3 используют в качестве носителя при приготовлении полифункциональных катализаторов типа $Co - Mo - Km$.

Для приготовления высокопористого и прочного катализаторного носителя рекомендуется смешивание неорганических волокон и порошка материала носителя, формование материала, сушка и прокаливание. В качестве волокнистой основы носителя используют TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ или $Sr(OH)_2$. В качестве неорганического волокнистого материала применяют стеклянное волокно, минеральное волокно, металлическую вату, шлаковату или керамическое волокно. В качестве примера приводят суспензию, которая прилучается из метатитановой кислоты: данный продукт сушат и измельчают. Порошок смешивают с керамическим волокном, содержащий 50 масс. % SiO_2 и 50 масс. % Al_2O_3 . Смесь формуют в изделия заданной формы, сушат при 140°C и прокаливают при 450°C с получением TiO_2 -носителя для катализатора [110].

Запатентован [111] улучшенный способ карбонилирования органических соединений в частности $MeOH$ в $AcOH$, в присутствии $Rh-Km$ и $J-$ или $Br-$ содержащего промотора, в котором, с целью стабилизации Km в растворимой форме, в реакционную смесь (РС), рециркулирующую из зоны разделения в реакционную зону, добавляют стабилизатор N,N,N',N'-тетраметил-о-фенилендиамин (I) или 2,3'-дипиридил (II). Получают смесь, моделирующую РС и содержащую (в моль/л). 0,027 Fe , 0,019 Ni , 0,014 Cr , 0,007 Mo , 8,8 вода, 1,40 общий J , подвижные Me группы ($MeOH+MeJ+MeOAc$) 1,44 к 650 мл которой добавляют $Rh-Km$ и HJ . Смесь помещают во вращающийся автоклав (Ав) емк. 1,5 л, вводят CO до давл. 710 кПа, нагревают до 185°C, вводят $MeOH$ и MeJ отбирают пробы.

1.7 Современное состояние синтеза производных пиридина

Получение пиридиновых оснований из ацетиленовых соединений

В последние годы в нашей республике и ряде зарубежных стран проводятся усиленные работы по синтезу новых дешевых химических средств защиты растений, лекарственных препаратов, красителей, ингибиторов коррозии металлов, экстрагентов, ряда лигандов для получения комплексов с учетом естественного и последующего их воздействия на окружающую среду. В этом аспекте весьма перспективными являются препараты на основе пиридина и различных его производных [112; с.125]. Следует также подчеркнуть, что они выгодно отличаются от подобных других соединений повышенной эффективностью при относительно малых дозах, быстро разрушаются, т.е. не накапливаются в испытуемых объектах.

Как уже отмечалось, в настоящее время основным источником получения большинства пиридиновых оснований (ПО) все еще остается коксохимическая промышленность. По имеющимся данным [113; с.588-599] при коксовании угля образуется более 80 гомологов пиридина, причем их разделение на индивидуальные вещества является очень трудоемким процессом. В целом мировая добыча ПО этим путем совершенно недостаточна для удовлетворения потребностей. Такое обстоятельство делает

крайне необходимым обратить особое внимание на разработку высокопроизводительных способов синтеза данных соединений.

Существующие до сих пор синтетические методы получения ПО условно можно разделить на следующие группы:

- а) получение по реакции Ганча;
- б) синтез по реакции Байера-Чичибабина;
- в) получение на основе ацетиленовых соединений;
- г) синтез из некоторых гетероциклических соединений.

Имеются и некоторые другие способы получения ПО. Однако они либо малозначимы или же исследования по ним носят сугубо промышленный характер.

В дальнейшем эта реакция была подробно исследована в работах [114; 115; 116; с.1089-1093], в основном, с целью подбора эффективного катализатора для данного процесса и установления оптимальных условий его осуществления.

Например, Исигуро и другие [112; с.125,113; с.588-599] провели аммонолиз ацетилена в проточном реакторе над катализатором, полученным на основе каолина. При этом образовывались монометилпиридины, 2-метил-5-этилпиридин(2-М-5-ЭП) и ацетонитрил. Установлено, что в зависимости от природы применяемых катализаторов реакцию можно направить в сторону образования либо ПО или же ацетонитрила. В случае использования в качестве катализаторов оксидов хрома, тория и железа, а также хлорида и сульфата цинка преимущественно синтезируется ацетонитрил, а при применении же фосфатов, оксидов и хроматов кадмия и цинка, в основном, ПО.

В то же время по данным работ [112; с.125, 113; с.588-599] конденсацией ацетилена и аммиака в присутствии катализаторов - хлоридов кадмия, цинка и железа получены ПО, т.е. при этом имеется определенная аналогия с результатами предыдущих авторов.

В случае реакций ацетилена с аммиаком при 290-400 °C в присутствии солей ртути, меди, кадмия или железа на носителях образуются гомологи пиридина с 65%-ным выходом по катализату. Проводили конденсацию ацетилена с аммиаком над оксидом цинка, нанесенным на оксид алюминия и промотированного небольшими количествами (до 0,2%) оксида хрома. При этом установлено, что в качестве главного продукта получается ацетонитрил. Замена активного компонента катализатора - оксида цинка оксидом хрома и молибдатом аммония приводит к сдвигу направления процесса в сторону синтеза гетероциклических соединений. Отсюда следует, что оксид цинка, являясь сильным катализатором дегидрирования, ускоряет процесс образования ацетонитрила. Оксид хрома, по-видимому, служит соактиватором процесса дегидрирования промежуточного продукта взаимодействия ацетилена и аммиака - виниламина. Причем в обоих случаях синтезируются смеси со сложным составом.

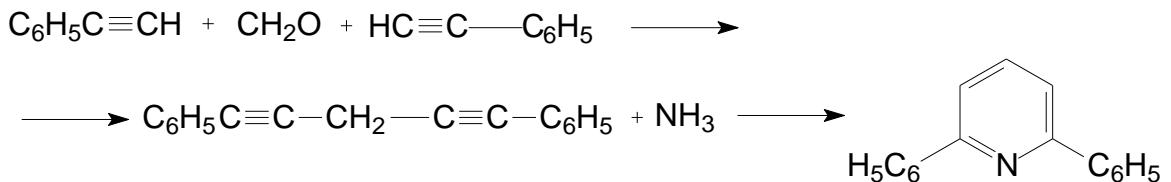
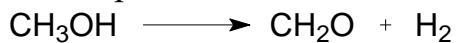
Подробно исследовано взаимодействие ацетилена с аммиаком над оксидом алюминия, промотированного щелочными металлами. Показано, что

при 550°С ацетонитрил получается с выходом 90,0% в расчете на пропреагировавший ацетилен. С повышением температуры выход ацетонитрила увеличивается; наблюдается разложение аммиака, о чем свидетельствует образование синильной кислоты. В качестве побочных продуктов синтезируются ПО и смолообразные вещества. С ростом соотношения аммиака и ацетилена количество побочных продуктов уменьшается. С целью выяснения механизма данной реакции была изучена, адсорбция аммиака на использованном катализаторе при 400 °С. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что поверхность катализатора имеет кислотные центры, на которых могут протекать как реакция полимеризации, так и процесс синтеза гетероциклических соединений. При увеличении количества аммиака в исходной смеси эти центры блокируются и реакция направляется в сторону образования ацетонитрила. Если в систему ввести пары воды, то с ростом их парциального давления в исходной смеси возрастает адсорбция воды на поверхности катализатора, вследствие чего отравляются кислотные центры. Показано, что во всех случаях лимитирующей стадией реакции является образование ацетонитрила. В работе также установлено наличие двух видов кислотных центров на поверхности катализаторов при конденсации ацетилена с аммиаком. Причем, на первых синтезируется ацетонитрил, а на вторых - ПО и некоторые побочные продукты.

Лукин Е.В. и другие [117; с.2103-2113] провели аммонолиз ацетилена над пирофосфатом кадмия, нанесенным на оксид алюминия. Изучено влияние на протекание реакции таких параметров как температура, объемная скорость подачи и мольное соотношение реагентов. Выяснено, что при температуре 400 °С, соотношении ацетилена и аммиака 1:1 и общей объемной скорости подачи смеси 80 час⁻¹ полученный конденсат содержит 2-МП (15%) и 4-МП (10%). Кроме того, обнаружены в небольших количествах также ацетонитрил, 2,4-ДМП, 2,6-ДМП и 2,4,6-ТМП.

Весьма интересные результаты получены при проведении аммонолиза ацетилена и фенилацетилена в присутствии спиртов - метанола и этанола. При этом катализаторами служили ККФ и оксид алюминия, обработанный уксусной кислотой [118; с.63-66, 119; с.18-19, 120; с.38-46, 121; с.221-224, 122; 123; с.53, 124; с.12-13, 125; с.22]. Установлено, что в среде метанола данный процесс с участием ацетилена направляется в сторону образования 3-МП и его выход достигает 14,5% по катализату. В то же время в присутствии этанола, в основном, синтезируются 2- и 4-МП. В случае же конденсации ацетилена и аммиака с применением в качестве катализатора бентонита [123; с.53] добавление низших алифатических спиртов в реакционную среду приводит к образованию преимущественно пиридина. Следует отметить, что если осуществляющую совместную конденсацию ацетилена, метанола и аммиака проводить с использованием катализаторов, содержащих оксиды цинка, хрома, железа и алюминия, то, в основном, синтезируются пиридин (22-26%) и 3-МП (24-31%) [125; с.22].

Введением метанола в зону контактирования фенилацетилена с аммиаком в качестве третьего компонента направляет процесс в сторону образования 2,6-дифенилпиридина(2,6-ДФП) [124; с.12-13]. При этом, очевидно, сначала метанол под действием высокой температуры дегидрируется до формальдегида(ФМА). Затем реакция фенилацетилена(ФА) и аммиака протекает по схеме:



В данном процессе при температуре 400 °С синтезируется 35-37% 2,6-ДФП. Замена же в этих условиях метанола на водный раствор ФМА приводит к снижению выхода 2,6-ДФП до 22%, Причем, в ходе реакции выделяется в большом количестве вода, которая весьма отрицательно оказывается на технологическое осуществление этого способа получения ПО.

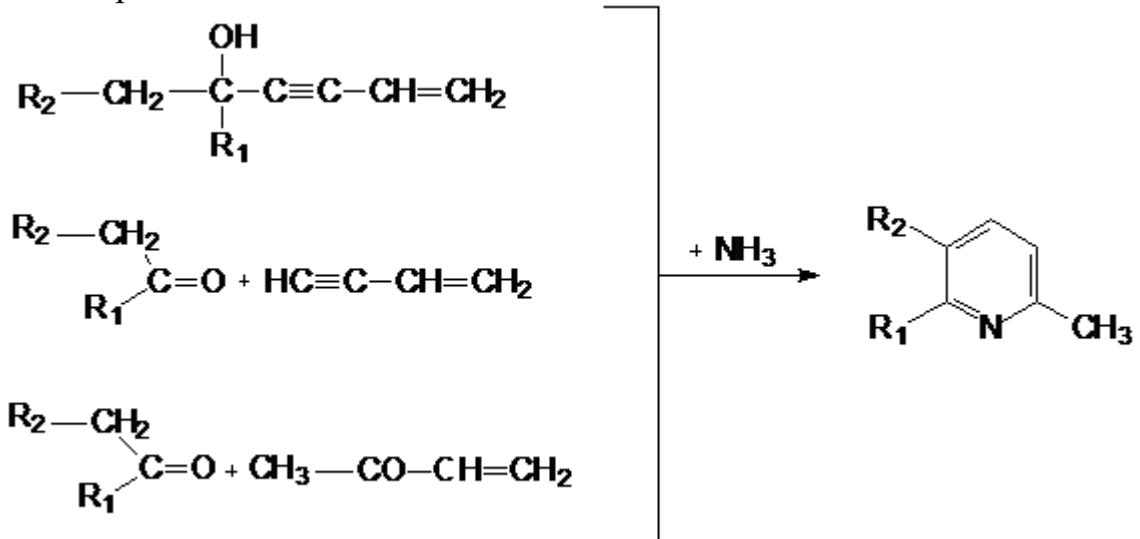
Синтезу ПОиз еще более сложных ацетиленовых соединений также посвящено несколько исследований. Так, в работе проведено взаимодействие паров дивинилацетилена с аммиаком над катализатором, состоящим из свежевосстановленных свинца и кадмия, нанесенных на оксид алюминия. При этом, в основном, образуются МП с невысокими выходами. Соответствующие производные пиридина получены и реакцией карбонильных соединений ацетиленового ряда с енаминалами.

Турабджанов С.М и другие [112; с.125] систематически исследовали процессы синтеза ПО совместной конденсацией винилацетилена и кетонов с аммиаком над катализатором - оксидом или фторидом кадмия на носителе. При этом в случае использования ДМК получается 2,4-ДМП, а при применении МЭК синтезируется 2-метил-6-этилпиридин (2-М-6-ЭП), в присутствии же метилизобутилкетона образуется 2-метил-6-изобутилпиридин(2-М-6-ИБП). Отмечено, что с увеличением молекулярной массы исходного кетона выход ПО резко падает.

В аналогичных условиях изучен аммонолиз смесей винилацетилена с ароматическими кетонами. Так, при использовании метилэтил-кетона(МЭК) получен 2-метил-6-фенилпиридин (34,8%), при наличии метилацетофенона - 2-метил-6-п-толилпиридин (30,2%), а в присутствии этилацетофенона-2-метил-6-п-этилфенилпиридин (34,5%).

Представляет определенный интерес и разработанный метод синтеза алкилпиридинов каталитической конденсацией третичных винилацетиленовых спиртов с аммиаком [112; с.125]. При этом применились дегидратирующие и циклизирующие гетерогенные катализаторы - оксид хрома или фосфат кадмия на оксиде алюминия. Показано, что использованные исходные спирты при 400-450°С сначала расщепляются на кетоны и винилацетилен, а затем последний гидратируется в

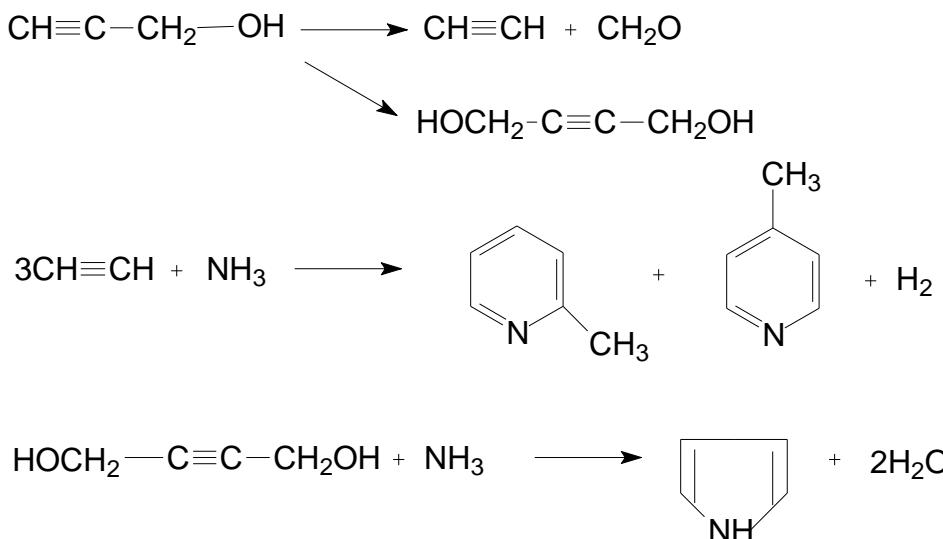
метилвинилкетон, который в свою очередь реагирует с кетоном и аммиаком приводя к образованию по схеме:



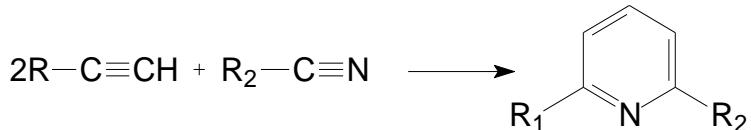
где R₁ - алкил или арил, R₂ - водород или алкил.

Причем, исходя из этого предложенного механизма удалось получить те же ПО, например, из винилацетиленов и МЭК с выходами значительно превышающими таковые при их синтезе на основе винилацетиленовых спиртов. В данном случае соответствующие алкилпиридины образуются с выходами от 28 до 49%.

Гетерогенно-катализитический синтез ПО из винилацетиленовых спиртов в дальнейшем был распространен и на обычные ацетиленовые спирты [126; с.59, 127; с.24, 128; с.38]. Так, исследовано аминирование смеси пропаргилового спирта с диметилэтинилкарбинолом (ДМЭМК) или его метиловым эфиром в присутствии ККФ катализатора. При этом получается смесь нескольких производных пиридина. Осуществление же реакции самого пропаргилового спирта с аммиаком приводит к образованию, в основном, 2- и 4-МП, а также пиррола. Синтез последнего осуществлен катализитическим диспропорционированием при повышенной температуре исходного спирта в 1,4-бутиндиол [128; с.38] и последующим взаимодействием данного продукта с аммиаком:

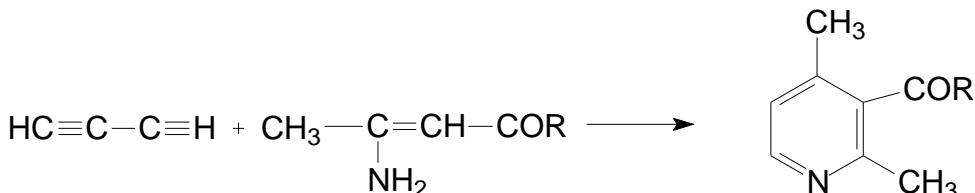


Следует отметить, что в последние годы, наряду с вышеприведенными гетерогенно-катализитическими реакциями получения ПО из ацетиленовых соединений, большое внимание уделяется также осуществлению аналогичных процессов в гомогенной среде. Например, в ряде работ [129; с.15, 130; с.16, 131; с.360-365, 132; 133;] исследована конденсация ацетиленовых углеводородов с алифатическими нитрилами с применением катализаторов - комплексных соединений кобальта.



В проведенных реакциях, если $R_1 = H$ и $R_2 = -CH_3$ то в качестве основного продукта получается 2-МП. Предполагается, что в ходе реакции образуется переходной комплекс с $C\equiv C$ связью, которая затем заменяется на $C\equiv N$ связь. Следует отметить выгодное отличие такой конденсации от вышеприведенных других способов синтеза ПО, поскольку она характеризуется высокой избирательностью относительно образования целевого продукта. Однако осуществление ее возможно лишь в довольно жестких условиях, в частности требуется высокое давление (13-25 атм.). Другими недостатками являются сложность приготовления применяемого катализатора, невозможность его регенерации и самое главное - катализатор под действием даже незначительных количеств влаги быстро теряет свою активность.

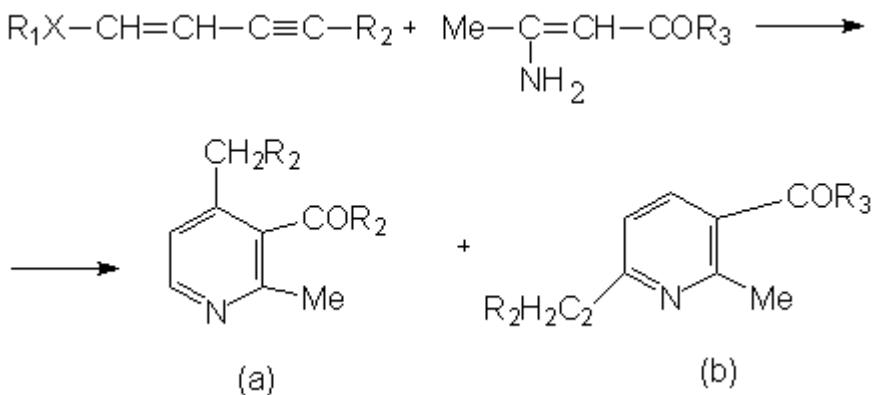
В случае же взаимодействия диацетилена с этиловым эфиром аминокротоновой кислоты или ацетилацетоимином в присутствии эквимолярных количеств металлического натрия синтезируется этиловый эфир 2,4-диметилникотиновой кислоты:



где $R = Me$ или OEt .

Следует отметить, что используемый при этом диацетилен весьма взрывоопасное соединение и поэтому данный способ получения ПО не представляет большого интереса.

Петровым А.А. с сотрудниками [134; с.1575] показано, что реакция 1,3-ениновых аминов или эфиров с этиловым эфиром β -аминокротоновой кислоты и ацетилацетониламином приводит к образованию 2,4-диметил-3-ацетилпиридина, а также эфиров 2,4- и 2,6-диалкил-3-пиридиликарбоновых кислот.



Для построения пиридиновых систем в качестве трехуглеродного донора могут применяться и 1-диалкиламино-1-алкокси-1-алкен-3-ины. При этом двухуглеродный же фрагмент поставляют енамины (например, этиловый эфир а β -аминокротоновой кислоты), а также ацетилацетонимин или цианацетамид [134; с.1575, 135; с.1115]. Основными продуктами проведенной реакции являются соответственно этиловый эфир 2-метил-4-алкилникотиновой кислоты (а) и 2-метил-6-алкил-3-ацетилпиридины (б): где R₃ - OEt(а) или Me (б)

Соотношение между количествами образовавшихся изомерных эфиров (а) и (б) диметилникотиновой кислоты установлено по данным хроматографии и снятием спектров ПМР и при этом в обоих методах полученные результаты хорошо совпадают [134; с.1575].

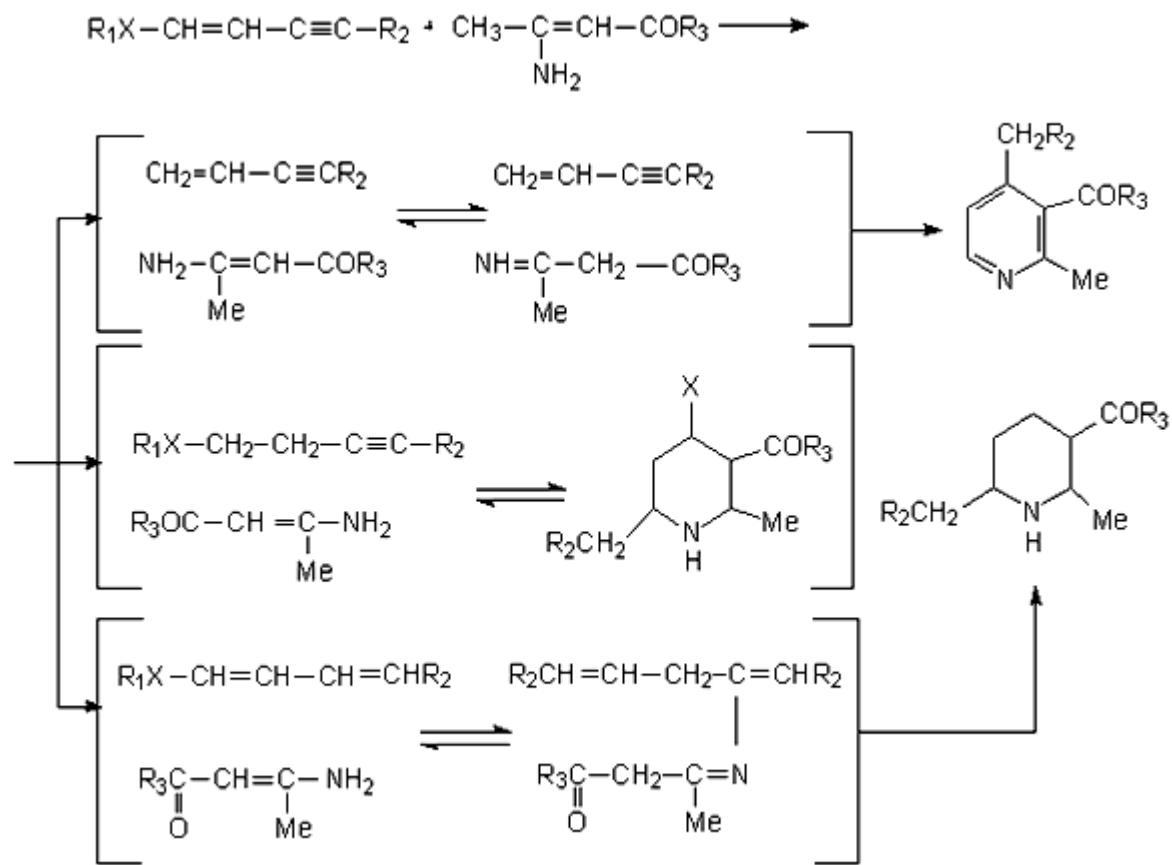
Можно предположить, что взаимодействие использованных исходных реагентов с амином происходит тремя путями:

1) переаминированием гетерогруппы с участием реакционного центра С (1) и внутримолекулярной циклизацией посредством активной метиленовой группы и $C\equiv C$ связи. При этом образуется 2,4-изомер (а);

2) присоединение по Михаэлю активной метиленовой группы к двойной связи с последующей внутримолекулярной циклизацией за счет NH-атаки, приводящей к синтезу 2,6-изомера (6);

3) нуклеофильной атакой первичной аминной функции по реакционному центру C(3) 1,3-енина и циклизацией с участием электрофильного центра C(1). В этом случае также получается 2,6-изомер (б).

В то же время процесс синтеза изомера (а) включает сначала присоединение первичной аминогруппы по электрофильному центру С(1), обладающему пониженной электронной плотностью. Такой характер реакции предполагает участие свободной аминной функции. Действительно, в ряде работ [136; с.1252-1271] доказано наличие устойчивой цис-енаминовой структуры незамещенных по азоту енаминокетонов и енаминоэфиров, стабилизированной водородной связью между азотом амино группы и кислородом карбонильной группы. Все эти направления рассматриваемой реакции можно представить следующим образом:



В целом, вышеобсужденными способами в определенной степени можно осуществить направленный синтез ряда производных пиридина. Однако из-за трудной доступности используемых исходных реагентов они в большинстве случаев представляют лишь препаративное значение.

1.8 Получение пиридиновых оснований из альдегидов и кетонов

Получение пиридиновых оснований из альдегидов и кетонов приведены в таблицах (таблица 1.6 и таблица 1.7)

Таблица 1.6. Гетерогенно-катализитический синтез ПО реакцией альдегидов с аммиаком

Альдегиды (или их смеси)	Соотношение альдегида и аммиака, моль	Состав катализатора (%)	Температура, °C	Содержание ПО в продуктах реакции (%)
Ацетальдегид	1:1,5	Цинкхром Алюминевый	400	Пиридин (2,1) 2-МП (53,6); 4-МП (35,3) 2-М-5-ЭП (7,9)
Ацетальдегид	3:1	$SiO_2(82,3) + Al_2O_3(13,0) + F_2(4,3)$	350-400	2-МП (31,0) 4-МП (22,6)
Ацетальдегид	1:0,8-1,0	Алюмосиликат АСК	400-425	2-МП (22,0) 4-МП (24,0)

Ацетальдегид + формальдегид	1:1:25	Алюмосиликата	400-425	Пиридин (35,0-38,0) 3-МП (26,0-28,0)
Ацетальдегид + формальдегид	1:1-2	$\text{SiO}_2(89)+\text{Al}_2\text{O}_3(11)+\text{BiF}_2(8)$	420	Пиридин (1,76моль) 3-МП (0,826моль) 3,5-ДМП (0,072моль)
Ацетальдегид + формальдегид	1:1:2	$\text{SiO}_2(86)+\text{Al}_2\text{O}_3(15)$	430-480	Пиридин(36,2) 2-МП(6,5) 3- и 4-МП(12,5)
Ацетальдегид + формальдегид	0,27:4-7,5	$\text{ZnO}(3)+\text{Al}_2\text{O}_3(15)+\text{SiO}_2(82)$	440	Пиридин(14,7) 2-МП(18,9) 3-МП(17,5)
Ацетальдегид + паральдегид	1:0,33-1:5	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	550-650	2-МП(31,0) 4-МП(22,6) 2-М-5-ЭП(2,3)
Ацетальдегид + формалин + метанол	1,5:1,1:2,4	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	400-500	Пиридин(35,0) 3-МП(27,0)
Паральдегид + ацетилен	1,0:2,0-1,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3(6,0)+\text{Al}_2\text{O}_3(94,0)$	375,400	2-МП(56,9-60,5)
Акролеин	1:5	$\text{BiO}_2(0,6)+\text{Al}_2\text{O}_3(13,6)+\text{SiO}_2(85,8)$	350	Пиридин(25,0) 3-МП(35,0)
Акролеин	1:2	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	200-500	Пиридин(23,5) 3-МП(40,9)
Метилакролеин	1:2	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{BPO}_4$	327-370	3,5-ДМП
Этилакролеин	1:2	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{BPO}_4$	320-370	3,5-ДЭП
Кротоновый альдегид + метанол	1,0:0,5-5,0	Фториды или иодиды $\text{Zn}+\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Mg}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	400-500	пиридин
Кротоновый альдегид + формалин	2:1-6:2	Фториды или иодиды $\text{Cd}+\text{Pb}+\text{Sn}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	100-500	пиридин
Кротоновый альдегид + формалин	2:1	$\text{CdF}_2(5)+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	500	Пиридин(28,0) 3-МП(4,0)
Кротоновый альдегид + формалин	1:0,3	$\text{MgF}_2(8)+\text{Al}_2\text{O}_3(12)+\text{SiO}_2(80)$	450	Пиридин(54,0) 3-МП(5,0)

Кротоновый альдегид + н-масляный альдегид	1:0,5-5	PbF ₂ (4,9) + Al ₂ O ₃ (15,1) + SiO ₂ (80,0)	375-450	4-метил-3- этилпиридин (26,5) 2-пропил- пиридин(10,5)
---	---------	--	---------	--

Таблица 1.7. Гетерогенно-катализитический синтез ПО из кетона и аммиака

Кетон (или их смеси)	Соотношение кетона и аммиака, моль	Состав катализатора (%)	Температура, °C	Содержание ПО в продуктах реакции, %
Диметилкетон	1:2	Al ₂ O ₃	350-400	2,4,6-ТМП
Диметилкетон	1:2	алюмосиликат	425-475	2,4,6-ТМП(29,0)
Диметилкетон	1:2	Cd ₃ (PO) ₄ + каолин	400-600	2,4,6-ТМП(36,0)
Диметилкетон	1:2	Cd ₃ (PO) ₄ + Al ₂ O ₃	400	2,4,6-ТМП(38,0)
Диметилкетон	1:2	CrWO ₄ , CdCrO ₄ , PbCrO ₄	420	2,4,6-ТМП
Диметилкетон +формальдегид	2:0,5-2,0	SiO ₂ (85) + Al ₂ O ₃ (15)	470	2,6-ДМП(41,1)
Диметилкетон +формальдегид	2:1	SiO ₂ (85) + Al ₂ O ₃ (15) пропитан PbF ₂ (4,8)	400	2-МП 3-МП 2,6-ДМП 2,4,6-ТМП
Диметилкетон +н-масляный альдегид + формальдегид	4,6:9:1-4,6	Al ₂ O ₃ + PbF ₂ (4,9)	400	2,6-ДМП 2-М-5-ЭП 3,5-диэтилпиридин
Диметилкетон + метилэтилкетон	0,7:1-2	Ca – Ni-фосфат	360-600	2,3,6-ТМП(38,0)
Диметилкетон +метилвинилкетон	1:1:3	Ca ₃ (PO) ₄ (20) + Al ₂ O ₃ (80)	400	2,4,6-ТМП(56,2)
Метилэтилкетон	1:3	Кальцийникель -фосфат	400	2,3,6-ТМП(38,0)
Метилэтилкетон	1:2	Cd ₃ (PO) ₄ + Al ₂ O ₃	400	2,3,4-ТМП 2,3,6-ТМП
Метилэтилкетон	1:1,5-1,2	CoO(4-10) +	375-	2,4,6-ТМП

		Al_2O_3 (90-96)	400	
Метилпропил-кетон	1:3	Кальцийникель-фосфат	350-400	2,4,6-ТМ-3-ЭП
Метилфенил-кетон	1:3	Кальцийникель-фосфат	350-500	2,4,6-ТФП
Этилфенил-кетон + метилвинил-кетон	2:1:2	$\text{Ca}_3(\text{PO})_4(20) + \text{Al}_2\text{O}_3(80)$	380	2,5-ДМ-6-ФП(39,5)

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что пиридины могут быть получены самыми разнообразными методами. Однако, из-за малодоступности исходных реагентов и сложности технологического оформления процессов эти работы не вышли из рамки лабораторных исследований.

Выводы по I главе

В свете вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

Реакции гидратации и аммонолиза ацетилена в паровой фазе изучена недостаточно. Используемому в настоящее время для гидратации ацетилена кадмий-кальций фосфатному катализатору присущ ряд недостатков: средний выход ацетальдегида, чувствительность к температурным изменениям, малый срок службы (3 месяцев) и т.д. Кроме этого очень в малом количестве образуется ацетон.

В литературе для катализаторов в качестве носителя использованы оксид алюминия, силиката и, в единичных работах, асбест. Использование в качестве носителя бентонита мало исследовано. В тоже время нашей республике имеется огромный запас бентонита.

Из анализа литературных материалов следует, что в настоящее время существуют многочисленные способы получения пиридиновых оснований. В этом плане, весьма повышенный интерес вызывает синтез пиридина и его производных, а также пиррола гетерогенно-катализитическими реакциями ацетиленовых соединений с аммиаком. В таких процессах обычно применяются относительно недорогие компоненты и образуются продукты в определенной степени с заранее заданной структурой. Но тем не менее и они не нашли должного практического применения, в основном, из-за их недостаточной изученности, отсутствия дешевых, высокоеффективных и селективных катализаторов для них, а также вследствие неразработанности оптимальных условий их осуществления.

В известных работах очень мало уделено вопросам научной основы разработки катализаторов. Поэтому разработка научной основы подбора новых стабильных многофункциональных катализаторов на основе местного сырья, обеспечивающих хороший выход ацетальдегида, ацетона, пиридиновых оснований, синтезируемых на основе ацетиленовых соединений, является весьма актуальной задачей. Все это вышеизложенное предопределило необходимость проведения данной научной работы.

II-ГЛАВА. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные реагенты

Ацетилен, полученный из карбида кальция, перед употреблением очищали, сушили пропусканием его черезmonoэтаноламин, концентрированную серную кислоту, а затем сушили над пятоокисью фосфора. Кроме этого использовали ацетилен с баллона (состав ацетилена – 99,42 об.%, инертные CO₂, O₂, N₂ – 0,58 об.%), а также рециркулирующий газ цеха 007 (производства ацетальдегида ОАО «Новоиазот»), содержащий около 80 об.% ацетилена, а также метан, водород, кислород, окись углерода, двуокись углерода и следы кислых примесей органического характера (уксусная кислота, ацетальдегид и др.). Ниже приведен список использованных реагентов:

- 1) ацетилен «карбидный», а также пиролизный (производства АО «Новоиазот»);
- 2) уксусная кислота 98% ГОСТ 61-75 производства ОАО Новоиазот;
- 3) гидрат оксида алюминия по ТУ 6-03714-78 (ППП-33%);
- 4) оксид цинка по ТУ 6-09-4061-75;
- 5) фторид цинка по ТУ 6-09-1697-77;
- 6) плавиковая кислота марки «Техническая»;
- 7) фторид кадмия по ТУ 6-09-4585-78;
- 8) оксид кадмия по ГОСТ 11120-75.

2.2. Методика приготовления катализаторов

2.2.1 Приготовление цинкалюминиевого катализатора

К 127 г гидроксида алюминия (ТУ 6-03-7-14-78 ПП-31-33 %) добавляли 3 г фторида цинка (ТУ 6-03-1697-77) и 17,0 г оксида цинка (ТУ 6-09-4061-75). С целью повышения механической прочности, а также создания кислотных центров на поверхности катализатора и обеспечения равномерного распределения компонентов в гидроксиде алюминия к полученной массе добавили 120 мл 3–5 %-ого раствора плавиковой кислоты. Образовавшуюся однородную массу формовали через фильтеру диаметром 4 мм, провяливали и сушили при температуре 100±5°C в течение 3-х часов, затем прокаливали при температуре 425±25°C со скоростью подъема температуры 50°C в час и поддерживали температуру 450°C в течение 3-х часов. Полученные цилиндры резали на гранулы длиной 4 мм и отсеивали от пыли. Готовый катализатор имеет состав, вес.%: ZnO – 17,0; ZnF₂ – 3,0; Al₂O₃ – 80,0.

Аналогично вышеописанным методом были приготовлены катализаторы серии КЦА, КЦФА, КФЦА, КА, КФА, ЦЖА, ЦКЖА, НХА, НФХА и другие(гл.3 табл. 3.2). В таких процессах исходные вещества должны растворяться, либо хорошо набухать или же суспендироваться в применяемой жидкой среде[137. с.328].

2.2.2. Приготовление цинкалюминиевого катализатора на пилотном оборудовании

Опытно-промышленная партия цинкалюминиевого катализатора приготовлена на опытной установке УЗКФИТИ им А.Султанова в количестве 100 кг(акт прилагается в приложении)[138;с.54].

Катализатор получали путем пептизации гидроксида алюминия ППП-33% 126 кг, кислотами 2,5 кг 36 %-ой HCl и 1,9 кг 45%-ой HF, выдерживали 1,0–2,0 часа и перемешивали в двухроторном смесителе марки 31-1100 НРК 30 минут. В полученную однородную массу при перемешивании добавляли 20 кг оксида цинка. Готовую массу загружали в шнековый гранулятор ГРШ – 90, формовали пропусканием через фильтеру диаметром 5 мм. Полученные «цилиндры» провяливали при комнатной температуре 16–24 часа, резали на куски 4,0–5,0 мм. Сушку осуществляли в сушильном шкафу ШСВ-4,5 при температуре $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ в течение $6,0\pm 0,5$ часов. Прокалку вели в печи К-800 при температуре 400–450 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5–6 часов. Катализатор отсеивали от пыли. Готовый катализатор имеет физико-эксплуатационные показатели, которые представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

№	Наименование показателей	Норма
1	2	3
1	Состав, в % масс, оксид цинка/оксид алюминия	$20,0\pm 2,0 / 80,0\pm 2,0$
2	Механическая прочность, МПа, не менее	5,0
3	Насыпной вес, г/см ³	0,75
4	Растворимость	В минеральных кислотах

Методика определения механической прочности катализатора

Механическую прочность образцов на раздавливание определяли на экстензометре типа ИПГ-1 [138. с.54] в лаборатории УзКФИТИ им. А.Султанова следующим образом:

А) измерялся размер двадцати–тридцати гранул каждого образца для расчета площади поперечного сечения гранулы;

Б) по шкале вторичного прибора определялась величина усилия, затрачиваемого на раздавливание гранул.

Величина механической прочности рассчитывалась по формуле:

$$g = \frac{P}{S} \text{ кг/см}^2$$

где g – прочность гранулы на раздавление, кг/см²

S – площадь сечения гранулы, см²

P – усилие, затраченное на раздавление, кг.

За истинную прочность принимают величину средней прочности, которую определяют по формуле: $\bar{g} = \sum g / n$

где n – число гранул, подвергшихся испытанию.

Определение пористой структуры катализатора

Пористая структура катализаторов определялась методом ртутной порометрии [139. с.22] на приборе П-ЗМ. Установка состоит из порометров низкого и высокого давления и позволяет измерять объем пор в интервале эквивалентных радиусов пор от 150 до 3500000 Å.

Определение кислотности поверхности катализатора

Исследование кислотности поверхности катализаторов pH-метрическим методом проводилось на pH-метре марки pH-673 со стеклянным электродом марки ЭСЛ-43-07. Сняты кинетические кривые зависимости pH раствора от времени контакта образцов с водой. Изменение pH раствора указывает на тип центров, которые преобладают на поверхности образца.

Рентгенограммы образцов катализаторов сняты на дифрактометре марки «ДРОН-2» (излучение CuK α , анод медный, скорость 2 град/мин)[140. с.186]. Дифтермограммы образцов катализаторов снимались на дериватографе с нагревом до 1000 °C[141;с.232, 142;с362]. Дериватограмма кадмий цинкалюминиевого катализатора приведенана рис. 3.2.

Общую активность катализаторов оценивали по степени превращения ацетилена.

Определение размеров гранул катализатора

Аппаратура.Нутромеры технические – по ГОСТ 17215.

Пинцет медицинский – по ГОСТ 21241.

Противень металлический.

Штангенциркуль – по ГОСТ 166.

Проведение испытания.Из лабораторной пробы отбирают пинцетом 10 целых гранул, не имеющих видимых повреждений и дефектов. Штангенциркулем измеряют диаметр и высоту каждой гранулы, записывая результат измерения с точностью до первого десятичного знака.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов от измерения 10 гранул.

Определение насыпной плотности катализатора

Приборы, посуда.Весы лабораторные общего назначения – по ГОСТ24104 четвертого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 5 кг.

Набор КГ-2-5 – по ГОСТ 7328.

Вибратор типа В конструкции ГроЗНИИ.

Цилиндр 2(1) – 1000 – 2 – по ГОСТ 1770.

Проведение испытания. В предварительно взвешенный с точностью до первого десятичного знака цилиндр насыпают порциями по 50,0–100,0 см³ катализатора с утряской каждый раз содержимого, постукиванием цилиндра о деревянную доску, или на вибраторе.

Наполнив цилиндр до метки, встряхивают его содержимое до тех пор, пока объем катализатора не будет постоянным и равным 1 дм³. Затем цилиндр с катализатором взвешивают с той же точностью.

Для арбитражных испытаний используется метод утряски катализатора постукиванием цилиндра, наполненного катализатором, о деревянную доску.

Обработка результатов. Насыпную плотность (X_1) в килограммах на кубический дециметр вычисляют по формуле: $X_1 = \frac{m - m_1}{V}$

где m – масса цилиндра с катализатором, кг;

m_1 – масса пустого цилиндра, кг;

V – объем катализатора, дм³.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,1 кг/дм³.

Определение механической прочности катализатора

Приборы, посуда. Прибор МП-2С конструкции института физической химии РАН или другой аналогичный прибор, или гидравлический пресс, обеспечивающий такую же точность измерения.

Пинцет медицинский – по ГОСТ 21241.

Противень металлический.

Цилиндр 2(1)-1000-2 – по ГОСТ 1770.

Штангенциркуль – по ГОСТ 166.

Подготовка к испытанию. 1 дм³ лабораторной пробы методом квартования сокращают до остатка 33–35 гранул. Из полученной пробы пинцетом удаляют гранулы, имеющие видимые повреждения (сколы, трещины). Остальные 30 гранул подвергают испытанию.

Проведение испытания. Испытываемую гранулу катализатора с измеренными с точностью до первого десятичного знака диаметром и высотой помещают на столик прибора боковой стороной. С помощью подъемного устройства прибора МП-2С нижний столик прибора подводится к верхней опоре. Затем проводится равномерная нагрузка на гранулу до разрушения. Разрушающую нагрузку фиксируют по показанию шкалы измерительного прибора в момент разрушения гранулы. После каждого измерения необходимо тщательно очищать столик и опору прибора от мелочи и пыли.

При испытании на гидравлическом прессе, предварительно отградуированном, гранулу зажимают боковой поверхностью и плавно равномерно поднимают давление до разрушения гранулы. Разрушающую нагрузку фиксируют в момент разрушения гранулы по дополнительной стрелке, показывающей максимально достигнутое давление в момент разрушения гранулы или по обратному движению стрелки индикатора.

Обработка результатов. Среднюю механическую прочность гранул

$$(X_2) \text{ в мегапаскалях вычисляют по формуле: } X_2 = \frac{A \sum_{i=1}^n P_i}{n \cdot 10 \cdot h_{cp} \cdot d_{cp}},$$

где A – градировочный коэффициент для индикатора, кг/мм или площадь сечения плунжера для пресса, см²;

P_i – показатель индикатора или давление по манометру для пресса, соответствующее моменту разрушения каждой испытуемой гранулы, мм или МПа (для пресса);

h_{cp} – среднее арифметическое значение высоты гранулы, см;

d_{cp} – среднее арифметическое значение диаметра гранулы, см;

n – количество гранул, взятых для испытания, шт.;

10 – коэффициент пересчета показаний манометра в МПа.

За результат минимальной механической прочности принимают средние арифметические результаты 5-ти минимальных значений прочности испытанных единичных гранул.

Определение массовой доли потерь катализатора при прокаливании

Приборы, посуда, реактивы. Весы лабораторные общего назначения – по ГОСТ 24104 второго класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Гири Г-2-210 – по ГОСТ 7328.

Электропечь сопротивления лабораторная СНОЛ-1,6.2,5.1/11-ИЗ – по ТУ 16-681.139 или любая другая, обеспечивающая температуру нагрева $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Эксикатор 1-140 – по ГОСТ 25336, заполненный хлоридом кальция, предварительно прокаленным при температуре $250\text{-}300^\circ\text{C}$ в течение двух часов.

Тигель низкий 3 – по ГОСТ 9147.

Кальция хлорид обезвоженный – по ТУ 6-09-4711.

Проведение анализа. 1,0000 г тонко растертого катализатора взвешивают в предварительно прокаленном до постоянной массы и взвешенном с той же точностью тигле, затем катализатор помещают в электропечь и прокаливают при температуре $(750 \pm 10)^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с той же точностью. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Обработка результатов. Массовую долю потерь катализатора при прокаливании (X_3) в процентах вычисляют по формуле: $X_3 = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$

где m – масса навески катализатора до прокаливания, г;

m_1 – масса навески катализатора после прокаливания, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,2%.

Определение массовой доли цинка в пересчете на ZnO

Применяемые реагенты, растворы. Трилон Б по ГОСТ 10652-75, 0,05 н., раствор (молярность раствора трилона Б устанавливают по раствору сульфата цинка).

Цинк сернокислый по ГОСТ 4174-69, 0,1 н. раствор.

Индикатор ксиленоловый оранжевый.

Гидроокись натрия по ГОСТ 4328-66, 4 н. и 1 н. растворы.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, 4 н. раствор.

Ацетатный буферный раствор pH 5,5 готовят смешиванием 280 мл 4 н. раствора уксусной кислоты с 250 мл 4 н. раствора гидроокиси натрия.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, 1 н. раствор.

Натрий серноватистокислый по СтСЭВ 223-75.

Колба Кн-200 ГОСТ 10394-72.

Цилиндр 1-25 ГОСТ 1770-74.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Проведение испытания. 10 мл раствора 1, приготовленного по п. 4.2.2, помещают в колбу, разбавляют до 25 мл дистиллированной водой, нейтрализуют 1 н. раствором гидрата окиси натрия до появления мути, которую растворяют в 2–3 каплях 1 н. серной кислоты. Добавляют 1 г сухого тиосульфата натрия до обесцвечивания, 10 мл буферного раствора, около 20 мг тонко растертого индикатора ксиленолового, оранжевого и оттитровывают цинк раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в желтую.

Обработка результатов. Массовую долю цинка в катализаторе в пересчете на ZnO (X_2) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,00407 \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot 10}$$

где V – объем точно 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование испытуемого раствора, мл.

0,00407 – количество окиси цинка, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора трилона Б, г.

m – масса катализатора, взятая для приготовления раствора 1 по п. 2.2.2, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,3 %.

Определение массовой доли оксида кадмия (CdO)

Метод основан на комплексонометрическом титровании кадмия в щелочной среде (рН 9,5–10,0) в присутствии индикатора сульфарсазена.

Приборы, посуда, реактивы и растворы

Весы лабораторные общего назначения – по ГОСТ 24104 второго класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Гири Г-2-210 – по ГОСТ 7328.

Электроплитка закрытого типа – по ГОСТ 14919 мощностью 800 Вт или другого типа указанной мощности.

Бюretка 1-2-2-25-0,1 – по ГОСТ 29251.

Колба Кн-2-250-34 ТХС – по ГОСТ 25336.

Колба 2-1000-2 – по ГОСТ 1770.

Мензурки 100, 500 – по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-2-10 – по ГОСТ 29169.

Пипетка 2-2-2-10 – по ГОСТ 29227.

Стакан В(Н)-1-600 ТХС – по ГОСТ 25336.

Аммиак водный – по ГОСТ 3760, концентрированный и раствор разбавленный 1:1.

Аммоний фтористый – по ГОСТ 4518, раствор с массовой долей 10%.

Аммоний хлористый – по ГОСТ 3773.

Вода дистиллированная – по ГОСТ 6709.

Кислота серная – по ГОСТ 4204, раствор с массовой долей 20%.

Раствор буферный с рН 9,5–10,0; готовят следующим образом: 54,0 г хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе

вместимостью 1 дм³, добавляют 0,35 дм³, концентрированного водного амиака, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Динатриевая соль этилендиамин – N,N,N,N-тетрауксусной кислоты 2-х водный (трилон Б) – по ГОСТ 10652, раствор концентрации с (1/2C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂·2H₂O) = 0,02 моль/дм³ (0,02 н.); готовят следующим образом: 3,7224 г трилона Б растворяют в 0,5 дм³ дистиллированной воды при нагревании, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Сульфарсазен, индикатор, раствор массовой долей 0,05 %, готовят по ГОСТ 4919,1.

Бумага лакмусовая, синяя – по ТУ 6-09-3404.

Проведение анализа. 10 см³ испытуемого раствора, приготовленного по пункту 4.7.2, пипеткой переносят в коническую колбу, нейтрализуют раствором амиака по лакмусовой бумажке, затем подкисляют раствором серной кислоты до растворения гидроксидов от одной капли. В колбу добавляют 10 см³ раствора фтористого аммония. 10 см³ буферного раствора, дистиллированную воду до общего 100 см³. 1,0 см³ раствора сульфарсазена и титруют раствором трилона Б до перехода окраски от оранжево-розовой к лимонно-зеленовато-желтой.

Обработка результатов. Массовую долю оксида кадмия (CdO) (X₅) в процентах вычисляют по формуле: $X_5 = \frac{V \cdot 0,001284 \cdot K \cdot 250 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 10 \cdot (100 - X_3)}$

где V – объем раствора трилона Б концентрации 0,02 моль/дм³, израсходованный на титрование испытуемого раствора, дм³.

0,001284 – масса оксида кадмия, соответствующая 0,001 дм³ раствора трилона Б.

K – коэффициент поправки раствора трилона Б концентрации 0,02 моль/дм³.

m – масса навески катализатора, г.

X₃ – массовая доля потерь катализатора при прокаливании, %.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,25%.

Определение массовой доли алюминия в пересчете на Al₂O₃

Применяемые реагенты и растворы. Трилон Б по ГОСТ 10652-75, 0,05 н., раствор (молярность раствора трилона Б устанавливают по раствору сульфата цинка).

Цинк сернокислый по ГОСТ 4174-69, 0,1 н. раствор.

Индикатор ксиленоловый оранжевый.

Гидроокись натрия по ГОСТ 4328-66, 4 н. и 1 н. растворы.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, 4 н. раствор.

Ацетатный буферный раствор pH 5,5.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463-16 или аммоний фтористый по ГОСТ 4513-75.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Цилиндры 1-25 и 1-50 ГОСТ 1770-74.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, 1 н. раствор.

Натрий серноватистокислый по СтСЭВ 223-75.

Колба Кн-200 ГОСТ 10394-72.

Проведение испытания. 10 мл раствора 1, приготовленного по п.4.2.2, помещают в колбу, разбавляют до 25 мл дистиллированной водой, нейтрализуют 1 н. раствором гидрата окиси натрия до появления мути, которую растворяют в 2-3 каплях 1 н. серной кислоты. Приливают 30 мл трилона Б и раствор кипятят 2-3 минуты, добавляют 150 мл дистиллированной воды, раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 мл буферного раствора, около 20 мг индикатора, титруют избыток несвязавшегося трилона Б раствором сернокислого цинка до изменения окраски раствора от зеленой к фиолетовой. К оттитрованному раствору добавляют около 1 г натрия или аммония фтористого и кипятят 3–4 минуты.

Раствор охлаждают и освободившийся трилон Б, эквивалентный содержанию аммония в пробе, оттитровывают сернокислым цинком до изменения окраски от зеленой до фиолетовой.

Обработка результатов. Массовую долю алюминия в катализаторе в пересчете на Al_2O_3 (X_3) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,00255 \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot 10}$$

где V – объем точно 0,1 н. раствора сернокислого цинка, пошедший на титрование, мл;

0,00255 – количество окиси алюминия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора сернокислого цинка, г.

m – масса катализатора, взятая для приготовления раствора 1 по п. 2.2.2, Г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,3%.

Определение массовой доли пыли и крошки

Аппаратура. Весы лабораторные общего назначения – по ГОСТ 24104 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 5 кг.

Набор КГ-2-5 – по ГОСТ 7328.

Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками, величины которых составляют не менее 60 % номинального размера гранул катализатора – по ГОСТ 3826.

Цилиндр 2-100-2 – по ГОСТ 1770.

Проведение испытания. 100 см³ катализатора взвешивают с точностью до первого десятичного знака и просеивают на сите. После отсея остаток на сите и отсев взвешивают с той же точностью.

Обработка результатов. Массовую долю пыли и крошки в (X_8) в процентах вычисляют по формуле $X_8 = \frac{m_1}{m} \cdot 100$

где m – масса пыли и крошки, г; m_1 – масса навески катализатора, г.

2.3. Методика проведения опытов

Опыты проводили на лабораторной проточной установке, схема которой приведена на рис. 2.1.

Через кран 1, ловушку 2 и реометр 3 подавалась в реактор 5 смесь реакционного газа с азотом. Через дозатор капельной воронкой подавалась вода. В верхнюю часть реактора 5 помещали около 100 см^3 крошки битого фарфора, которые выполняли функцию испарителя. Нагрев реактора осуществляли с помощью электрообогревателя. Температуры регулировали трансформатором 6, измеряли с помощью термопары 7 и фиксировали потенциометром 8. образовавшаяся парогазовая смесь охлаждалась сначала в воздушном холодильнике 10, затем в водяной холодильнике 11 и собиралась на поглотителях (4 шт.) 12.

Через 96 часов подачу ацетилена в систему прекращают. Систему продувают азотом и проводят регенерацию катализатора. Регенерацию проводят при температуре $425\text{--}450^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. После вытеснения ацетилена из системы, подают азото-воздушную смесь. Регенерацию считают законченной, когда в отходящих газах содержание диоксида углерода не превышает 0,4 %.

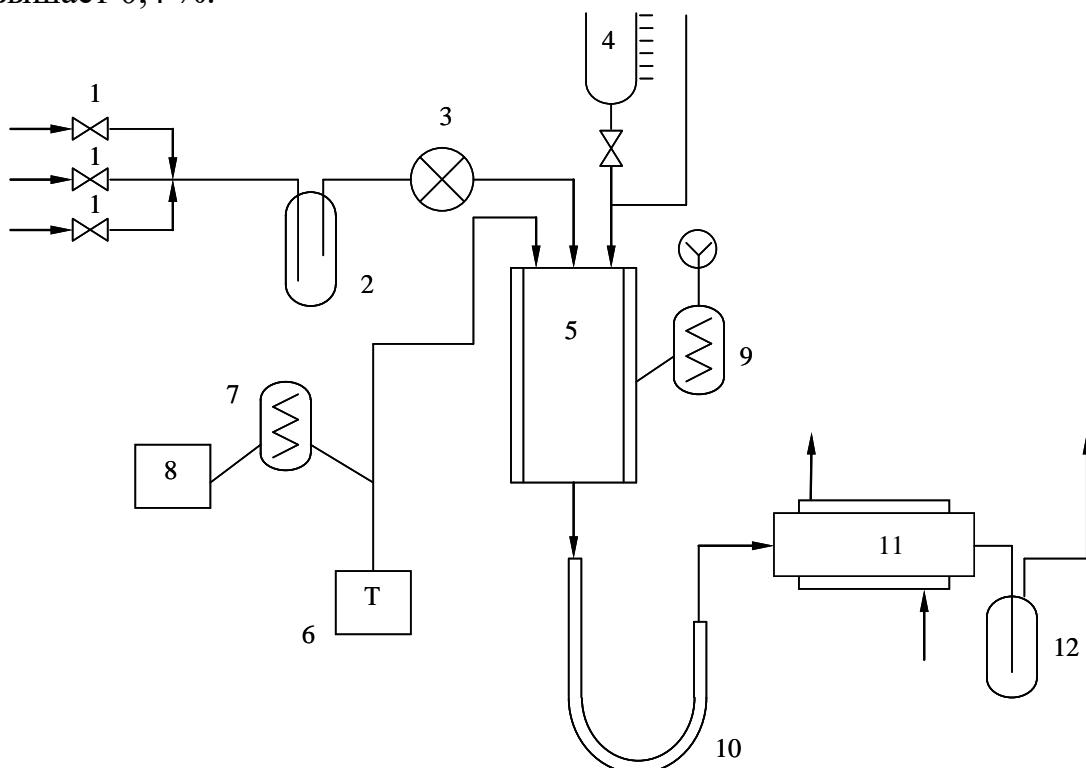


Рисунок 2.1. Лабораторная установка гидратации и аммонолиза ацетилена.

Краны 4 шт.; Ловушка; Реометр; Дозатор-капельная воронка; Реактор; Трансформатор; Термопара; Прибор показывающий температуры; Электрообогреватель; Воздушный холодильник; Водяной холодильник; Поглотители 4 шт – последовательно.

Полученные результаты на катализаторах № 6, КА-3 (CdF_2 – 10,7%; Al_2O_3 – 89,3%) и № 11, ЦА-2 (ZnO -17,8 %; Al_2O_3 – 82,8 %) приведены на таблицах 3.2.

2.4 Методика проведения анализов

Измерение массовой доли ацетальдегида, ацетона, кротонового альдегида и паральдегида в водных пробах выполняли хроматографическим методом по методике №633, утвержденной главным инженером АО «Навоизот» от 09.01.2002 г.

Назначение и область применения. Методика предназначена для выполнения изменений массовой доли ацетальдегида, ацетона, паральдегида и кротонового альдегида в водных растворах хроматографическим методом.

Диапазон измерения по

Ацетальдегиду	от 0,03 до 20,0 %
Ацетону	от 0,03 до 20,0 %
Ацетонового альдегида	от 0,03 до 20,0 %
Паральдегида	от 0,03 до 15,0 %

Продолжительность анализа 30 – 40 мин.

Метод измерения

Принцип метода – хроматографический и основан на разделении исследуемой смеси на составные компоненты в хроматографической колонне, преобразовании измерений физико-химических свойств в ионизационно-пламенном детекторе в электрический сигнал, регистрации и измерении результатов этого разделения.

Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы и материалы. Хроматограф лабораторный газовый любого типа с ионизационно-пламенным детектором. Колонка разделительная металлическая длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм.

Секундомер механический СОС, пр-26-2-000, ГОСТ 5072-79Е;

Штангенциркуль, ГОСТ 166-89;

Микрошприц, тип МШ-10, ТУ 2-833.106;

Измеритель расхода газа пенный;

Насос вакуумный любого типа;

Весы лабораторные общего назначения – класса точности модели ВЛР – 200, ГОСТ 24104 – 88Е или другого типа с наименьшим пределом взвешивания 200 г и ценой давления $0,5 \cdot 10^{-3}$ г.

Набор гирь Г-2-210, ГОСТ 7328-82Е.

Склянка пенициллиновая с самоуплотняющейся резиновой пробкой;

Азот газообразный в баллоне, ГОСТ 9293-74.

Водород газообразный в баллоне, ГОСТ 3022-80.

Марки А или от генератора водорода любого типа;

Воздух для питания пневматических приборов, средств автоматизации, ГОСТ 17433 – 80;

Сорбент: полихром (пропитанный жидкой фазой 1,2,3 – триссбетта – циан этокси) пропан, 15% от массы полихрома.

Спирт этиловый ректифицированный технический ГОСТ 18300-87;

Ацетальдегид ТУ 38.402 – 62 – 148 – 94.

Кротоновый альдегид ч., ТУ 8 – 09 – 3667 – 74.

Паральдегид синтезированный;

Ацетон ч.д.а., ГОСТ 2603-79;

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Подготовка к выполнению измерений

Подготовка хроматографической колонки

Перед заполнением колонку тщательно промывают этиловым спиртом и продувают воздухом заполняют колонку сорбентом с помощью вакуум-насоса.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа, и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в токе газа – носителе азота в течение 6–8 ч при температуре 120°C. По окончании кондиционирования подсоединяют колонку к детектору и обмыливанием проверяют газовые линии на герметичность.

Условия выполнения измерений

Температура термостата 70 – 80°C

Температура испарителя 150°C

Объемный расход газ – носителя (азота) 29 м³/ч

Объемный расход водорода и воздуха соответственно 2420 дм³/час

Объем вводимой анализируемой пробы и градуировочной смеси 1 л.

Скорость диаграммной ленты 240 мм/ч

2.5. Приготовление градировочных смесей

Градировочные смеси готовят в пенициллиновых склянках с самоуплотняющимися пробками.

Смеси на ацетальдегид, паральдегид и кротоновой альдегид в ацетоне, в смеси на ацетон – в воде.

Для этого в предварительно взвешенную пенициллиновую склянку вводят 5 см³ растворителя (ацетона или дистиллированной воды), взвешивают, затем вводят в склянку рассчитанное количество необходимого компонента, и снова взвешивают.

Приготовленную градировочную смесь тщательно перемешивают встряхиванием.

Массовую долю каждого компонента в процентах в градировочной смеси вычисляют по формуле: $C_i = \frac{m_i}{m + m_i} \cdot 100$

где m – масса растворителя (ацетона или воды), г;

m_i – масса определяемого компонента, г.

Градуировка прибора. Выполнение измерений проводят методом абсолютной градуировки. Для этого 1 мкл приготовленной градуировочной смеси с помощью микрошприца вводят в испаритель хроматографа не менее трех раз. Наполученной хроматограмме измеряют высоты пиков определяемых компонентов и вычисляют их средние значения.

Градуировочный коэффициент для каждого компонента вычисляют по

$$\text{формуле: } k_i = \frac{c_i}{h_i}$$

где c_i – массовая доля определяемого компонента в градуировочной смеси, %, h_i – средняя высота пика определяемого компонента на хроматограмме градуировочной смеси, мм.

Градуировку прибора проводят 1 раз сутки, строго соблюдая условия выполнения измерений.

Выполнение измерений. Анализируемую пробу микрошприцом трижды вводят в испаритель хроматографа. Замеряют высоты пиков анализируемого компонента на хроматограмме и вычисляют их среднее значение.

Типичные хроматограммы приведены на рисунках 2.2 – 2.4.

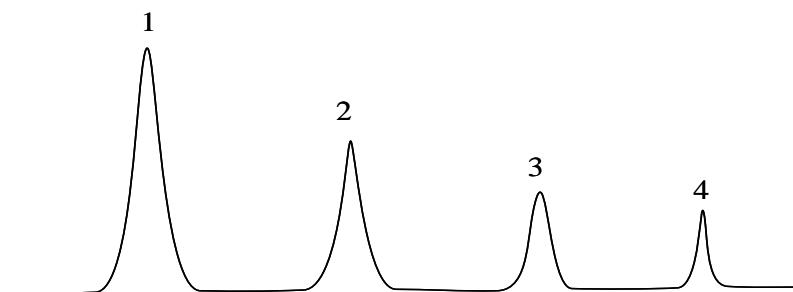


Рисунок 2.2. Хроматограмма катализата.

1. Ацетальдегид, 2. Ацетон, 3. Паральдегид, 4. Кротоновый альдегид.

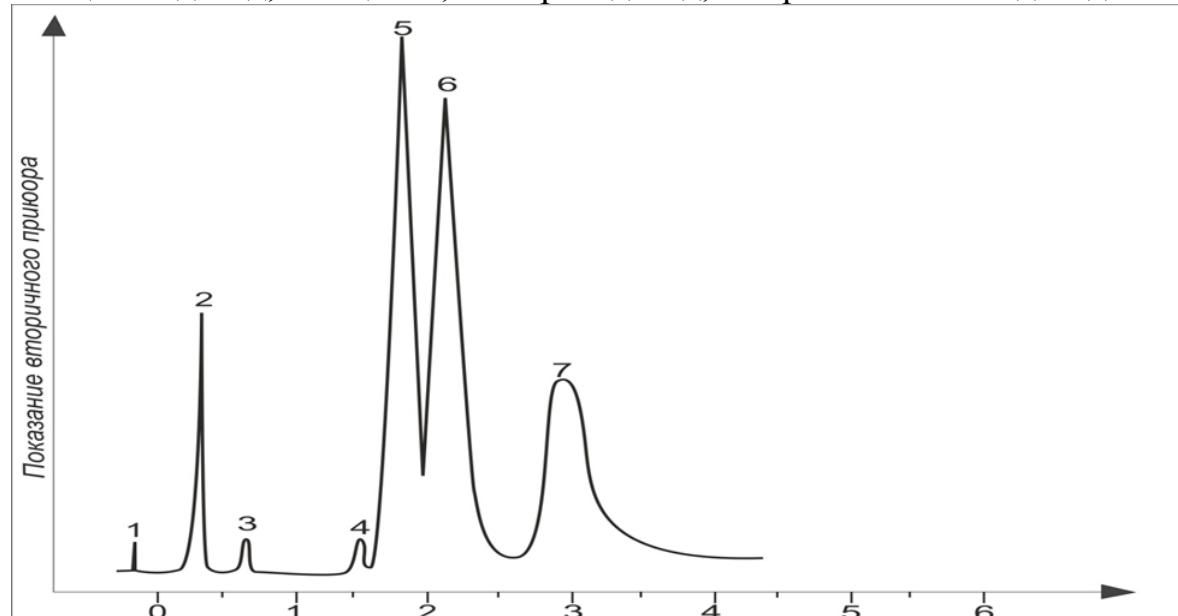
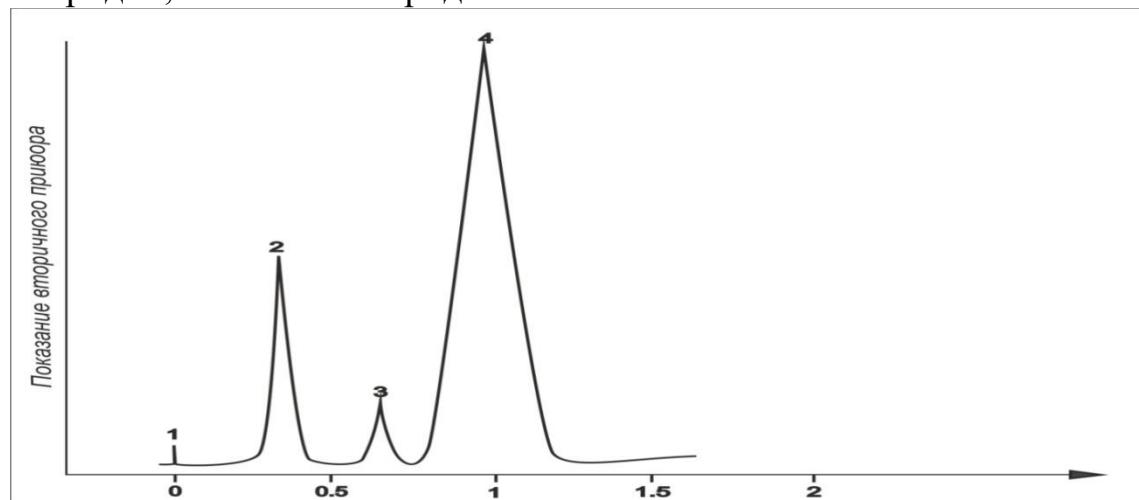


Рисунок 2.3 – Типичная хроматограмма жидкого продукта реакции ацетилена с аммиаком. $T_k = 120^{\circ}\text{C}$, внутренний стандарт – толуол. 1 – ввод

пробы, 2- ацетонитрил, 3- бензол, 4- этиламин, 5 – толуол, 6 – 2-метилпиридин, 7 – 4-метилпиридин.



1 – ввод пробы, 2- ацетилен, 3- неизвестный газ, 4- аммиак.

Рисунок 2.4 – Хроматограмма газообразных продуктов реакции ацетилена с аммиаком. Т - 80⁰С.

Вычисление результатов измерений

Массовую долю определяемого компонента (x_i) в анализируемой смеси в (%) процентах вычисляют по формуле $x_i = k_i * h_i$

где k_i – градуировочный коэффициент определяемого компонента, найденный при градуировке прибора; h_i – среднее значение высоты определяемого компонента на хроматограмме анализируемой пробы.

Выводы по II главе

Ацетилен и его производные благодаря наличию тройной связи между атомами углерода имеют весьма серьезные перспективы применения в качестве сырья для синтеза широкой номенклатуры химических продуктов. Более того, высокая энталпия образования ацетилена ($\Delta H^{\circ}29$ » - 226,7 кДж/моль) делает ацетилен одним из самых богатых энергией углеводородов. Оба этих фактора открывают широкие возможности по организации энергетических схем производства и переработки ацетилена, которые позволяют не только получать синтетические продукты, но и обеспечить себя необходимой для проведения технологических процессов энергией. Так, в ОАО «Навоиазот» (Республика Узбекистан) налажено производство ацетилена окислительным пиролизом природного газа. Пиролизные установки позволяют получать 30 тыс. тонн ацетилен в год. Планируется наращивать мощность производства ацетилена до 52 тыс. тонн в год и расширить ассортимент продуктов получаемых из ацетилена — ацетона, пиридиновых оснований, винилацетата, хлористого винила и других соединений.

III-ГЛАВА. НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГИДРАТАЦИИ И АММОНОЛИЗА АЦЕТИЛЕНА, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Как следует из обзора литературы, до сих пор одной из основных трудностей при получении ацетальдегида и ацетона гетерогенно-катализитическими методами из ацетилена является отсутствие необходимых катализаторов, удовлетворяющих предъявляемым к ним всесторонних требований. Поэтому в данной работе с самого начала поставлена задача - разработать новые высокоэффективные каталитические системы по возможности с использованием местного минерального сырья. Также применялся ряд оксидов и солей металлов переменной валентности, в присутствии которых ранее непроводились реакции гидратации ацетилена. При этом естественно их сочетание в каталитических системах существенно отличалось от предыдущих работ. Кроме того, сравнивая различные методы приготовления гетерогенных катализаторов, определили наиболее подходящие из них для разрабатываемых новых систем.

3.1. Некоторые принципы подбора и приготовления катализаторов, предполагаемые механизмы их формирования

Следует отметить что гетерогенно-катализитическое получение ацетальдегида и ацетона как в жидкой, так и паровой или газовой фазах на основе ацетилена относится к сложным процессам, характеризующимся протеканием ряда параллельных и последовательных реакций, включающая реакции, присоединения воды к тройной связи, изомеризации, дегидрирования и др. сочетание всех этих процессов возможно в паровой фазе при наличии катализаторов, обладающих полифункциональными свойствами. Используемые же катализаторы преимущественно должны их ускорять.

Анализ известных работ показал, что из-за отсутствия единой теории гетерогенного катализа подбор катализаторов для синтеза ацетальдегида и ацетона из ацетилена осуществлялся, в основном, эмпирически. В тоже время имеющими литературные данные в определенной степени позволяют предполагать какими именно необходимыми свойствами должен обладать тот или иной исходный компонент, используемый для их приготовления.

Так в парофазной гетероциклизации ацетилена и его производных, где имеют место преимущественно радикальные процессы, применяют соединения цинка [143; с.114-118, 144; с.6-9], кадмия [145; с.248-250, 146; с.20-23, 147; с.22-24, 148; с.44-46, 149; с.110-112], хрома [150; с.113-115, 151; с.128-130, 152; с.151-153, 153; с.122-124], ртути [154; с.128-130] и некоторых других металлов на носителях в виде оксидов, фосфатов, молибдатов, вольфраматов, пирофосфатов, сульфидов, ванадатов и фторидов.

Согласно [155; с.150] относительно подбора активных и селективных катализаторов, ацетилен и его производные реагируют с катализатором по типу донорно-акцепторного взаимодействия, т.е. активация ацетилена осуществляется как за счет поляризации молекулы в результате смещения плотности p-электронов на свободные s-орбитали иона металла и как следствие протонизации молекулы ацетилена в комплексе, так и за счет

образования дативной π -связи путем перехода d-электронов металла на разрыхляющую орбиталь ацетиленовой связи. Способность к образованию дативной π -связи зависит от подвижности d-электронов центрального атома и может быть охарактеризована величиной потенциала ионизации иона. Катализатор должен быть активным и к присоединяющей молекуле, в результате чего на его поверхности образуется тройной комплекс, перераспределение внутри которого приводит к продуктам реакции [156; с.134-135, 157; с.140-141, 158; с.126-127, 159; с.138-140]. Причем, данное положение применимо, в основном, к жидкофазным процессам, поскольку такого рода тройные комплексы существуют лишь до температуры 400 К [160; с.102-105].

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что ацетиленовые соединения на катализаторе при температуре выше 500 К не способны образовывать тройные комплексы, сильно реагирующие с образованием органических соединений. По-видимому, исходные реагенты на поверхности катализатора образуют отдельные комплексы, в результате дальнейших превращений которых происходит их гидратации в соответствующие карбонилные продукты [161; с.100-102, 162; с.25-30].

В ряде реакций ацетилена и его производных достаточно активными катализаторами являются некоторые соединения меди [163; с.34-39, 164; с.6-9]. В то же время ацетилен с медью образует взрывчатое вещество ацетиленид меди и это имеет место как в жидкофазных, так и при гетерогенных процессах [165; с.277-278]. Поэтому можно утверждать, что применение подобных катализаторов в реакциях ацетиленовых соединений не желательно.

Для таких процессов эффективными являются и катализаторы на основе соединений золота, платины, палладия и серебра [166; с.64-66, 167; с.91-96]. Однако их дороговизна сильно влияет на себестоимость синтезируемых продуктов. Оксиды и соли ртути также оказались катализически активными, но их повышенная ядовитость требует соответствующих особых условий работы с ними [168; с.5-9].

В некоторых парофазных реакциях ацетиленовых соединений наибольшую активность проявили катализаторы из соединений кадмия и цинка, т.е. имеющие в своем составе ионы металлов с предельно заполненными d-орбиталями. При этом в качестве исходных компонентов использованы их фосфаты [169; с.21-26, 170; с.21-24], оксиды, вольфраматы, ванадаты, молибдаты и хроматы [169; с.21-26]. Из них эффективным оказался кадмийкальцийфосфатный катализатор (ККФ), применяемый в настоящее время в промышленности при синтезе ацетальдегида гидратацией ацетилена [171; с.251-252].

Такие катализаторы достаточно устойчивы на температурные воздействия [172; с.29-30]. В то же время использование кислородсодержащих соединений кадмия в гетерогенных процессах нецелесообразно, поскольку они склонны к восстановлению до

металлического кадмия с его последующим уносом из реакционной зоны [173; с.51-52]. Как известно [155; с.150], металлический кадмий весьма ядовит и представляет большую опасность для окружающей среды. Поэтому во многих случаях вместо оксида используется фторид кадмия [112; с.144]. При этом выделения металлического кадмия не наблюдается.

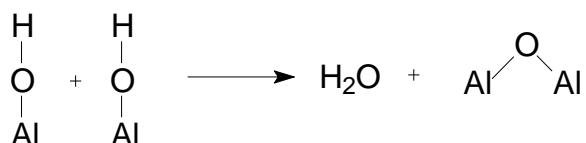
В ряде гетерогенно-катализитических реакций активными являются также соединения цинка. Они тоже трудно восстанавливаются. Некоторые из них уже успешно применяются в промышленности, например, при получении метанола из синтез-газа [112; с.125]. Особенno хорошие результаты дало использование фторида цинка как в чистом виде, так и в смесях с оксидами или фторидами других металлов переменной валентности.

Для проведения процессов синтеза фтористого винила и 1,1-дифтората на газофазным гидрофторированием ацетилена и фторированием хлористого винила высокоэффективными оказались катализаторы, приготовленные нанесением Cr_2O_3 , CoO , NiO , Fe_2O_3 , MoO , TiO_2 , CdO или $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$, а также их смесей на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [174; с.413].

Наиболее широко применяемым катализатором в гетерофазных реакциях является сам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [175; с.12-14, 176; с.421-422]. Его обычно получают методом термической дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$. При этом образовавшийся продукт не является чистым Al_2O_3 , поскольку содержит в своем составе в зависимости от условий дегидратации определенное количество непрореагированного исходного компонента и до 5 % воды.

Обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ минеральными и органическими кислотами [177; с.9-12, 178; с.82-84] повышает кислотность его поверхности, что в свою очередь и приводит к возрастанию конверсии субстратов. Так, в работе [179; с.152-154] показано, что в случае обработки плавиковой кислотой (2,8-6,0%) его кислотность увеличивается от 0,53 до 0,80 мл/0,1 н $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ на 1 г катализатора и соответственно повышается превращение взятых субстратов в 50-60 раз.

Ранее [180; с.9-12] предполагалось, что на поверхности оксида алюминия OH-группы ведут себя как кислотные центры Бренстеда. Когда же в процессе дегидратации из двух гидроксильных групп образуется молекула воды, то на поверхности остается связанный кислород в виде напряженного кислородного мостика:



Однако в настоящее время перешли к представлению о том, что две реагирующие соседние OH-группы оставляют после себя непокрытым один из атомов алюминия, который из-за дефицита электронов ведет себя как кислотный центр Льюиса. Такие разнообразные кислотные участки всегда рассматривались как каталитически активные центры на поверхности оксида алюминия [180; с.9-12]. Причем образование тех или иных кислотных центров сильно зависит от термообработки исходного $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Все это позволяет предположить, что появление активности у γ - Al_2O_3 в ряде реакций ацетиленовых соединений объясняется ее кислотными свойствами. Значения работы выхода электрона и атомного радиуса алюминия γ - Al_2O_3 составляют соответственно 4,7 э.в. и 1,Å [179; с.152-154]. Они близки к параметрам катализаторов d-металлами, способными активировать ацетиленовые соединения в их различных реакциях, в частности, в процессе гидратации.

В отдельных гетерогенных реакциях широко используются в качестве катализаторов соединения металлов, у которых d-орбитали незаполнены электронами. Большинству этих металлов присуща поливалентность. Причем переход элемента из одного валентного состояния в другое связан с определенными энергетическими изменениями, которые, по-видимому, соответствуют энергии активации реакции в присутствии выбранного катализатора. К таким металлам, прежде всего, относятся элементы группы хрома и железа. Так, оксиды железа в сочетании с промоторами [181; с.56-58, 182; с.90-94] ускоряют процесс синтеза аммиака. Сам оксид хрома (III) [155; с.150] эффективно катализирует внутри- и межмолекулярную дегидратацию спиртов. Кроме того, при дегидроциклизации применяется оксид хрома (III), нанесенный на носитель, в качестве которого использован γ - Al_2O_3 . Никель и его соединения обладают дегидратирующими свойствами [183; с.82-84, 184; с.413]. Необходимо отметить, что атомные радиусы приведенных металлов близки к межатомному расстоянию С~С связи.

Таким образом, исходя из вышеизложенных литературных материалов по некоторым гетерогенно-катализитическим контактам, а также относящимся к ним отдельным соображениям, в данной работе для разработки новых катализаторов использовали следующие исходные химические реагенты с соответствующими товарными знаками: γ - Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NiF_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CaO , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, P_2O_5 , ZnO , ZnF_2 , CdO, CdF_2 , AlF_3 , Cr_2O_3 и NiF_2 . Кроме того, в процессе получения катализаторов в ряде случаев применялись соляная, уксусная и фтористоводородная кислоты.

При этом наряду с активностью катализаторов на основе взятых компонентов учитывались и такие показатели последних как их доступность, себестоимость, токсичность, растворимость или набухание в воде, вяжущая способность, возможность получения из них контактов, достаточно устойчивых к механическим и температурным воздействиям, и т.д.

В то же время следует отметить, что большинство вышеприведенных реагентов у нас производится. Поэтому особое внимание уделялось также и на получение катализаторов с использованием широкодоступного местного сырья. Одним из них является бентонитовая глина крупные залежи которой находятся в Навбахоре Навоинской области Узбекистана. Состав бентонита приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Химический состав бентонита

№п/п	Химический состав	Масс, %
1	2	3

1	SiO_2	57,91
2	TiO_2	0,35
3	Al_2O_3	13,69
4	Fe_2O_3	5,10
5	MgO	1,84
6	CaO	0,48
7	Na_2O	1,53
8	K_2O	1,75
9	P_2O_5	0,43
10	SO_3	0,75
11	FeO	-
12	П.П.П	16,17
Всего		100,0

Известно [185; с.68-69], что многие из этих соединений как в отдельности, так и в смеси от двух до пяти компонентов предложены в качестве контактов при получении ацетальдегида и ацетона на основе ацетилена. Применение оксида кремния, серы в виде сульфатов, фосфора в виде фосфатов для синтеза ПО давно известно [186; с.82-83, 187; с.53-56].

При разработке многокомпонентных катализаторов учитывалось еще и то, что смесь нескольких исходных соединений усиливает внутренне синергетическую активность системы, благодаря чему она приобретает многофункциональность [155; с.150]. Кроме того, применение местного сырья - бентонит в качестве носителя катализаторов, по всей вероятности, в значительной степени позволит снизить себестоимость синтезируемых целевых продуктов.

В целом, все вышеизложенное составило основные принципы подбора катализаторов для осуществления нижеприведенных реакций.

Весьма большое внимание уделялось также выбору методики создания катализаторов, поскольку от этого во многом зависит совокупность конечных показателей последних. В настоящее время существует множество способов получения катализаторов из оксидов, гидроксидов и солей металлов. Среди них наиболее эффективными оказались следующие:

- а) нанесение активного соединения на поверхность инертной подложки ("горячая пропитка");
- б) совместное осаждение компонентов из раствора;
- в) суспендирование смешиванием исходных веществ (если они нерастворимы).

Приготовление катализаторов этими методами подробно описано в ряде работ [188; с.143-148, 189; с.148-153]. При использовании каждого из них в конкретном случае прежде всего учитывались вышеупомянутые характерные показатели исходных реагентов.

Таким образом для проведения реакций синтеза ацетальдегида и ацетона разработано 25катализаторов и они приведены в таблице 3.2. Все приведенные в таблице катализаторы приготовили методом

суспенсирования. Кроме того, в отдельных случаях с целью увеличения кислотности поверхности катализаторы обрабатывали уксусной или соляной кислотами.

Следует отметить, что образование многокомпонентных гетерогенно-катализитических систем всегда весьма сложный и многоступенчатый процесс [155; с.150]. В качестве примера приводим предполагаемый механизм формирования катализаторов серии НФХА и НХА с учетом имеющихся по ним некоторых литературных материалов [155; с.150].

Так, в ходе приготовления этих катализаторов сначала один из использованных сокомпонентов – Al(OH)_3 пептизировался 5%-ным раствором фтористоводородной кислоты. Применение последнего дает возможность увеличить механическую прочность и многофункциональность получаемого катализатора.

Таблица 3.2. Состав приготовленных катализаторов

№	Исходный состав смеси компонентов, г	Состав катализатора, %	Условное обозначение катализаторов
1	$\text{CdF}_2 - 3\text{г} + \text{ZnO} - 15\text{г}$ + $\text{AlF}_3 - 2\text{г} + \text{Al(OH)}_3 - 122,4\text{г}$	$\text{CdF}_2 - 3,0$ $\text{ZnO} - 15,0$ $\text{AlF}_3 - 2,0$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 80,0$	КЦФА-1
2	$\text{CdF}_2 - 10\text{г} + \text{ZnO} - 5\text{г} +$ $\text{AlF}_3 - 5\text{г} + \text{Al(OH)}_3 - 122,4\text{г}$	$\text{CdF}_2 - 10,0$ $\text{ZnO} - 5,0$ $\text{AlF}_3 - 5,0\text{ и } \text{Al}_2\text{O}_3 - 80,0$	КЦФА-2
3	$\text{CdF}_2 - 5\text{г} + \text{ZnO} - 10\text{г} +$ $\text{ZnF}_2 - 5\text{г} + \text{Al(OH)}_3 - 122,4\text{г}$	$\text{CdF}_2 - 5,0$ $\text{ZnO} - 10,0$ $\text{ZnF}_2 - 5,0$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 80,0$	КФЦА
4	$\text{CdF}_2 - 20\text{г} + \text{Al(OH)}_3 - 122,4\text{г}$	$\text{CdF}_2 - 20,0$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 80,0$	КА-1
5	$\text{CdF}_2 - 15\text{г} + \text{Al(OH)}_3 - 130\text{г}$	$\text{CdF}_2 - 15,0$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 85,0$	КА-2
6	$\text{CdF}_2 - 10,7\text{г} + \text{Al(OH)}_3 - 136,6\text{г}$	$\text{CdF}_2 - 10,7$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 89,3$	КА-3
7	$\text{CdF}_2 - 10\text{г} + \text{ZnF}_2 - 5\text{г} +$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O} - 12,6\text{г} +$ $\text{Al(OH)}_3 - 122,4\text{г}$	$\text{CdF}_2 - 10,0$ $\text{ZnF}_2 - 5,0$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5,0$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 80,0$	КЦЖА
8	$\text{CdF}_2 - 10\text{г} + \text{ZnO} - 10\text{г} +$ Бентонит-104г	$\text{CdF}_2 - 10,0$ $\text{ZnO} - 10,0$ Бентонит-80,0	КЦБ
9	$\text{CdF}_2 - 10\text{г} + \text{ZnO} - 5\text{г} +$ $\text{ZnF}_2 - 3\text{г} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdF}_2 - 10,0$ $\text{ZnO} - 5,0$	КЦЖБ

	– 5,05г + Бентонит-104 г	ZnF ₂ – 3,0; Fe ₂ O ₃ – 2,0 Бентонит-80,0	
10	ZnO – 10г + Al(OH) ₃ – 122,4г	ZnO – 10,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	ЦА-1
11	ZnO – 17,8г + Al(OH) ₃ – 126,6г	ZnO – 17,8 Al ₂ O ₃ – 82,8	ЦА-2
12	CdF ₂ – 15г + ZnO – 5г + Al(OH) ₃ – 122,4г	CdF ₂ – 15,0 ZnO – 5,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	КФА-1
13	CdF ₂ – 10г + ZnO – 10г + Al(OH) ₃ – 122,4г	CdF ₂ – 10,0 ZnO – 10,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	КФА-2
14	CdF ₂ – 8,43г + ZnO – 2,63г + Al(OH) ₃ – 136г	CdF ₂ – 8,43 ZnO – 2,63 Al ₂ O ₃ – осталльное	КФА-3
15	CdF ₂ – 3,88г + ZnO – 7,52г + Al(OH) ₃ – 135,5г	CdF ₂ – 3,88 ZnO – 7,52 Al ₂ O ₃ – осталльное	КФА-4
16	CdO – 10-15 + P ₂ O ₅ – 40-45 + CaO - осталльное	ООО Щелковский катализаторный завод	ККФ
17	CdO – 10-15 + P ₂ O ₅ – 40-45 + CaO - осталльное	фирма «Аввиго»	ККФ
18	ZnO – 20г + Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O – 12,6г + Al(OH) ₃ – 114,7г	ZnO – 20,0 Fe ₂ O ₃ – 5,0 Al ₂ O ₃ – 75,0	ЦЖА
19	ZnO – 5,0-10г + ZnF ₂ – 3,0-5г + CdF ₂ – 5,0-15г + Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O – 12,6 – 25,2г + Al(OH) ₃ – 101 – 114,7г	ZnO – 5,0-10,0 ZnF ₂ – 3,0-5,0 CdF ₂ – 5,0-15,0 Fe ₂ O ₃ – 5-10 Al ₂ O ₃ – 66-750	ЦКЖА
20	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O – 11,8г + Cr ₂ O ₃ – 3,0г + Al(OH) ₃ – 140,3г	NiO – 3,0 Cr ₂ O ₃ – 3,0 Al ₂ O ₃ – 94,0	HXA- 1
21	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O – 27,2г + Cr ₂ O ₃ – 3,0г + Al(OH) ₃ – 134,2г	NiO – 7,0 Cr ₂ O ₃ – 3,0 Al ₂ O ₃ – 90,0	HXA- 3
22	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O – 42,8г + Cr ₂ O ₃ – 3,0г + Al(OH) ₃ – 128,3г	NiO – 11,0 Cr ₂ O ₃ – 3,0 Al ₂ O ₃ – 86,0	HXA- 5
23	NiF ₂ – 3,0г + Cr ₂ O ₃ – 3,0г + Al(OH) ₃ – 140,3г	NiF ₂ – 3,0 Cr ₂ O ₃ – 3,0 Al ₂ O ₃ – 94,0	НФХА-1

24	NiF_2 - 7,0г + Cr_2O_3 - 3,0г + $\text{Al}(\text{OH})_3$ - 134,3г	NiF_2 - 7,0 Cr_2O_3 - 3,0 Al_2O_3 - 90,0	НФХА-3
25	NiF_2 - 11,0г Cr_2O_3 - 3,0г $\text{Al}(\text{OH})_3$ - 128,3г	NiF_2 - 11,0 Cr_2O_3 - 3,0 Al_2O_3 - 86,0	НФХА-5

Данный процесс, очевидно, протекает по схеме;



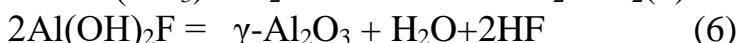
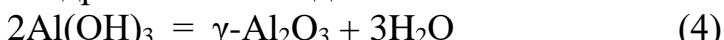
При этом образуется 5-7 масс.% оксосоли алюминия /201/. В то же время из-за частичного гидролиза фторида никеля синтезируется гидроксофторид:



Получающаяся фтористоводородная кислота снова вступает в реакцию (1). При приготовлении же NiO -содержащей системы в процессе сушки в некоторой степени протекает разложение исходного нитрата никеля и образуется оксид никеля, пептизация которого в свою очередь дает оксосоль никеля:



Далее в стадии прокаливания исходных систем окончательно происходит терморазложение гидроксида алюминия, а также ранее синтезировавшихся гидроксигалогенидов алюминия и никеля по схеме:



Разложение по реакциям 6-9 протекает не до конца вследствие внедрения анионов фтора в дефекты шпинелей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из-за чего катализатор становится многофункциональным и изменяются кислотно-основные свойства его поверхности. Кроме вышеизложенного, под действием термообработки, вероятно, происходит и ряд других видов взаимодействие между компонентами катализатора, в частности, образование шпинелей твердых растворов и т.д. Все это в совокупности предопределяет характерные свойства катализатора, в том числе и его физико-механические показатели.

3.2. Изучение наиболее характерных свойств разработанных катализаторов

Для каждого свежеприготовленного нового катализатора прежде всего найдены такие важные показатели как механическая прочность, удельная поверхность, пористость, насыпная масса и длительность работы в условиях проведенных реакций (до первой регенерации). Все полученные результаты обобщены в таблице 2.3.

Основные физико-химические и эксплуатационные характеристики некоторых из них приведены в таблице 3.3 [155; с.150, 181; с.56-58, 182; с.90-94].

Таблица 3.3. Физико-химические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов

№ пп	Состав , масс.%	Удель- ная поверх- ность, m^2/g	Меха- ничес- кая проч- ность Мпа	Содержание в катализате, %		Срок службы до регенера- ции, час	Конвер- -сия ацети- лена, %
				Ацеталь- дегид	Аце- тон		
1	КЦФА- 1	120	4,2	30,0	50,0	80,0	82,0
2	КЦФА- 2	182,0	5,1	62,0	21,0	150	90,0
3	КЦФА	165	4,6	34,0	45	96,0	85,0
4	КА-1	150	5,2	82,0	5,0	185	92,0
5	КА-2	150	5,2	82,0	5,0	185	92,0
6	КА-3	—	5,6	86,65	5,63	100	84,8
7	КЦЖА	210	6,0	3,0	90,2	210	94
8	КЦБ	140	4,2	30,2	45,0	62,0	70,0
9	КЦЖБ	176	7,2	25,0	60,0	140	74,0
10	ЦА-1	19	6,1	3,0	90,0	170	90,0
11	ЦА-2	—	5,4	57,05	32,01	100	86,0
12	КФА-1	151	4,9	65,0	16,0	110	85,0
13	КФА-2	156	4,8	45,0	36,0	120	87,0
14	КФА-3	157	5,1	69,97	20,86	101	85,0
15	КФА-4	—	5,0	68,33	25,4	102	90,0
16	ККФ	112	4,0	84,7	1,56	72	55,0
17	ККФ	—	—	85,64	2,31	72	60,0
18	ЦЖА	152	6,1	24,3	55,3	73	78
19	ЦКЖА	110	6,3	3,0	90,2	110	94
20	НХА-1	278,0	4,1	54,3	7,0	78	67,4
21	НХА-3	274,4	4,6	55,4	8,3	81	68,2
22	НХА-5	250,0	4,8	58,7	7,9	82	71,3
23	НФХА- 1	228,4	4,7	60,7	8,9	73	72,5
24	НФХА- 3	212,2	5,1	63,1	8,9	78	76,4
25	НФХА- 5	203,0	4,2	64,5	9,1	86	78,3

Как следует из данных этой таблицы, в зависимости от количественного и качественного состава катализаторов их механическая прочность находится

в пределах 4,0-6,1 МПа, удельная поверхность 110,0-278,0 м²/г, и длительность работы до регенерации 62-210 часов, конверсия ацетилена 60-92 %. Выход ацетальдегида от 3,0 до 86,6 %, а ацетона от 5,0 до 90,0 %.

Можно предположить, что на величины приведенных показателей катализаторов кроме природы исходных компонентов и их состава существенное влияние оказывают также методы и условия их приготовления. Так, например, анализ физико-механических характеристик катализаторов серии КА удельная поверхность остается постоянным, наблюдается ничтожная рость значение механической прочности, т.е от 5,2 до 5,6 Мпа, срок службы от 100 до 185 часов, конверсия ацетилена 84,8-92,0% выход ацетальдегида 82,0-86,6%, у серии катализаторов КФА тоже наблюдается такая же закономерность, т.е. удельная поверхность составляет 156 м²/г, а механическая прочность растет от 4,8 до 5,1 Мпа, срок службы катализатора равен от 101 до 120 час., конверсия ацетилена в пределах 87-90%, выход ацетальдегида 45,0-69,9%, а ацетона от 20,8 до 36,0%. Серия катализаторов НХА показывает, что их удельная поверхность с увеличением количества оксида никеля в их составе уменьшаются соответственно от 278,0 до 250,0 м²/г. 4,1 до 4,8 Мпа, срок службы от 78 до 81 час., конверсия ацетилена 67,4 - 71,3% выход ацетальдегида от 54,3 до 58,7%, а у серии катализаторов НФХА удельная поверхность изменяется от 203,0 до 228,4 м²/г, механическая прочность от 4,2 до 5,1 Мпа, срок службы катализатора от 73,0 до 86,0 часов и выход цетальдегида от 60,7 до 64,5%, а ацетона от 8,9 до 9,1 %. В то же время механическая прочность этих катализаторов сначала растет от НФХА-1 до НФХА-3, а затем уменьшается. Наблюданное небольшое увеличение механической прочности, очевидно, объясняется протеканием в определенной степени структурообразования в системе как в стадии приготовления, так и при ее термической обработке.

Для научно-обоснованного объяснения ряда закономерностей образования ацеальдегида и ацетона в изученных реакциях также необходимы данные о структуре использованных катализаторов, которая нами исследовалась методом рентгеноструктурного анализа.

В ходе исследования соединений кадмия и цинка фторидами некоторых металлов и изучения свойств других полифункциональных каталитических систем рентгенографическим методом было установлено, что фториды цинка, кадмия, железа, алюминия во время приготовления катализатора образуют гидроксофториды состава Cd(OH)F, Zn(OH)F, Al(OH)₂F, Al(OH)F₂, которые, вероятно, ответственны за высокую каталитическую активность получаемых катализаторов.

Рентгенографическими исследованиями установлено, что катализаторы обладают достаточно высокой активностью в полуаморфно-кристаллическом состоянии, когда сохраняется химически связанная вода. С повышением температуры прокаливания от 450 до 650°C увеличивается доля кристаллической фазы, уменьшается количество химической связанной воды, начинается разложение гидроксифторидов, вследствие чего

уменьшается удельная поверхность катализатора и снижается его активность(рисунок 3.1).

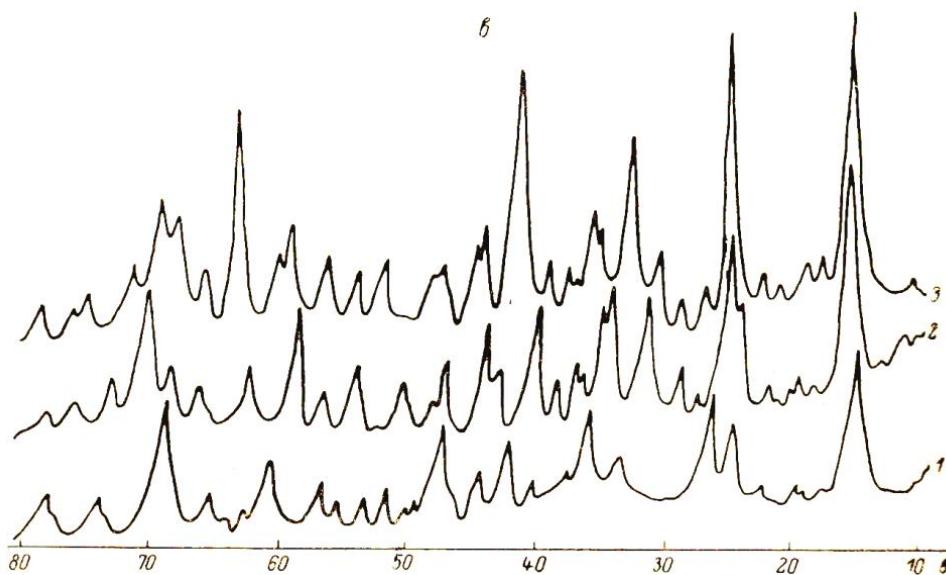


Рисунок. 3.1. Рентгенограммы кадмийфтороалюминиевых катализаторов(серии КФА), прокаленных при различных температурах:

КФА катализатор – при 500°C.

КФА катализатор – при 575°C.

КФА катализатор – при 650°C.

Экспериментально найдено, что при содержании оксидов цинка и хрома (III) [железа (III)] в составе катализаторов 3,0–5,0 мас.% наряду с гидроксофторидами цинка, кадмия и алюминия катализаторы проявляют достаточную активность, селективность и стабильность в синтезе ацетальдегида, ацетона. С учетом вышеизложенного нами синтезированы более 25 образцов катализаторов, состав и свойства некоторых из них представлены выше (таблицы 3.2 и 3.3).

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что кадмий-цинк-фтор-алюминиевые катализаторы проявляют достаточно высокую активность и селективность в полуаморфно-кристаллическом состоянии. Прокаливание катализаторов при относительно пониженных температурах (450–500°C) в течение 3–5 ч способствует повышению кислотности за счет наличия кристаллизационной воды.

Нами изучено влияние температуры прокаливания на удельную поверхность, производительность и конверсию кадмийфтороалюминиевого катализатора в интервале температур 450–650°C (таблица 3.4).

Таблица 3.4. Влияние температуры прокаливания на активность катализатора, катализатор $CdF_2 - 10,0; ZnO - 10,0; Al_2O_3 - 80,0\%$ мол.

Температура прокаливания катализатора, °C	Удельная поверхность, m^2/g	Производительность, г/кг кат.час	Конверсия ацетилена, %
450	182,0	124,0	92,0
500	170,0	120,0	85,0

575	145,	92,0	70,0
650	102,0	70,0	55,0

Как видно из данных таблицы с повышением температуры прокаливания плавно снижается удельная поверхность и производительность катализатора, а также конверсия ацетилена. С повышением температуры прокаливания от 450 до 650°C начинается переход $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$ и увеличиваются размеры пор, что приводит к уменьшению удельной поверхности.

С целью установления зависимости активности катализаторов от текстурных свойств были определены удельная поверхность, кислотность, размер и объем пор, фазовый состав, механическая прочность, а также проведен термический анализ. Согласно данным термического анализа кадмий-цинк-фторалюминиевого катализаторов, проведенного на дериватографе Паулик-Паулик и Эрдей (ВНР)(рис.3.2).

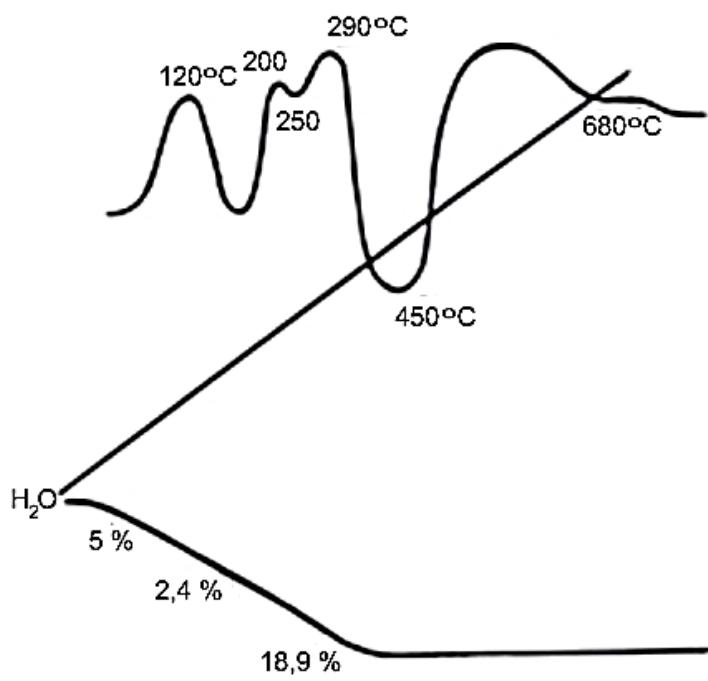


Рисунок. 3.2. Дериватограмма кадмийцинкофторалюминиевого(КЦФА) катализатора.

На дериватограмме имеются 3 эндо- и 2 экзотермических эффекта.

90–140°C – эндотермический эффект удаления капиллярной и адсорбированной воды;

180–220°C – экзотермический эффект кристаллизации аморфного гидроксида алюминия;

240–290°C – эндотермический эффект терморазложения гидроксисолей алюминия, цинка и кадмия;

310–340°C – экзотермический эффект начала кристаллизации оксида алюминия;

440–460°C – эндотермический эффект удаления структурных гидроксидов из кристаллической решетки оксида алюминия и протекание твердофазных реакций с образованием твердых растворов.

Формально-кинетический анализ химических и физических стадий, протекающих при синтезе катализатора, был проведен в изотермическом режиме дериватографическим методом по известным уравнением:

$$1 - (1 - \alpha) = k\tau \quad (1)$$

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = n \lg k\tau \quad (2)$$

$$\lg(\alpha / 1 - \alpha) = k\tau \quad (3)$$

Уравнение Рогинского–Тодеса–Машнела (1), называемое уравнением «сжимающейся сферы», соответствует случаю, когда лимитирующей стадией является стадия роста зародышей. Уравнение Ерофеева–Аврами (2) характерно для многостадийного возникновения центров реакции; уравнение Продта–Томпкинса для автокатализического протекания процессов. При решении уравнений (1)–(3), представленных в дифференциальной форме, совместно с уравнением Аррениуса и уравнением (5), описывающим линейное изменение температуры, получили уравнения (6–8):

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (4)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = g - \text{const} \quad (5)$$

$$\ln \left[\frac{1}{(1 - \alpha)^{2/3}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{g} - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha^n / 1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{g} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha(1 - \alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{g} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

где α – степень разложения, рассчитанная по кривой ТГ дериватограммы; n – параметр, зависящий от механизма реакции скорости зародышеобразования и геометрии зародыша; E и R – энергия активации и газовая постоянная.

Обработка дериватографических данных по уравнениям (6–8) показала, что терморазложение кадмий-фтор-алюминиевых катализаторов гидратации ацетилена подчиняется уравнению (8).

Были рассчитаны E и k всех стадий термического синтеза кадмий-цинк-алюминиевого катализатора:

	$E, \text{ кДж/моль}$	k
90–140 °C – эндоэффект	22,0	-2,2
180–220 °C – экзоэффект	12,0	1,5
240–290 °C – эндоэффект	10,0	0,8
310–340 °C – экзоэффект	31,0	3,5
440–460 °C – эндоэффект	58,0	5,0

В связи с проведенными исследованиями термического синтеза катализаторов отметим, что по мере увеличения времени работы кадмий-цинкалюминиевых катализаторов (КЦА) обнаружено значительное увеличение механической прочности катализатора (на 12 кг/см² за 200 часов) с одновременным уменьшением его удельной поверхности (от 151,6 до 97,2 м²/г).

Это, скорее всего, связано с тем, что по мере увеличения времени работы катализатора происходит выделение новой кристаллической фазы. Все исследованные образцы КЦА катализаторов в свежем состоянии были аморфными, образование кристаллической фазы наблюдалось лишь после 150–200 часов работы.

Исследование пористой структуры образцов катализаторов показало, что все исследованные образцы характеризуются наличием в них мелких пор. Размеры пор исследованных кадмий-цинк-алюминиевых катализаторов колеблются в пределах 40–50 Å, а объем пор у них находится в пределах 0,3–0,15 см³/г.

3.3. Исследование адсорбции ацетилена на разработанных катализаторах

Как известно [155; с.150, 181; с.56-58, 182; с.90-94185; с.68-69, 186; с.82-83], лимитирующей стадией любых гетерогенно-катализических реакций является адсорбция хотя бы одного из исходных реагирующих веществ на поверхности применяемых контактов. Изучение этого процесса в некоторой степени позволяет заранее определить активность и селективность используемых катализаторов, оптимальные условия осуществления реакций в их присутствии, пути протекания последних и т.д. В то же время необходимо отметить, что несмотря на многочисленные исследования, посвященные адсорбции ацетилена на твердых катализаторах, все еще они до конца не систематизированы, а имеющиеся материалы разрознены и часто противоречивы. Вследствие этого возникает ряд трудностей в выявлении имеющихся взаимосвязей между адсорбцией ацетилена и свойствами катализаторов, в частности при установлении механизмов реакций.

Тем не менее в некоторых работах [188; с.143-148] получены интересные результаты о роли адсорбции в каталитических процессах. Например, изучена зависимость скорости и направления гетерогенно-катализических реакций от прочности связи между либо реагирующими молекулами или же образовавшимися промежуточными продуктами и применяемыми катализаторами [189; с.148-153]. При этом выяснено, что самые эффективные адсорбенты не всегда являются наиболее активными контактами [155; с.150]. Причиной тому является энергетическая неоднородность их поверхности [155; с.150]. Поэтому хемосорбция и соответственно химическая реакция протекают лишь на отдельных участках поверхности катализаторов и характеризуются определенными значениями энергии активации.

В большинстве случаев температурный интервал для проведения гетерогенно-катализических реакций совпадает с таковым хемосорбции реагирующих молекул [155; с.150, 181; с.56-58, 182; с.90-94, 185; с.68-69,

186; с.82-83]. При этом выявлено наличие связи между скоростью реакции и кажущейся энергией активации хемосорбции.

Несколько работ [190; с.410-413, 191; с.7-9] посвящено исследованию адсорбции ацетилена на катализаторах с привлечением современных физико-химических методов. Так, Оже-электронной спектроскопией высокого разрешения выяснено изменение поведения ацетилена в зависимости от температуры на грани меди [192; с.12-14]. При этом полная десорбция адсорбата с поверхности контакта происходит в диапазоне температур 300-350 К.

С использованием модифицированного метода атом-атомных потенциалов изучена адсорбция ацетилена и ряда других органических соединений на базальной плоскости графита [192; с.12-14]. Установлено, что найденные энергии их взаимодействия хорошо согласуются с экспериментальными данными и статистическими расчетами. Кроме того, методом УФ-ФЭС с угловым разрешением, синхронного излучения и температурного программирования также выявлены особенности адсорбции ацетилена на поверхности молибдена [192; с.12-14]. При этом деформированные молекулы ацетилена, находящиеся в виде комплексов с катализатором, преимущественно десорбируются в интервале 160-300 К.

Как следует из приведенных литературных данных, в основном, осуществлены исследования по адсорбции ацетилена только на поверхности металлов, графита и некоторых композиций из них. Однако такие исследования с применением катализаторов на основе различных соединений металлов до сих пор оставались почти не исследованными.

Исходя из вышеизложенного, в данном разделе работы подробно изучалась адсорбция ацетилена (основных исходного реагента при синтезе ацетальдегида и ацетона) на поверхности ряда разработанных систем. При этом опыты по адсорбции проводились в предкаталитических областях температур (150-300°C), давлении испытываемых газов $28,0 \cdot 10^3$ Па. (210 мм рт.ст.) и продолжительности экспериментов до 240 минут [181; с.56-58].

Так, на рис.2.3 представлены результаты исследования кинетики адсорбции ацетилена на НХА-1, НХА-3 и НХА-5 катализаторах. Как следует из них, для всех катализаторов серии НХА вид кинетических кривых близок друг к другу, т.е. сначала адсорбция ацетилена протекает с повышенной скоростью, а затем она несколько замедляется. Такая закономерность, очевидно, обусловлена тем, что при продолжительности опытов до 60 мин в процесс вовлекаются, в основном наиболее активные центры, а в дальнейшем же также и отдельные менее активные центры поверхности катализатора [193; с.603-605].

На адсорбционную способность применяемых катализаторов существенное влияние оказывает и температура, при которой проведены опыты. Например, в случае использования НХА-1 катализатора при продолжительности опыта 120 мин. и температурах 150, 200, 250 и 300°C величина адсорбции ацетилена равна соответственно 3,8; 4,2; 7,1 и 11,7.10 ммоль/м (рис.3.3).

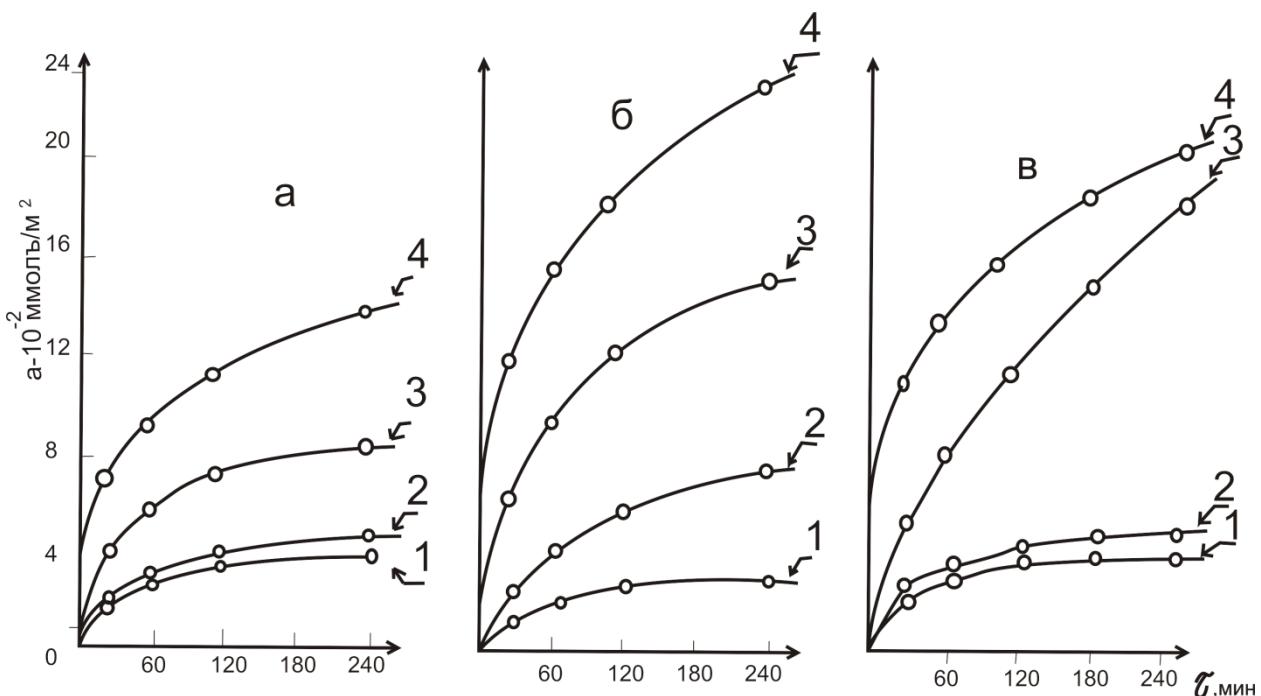


Рисунок. 3.3. Кинетика адсорбции ацетилена на НХА-1 (а), НХА-3 (б) и НХА-5 (в) катализаторах при температурах, °С: 1-150, 2-200, 3-250 и 4-300.

Аналогичный характер наблюдается и при изучении влияния температуры на адсорбционную способность других испытанных катализаторов. По-видимому, такая закономерность, в основном, объясняется участием активных участков катализаторов в начале процесса, а затем вовлечением в адсорбцию и центров, активированных под действием дополнительной энергии, подаваемой извне. Адсорбируемость ацетилена в значительной мере также зависит от состава применяемых катализаторов. Например, за 120 мин. при 300°С на НХА-1, НХА-3 и НХА-5 катализаторах адсорбируется 11,5, 17,7 и 15,8 моль/м² ацетилена соответственно. В целом эти катализаторы по адсорбционной способности располагаются в ряд:

$$\text{НХА-1} < \text{НХА-5} < \text{НХА-3}$$

т.е. с увеличением в них содержания оксида никеля величина адсорбции ацетилена проходит через максимум. Следует отметить, что идентичная закономерность имеет место и в случае адсорбции ацетилена на ряде катализаторов, использованных при гидрофторировании ацетилена [155; с.150].

В аналогичных условиях проведена адсорбция ацетилена и на катализаторах серии НФХА. На рис.3.4 приведены данные по кинетике адсорбции ацетилена на НФХА-1, НФХА-2 и НФХА-5, содержащих в своем составе соответственно 3,0; 7,0 и 11,0% фторида никеля. При этом характер протекания процесса в целом идентичен таковому в случае применения катализаторов серии НХА. Однако, по величине адсорбции ацетилена они значительно отличаются друг от друга. Так при 250°С в течение 60 мин. на НХА-1, НХА-3 и НХА-5 адсорбируется 5,8; 8,7 и 7,9·10⁻² моль/м² ацетилена и в то же время для НФХА-1, НФХА-3 и НФХА-5 эти величины равны 5,1; 7,2 и 4,6·10⁻² моль/м² соответственно. Наблюданное некоторое снижение

величины адсорбции во втором случае, очевидно, связано с пониженной удельной поверхностью НФХА катализаторов (табл. 3.3). Причем, и в работах [155; с.150] также установлено, что на фторсодержащих катализаторах ацетилен всегда адсорбируется в меньшей степени, чем на их оксидных аналогах.

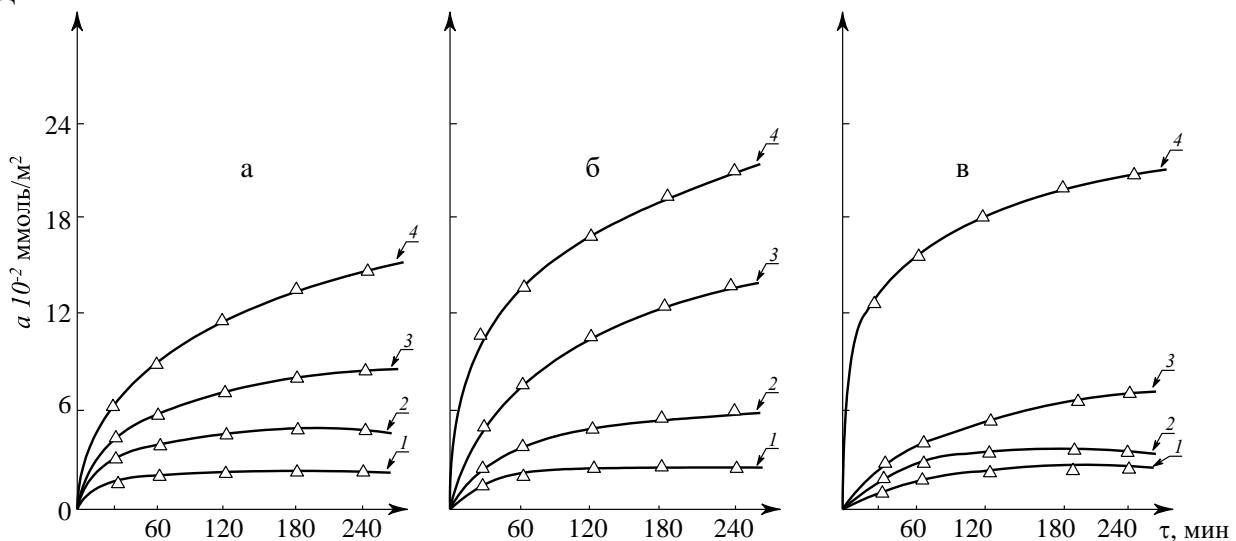


Рисунок. 3.4. Кинетика адсорбции ацетилена на НФХА-1 (а), НФХА-3(б) и НФХА (в) катализаторах при температурах, °С: 1–150, 2–200, 3–250 и 4–300.

На основе результатов проведенных кинетических исследований рассчитана скорость адсорбции (W) при каждом значении абсолютной температуры (T). Затем были построены графики зависимости $\lg W$ от I/T для адсорбции ацетилена на использованных катализаторах (рис.3.5-3.6). Из них следует, что полученные экспериментальные данные ложатся на соответствующие прямые, наклон которых увеличивается с ростом температуры.

Таким образом изменение величины адсорбции с возрастанием температуры во всех случаях подчиняется известному уравнению Аррениуса. По $\lg a$ наклона построенных прямых рассчитывали значения общей энергии активации хемосорбции ацетилена (E_{ac}) на НХА-1, НХА-3, НХА-5, НФХА-1, НФХА-3, НФХА-5 катализаторах, которые соответственно равны 24,8; 30,6; 21,0; 21,0; 26,3; 17,8; кДж/моль. Эти значения E_{ac} в основном, коррелируются с уже установленными физико-химическими свойствами испытанных катализаторов и выявленными кинетическими закономерностями адсорбции ацетилена на них. Причем, ранее рядом авторов [194; с.323-325] тоже выяснено, что для адсорбции ацетилена на некоторых других многокомпонентных катализаторах на основе $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ величина E_{ac} находится в пределах 23,5-27,2 кДж/моль, что близко вышеупомянутым данным.

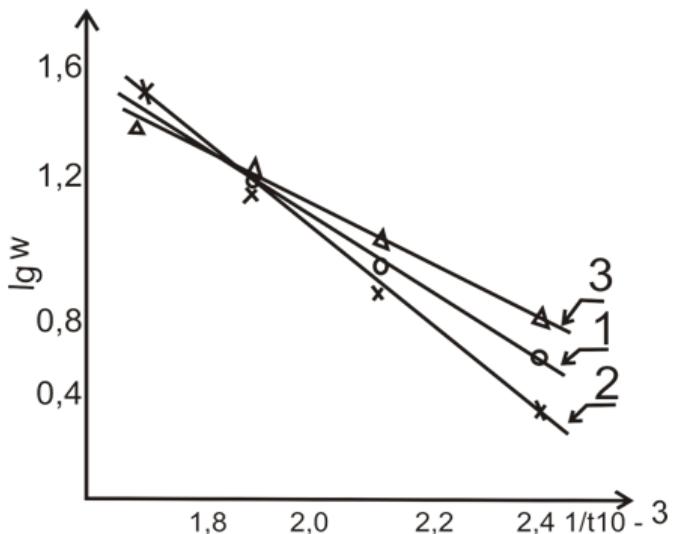


Рисунок 3.5. Зависимость lgW от $1/T$ в процессе адсорбции ацетилена на катализаторах серии НХА: 1-НХА-1, 2-НХА-3 и 3-НХА-5.

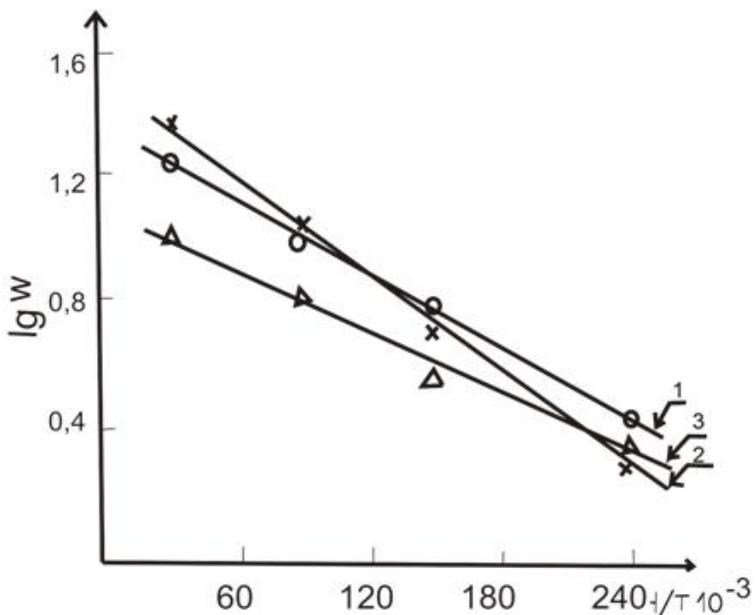


Рисунок 3.6. Зависимость lgW от I/T в процессе адсорбции ацетилена на катализаторах серии НФХА: 1-НФХА-1, 2-НФХА-3, 3-НФХА-5.

Как уже отмечалось, в ранее проведенных исследованиях Т.С. Сирлибаева [112; с.144] была подробно исследована адсорбция ацетилена на ряде многокомпонентных катализаторов, состоящих из γ - Al_2O_3 , AlF_3 , CdO , $Cd(BF_4)_2$, Fe_2O_3 и др. Они оказались достаточно активными и селективными в реакции газофазного гидрофторирования ацетилена, фторирования винилхлорида и дегидрофторирования 1,1-дифторэтана. При этом полученные данные по синтезу винилфторида в определенной степени коррелируют с результатами изучения химической адсорбции ацетилена. Аналогичная взаимосвязь между величиной адсорбции исходных реагентов, а также в некоторых случаях и целевых продуктов на применяемых катализаторах и эффективностью последних в различных реакциях выявлена и в работах [194; с.323-325].

Исходя из вышеизложенного и сочетая их с результатами экспериментов, полученных в данном разделе, в определенной степени можно утверждать, что в целом полученные данные по адсорбции способствуют выработке научно-обоснованного подхода в подборе многокомпонентных контактов для синтеза ацетальдегида и ацетона позволяют заранее установить оптимальные условия при этом осуществляемых реакций. Кроме того, они также дают возможность предположить наиболее вероятные механизмы протекания проведенных гетерогенно-катализитических взаимодействий ацетилена и водяного пара.

В целом проведенные исследования позволили выяснить некоторые особенности адсорбции ацетилена на ряде разработанных катализаторов. В частности, характерными признаками начала хемосорбции этих газообразных веществ в предкатализитической области температур оказалось симбатное увеличение количества адсорбента с повышением температуры и резкое уменьшение скорости процесса во времени. Вид кинетических кривых во всех случаях аналогичный и при этом отсутствуют какие-либо аномальные отклонения от обычного. Это, вероятно, свидетельствует о достаточной устойчивости ацетилена в условиях опытов, т.е. отсутствием какого-либо разложения его молекулы.

Таким образом, в данном разделе работы определены общие принципы подбора и приготовления катализаторов для гетерогенных реакций синтеза ацетальдегида и ацетона гидратацией ацетилена. Разработано 25 катализитических систем из широко доступных и дешевых неорганических исходных компонентов. Определены их наиболее характерные свойства. В частности, установлено, что на поверхности использованных катализаторов всегда имеются активные центры различного характера. В некоторой мере доказан их решающий вклад в протекание сначала хемосорбции ацетилена на них, а затем в результате чего и в образовании соответствующих продуктов.

Все это вышеизложенное в определенной степени способствует научно-обоснованному объяснению тех или иных закономерностей процессов получения целевых продуктов

Как было сказано выше с целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гидратации ацетилена в паровой фазе нами приготовлены 25 образцов катализаторов.

Основные физико-химические и эксплуатационные характеристики некоторых из них приведены в таблице 3.3 [155; с.150].

3.4 Сравнительные данные работы разработанных катализаторов

Подробно исследован процесс гидратации ацетилена в присутствии многокомпонентного катализатора [155; с.150]

Смесь ацетальдегида с ацетоном получают следующим образом. Ацетилен смешивают с водой при температуре 75–90°C и соотношении ацетилен:вода = 1:(5÷10) моль, пропускают через слой катализатора при температуре 360 °C с объемной скоростью 160–200 ч⁻¹. Выходящая из реактора парогазовая смесь охлаждается в холодильнике. При этом образуется 10,0–18,0 %-е водные растворы смеси ацетальдегида и ацетона с

примесями кротонового альдегида, паральдегида и др. Ацетальдегид и ацетон из продуктов реакции выделяют ректификацией.

С целью поддерживания степени конверсии ацетилена на уровне в среднем 80 %, через каждые 30 ч температуру реакции поднимают на 10°C. Через 150–180 ч работы катализатора конверсия ацетилена снижается до 70 %. В этом случае реакцию останавливают, систему продувают азотом и регенерируют катализатор. Регенерацию осуществляют при температуре 450–500°C в течение 8–12 ч.

Было исследовано влияние температуры, соотношения ацетилен:вода, объемной скорости и высота слоя катализатора на выход целевых продуктов и степень конверсии ацетилена.

Влияние температуры изучали в интервале температур 320–420°C. Полученные результаты приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Влияние температуры на выход целевых продуктов и конверсию ацетилена (катализатор № 14; C₂H₂:H₂O = 1:5, W_{общ}=180 ч⁻¹.)

Темпера тура, °C	Селективность, %		Конверсия ацетилена, %
	По ацетону	По ацетальдегиду	
320	2,0	30,0	35,0
340	8,0	37,0	50,0
360	23,0	67,0	80,0
380	72,0	49,0	92,0
400	56,0	27,0	94,0
420	72,0	8,0	95,0
440	83,0	2,0	94,0
480	75,0	следы	95,0

Как видно из данных таблицы с повышением температуры от 320 до 440°C наблюдается плавное повышение селективность образования ацетона. Селективность образования ацетальдегида повышается до 360°C, а затем существенно снижается. Это свидетельствует о протекании параллельно последовательных процессов.

С целью подтверждения выше изложенного нами проведен термодинамический расчет брутто процесса образования ацетона.



При этом найдены следующие значения ΔH⁰₂₉₈, ΔS⁰₂₉₈, ΔG⁰₂₉₈:

$$\Delta H^0_{298} = -334,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^0_{298} = -121,2 \text{ Дж/моль·град};$$

$$\Delta G^0_{298} = -367,5 \text{ кДж/моль}.$$

Полученные данные показывают, что процесс образования ацетона необратим в широком интервале температуры и протекает с выделением тепла.

Рассчитана зависимость изменения энергии Гиббса от температуры. При этом установлено, что энергия Гиббса уменьшается от 87917 кал/моль до 100967 кал/моль в интервале температур 298K до 723K.

Изучено влияние высота слоя катализатора на изменение степени конверсии ацетилена (рис.3.7).

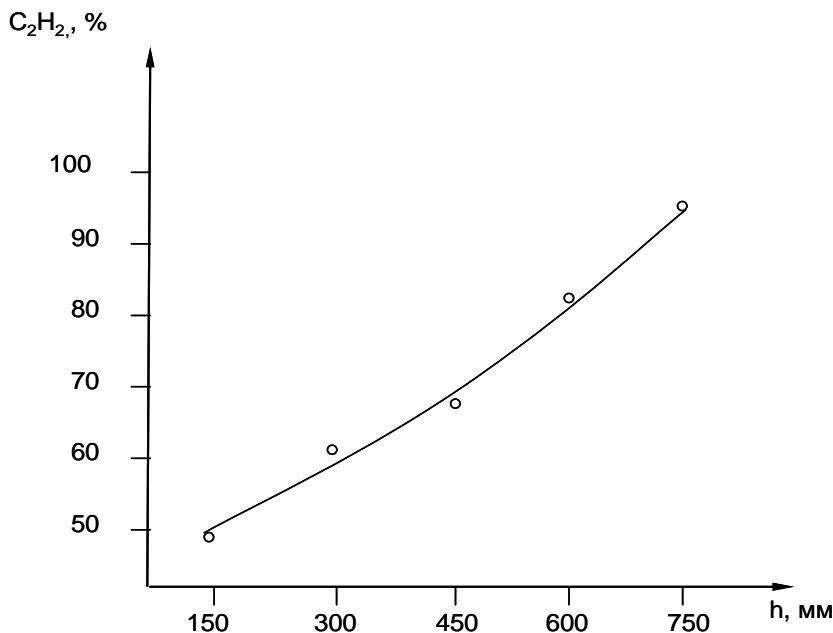


Рисунок 3.7 Изменение конверсии ацетилена в зависимости от высоты слоя катализатора.

Как видно из рисунка с увеличением высоты слоя катализатора увеличивается степень конверсии ацетилена, что подтверждает протекание процесса во внутренней диффузионной области.

На степень конверсии ацетилена существенное влияние оказывает объемная скорость ацетилена. Установлено, что с увеличением объемной скорости ацетилена от 50 до 300 ч⁻¹ конверсия ацетилена плавно снижается, что подтверждает также протекания процесса во внутренней диффузионной области (рис.3.8).

Установлено что немаловажную роль в процессе гидратации ацетилена играет соотношения ацетилен:вода.

Показано, что увеличением соотношении вода:ацетилен от 1,0 моль до 10 моль конверсия ацетилена и межрегенерационный период увеличивается (табл..3.6).

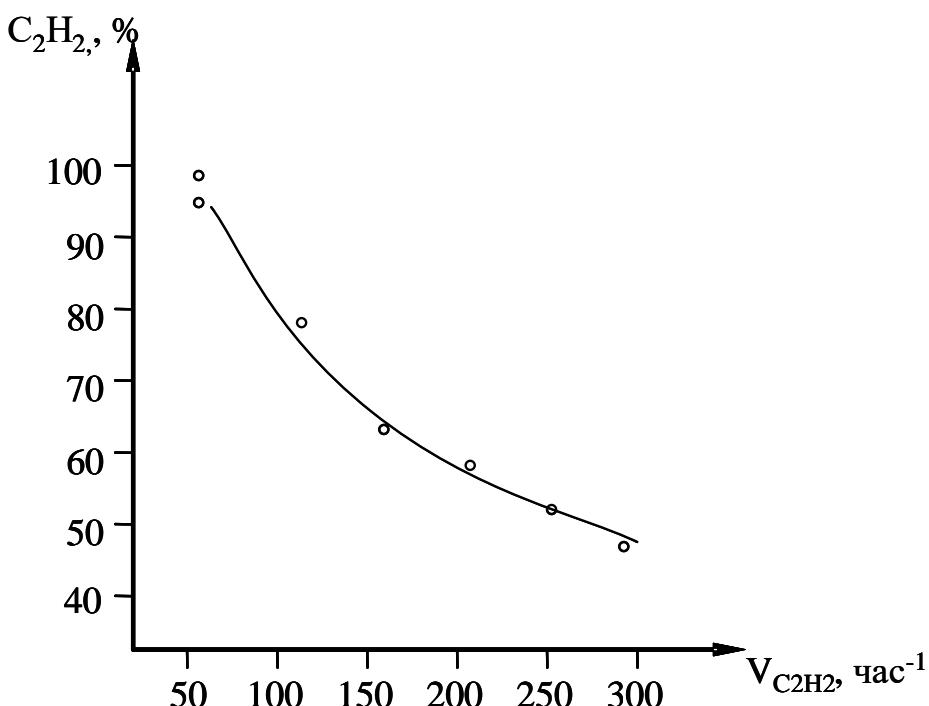


Рисунок 3.8. Влияние объемной скорости ацетилена на его конверсии.
Катализатор № 14(КФА-3) $T=360^{\circ}\text{C}$, $C_2H_2 : H_2O = 1:7$.

Таблица 3.6. Влияние соотношении вода: ацетилен на конверсии ацетилена и на межрегенерационного периода. $T=360^{\circ}\text{C}$, катализатор №14(КФА-3), $V(C_2H_2)= 200 \text{ час}^{-1}$.

Соотношение вода:ацетилен	Конверсия ацетилена, %	Межрегенерацио- нный период, ч
1:1	32,0	48,0
2:1	41,0	56,0
4:1	50,0	74,0
6:1	55,0	84,0
8:1	70,0	150,0
10:1	85,0	180,0
12:1	83,0	176,0

3.5. Кинетика и химизм процесса гидратации ацетилена

К изучению кинетики процесса гидратации ацетилена в литературе посвящена одна работа [195; с.1285-1290].

Продолжая исследование в области парофазной гидратации ацетилена, нами изучена кинетика и химизм образования ацетальдегида и ацетона.

Опыты по изучению кинетики парофазной гидратации проведены нами в проточной системе на реакторе из нержавеющей стали размером $d \times h = 25 \times 1000$ мм с электрическим обогревом с насыпным объемом катализатора 100 см³. В качестве катализатора был использован оксид цинка на оксиде алюминия. Содержание оксида цинка колебалось в пределах 10,0–20,0 вес.%. Температуру измеряли хромель–алюмелевой термопарой, вставленной в металлический карман. Над катализатором помешали фарфоровые шарики диаметром 3 мм, выполняющие роль испарителя. Ацетилен подавали из

бутиля через газометр. Воду вводили из бюретки. Температуру измеряли при помощи потенциометра ПП с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Изменения температуры по высоте слоя катализатора во время реакции не находились в пределах $\pm 3^\circ\text{C}$. Продукты реакции конденсировались в приемнике, охлаждаемом льдом (смесь льда с поваренной солью). Непрореагировавший ацетилен барботировался через раствор солянокислого гидроксиамина для поглощения паров ацетальдегида и ацетона и собирался в газометре. Перед опытом реактор, приемник, поглотительные солянки продували азотом для удаления из них воздуха. После окончания опыта прекращали подачу ацетилена в реактор, подавали некоторое количество водяного пара для вытеснения из системы продуктов реакции.

Длительность опытов была различной от 4–8 ч. Для определения кинетических величин в начальный период работы катализатора ее после каждого опыта регенерировали воздухом. Перед регенерацией систему продували азотом. Регенерацию проводили при температуре $425 \pm 25^\circ\text{C}$ до исчезновения диоксида углерода в отходящем газе. Содержание ацетальдегида и ацетона в водно-альдегидном катализате определяли методом ГЖХ (газо-жидкостной хроматографии). Количество ацетилена в газе также определяли хроматографически.

Для определения влияния размера зерен катализатора, при котором реакция протекает в кинетической области, проводили опыты на зернах с грануляцией от 3,0 до 0,5 мм. Было установлено, что при грануляции зерен 0,75 мм и меньше реакция протекает в кинетической области.

Изучена зависимость выхода продуктов реакции и конверсии ацетилена от соотношения компонентов ацетилен:водяной пар в исходной смеси. Установлено, что с уменьшением доли ацетилена на пропущенный и прореагировавший ацетилен выход ацетальдегида и ацетона уменьшается (рис. 3.9).

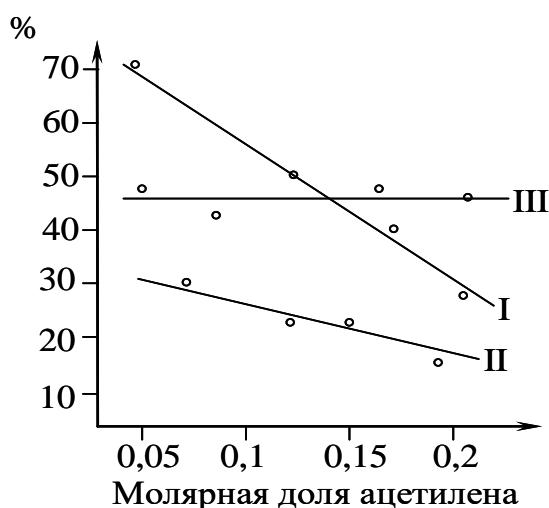


Рисунок 3.9. Зависимость выхода продуктов реакции и конверсии ацетилена от содержания ацетилена в смеси ацетилен–водяной пар при температуре 360°C , (объемная скорость смеси 2000 час^{-1}). Выходы на

прореагировавший ацетилен %, I – ацетальдегид, II – ацетон, III – конверсия ацетилена.

При достаточно большой концентрации ацетилена на поверхности катализатора увеличивается скорость побочных процессов, уплотнения первично образовавшихся молекул ацетальдегида с образовавшимися молекул ацетальдегида с образованием альдоля, кротонового альдегида, паральдегида и др.

Как видно из рис. 3.9, величина степени конверсии ацетилена почти не меняется с изменением исходного состава смеси ацетилен:водяной пар (прямая III на рис. 3.9) можно считать, что реакция образования ацетальдегида и ацетона имеет первый порядок по ацетилену.

Установлено, что с увеличением объемной скорости выход ацетальдегида и ацетона уменьшается, а с возрастанием температуры на выходе наблюдается некоторое повышение конверсии ацетальдегида и ацетона (рис. 3.10)

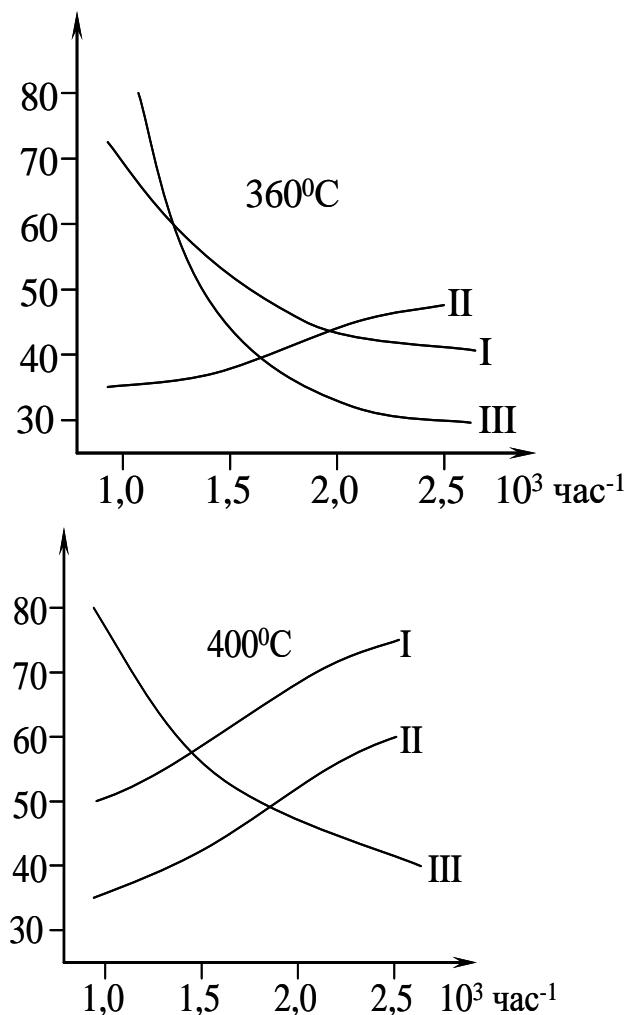


Рисунок. 3.10. Влияние объемной скорости смеси (V) на выход ацетальдегида ацетона и конверсии ацетилена. I – (ацетальдегид); II – ацетон, III – конверсия ацетилена.

При повышении температуры реакции скорость реакции растет и увеличивается степень дальнейшего превращения ацетальдегида. При этом

снижается выход ацетальдегида на прореагировавший ацетилен и повышается выход ацетона (рис. 3.11).

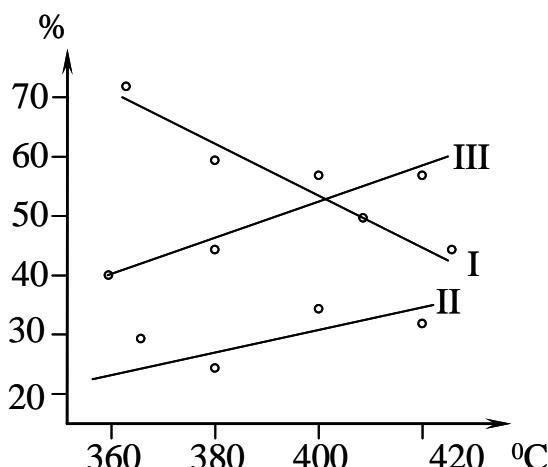
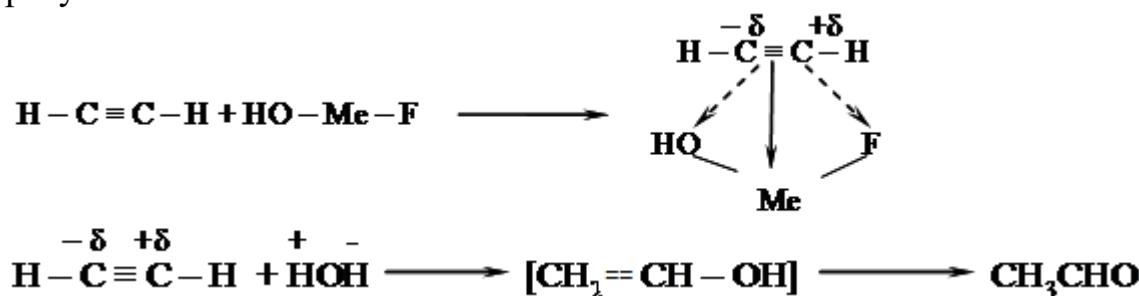
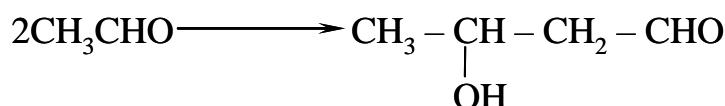


Рисунок. 3.11. Зависимость выхода продуктов реакции и конверсии ацетилена от температуры: $V_{\text{общ}} = 2500 \text{ час}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:8$.

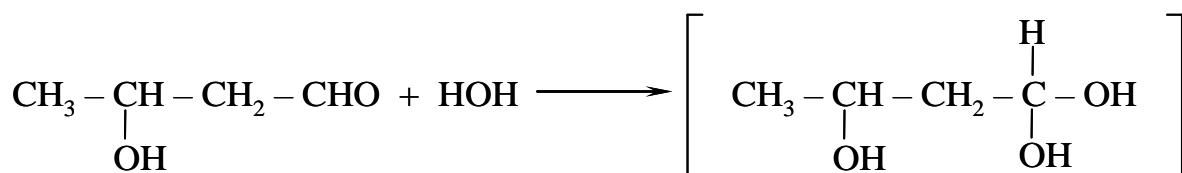
Ранее было показано [155; с.150], что гидроксифториды кадмия, цинка, железа и др. способствуют поляризации ацетилена и создают кислотные центры на поверхности катализатора. При этом усиливается сорбция ацетилена и воды, в результате чего молекулы ацетилена и воды поляризуются по схеме:



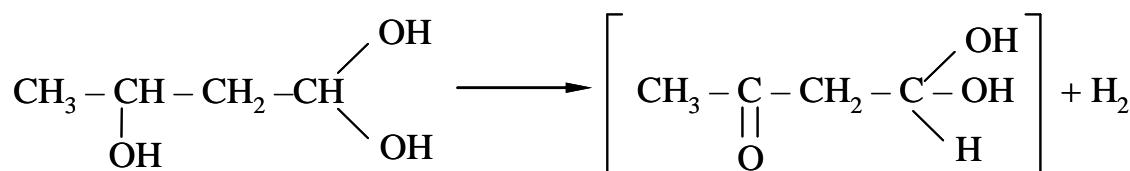
Ацетальдегид в условиях слабоосновного катализа вступает в альдольную конденсацию с образованием 3 – оксибутанала:



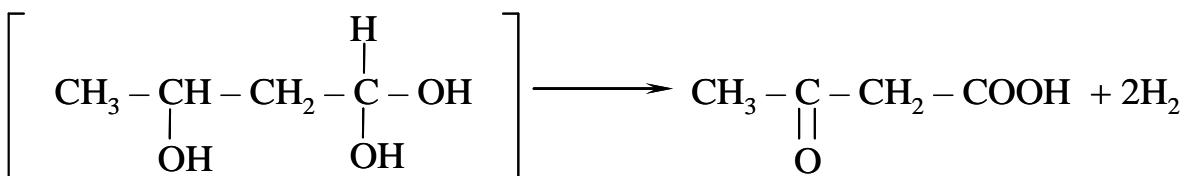
Далее при присоединении воды альдоль образует гипотетический гидрат по схеме:



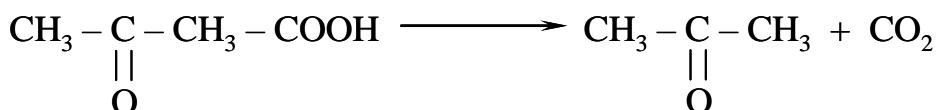
При дегидрировании продукта IV образуется продукт V.



При дегидрировании продукта (V) образуется β -кетокислота по схеме:



Продукт (VII) при высокой температуре декарбоксируется с образованием ацетона [155; с.150].



С целью доказательства вышесказанного, нами в условиях синтеза ацетона через слой катализатора был пропущен 10 %-ый водный раствор ацетальдегида. При этом установлено, что катализат в основном состоит из ацетона из (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Влияние температуры на выход образования ацетона из ацетальдегида. Катализатор $\text{ZnO} - 20$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 80\%$.

№ п.п.	Температура, °C	Выход ацетона на прореагировавший ацетальдегид	Конверсия ацетальдегида, %
1	350	22,0	24,0
2	360	25,0	28,0
3	370	28,0	31,0
4	370	36,0	40,0
5	380	43,0	46,0
6	390	55,0	60,0
7	400	71,0	73,0
8	410	82,0	85,0
9	420	90,0	92,0
0	430	89,0	94,0

Как видно из данных таблицы 3.7, с повышением температуры от 350 до 430 °C выход ацетона плавно повышается, это свидетельствует о том, что ацетальдегид является промежуточным продуктом при образовании ацетона.

3.6. Разработка рекомендаций по оптимальной организации процесса получения ацетальдегида

Предложенный способ получения ацетальдегида гидратацией ацетилена в смысле выбора подхода к его формализации отличается сложностью стехиометрии и тепло массообменных явлений, протекающих в трехфазной системе. Сложность химизма определяется составом фракции и природой применяемой гетерогенно-кatalитической конденсации. На этапе создания математической модели возможен путь, основанный на выделении главных

маршрутов реакции и использовании известных закономерностей и имеющихся в справочной литературе физико-химических данных.

Однако для придания надежности рекомендаций по промышленной реализации, предложенного нами способа целесообразно выбрать экстремально-статистический принцип формализации.

При решении задачи технологической оптимизации на этапе начального "прикидочного" расчета рационален подход, когда не углубляются в детальные вопросы аппаратурного оформления и эксплуатации.

Поэтому встает самостоятельная задача математического описания явлений в определенном диапазоне изменения условий реакции. Этот диапазон должен охватить возможные границы и варианты технической реализации. Исходя из вышеизложенных предпосылок, мы отказались от методов, совмещающих экспериментирование и поиск экстремума при каждом уточнении.

3.7. Количественный и качественный анализ взаимосвязи исходных показателей от режимных и общих конструктивных параметров процесса получения ацетальдегида

Результаты проведенных опытов в лабораторной установке непрерывного действия сведены в табл. 3.8. Проведенное иконографическое моделирование (рис. 3.12, 3.13) показывает, что представленные результаты - это результаты экспериментов, осуществленных по близкой к полнофакторной схеме, с наличием некоторого количества параллельных опытов.

Переходя к факторному анализу необходимо отметить, что данные можно представить в абсолютных масштабах (расходы компонентов реакции и объем катализатора) или с некоторой степенью обобщения через соотношение расходов и объемную скорость. В любом варианте автономных, независимых примененных выступает температура и объем катализатора.

Таблица 3.8. Сводные результаты проведённых опытов синтеза ацетальдегида гидратацией ацетилена (катализатор ЦХА)

№	x₁	x₂	x₃	x₄	x₅	x₆	x₇	y
1	320	2	100	50	3,33	1,67	60	0,25
2	380	10	30	100	2,73	0,27	18	0,44
3	360	5	70	180	0,51	1,08	42	0,67
4	340	3	80	80	4,27	2,13	48	0,33
5	330	7	60	200	10,28	1,71	36	0,27
6	350	9	50	250	11,25	1,25	30	0,51
7	370	4	40	300	9,60	2,40	24	0,52
8	350	3	60	200	9,00	3,00	36	0,48
9	340	6	70	250	14,58	2,97	42	0,37
10	330	5	40	300	10,00	2,00	24	0,25
11	360	7	80	150	10,50	1,50	48	0,68
12	320	10	90	100	0,82	0,82	54	0,35
13	380	2	50	50	1,67	0,83	30	0,41

14	370	8	100	75	6,56	0,94	60	0,54
15	320	10	90	300	24,55	2,45	54	0,34
16	350	7	70	50	3,00	0,50	42	0,52
17	340	6	30	75	1,93	0,32	18	0,34
18	360	4	60	200	10,29	1,71	36	0,60
19	330	5	50	150	6,25	1,25	30	0,26
20	380	9	100	175	15,75	1,75	60	0,49
21	370	3	40	100	3,00	1,00	24	0,45
22	360	4	50	190	8,60	1,90	30	0,60
23	340	10	50	300	13,64	1,36	30	0,40
24	350	6	60	250	12,86	2,14	36	0,50
25	320	8	40	200	7,11	0,89	24	0,30
26	330	7	70	100	6,13	0,87	42	0,28
27	360	6	100	175	15,00	2,50	60	0,54
28	370	5	90	50	3,75	0,75	54	0,48
29	380	8	30	75	2,00	0,25	18	0,50
30	320	9	80	125	9,00	1,00	48	0,31

Где: x_1 – температура, $^{\circ}\text{C}$; x_2 – соотношение вода – ацетилен; x_3 – объем катализатора; x_4 - объемная скорость, час $^{-1}$; x_5 – объем паров воды, л; x_6 - объем ацетилена, л.; x_7 - количество катализатора, г.; y – выход ацетальдегида.

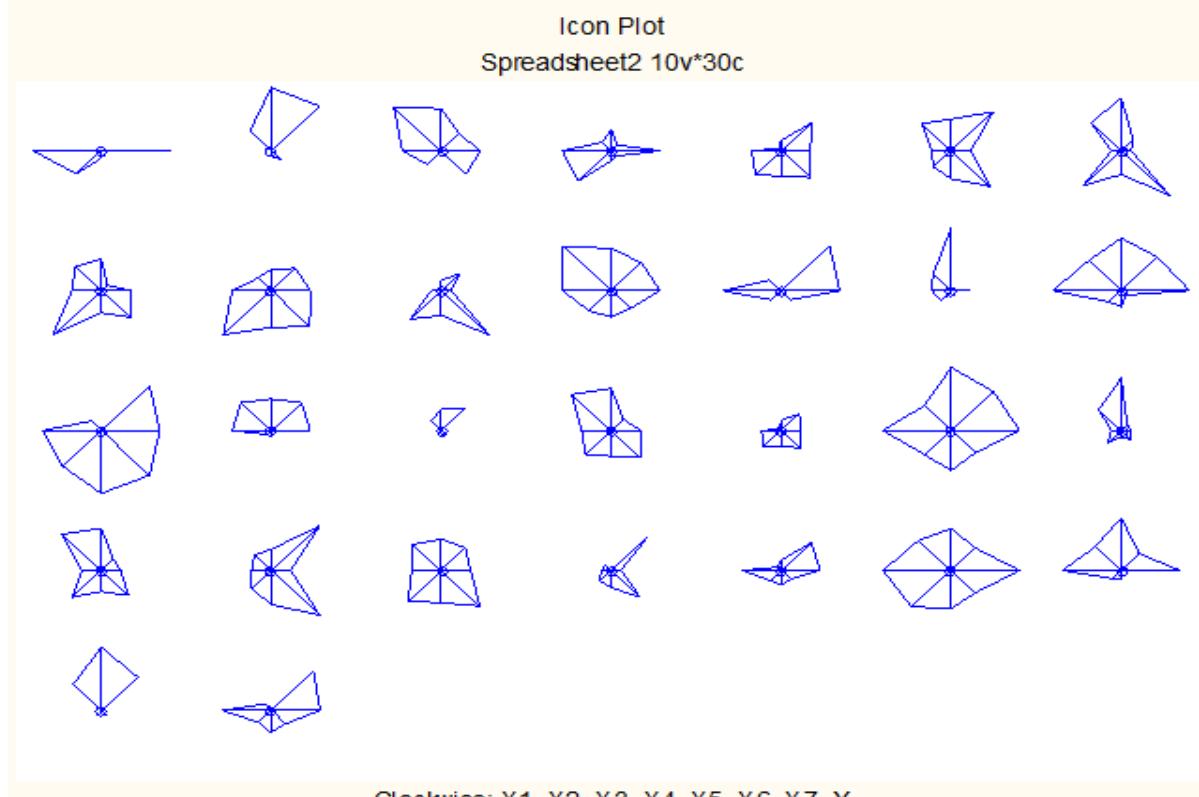


Рисунок 3.12. Восьмипараметрическая иконографическая модель результатов опытов синтеза ацетальдегида

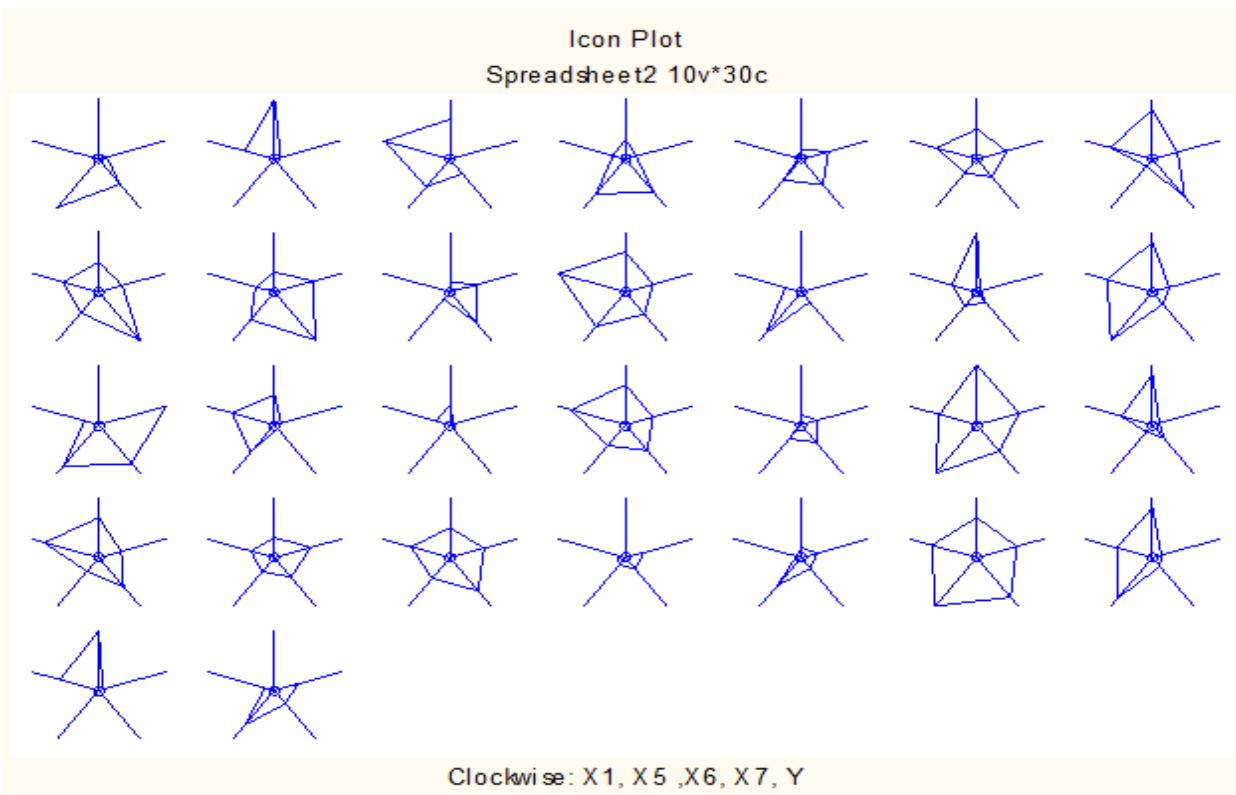


Рисунок.3.13. Пятипараметрическая иконографическая модель результатов опытов синтеза ацетальдегида

Температурная зависимость выхода ацетальдегида, как мы и предполагали, имеет экстремальный характер (рис. 3.14), что подтверждает правильность охваченного экспериментом диапазона. Зависимость аппроксимируется уравнением:

$$y = 2\exp(-08x_1^5) - 4\exp(-05x_1^4) + 0,0255x_1^3 - 8,7928x_1^2 + 1516,1x_1 - 104407 \quad (1)$$

где y - выход ацетальдегида (об.%), x_1 - температура ($^{\circ}\text{C}$).

Влияние объема катализатора на выход целевого продукта ожидалось нами монотонно возрастающим с тенденцией к насыщению. Рис. 3.15 и следующие выражения иллюстрируют закономерность указанного влияния:

$$y = -9,335 + 0,931x_3 - 0,034x_3^2 + 0,0034x_3^3 - 5,22 \cdot 10^{-6}x_3^4 + 1,725 \cdot 10^{-8}x_3^5 \quad (2)$$

где x_3 - объем катализатора, см^3 .

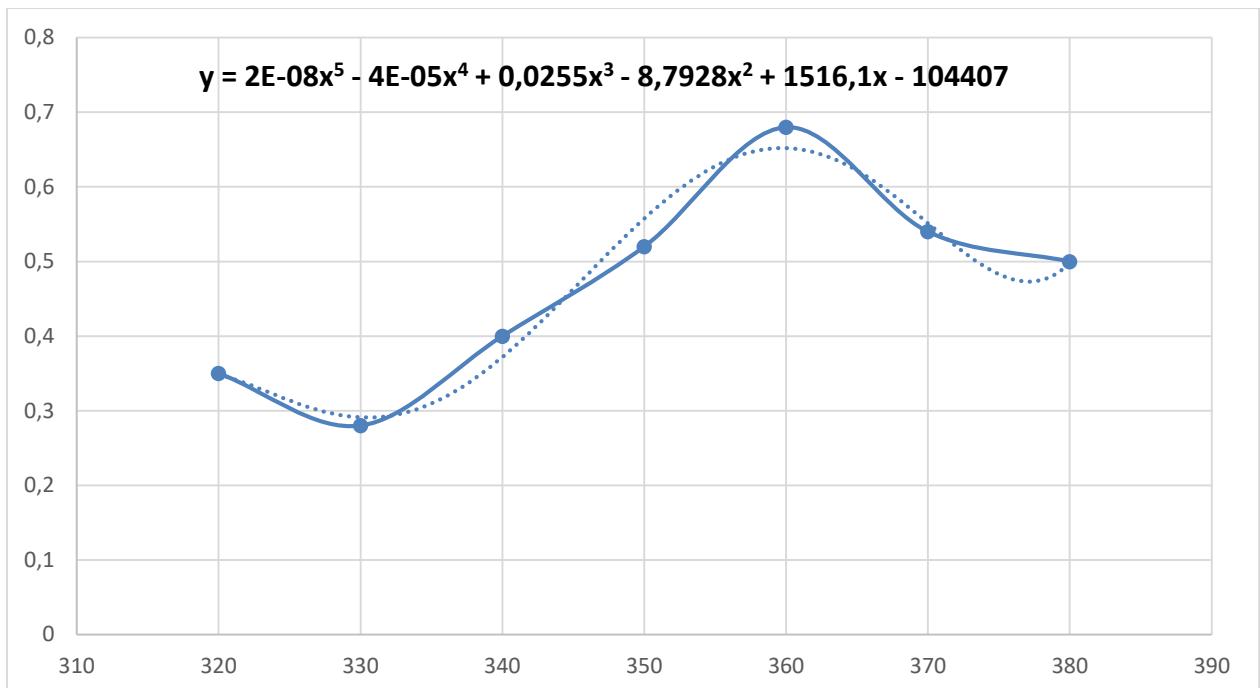
Определенную информацию содержит представление выхода от времени пребывания исходных реагентов. На рис. 3.16 необходимо учитывать, что объемная скорость обратно пропорциональна среднему времени пребывания. Аппроксимирующее уравнение:

$$y = 0,434\exp(-0,004x_4), \quad (3)$$

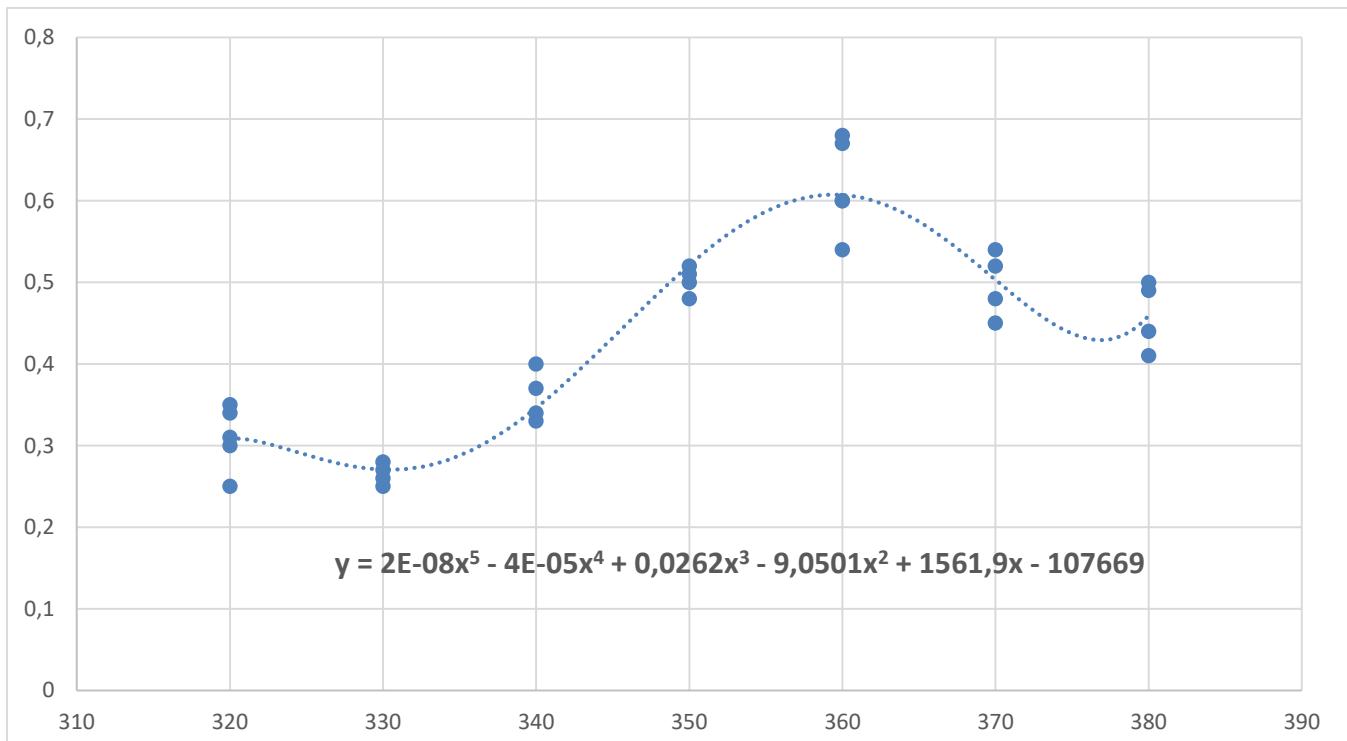
$$\text{здесь } x_4 = \frac{G_1 + G_2}{V_{\text{кат}}}$$

где $V_{\text{кат}}$ - объем катализатора (см^3), $G_1 + G_2$ - суммарный объемный расход компонентов (вода+ ацетилен) в час.

Важно знать влияние взаимного отношения расхода воды и ацетилена на содержание ацетальдегида в выходящем потоке (рис.3.17).

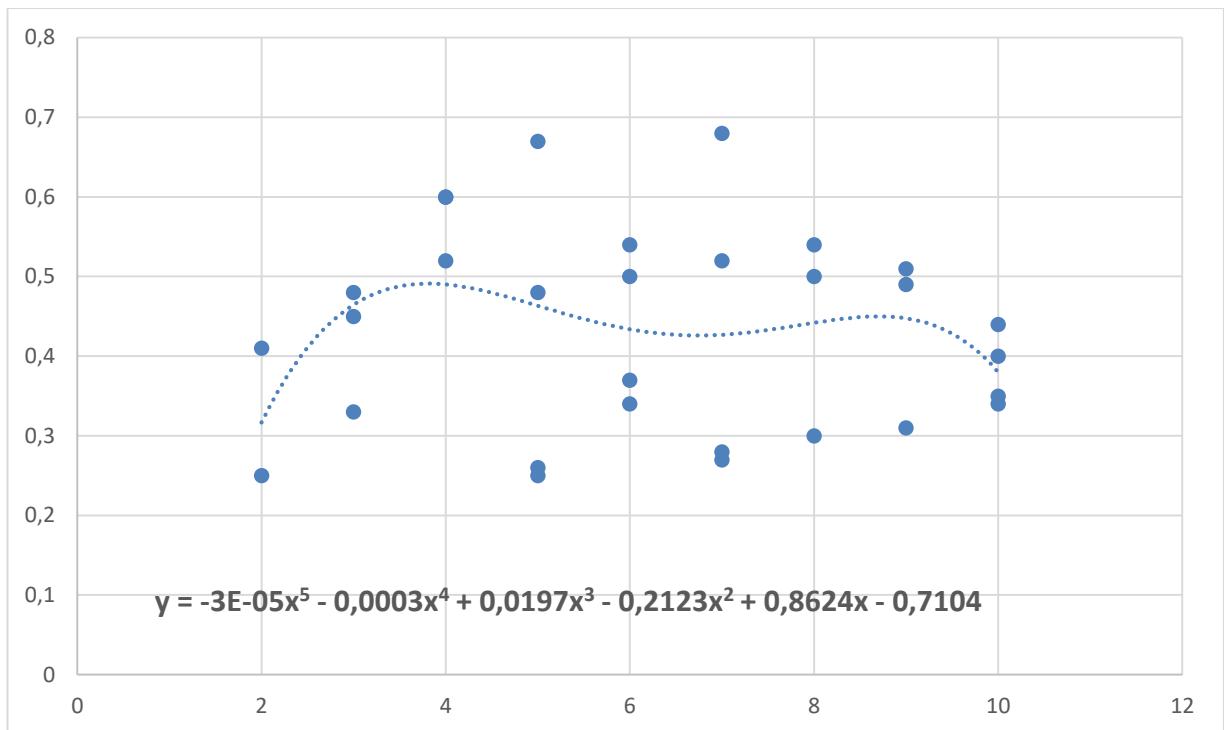


$$y = 2\exp(-08x_1^5) - 4\exp(-05x_1^4) + 0,0255x_1^3 - 8,7928x_1^2 + 1561,1x_1 - 104407 \quad (1)$$



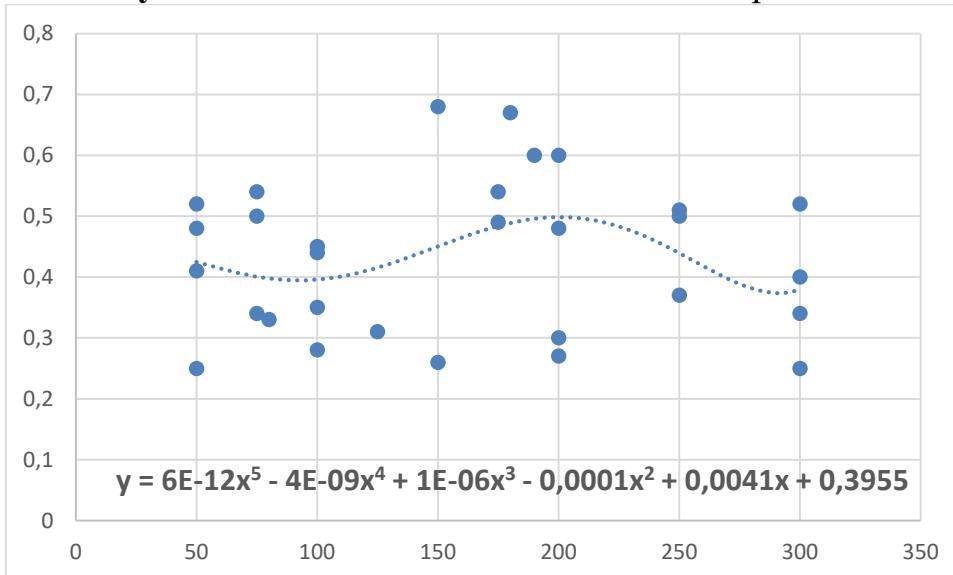
$$y = 2\exp(-08x_1^5) - 4\exp(-05x_1^4) + 0,262x_1^3 - 9,0501x_1^2 + 1561,9x_1 - 107669 \quad (1)$$

Рисунок 3.14. Зависимость выхода 2-метилпиридинина от температуры



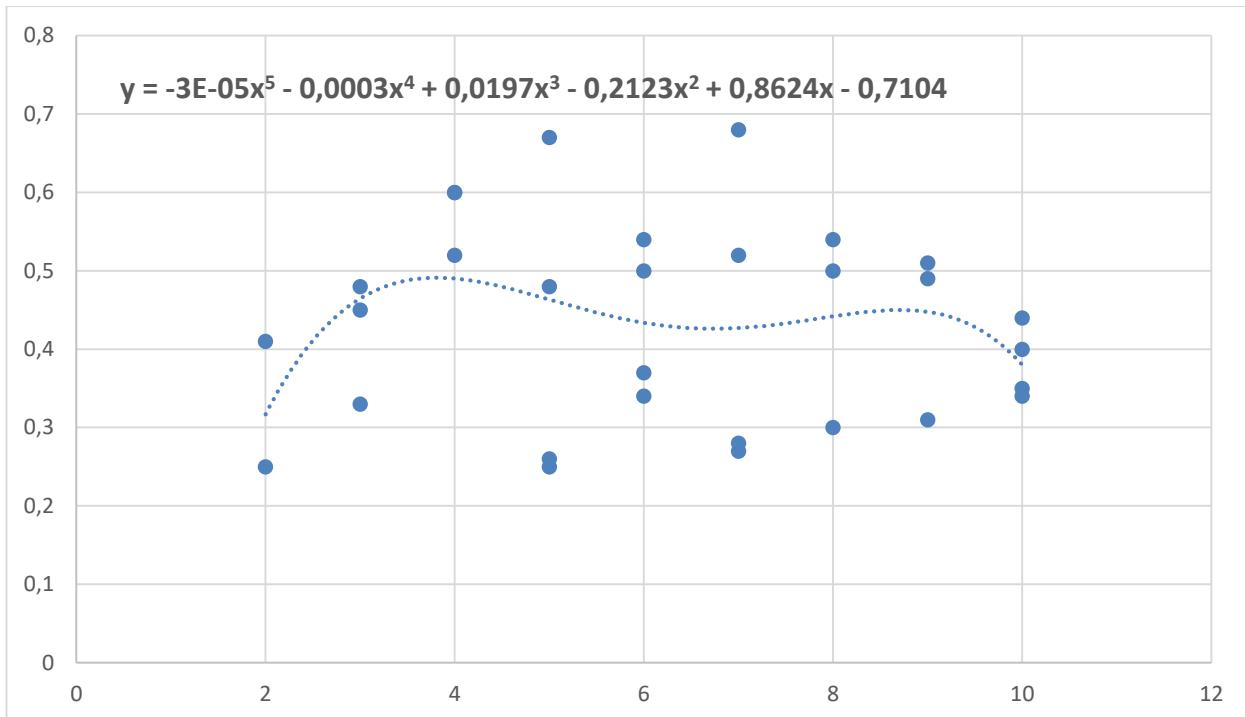
$$y = -3\exp(-05x_3^5) - 0,0003x_3^4 + 0,0197x_3^3 - 0,2123x_3^2 + 0,8624x_3 - 0,7104 \quad (2)$$

Рисунок 3.15. Влияние объема катализатора на выход 2-метилпиридина



$$y = 6\exp(-12x_4^5) - 4\exp(-09x_4^4) + 1\exp(-06x_4^3) - 0,0001x_3^2 + 0,0041x_3 + 0,3955 \quad (3)$$

Рисунок 3.16. Зависимость выхода 2-метилпиридина от объемной скорости исходных реагентов



$$y = -3 \exp(-05x_2^5) - 0,0003x_2^4 + 0,0197x_2^3 - 0,2123x_2^2 + 0,8624x_2 - 0,7104 \quad (4)$$

Рисунок 3.17. Влияние соотношения воды и ацетилена на выход ацетальдегида

Аппроксимирующее уравнение:

$$y = -0,299 + 0,914x_2 + 0,439x_2^2 + 0,095x_2^3 - 0,009x_2^4 + 0,1x_2^5 \quad (4)$$

где x_2 - соотношение исходных массовых реагентов вода : ацетилен.

Известно, что объем катализатора непосредственно связан с объемом аппарата, поэтому на этапе технологической оптимизации необходимо иметь зависимость выхода ацетальдегида от температуры и соотношения расходов при фиксированных значениях объема x_3 . Характерные зависимости приведены на рис. 3.18 – 3.21 (рис. 3.18 - при $x_3 = 30\text{-}40 \text{ см}^3$; рис. 3.19 - при $x_3 = 45\text{-}55 \text{ см}^3$; рис. 3.20 - при x_3 ; рис. 3.21 - при $x_3 = 70\text{-}90 \text{ см}^3$). Соответствующие математические выражения приведены ниже:

$$\begin{aligned} y = & (-9,089527) + (0,05614835) x_1 + (-8,288452-005) x^2 + \\ & +(0,008857142) x_2 + (-0,002549) x_2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} y = & (28,48333) + (0,16675) x_1 + (-0,0002416667) x^2 + (0,1916667) x_2 + \\ & (-0,02666667)x_2^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} y = & (-3,303558) + (0,01942839) x_1 + (-2,602924-005)x_1^2 + \\ & +(0,06025729) x_2 + (0,009144)x_2^2 \end{aligned} \quad (7)$$

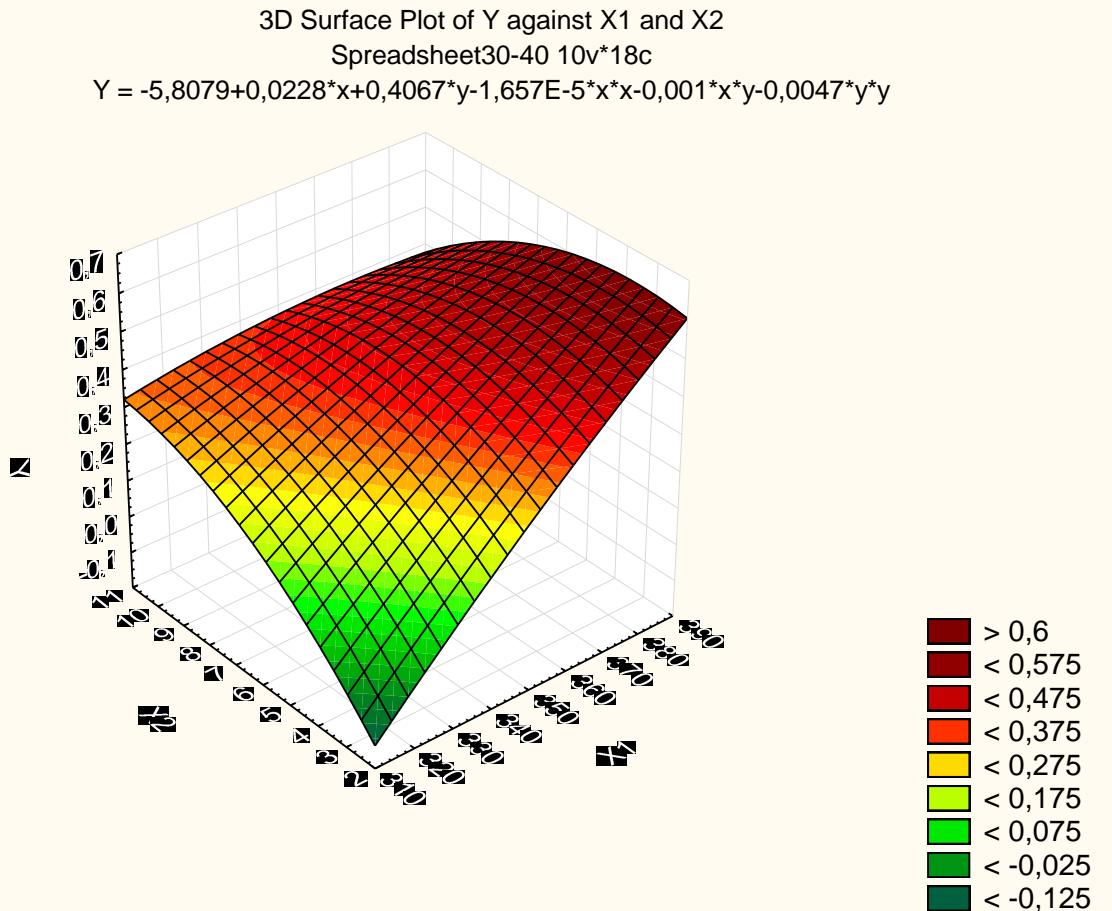
$$\begin{aligned} y = & (-8,378669) + (0,05003633) x_1 + (-7,250869 0,05)x_1^2 + (0,06990351) x_2 + \\ & (-0,007742) x_2^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Для целей же оптимизации с учетом экономических показателей важно получить математическое описание в виде:

$y = (x_1, x_5, x_6, x_7)$, где x_5 и x_6 - расходы ацетилена и воды (г/час);
 x_7 - объем катализатора (см^3)

Ниже приведены полученные варианты искомой зависимости и некоторые статистические показатели (необходимо обратить внимание на то, что в первых двух формулах значения переменных нормированы).

Model: $y=b_0+b_1*x_1+b_2*x_1^{**}+b_3*x_2+b_4*x_2^{**}2$
 $z=(-9.089527)+<0.05614835)*x+(-8.288462e-005)*x^{**}2+(0.008857142)*y+(-0.002545) y^{**}2$



X3=30-40 sm³

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y
380	10	30	100	2,73	0,27	18	0,44
340	6	30	75	1,93	0,32	18	0,34
380	8	30	75	2	0,25	18	0,5
370	4	40	300	9,6	2,4	24	0,52
330	5	40	300	10	2	24	0,25
370	3	40	100	3	1	24	0,45
320	8	40	200	7,11	0,89	24	0,3

$$Y = -5,8079+0,0228*x+0,4067*y-1,657E-5*x*x-0,001*x*y-0,0047*y*y$$

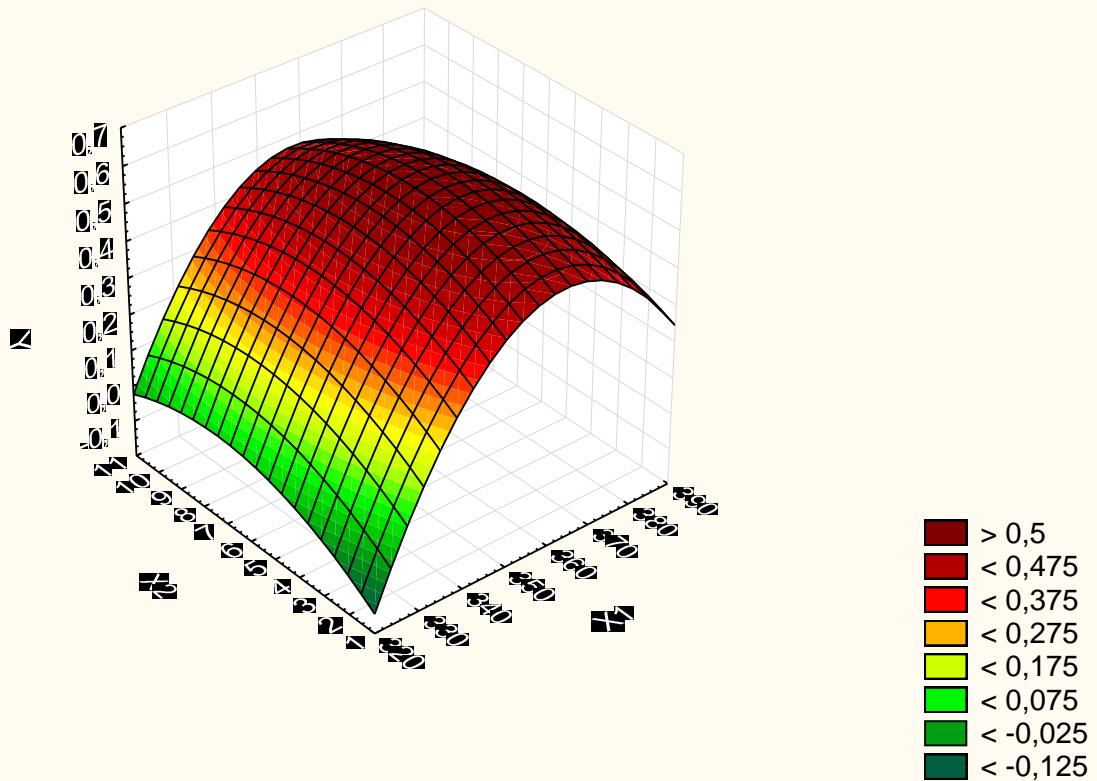
Рисунок3.18. Зависимость выхода ацетальдегида от температуры и соотношения воды с ацетиленом (объем катализатора 30 - 40 см³)

Model: $y=b_0+b_1*x_1+b_2*x_1^{**}2+b_3*x_2+b_4*x_2^{**}2$
 $z=(-28.48333)+(0.16675)*x+(-0.0002416667)*x^{**}2+(0.1916667)*y+(-0.02666667)*y^*$

3D Surface Plot of Y against X1 and X2

Spreadsheet50-60 10v*18c

$$Y = -44,181 + 0,2453 \cdot x + 0,1709 \cdot y - 0,0003 \cdot x^2 - 0,0003 \cdot x \cdot y - 0,0043 \cdot y^2$$



X3=50-60 sm³

$$Y = -44,181 + 0,2453 \cdot X_1 + 0,1709 \cdot X_2 - 0,0003 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0003 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0043 \cdot X_2 \cdot X_3$$

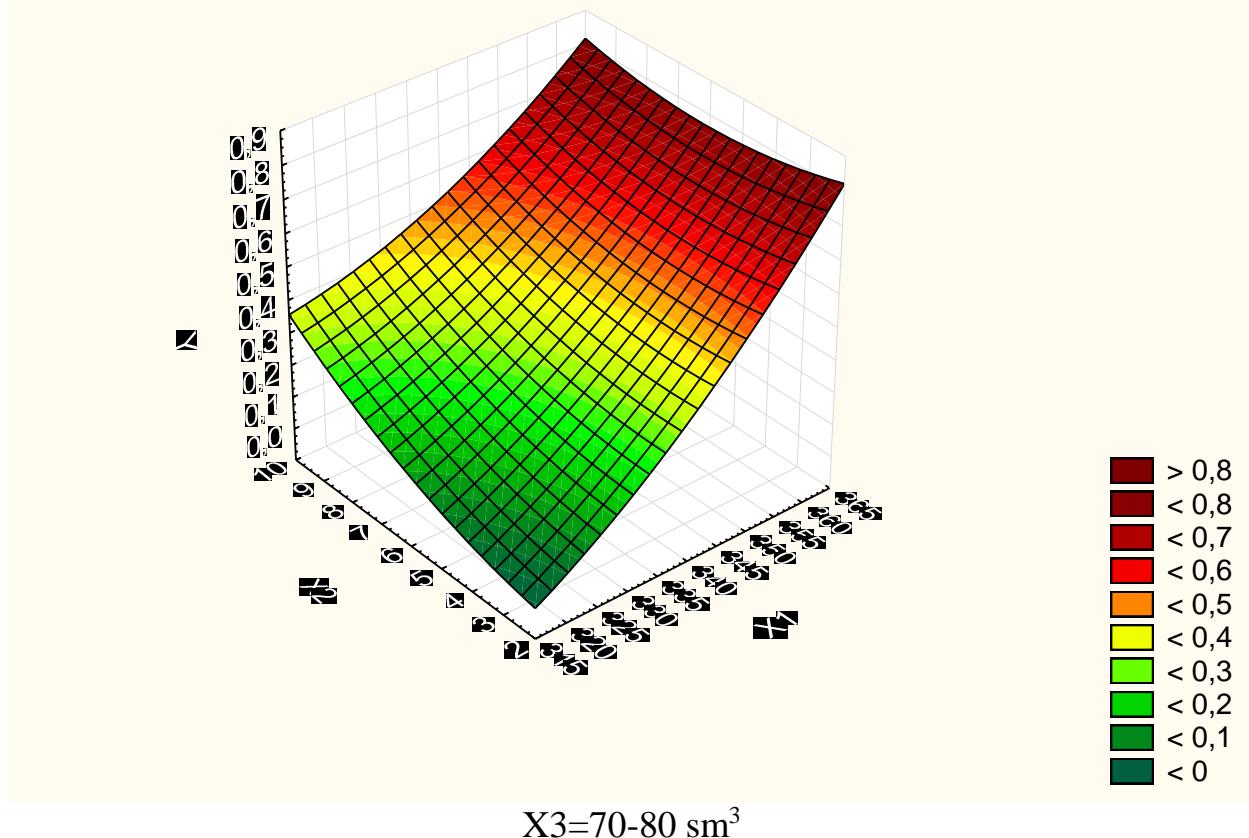
X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y
350	9	50	250	11,25	1,25	30	0,51
380	2	50	50	1,67	0,83	30	0,41
330	5	50	150	6,25	1,25	30	0,26
360	4	50	190	8,6	1,9	30	0,6
340	10	50	300	13,64	1,36	30	0,4
330	7	60	200	10,28	1,71	36	0,27
350	3	60	200	9	3	36	0,48
360	4	60	200	10,29	1,71	36	0,6
350	6	60	250	12,86	2,14	36	0,5

Рисунок 3.19. Зависимость выхода ацетальдегида от температуры и соотношения воды с ацетиленом (объем катализатора 45 - 55 см³).

3D Surface Plot of Y against X1 and X2

Spreadsheet70-80 10v*18c

$$Y = 8,0155 - 0,0635 \cdot X_1 + 0,2928 \cdot X_2 + 0,0001 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0009 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0035 \cdot X_1 \cdot X_2$$



$$X_3=70-80 \text{ sm}^3$$

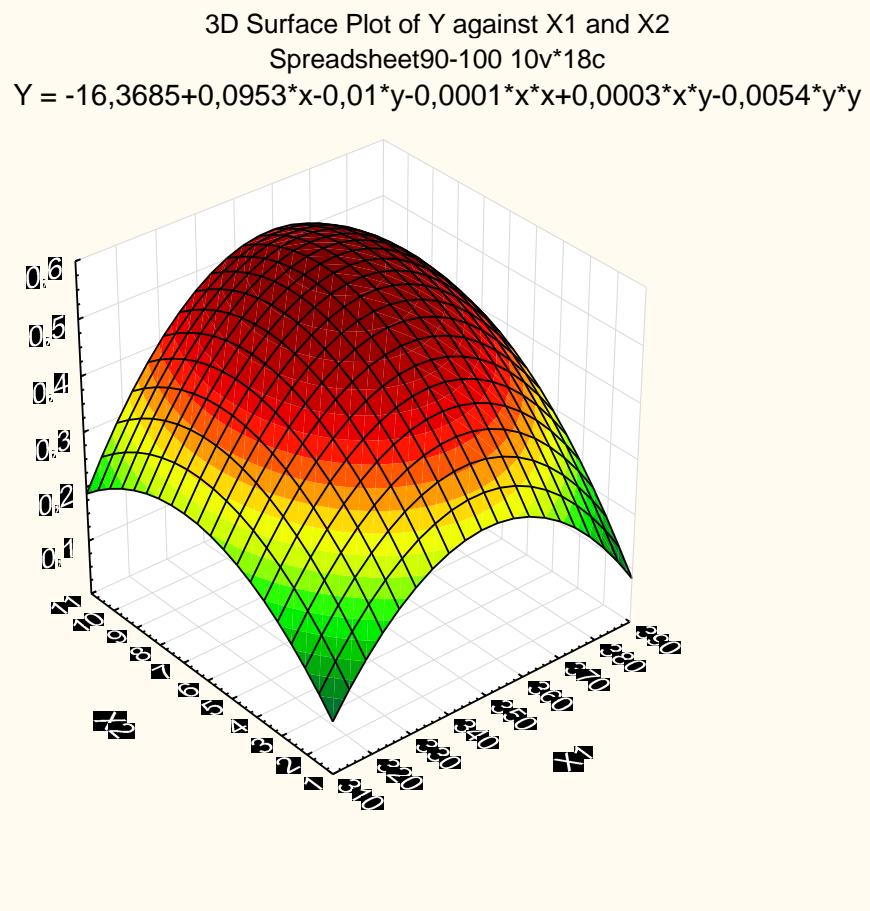
$$Y = 8,0155 - 0,0635 * X_1 + 0,2928 * X_2 + 0,0001 * X_1^2 - 0,0009 * X_1 * X_2 + 0,0035 * X_2^2$$

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y
360	5	70	180	0,51	1,08	42	0,67
340	6	70	250	14,58	2,97	42	0,37
350	7	70	50	3	0,5	42	0,52
330	7	70	100	6,13	0,87	42	0,28
340	3	80	80	4,27	2,13	48	0,33
360	7	80	150	10,5	1,5	48	0,68
320	9	80	125	9	1	48	0,31

$$\text{Model: } y = b_0 + b_1 * x_1 + b_2 * x_1^2 + b_3 * x_2 + b_4 * x_2^2$$

$$z = (-3.303558) + <0.01942839>*x_1 + (-2.602924e-005)*x_1^2 + (0.06025729)*x_2 - K \cdot 0.0091441$$

Рисунок 3.20. Зависимость выхода ацетальдегида от температуры и соотношения воды с ацетиленом (объем катализатора 70 - 80 см³)



X3=90-100 см³

$$Y = -16,3685 + 0,0953*x - 0,01*y - 0,0001*x*x + 0,0003*x*y - 0,0054*y*y$$

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y
320	10	90	100	0,82	0,82	54	0,35
320	10	90	300	24,55	2,45	54	0,34
370	5	90	50	3,75	0,75	54	0,48
320	2	100	50	3,33	1,67	60	0,25
370	8	100	75	6,56	0,94	60	0,54
380	9	100	175	15,75	1,75	60	0,49
360	6	100	175	15	2,5	60	0,54

Рисунок 3.21. Зависимость выхода ацетальдегида от температуры и соотношения воды с ацетиленом (объем катализатора 90 - 100 см³)

$$y = 0,142942 + 0,000462x_1 - 0,02308x_5 - 0,00461x_6 +$$

$$+ 0,002769x_7 \quad (9)$$

остаточная регрессия 0,1938

критерий Фишера F- 0,67

критерий Стьюдента t (... 25) = 0,73755

$$y = 0,3763 + 0,01234x_5 + 0,0222709x_5 - 0,008187x_7 -$$

$$- 0,006908x_5^2 - 0,0015x_6^2 + 0,00014x_7^2 \quad (10)$$

стандартная ошибка 0,2185

критерий Фишера F = 0,0316040

критерий Стьюдента t (... 25) = 1,722

$$y = -6,15 + 0,04108x_1 - 0,000062x_1^2 + 0,0364x_5 - 0,008045x_5^2 + 0,040373x_6$$

$$- 0,002274x_6^2 - 0,0387x_7 + 0,000241x_7^2 + 0,00043(x_1 + x_5 + x_6)x_7 \quad (11)$$

3.8. Обоснование критериев оптимизации и результаты оптимизации

Технологический критерий оптимизации может быть выражен в виде максимизации выхода целевого продукта:

$$y(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow \text{мак.}$$

При этом представляет интерес оптимум, как это упоминалось выше только при фиксированном объеме аппарата и здесь возможны две подстановки:

$$y(x_N, x_2) \rightarrow \text{макс для выделенных групп точек}$$

$$y(x_1, x_5, x_6) - \text{макс при фиксировании } x_7 \quad (*)$$

Определим оптимум по первой постановке задачи. Для этого приводим математические модели (5-8) к общему виду:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 \quad (12)$$

и дифференцируя «y» по каждой из переменных x1 и x2 получим:

$$\frac{\delta y}{\delta x_1} = b_1 + 2b_2x_1 = 0$$

$$\frac{\delta y}{\delta x_2} = b_3 + 2b_4x_2 = 0$$

Решив системы уравнений находим x1 и x2:

$$x_1 = -\frac{b_1}{2b_2} \quad \text{и} \quad x_2 = -\frac{b_3}{2b_4}$$

Подставляя значения b1, b2 , b3 и b4 из уравнений (5-8) находим оптимум точек x1, x2 и у для выделенных групп объемов катализатора:

Укат. - 30-40 см ³	x1опт = 338°C	x2опт = 1,73	y = 0,372
Укат. - 45-55 см ³	x1опт = 345°C	x2опт = 3,59	y = 0,43
Укат. - 60 см ³	x1опт = 373°C	x2опт = 3,29	y = 0,42
Укат. - 70-90 см ³	x1опт = 345°C	x2опт = 4,52	y = 0,417

Переходим к определение оптимальных режимов по математическому модулю и критерию*. Для этого приводим уравнение модели к общему виду:
 $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 + b_8x_8 + b_9(x_1 + x_5 + x_6)$

Дифференцируем "y" по каждой из переменных x1, x5 и x6

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial x_1} = B_1 + 2B_2X_1 + B_9X_7 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_5} = B_3 + 2B_4X_2 + B_9X_7 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_6} = B_5 + 2B_6X_6 + B_9X_7 = 0 \end{cases}$$

Решив системы уравнений при фиксированных точках x7 находим значения x1, x5 x6 и у.

$$X_1 = \frac{-B_1B_9X_7}{2B_2} : X_5 = \frac{-B_3-B_9X_7}{2B_4} \text{ и } X_6 = \frac{-B_5-B_9X_7}{-2B_9}$$

Приводим пример нахождения x1, x5 и x6, при x7 = 30 г.

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{-0,04108-0,000043,30}{2,(-0,00006)} = 353^0C \\ X_5 &= \frac{-0,0364-0,000043,30}{2,(-0,008045)} = 2,34g \\ X_6 &= \frac{-0,0040373-0,000043,30}{2,(-0,002274)} = 8,59 g \end{aligned}$$

Таким образом находили оптимумы точек для x1, x5, x6 и у при фиксированных значениях x7:

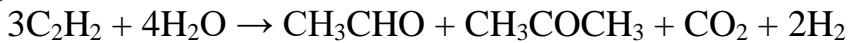
X7 = 21,3	x1опт = 350°C	x5опт = 2,32 г	x6опт = 9,08 г	y=0,39
X7 = 28,8	x1опт = 352°C	x5опт = 2,33 г	x6опт = 9,14 г	y=0,39
X7 = 30,0	x1опт = 353°C	x5опт = 2,34 г	x6опт = 8,59 г	y=0,38
X7 = 36,0	x1опт = 355°C	x5опт = 2,17 г	x6опт = 9,22 г	y=0,37
X7 = 43,2	x1опт = 357°C	x5опт = 2,37 г	x6опт = 9,28 г	y=0,31
X7 = 50,4	x1опт = 360°C	x5опт = 2,39 г	x6опт = 9,35 г	y=0,30
X7 = 54,0	x1опт = 361°C	x5опт = 2,40 г	x6опт = 9,39 г	y=0,31
X7 = 64,8	x1опт = 365°C	x5опт = 2,44 г	x6опт = 9,48 г	y=0,37

3.9. Математическое описание технологических процессов гидратации ацетилена в паровой фазе

Математическое описание синтеза ацетальдегида и ацетона.

Реактор синтеза ацетальдегида и ацетона можно рассматривать как аппарат идеального вытеснения. При составлении математического описания реактора рассматривался изотермический режим проведения процесса синтеза ($360 \pm 10^{\circ}\text{C}$).

Образование ацетальдегида и ацетона из ацетилена и воды в общем виде описывается уравнением:



Или в условных обозначениях: 3А + 4В → С + Д + Г + 2Н

А – ацетилен, В – вода, С – ацетальдегид, Д – ацетон, Г – диоксид углерода, Н – водород.

Для реактора идеального вытеснения уравнение материального баланса по реагирующему веществу имеет вид: $-\frac{X}{S_{0V}} \cdot \frac{d(UA)}{dX} = W + \frac{X}{S_{0V}} \cdot \frac{dA}{dt}$

S_i – площадь сечения реактора, свободная от катализатора;

S_2 – общая площадь сечения реактора;

S_{0V} – площадь единицы объема катализатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$

А – текущая концентрация ацетилена, моль/ м^3

У – скорость смеси газов (смесь ацетилена и водяного пара) в реакторе, м/сек;

W – скорость расхода ацетилена в реакции, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

X – координаты элемента объема, для которого описывается в процессе.

При достижении в реакторе стационарного состояния: $\frac{dA}{dt} = 0$

И уравнение приобретает следующий вид. $W = \frac{X}{S_{0V}} \cdot \frac{d(UA)}{dX}$ (II-1)

Скорость реакции расходования ацетилена описывается уравнением:

$$W = K \cdot e^{-\frac{E}{RT}} A$$

где Е – энергия активации, Дж/моль; К – параметр, характеризующий активность катализатора, м/с.

В процессе работы катализатора происходит его дезактивация вследствие отложения на его поверхности смолистых продуктов. Мы предполагаем, что скорость дезактивации катализатора пропорциональна скорости конверсии ацетилена. Это практически означает, что на побочные продукты идет фиксированная доля прореагировавшего ацетилена.

Исходя из этих предложений, уравнение отражающее процесс дезактивации катализатора, принимает следующий вид: $\frac{dK}{dt} = -K^{+1}W$ (II-2)

где K^{+1} – константа дезактивации катализатора, $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

Для описания зависимости скорости смеси газов в реакторе от текущей концентрации ацетилена используется уравнение неразрывности потоков.

$$\rho_0 \cdot U_0 = \rho \cdot U \quad (\text{II-3})$$

где U_0 – скорость подачи исходной смеси газов в реакторе, м/с; ρ_0 – плотность смеси газов на входе в реактор, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ – плотность смеси газов в реакторе, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Из уравнения (II-3) следует что $U = \frac{\rho_0 U_0}{\rho}$

Чтобы получить отношение $\frac{\rho_0}{\rho}$, запишем уравнение стехиометрического баланса для процесса синтеза ацетальдегида и ацетона.

$$B = b_0 - \frac{1}{3}(a_0 - a) \quad (\text{II-4}) \quad d = h \frac{2}{3}(a_0 - a)$$

где a_0, b_0 – количество молей ацетилена и воды, поступающих в реактор в единицу времени, моль/с;

a, b, d, h – количество молей ацетилена, воды, водорода и CO_2 проходящих через сечение реактора в единицу времени, моль/с.

$$\text{Обозначим: } A_0 = \frac{a_0}{V_0}; \quad B_0 = \frac{b_0}{V_0}; \quad A = \frac{a}{V}; \quad B = \frac{b}{V}; \quad H = \frac{h}{V}; \quad D = \frac{d}{V} \quad (\text{II-5})$$

где V_0 – объем газовой смеси, входящий в реактор в единицу времени, $\text{м}^3/\text{с}$, V – объем газовой смеси, проходящий через сечение реактора в единицу времени, $\text{м}^3/\text{с}$.

Считая, что давление по длине реактора фактически не меняется, можно записать: $A_0 + B_0 = A + B + C + D + F$ (II – 6)

На основании (II-4) и (II-6) имеем:

$$B = B_0 + \frac{V_0}{V} - \frac{1}{3}(A_0 \frac{V_0}{V} - A) \quad (\text{II-7})$$

$$D = \frac{1}{3}(A_0 \frac{V_0}{V} - A) \quad (\text{II-8})$$

$$H = \frac{1}{3}(A_0 \frac{V_0}{V} - A) \quad (\text{II-9})$$

$$F = \frac{1}{3}(A_0 \frac{V_0}{V} - A) \quad (\text{II-10})$$

$$\text{Используя закон сохранения масс, имеем: } \rho_0 \cdot U_0 = \rho \cdot U, \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{U_0}{U} \quad (\text{II -11})$$

Для упрощения записи введены следующие обозначения:

$$\beta = (A_0 + 3B_0)U_0 \quad \gamma = 3A_0 + 3B_0$$

$$\text{Тогда } U = \frac{\beta}{\gamma - 2A} \quad (\text{II-12})$$

Таким образом, для математического описания были использованы уравнение материального баланса по реагирующему веществу для реактора идеального вытеснения, уравнение, отражающее процесс дезактивации катализатора (II-2), уравнение неразрывности потока, уравнение стехиометрического баланса, уравнение, полученное как следствие из закона Авагадро для изотермического процесса. При подстановке II – 12 в уравнение

$$\text{II – 1 получим: } \frac{dA}{A(2A - \gamma)^2} = -\frac{K \cdot \exp(-E/RT)}{K_2 \beta \gamma} dx \quad (\text{II-13}) \quad \text{где } K_2 = \frac{2e}{S_{0V}}$$

Таким образом, система уравнений математической модели процесса в изометрическом случае имеет вид:

$$\frac{dA}{A(2A - \gamma)^2} = -\frac{K \cdot \exp(-E/RT)}{K_2 \gamma} dx \quad (\text{II – 14})$$

$$A/0,t/ = A_0 K/x,0/ = K_0$$

Для решения этой системы необходимо получить численные значения констант Е, K¹, K₀.

Энергия активации Е для реакции гидратации ацетилена определена расчетным путем и составляет Е = 75000 Дж/моль (18 моль).

Для определения констант K¹, K₀ предположили, что ЛК не меняется по длине реактора, тогда уравнение II – 13 можно интегрировать, а уравнение II-2 записать в виде II-15, используя усредненный по длине реактора параметр.

$$l_n \frac{(2A - \gamma)A_0}{(2A_0 - \gamma)A} + \frac{2\gamma(A_0 - A)}{(2A - \gamma) \cdot (2A_0 - \gamma)} = \frac{\gamma \cdot \exp^{-\frac{E}{RT}}}{K_2' B} Kx$$

$$\frac{dK}{dt} = \frac{K'}{S} S_{SW} \cdot dS \quad (\text{II-15})$$

где S = 2 · 10⁴ м² – площадь поверхности катализатора.

Таким образом, нами изучена кинетика и механизм процесса гидратации ацетилена и предложено математическое описание реактора синтеза ацетальдегида и ацетона.

3.10. Сравнительные данные работы катализаторов для синтеза пиридиновых оснований

Свойства различных катализаторов в реакции конденсации ацетилена с аммиаком изучали в проточных условиях, при атмосферном давлении с насыпным объемом катализатора 30, 50, 100, 200 250 мл.

С целью поддержания высокой конверсии ацетилена и компенсации снижения активности катализатора вследствие его зауглераживания через каждые 8-10 часов работы температуру повышали на 5-10°C.

Для достижения высокой избирательности и стабильности процесса реакцию проводили с двухкратным избытком аммиака, так как при меньшей подаче аммиака имеет место значительная закоксованность катализаторов, в результате частичной полимеризации ацетилена, что приводит к его неравномерной работе во времени. Состав и свойства разработанных катализаторов приведены в таблице 3.8.

3.10.1 Катализаторы на основе оксида цинка, алюминия, хрома и фторида алюминия

Оксид цинка на оксиде алюминия (I). Катализатор исследован в интервале температур 300-500°C. На катализаторе образуется конденсат, состоящий, в основном, из ацетонитрила. Катализатор работает не снижая своей активности в течение 3-5 часов, после чего требует регенерацию. С повышением температуры от 300 до 420°C возвратает конверсия ацетилена. Установлено, что увеличение соотношения ацетилена : аммиак от 1:1 до 1:5 также благоприятствует образованию ацетонитрила. При оптимальных условиях процесса выход ацетонитрила достигает 60% от теории.

Таким образом, оксид цинка, нанесенный на оксид алюминия, как дегидратирующий катализатор, направляет процесс в сторону образования ацетонитрила.

Алюмохромовый катализатор (II). Исследование катализатора проводили в интервале температур 280-480 °С. Алюмохромовые катализаторы широко используются в промышленности в реакциях дегидроциклизации и дегидрировании. Поскольку при образовании пиридиновых оснований из ацетилена и аммиака имеет место дегидроциклизации, при использовании данного катализатора мы предполагали получить пиридины с хорошими выходами. Показано, что алюмохромовый катализатор направляет реакцию ацетилена с аммиаком в сторону образования ацетонитрила. В результате контактирования ацетилена с аммиаком над алюмохромовым катализатором получен катализат, состоящий лишь из чистого ацетонитрила.

Изучено влияние температуры, соотношения ацетилен:аммиак (таблица 3.9) и других факторов на выход ацетонитрила.

Таблица 3.9

Состав и свойства разработанных катализаторов

Условное обозначение кат-ра	Состав, масс. %	Насыпная масса, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Средний радиус пор, Å	Механическая прочность, кг/см ²	Длительность работы до регенерации, час	Общий срок службы, час
I	ZnO – 20,0 Al ₂ O ₃ - 80,0	0,635	—	—	8	—	—
II	Cr ₂ O ₃ – 20,0 Al ₂ O ₃ - 80,0	0,735	—	—	36,2	12	—
III	CdSO ₄ -20,0 Al ₂ O ₃ - 80,0	0,672	—	—	26-28	8-12	—
IV	AlF ₃ -20,0 Бентонит -80,0	—	—	—	20,0	8-10	—
V	CdO -10,0-11,0 CaO -41,0-45,0 P ₂ O ₅ -43,0-45,0	0,935	132	—	4 кг/табл	22-24	150-180
VI	CdF ₂ -3,0 Al ₂ O ₃ -97,0	0,617	—	—	46,0	24-28	—
VII	CdF ₂ -10,0 Al ₂ O ₃ -90,0	0,683	—	—	42,0	41	—
VIII	CdF ₂ -20,0 Al ₂ O ₃ -80,0	0,552	94	40	44,0	66-78	1200
IX	CdF ₂ -30,0 Al ₂ O ₃ -70,0	0,805	—	—	36,0	30	—
X	CdF ₂ -20,0 AlF ₃ -10,0 Al ₂ O ₃ -70,0	0,777	—	—	30,2	32	—
XI	Fe ₂ O ₃ - 5,0 ZnO –10,0 Al ₂ O ₃ - 85,0*	0,550	—	50	45	50	—

* Активация гидрата окиси алюминия произведена водными растворами хлористого и фтористого аммония

Таблица 3.10 Зависимость выхода ацетонитрила от соотношения ацетилена : аммиак. ($T = 360^{\circ}\text{C}$, $W(\text{C}_2\text{H}_2) = 134 \text{ час}^{-1}$, $V_{\text{кат}} = 30 \text{ см}^3$)

№	Соотношение $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2$	Выход ацетонитрила на пропущенный ацетилен, %
1	1	56,0
2	2	61,4
3	3	76,5
4	4	98,5
5	5	96,3

Таким образом, при температуре 360°C , соотношении ацетилен:аммиак = 1:4 выход ацетонитрила на алюмохромовом катализаторе достигает 98,5% от теории. Следовательно, этот катализатор можно использовать в качестве контакта в синтезе ацетонитрила из ацетилена и аммиака. Не теряя, своей первоначальной активности он работает, 8-10 часов, после чего его необходимо регенерировать.

Фторид алюминия (IV). Катализатор испытан в интервале температур $400\text{-}480^{\circ}\text{C}$. Известно, что фторид алюминия является одной из слабых аprotонных кислот. В литературе отсутствуют сведения о применении этого катализатора в синтезе пиридиновых оснований.

При использовании фторида алюминия, нанесенного, на бентонит в количестве 3-25%, нами получены хорошие результаты. Однако, несмотря то, что фторид алюминия селективен в процессе образования 2- и 4-метилпиридинов из ацетилена и аммиака, он обладает существенным недостатком – работает при относительно высокой температуре и конверсия ацетилена не превышает 50-55%. Алюмофторидный катализатор с первоначальной активностью работает 8-12 часов, после чего требуется регенерация.

3.10.2 Катализаторы на основе соединений кадмия [112; с.125, 155; с.150]

Хлорид и оксид кадмия на оксид алюминия. Установлено, что в данных катализаторах при $300\text{-}420^{\circ}\text{C}$ происходит восстановление оксида кадмия до металлического кадмия, вследствие чего быстро падает активность катализаторов. Следовательно, эти соединения не могут быть использованы как катализаторы в синтезе пиридиновых оснований.

Сульфат кадмия(III). Сульфат кадмия впервые использован нами как катализатор синтеза пиридиновых оснований. Он является доступным соединением. Для выбора оптимального содержания активного компонента проведена серия предварительных опытов с различными образцами, отличающимися содержанием сульфата кадмия (5, 10, 15, 20, 25, 30%). Опыты проводили при температуре 350°C , объемной скорости 350 час^{-1} , объеме катализатора 30 см^3 , при соотношении ацетилен:аммиак = 1:2,5.

Установлено, что с повышением содержания сульфата кадмия в катализаторе от 5 до 30 % масс, выход метилпиридинов проходит через

максимум, соответствующий содержанию сульфата кадмия 20%. Дальнейшее повышение количества сульфата кадмия в катализаторе снижает его активность. По-видимому, максимум активности (20% масс.) соответствует образованию монослоя на поверхности катализатора монослоем.

В рентгенограмме кадмийсульфатного катализатора отсутствуют характерные линии для сульфата кадмия. В образцах, содержащих 25-30% сульфата кадмия, четко проявляются линии, характерные для кристаллов сульфата кадмия.

Дифтермограммы кадмийсульфатного катализатора до температуры 700°C показали, что нагревание катализатора до 700°C не приводит к фазовым изменениям.

Дальнейшие исследования проводили на катализаторе, содержащем 20% масс сульфата кадмия. Продукты реакции на этом катализаторе состоит, в основном, из 2- и 4-метилпиридинов и ацетонитрила.

Изучено влияние температуры и объемной скорости компонентов на ход процесса.

Влияние температуры изучали в интервале температур 260-400°C (рисунок 3.18). С повышением температуры от 260 до 350°C наблюдается увеличение выхода 2- и 4-метилпиридинов и, соответственно, уменьшение выхода ацетонитрила. При 350°C выход 2- и 4-метилпиридинов достигает максимума и составляет 25,0 и 15,0% соответственно на прореагировавший ацетилен.

Выяснено, что на избирательность процесса и степень превращения ацетилена существенное влияние оказывает объемная скорость исходных компонентов. Установлено, что с ростом объемной скорости до 350 час⁻¹, выход 2- и 4-метилпиридинов и ацетонитрила увеличивается, конверсия ацетилена падает.

Таким образом, реакция ацетилена с аммиаком в присутствии кадмийсульфатного катализатора идет внутри диффузационной области и степень превращения ацетилена зависит от скорости диффузии.

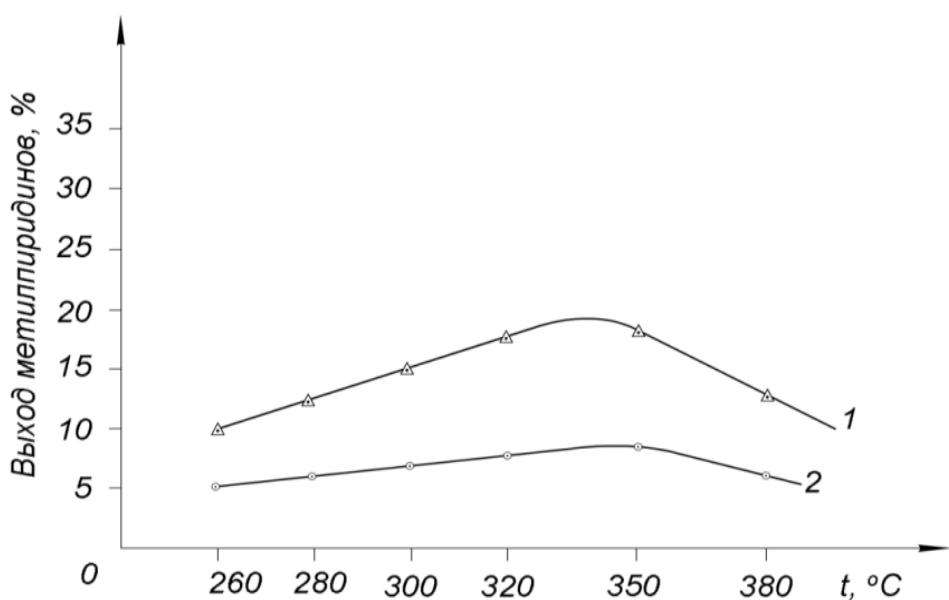


Рисунок 3.18 - Зависимость выхода 2- и 4-метилпиридинов от температуры $V_{\text{кат}} = 30 \text{ см}^3 \cdot \text{l}$ – 2-метилпиридин, 2 – 4-метилпиридин. Конверсия ацетилена 96-98,0%

Сульфат кадмия, нанесенный на оксид алюминия, не может служить катализатором синтеза пиридиновых оснований, поскольку он не отвечает требованием промышленности(краткий срок службы 8-10 часов, низкий выход целевых продуктов, повышенное содержание ацетонитрила в продуктах реакции и т.д.).

Кадмийкальцийfosфатный катализатор (V). ККФ катализатор гидратации ацетилена, разработанный и внедренный в производство Гориным, селективно ведет процесс гидратации ацетилена, работает с первоначальной активностью 60-70 часов, общий срок службы превышает 2500 часов.

Данный катализатор можно использовать и в синтезе пиридиновых оснований как из ацетилена и аммиака, так и из кротонового альдегида и аммиака. Установлено, что в реакции конденсации ацетилена с аммиаком катализатор работает с первоначальной активностью 23-25 часов, после чего требует регенерации. Общий срок его службы не превышает 150-180 часов.

Исследована реакция ацетилена с аммиаком в присутствии ККФ катализатора с целью выяснения причин необратимого отравления его и сопоставления с ним активности вновь синтезированных катализаторов. Установлено, что синтез пиридиновых оснований идет в температурном интервале 360-440°C, выходы 2- и 4-метилпиридинов колеблются в пределах 43-53% и 25-31% соответственно. ККФ катализатор с первоначальной активностью работает 15-22 часов, после чего требует регенерации. Во время регенерации он весьма чувствителен к изменению температуры и довольно часто после регенерации механическая прочность его снижается. После 150-180 часовой работы катализатор необратимо теряет каталитической активности. Для выяснения причины дезактивации ККФ катализатора в синтезе пиридиновых оснований проведена серия исследований.

С помощью рентгеноструктурного и электрономикроскопического анализов установлено постепенное изменение структуры катализатора по мере увеличения срока его работы. Имеет место более усиливающееся расщепление главного межплоскостного расстояния и увеличение пористости структуры (с 60-80 Å до 130-150 Å). На рентгенограмме ККФ катализатора после 102 часовой работы появляются новые линии с межплоскостными расстояниями, характерными для гидроксифосфата кадмия. Установлено, что основной причиной дезактивации катализатора является восстановление оксида кадмия до металлического кадмия атомарным водородом, выделяющимся в момент реакции. После 180-200 часовой работы в катализаторе остаются лишь следы оксида кадмия.

Обработка ККФ катализатора уксусной кислотой не привела к желаемому результату. При этом увеличивается лишь доля побочных реакций, в основном полимеризация ацетилена, которая приводит к

быстрому углеотложению на поверхности катализатора и уменьшение срока его службы.

Изучено влияние температуры, объемной скорости смеси газов, соотношения исходных компонентов и разбавителей на ход процесса.

Установлено, что на ККФ катализаторе ниже 360°C реакция не идет (таблица 3.11).

Таблица 3.11 Влияние температуры на выход 2- и 4-метилпиридинов ($V_{\text{кат}} = 50 \text{ см}^3$, $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{NH}_3 = 1:2$)

№	Температура, °C	Содержание в катализате, % масс		
		2-метил-пиридин	4-метил-пиридин	Ацетонитрил
1	360	27,0	11,4	52,3
2	380	33,1	12,7	45,2
3	400	38,5	16,0	34,3
4	420	46,4	20,0	10,7
5	440	56,3	31,4	7,9
6	460	28,5	18,0	30,2

С понижением температуры плавно изменяется селективность процесса в сторону образования 2- и 4-метилпиридинов с одновременным уменьшением содержания ацетонитрила в катализате. Наибольшее содержание 2- и 4-метилпиридинов достигается при температуре 420-440°C. С 460°C наблюдается уменьшение содержания 2- и 4-метилпиридинов с увеличением доли побочных продуктов (полимеризация, крекинг ацетилена, образование ацетонитрила и др.).

Предварительное пропускание ацетилена перед контактированием с аммиаком через каталитический раствор Ньюленда приводит к резкому изменению избирательности процесса образования 2-метилпиридинина (до 70,2%).

Поскольку здесь имеет место образование винил- и дивинилацетилена, закономерно предположить, что процесс образования 2-метилпиридинина идет через стадии димеризации и тримеризации.

Разбавление ацетилена различными разбавителями (вода, азот, бензол, ацетонитрил и др.) увеличивает продолжительность работы ККФ катализатора в 1,5-2,0 раза, поскольку уменьшается парциальное давление ацетилена. Однако общая продолжительность работы катализатора при этом существенно не изменяется.

Разбавление исходной смеси водой направляет процесс в сторону образования ацетонитрила. Изучая влияние паров воды на ход процесса, мы пришли к выводу, что пары воды отравляют активные центры катализатора, на которых идет циклизация ацетилена. Кроме того, присутствие влаги в реакционной зоне нежелательно из-за образования альдегид-аммиака, который забивает пути прохождения продуктов реакции.

Таким образом, на основании проведенного исследования мы пришли к выводу, что ККФ катализатор, несмотря на хорошую активность и селективность, из-за недостаточной стабильности не отвечает требованиям промышленности и не может быть рекомендован для внедрения в промышленность.

3.10.3 Синтез пиридиновых оснований в присутствии кадмийфторалюминиевых катализаторах

а) катализаторы, полученные методом суспензирования на основе фторида кадмия

Разработанный нами кадмийфторалюминиевый (КФА) (VI-X, таблица 3.11) катализатор селективно ведет процесс в сторону образования 2- и 4-метилпиридинов.

Проведены подробные исследования конденсации ацетилена и аммиака с целью получения пиридиновых оснований с использованием кадмийфторалюминиевого катализатора. Кадмийфторалюминиевый катализатор имеет следующие показатели:

внешний вид - гранулы белого цвета;
содержание фторида кадмия, % масс. – 3,0 – 30,0;
содержание влаги – 1,0 – 2,0 %;
содержание оксида алюминия – 70,0 – 97,0 %;
насыпная масса, г/см³ – 0,6 – 0,8.

Катализатор селективно ведет процесс конденсации ацетилена с аммиаком в сторону образования пиридиновых оснований. При его использовании температура реакции понижается в среднем на 50 – 70°C по сравнению с известными катализаторами. Он весьма устойчив к катализитическим ядам, находящимся в неочищенном карбидном ацетилене, таким как фосфин, арсин, сульфиды и др.

При использовании КФА катализатора содержание ацетонитрила и смолистых веществ в катализате в интервале 10,0 – 15,0 %, основными продуктами являются пиридиновые основания – 2- и 4-метилпиридины (до 70 % по катализату) и другие гомологи пиридина. Конверсия ацетилена не ниже 70% за цикл.

КФА катализатор, содержащий 3,0% фторида кадмия, характеризуется средней активностью и избирательностью по метилпиридинам, работает при температуре 280-340°C в течение 24-28 часов в одном цикле. В катализате отмечено большое количество (до 40% масс) ацетонитрила, содержание 2- и 4-метилпиридинов до 45% (в сумме). При использовании в качестве контакта КФА катализаторов, содержащих от 10,0 до 20,0% масс.фторида кадмия, наблюдалось повышение активности, селективности и стабильности катализатора.

Из 1000 литров ацетилена при соотношении C₂H₂ : NH₃ = 1:1,5 – 1:2 образуется в среднем 1000 – 1250 мл катализата, содержащего 2- и 4-метилпиридины (до 70,0% в сумме), ацетонитрила (7,0 -12,0%), высших пиридиновых оснований и смолистых веществ(остальное).

Установлено, что КФА катализаторы, содержащие до 25,0-30,0% фтористого кадмия, быстро теряет свою активность. По-видимому, это связано с повышением кислотности катализатора, приводящей к увеличению доли побочных продуктов и быстрому углеотложению на нем. Катализаторы с повышенным содержанием фторида кадмия имели среднюю активность и стабильность. Средний пробег катализатора в одном цикле 30 – 43 часов (таблица 3.12).

Таблица 3.12. Зависимость активности КФА катализаторов от содержания фторида кадмия. (температура 270-340°С, C₂H₂ : NH₃ = 1:2, W = 180 час⁻¹)

№	Состав катализатора, % масс		Средний пробег, час	Выход метилпиридинов, % от теории		Конверсия ацетилена, %
	CdF ₂	Al ₂ O ₃		2-метил-пиридин	4-метил-пиридин	
1	3,0	97,0	24-28	28,3	13,7	45-50
2	10,0	90,0	41,0	32,5	16,7	55-60
3	15,0	85,0	52,0	37,8	21,4	60-65
4	20,0.	80,0	46,0	43,1	23,0	75-80
5	25,0	75,0	43,0	38,4	20,1	60-62
6	30,0	70,0	30,0	40,1	21,4	47-55

Как видно из таблицы, наибольшей активностью и стабильностью обладает катализатор состава, % масс: CdF₂ – 20,0: Al₂O₃ – 80,0. Длительность его пробега до регенерации 66-78 часов, после чего он требует регенерации. Катализатор обеспечивает средний выход 2- 4-метилпиридинов 38,0-45,0 % и 20,0-25,0 % соответственно. Конверсия ацетилена не ниже 70%. После регенерации кислородом воздуха при 500-550°С в течение 12-16 часов он восстанавливает свою первоначальную активность (таблица 3.13).

Таблица 3.13. Характеристика процесса получения метилпиридинов на кадмийфторалюминиевом катализаторе(кат.№ VIII) (Температура 270-330°С, объемная скорость 180 час⁻¹, объемное соотношение C₂H₂ : NH₃ = 1:2)

№	Время от начала опыта, час	Темпера- тура, °С	Конвер- сияацети- лена, %	Выход на пропущенный ацетилен		
				Ацетонит- рил	2-метил- пиридин	4-метил- пиридин
1	8	270	53	9,0	40,1	15,6
2	17	280	56	7,9	42,3	16,4
3	25	290	60	5,6	41,7	20,0
4	32	300	71	4,4	39,4	23,6
5	40	300	77	8,5	37,5	27,3
6	49	310	80	9,6	36,7	27,8
7	57	320	82	11,7	37,5	26,8
8	67	320	75	12,1	36,4	27,9

9	73	330	71	10,1	38,9	29,0
---	----	-----	----	------	------	------

С повышением температуры плавно растет конверсия ацетилена и увеличивается выход 4-метилпиридина с одновременным незначительным уменьшением выхода 2-метилпиридина. Выход ацетонитрила сначала падает, а, начиная с 300°C, заметно растет.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что здесь протекают три конкурирующих между собой реакции, скорость которых определяется, скорее всего, температурой.

С целью определения ресурса работы КФА катализатора выполнена серия экспериментов по синтезу метилпиридинов на одном образце катализатора. Опыты проводили на лабораторной установке в реакторе из нержавеющей стали со 100 см³ насыпного объема катализатора в температурном интервале 270-350°C при объемном соотношении C₂H₂ : NH₃ =1:2 с общей объемной скоростью 180-200 час⁻¹. Длительность межрегенерационного периода работы катализатора 66-78 час.

Для поддержания постоянного уровня конверсии ацетилена через каждые 8-10 часов температуру подняли на 5-10°C. После снижения конверсии ацетилена до 65-70% катализатор подвергался регенерации кислородом воздуха при 500-550°C в течение 6-8 часов. КФА катализатор работал без значительного снижения активности в течение 1200 часов. Конверсия ацетилена в среднем 65-70% (таблица 3.44).

Для выяснения фазовых превращений катализатора снимались рентгенограммы свежего и отработанных разные сроки образцов катализаторов.

Рентгенограмма свежего образца КФА катализатора отличается от рентгенограмм отработанных образцов катализатора, что сказывается на избирательности процесса. В начале первого цикла работы (до 45-50 часов), в основном, образуется ацетонитрил.

В рентгенограммах свежего и отработанных катализаторов обнаружено кроме пиков, межплоскостные расстояния и интенсивности которых соответствуют CdF₂ – 3,08(100); 1,89(40); 1,62 (27); 1,26(15); γ-Al₂O₃ 2,45 (20); 1,59 (25); 1,20(15), пики с межплоскостными расстояниями и интенсивностями, соответствующим соединениям Cd(OH)F 2,65 (65); 1,96 (35); CdO 2,69 (53); 1,41(55) и др.

Определение содержания кадмия в катализаторе после 1000 часовой работы показало, что в нем осталось 6,0% кадмия вместо 14,0 первоначального содержания.

Установлено, что катализатор теряет кадмий, в основном, в начальных 3-х циклах, потом состав становится стабильным. Это хорошо согласуется с данными, полученными И.Л.Котляревским с сотр. При исследовании конденсации винилацетиленовых соединений с аммиаком в присутствии кадмийсодержащих катализаторов. Ими установлено, что кадмийфосфатный катализатор в синтезе пиридиновых оснований данным методом до 300 часов

работы постоянно теряет кадмий. По мере уменьшения содержания кадмия стабильность катализатора повышается.

Таблица 3.14 Ресурсы работы кадмийфторалюминиевого катализатора в условиях периодического режима

Длительность пробега, час	Температура-ный режим, °C		Общая объемная скорость, час ⁻¹	Производительность катализатора, г/кг.кат.час	Выход на пропущенный ацетилен, %		Средняя конверсия ацетилена, %
	Нижний	Верхний			2-метилпиридин	4-метилпиридин	
66	300	320	201,0	107,4	32,3	18,6	72,0
73	270	340	207,6	82,2	36,7	22,0	75,0
72	290	360	199,0	80,0	38,3	24,1	73,0
68	280	340	201,8	88,3	38,7	21,2	69,0
70	280	360	205,2	82,4	38,9	18,6	76,0
76	290	360	203,5	87,9	40,1	18,0	74,0
72	280	360	186,4	68,2	39,7	22,6	72,0
76	280	360	194,0	71,9	39,0	23,0	75,0
68	280	360	188,6	62,2	38,3	25,0	80,0
72	280	360	191,8	72,8	38,7	20,6	76,0
70	280	360	190,5	63,4	37,4	21,5	74,0
70	280	360	191,2	65,8	37,4	20,5	79,0
69	280	360	189,5	61,5	38,7	22,0	81,0
76	280	360	185,0	62,8	39,6	21,3	71,0

Исследование КФА катализатора показало, что длительность его пробега значительно увеличивается при непрерывном течении процесса. (таблица 3.15).

Таблица 3.15. Синтез метилпиридинов на КФА катализаторе в условиях непрерывного режима работы, (Температура 280-365°C, объемная скорость 150 час⁻¹, объемное соотношение C₂H₂:NH₃ = 1:2, V_{кат} = 30 см³, ацетилен пиролизный)

№	Время от начала опыта, час	Температура, °C	Конверсия ацетилена, %	Состав жидких продуктов, % масс		
				Ацетонитрил	2-метилпиридин	4-метилпиридин
1	5	280	40	4,5	61,1	13,3
2	14	285	54	5,5	49,4	17,1
3	22	292	56	4,5	51,3	16,5
4	31	304	51	4,8	46,5	20,1
5	43	312	65	9,7	47,1	20,6
6	51	324	78	7,3	46,0	22,6
7	59	332	88	8,0	43,6	23,4
8	67	353	84	8,6	43,4	25,1

9	75	351	90	8,5	42,6	27,3
10	83	354	90	6,4	44,9	29,6
11	91	352	88	12,1	40,6	27,9
12	99	351	85	14,6	40,0	27,8
13	107	353	83	12,6	39,4	26,8
14	115	360	82	14,8	33,8	27,3
15	123	362	82	15,6	38,1	29,0
16	131	363	83	10,0	40,4	28,5
17	139	363	85	11,6	33,2	31,0
18	147	363	84	13,9	37,4	30,0
19	153	365	82	15,4	35,2	27,9

Как видно из таблицы, конверсия ацетилена при 280-310°C в начале цикла 40-50 %. С повышением температуры конверсия доходит до 80-90 % и до конца цикла остается на уровне 80 %. Одновременно выход 2-метилпиридинина постоянно уменьшается. Причиной большой стабильности КФА катализатора при непрерывном режиме, по-видимому, является то, что при этом катализатор не испытывает перепада температур, который имеет место в периодическом режиме. При постоянной температуре углеотложение и покрытие поверхности катализатора смолистыми продуктами значительно уменьшается, что приводит к увеличению его стабильности. Данный катализатор после регенерации во втором цикле работал 150 часов в постоянной активностью. Обнаружено значительное уменьшение содержания кадмия в катализаторе. Начиная с третьего цикла уноса кадмия с катализатора не отмечено.

Изучение влияние некоторых факторов на ход процесса.

а) влияние температуры изучалось в интервале температур 290-350°C. Показано (рис. 3.19), что с повышением температуры от 290 до 350°C наблюдается увеличение выхода 2- и 4-метилпиридинов, а выход ацетонитрила уменьшается. При температуре 320°C выход метилпиридинов достигает максимума и составляет 40,0-42,5% 2-метилпиридинина и 22,0-24,0% 4-метилпиридинина на пропущенный ацетилен. Средняя конверсия ацетилена около 70%.

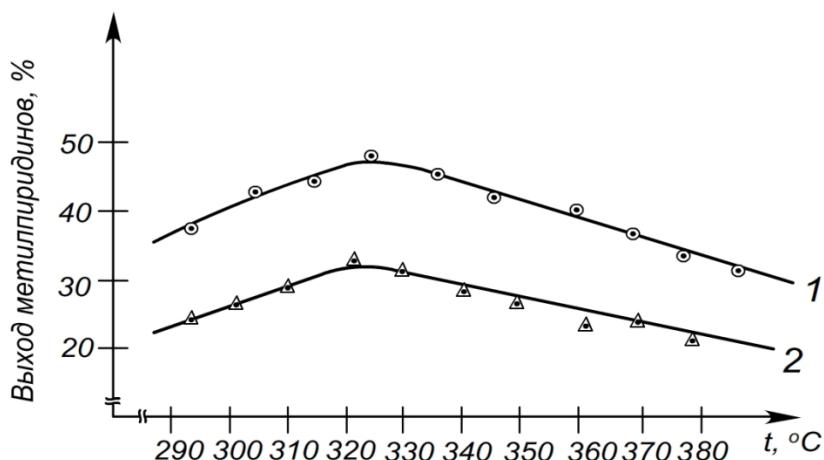


Рисунок 3.19 Зависимость выхода метилпиридинов и степени конверсии от температуры. 1 - 2-метилпиридин, 2 - 4-метилпиридин

С повышением температуры конверсии ацетилена увеличивается.

б) влияние объемной скорости. Установлено, что на выход метилпиридинов и степень превращения ацетилена существенное влияние оказывает объемная скорость смеси газов.

С ростом общей объемной скорости до 180-200 час⁻¹, выход 2- и 4-метилпиридинов и степень конверсии ацетилена увеличивается (рис. 3.20). Дальнейшее же повышение объемной скорости приводит к уменьшению выхода метилпиридинов и степени конверсии ацетилена. Это очевидно, по-видимому, со скоростью адсорбции, являющейся первой стадией образования пиридиновых оснований. Поскольку скорость адсорбции прямо пропорциональна скорости диффузии, можно сделать вывод, что образование пиридиновых оснований идет внутридиффузационной области и скорость процесса строго зависит от объемной скорости исходных соединений. Исследование влияния парциального давления на скорость расхода ацетилена и скорость образования с метилпиридинов показано, что они прямо пропорциональны парциальному давлению ацетилена.

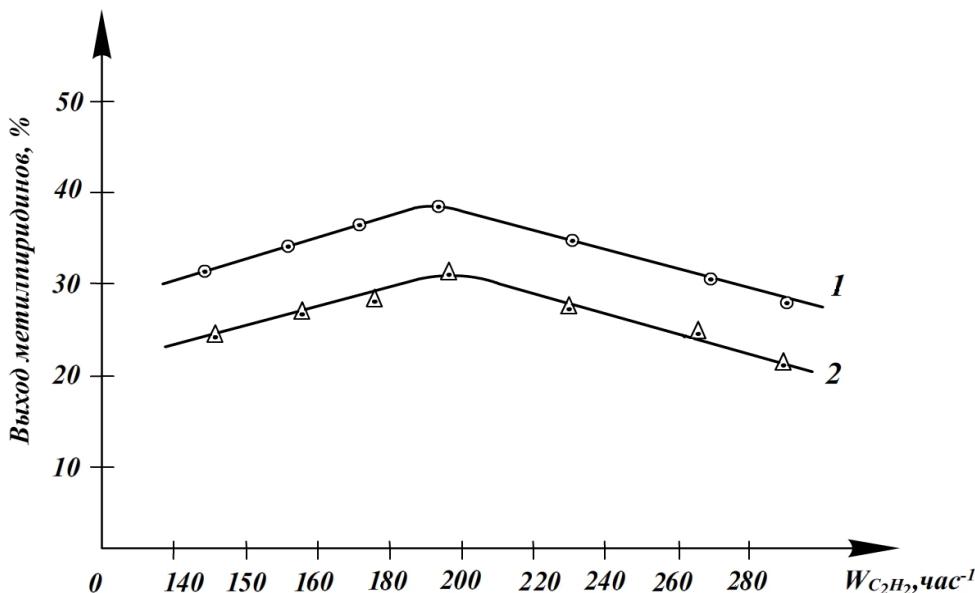


Рисунок 3.20 - Зависимость выхода метилпиридинов и степени конверсии ацетилена от объемной скорости исходной смеси

1 - 2-метилпиридин, 2 - 4-метилпиридин.

в) влияние соотношения исходных компонентов. Изменение соотношения ацетилен:аммиак от 1:1 до 1:5 на выход метилпиридинов существенно не влияет. Оптимальным является соотношение 1:2, так как при меньших соотношениях наблюдается быстрое угле отложение на поверхности катализатора. Из-за большого парциального давления ацетилена увеличивается доля побочных реакций – полимеризация, крекинг и др., вследствие чего поверхность катализатора быстро покрывается смолистыми веществами, сажей и др. что приводит к снижению его активности. При повышенном содержании аммиака в исходной смеси катализатор быстро

теряет механическую прочность. Кроме того, при избыточном содержании аммиака в исходной смеси и большой основности аммиака, чем ацетилена он полнее адсорбируется на поверхности, вследствие чего происходит отравление кислотных центров, где идет образование пиридиновых оснований и процесс направляется в сторону образования ацетонитрила.

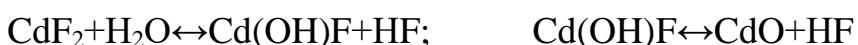
Таким образом, оптимальные условия синтеза 2- и 4-метилпиридинов на КФА катализатора следующие: температура 270-350°C, общая объемная скорость исходных компонентов 180-200 час⁻¹, объемное соотношение C₂H₂ : NH₃ = 1:2, время контакта 18-20 сек.

3.10.4 О некоторых причинах уноса кадмия с кадмий содержащих катализаторов и методы их предотвращения

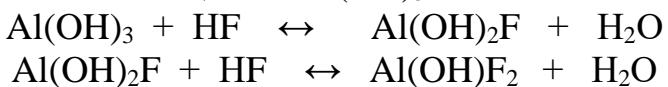
Как было ранее отмечено, одной из основных причин дезактивации катализаторов на основе кислородсодержащих соединений кадмия является восстановление оксида кадмия до металлического и уноса последнего с катализатора.

При исследовании кадмийфторалюминиевых катализаторов наблюдается значительный унос металлического кадмия во времени особенно заметный с I по III циклы.

С целью выяснения причин этого явления была проведена серия экспериментов. Сняты рентгенограммы свежего и отработанных образцов КФА катализаторов. Наличие на рентгенограммах кроме пиков, межплоскостные расстояния которых соответствуют CdF₂ и Al₂O₃, пиков с межплоскостными расстояниями и интенсивностями, соответствующими Cd(OH)F, CdO и др. дает возможность судить о некоторых вероятных направлениях уноса кадмия с катализатора. Cd(OH)F, в основном, образуется при приготовлении катализатора в результате частичного гидролиза при 100-200° С во время прокаливания часть его распадается с образованием оксида кадмия:



Выделяющийся HF поглощается Al(OH)₃:



Обнаружение на рентгенограмме Al(OH)₂F и Al(OH)F₂ подтверждает вышеуказанное предположение.

В образцах катализатора после 200-250 часов работы почти исчезают пики оксида кадмия, однако часть пиков, характерных для Cd(OH)F, остается. Оксид кадмия восстанавливается атомарным водородом, выделяющимся в момент реакции: CdO + 2 [H] → Cd + H₂O

Улетучивающийся металлический кадмий накапливается в нижней части реактора на насадках. Другим доказательством вышеуказанной схемы восстановления оксида кадмия является отсутствие водорода в отходящих газах.

Для предотвращения уноса кадмия с катализатора КФА катализатор модифицировали различными добавками: фториды калия, цинка, железа, хрома, алюминия; оксиды, минеральные кислоты и др.

Применение оксида цинка, жидкого стекла и ортофосфорной кислоты в качестве модификаторов не привело к положительному результату. На КФА катализаторах, модифицированных оксидом цинка (3,0 – 5,0%масс) селективность процесса изменяется в сторону образования ацетонитрила. Оксид цинка, как дегидрирующий агент, способствует дегидрированию промежуточно образующегося виниламина или этилиденамина в ацетонитрил. В результате полимеризации ацетилена имеет место большое углеотложение на поверхности катализатора.

Силикат натрия увеличивает механическую прочность катализатора, но существенно снижает его производительность и селективность. В присутствии фосфорной кислоты увеличивается углеотложение на поверхности катализатора, вследствием повышение его кислотности.

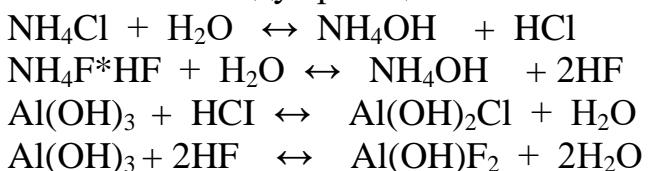
С целью смещения равновесия гидролиза фторида кадмия влево при приготовлении катализатора вместо воды использовали 3,0 – 5,0 процентный раствор соляной и фтористоводородной кислоты или их смесь. Добавление HCl и HF приводит к равномерному распределению активного компонента на носителе. Кислотность катализатора, его стабильность, выход целевых продуктов и конверсия ацетилена значительно понижаются. Следует отметить, что при обработке гидроксида алюминия HCl и HF, прежде всего образуются $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ и $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$, приводящие к повышению кислотности катализатора. Известно, что обработка оксида алюминия фтористоводородной кислотой концентрации 2,6-6,0% резко уменьшает удельную поверхность (от 240 до 170 м²/г), увеличению конверсии (на 56-60 раз) и повышению общей кислотности (примерно в 1,5 раза).

Результаты опытов, полученные на вышеуказанных катализаторах (с применением HCl и HF), хорошо согласуются с литературными данными.

Наряду с положительным эффектом при применении водных растворов HCl и HF, появляются отдельные отрицательные с точки зрения технологического оформления процесса моменты. Использование водных растворов HCl, особенно HF, связано с коррозией аппаратуры, применяемой при смещении исходных компонентов, сушки и прокалке катализаторной массы, газообразным HCl и HF.

В связи с этим разработана методика активации (создание кислотных центров на поверхности катализатора) носителя - гидроксида алюминия водными растворами NH₄Cl и NH₄F. HF (только NH₄F.HF) вместо HCl и HF. Это исключает необходимость использования антикоррозионных покрытий в аппаратах, где идет смещивание, сушка и прокаливание.

При обработке гидроксида алюминия водными растворами (2-4%) NH₄Cl и NH₄F*HF идут реакции:



Во время сушки и прокаливания происходит разложение Al(OH)₂Cl с выделением HCl; Al(OH)F₂ разлагается только с выделением воды:



Выделяющийся HCl моментально связывается в хлористый аммоний. Образуется смесь хлористого аммония с гидроксидом аммония, равновесие которой сильно смещено в сторону щелочной реакции. Катализаторы, полученные активацией Al(OH)₃ с помощью NH₄Cl и NH₄F*HF имеют достаточную активность и стабильность.

Среди использованных в качестве добавок фторидов элементов I-VIII групп периодической системы фторид калия направляет процесс в сторону образования ацетонитрила. Причиной этого является, по-видимому, повышение основности катализатора из-за присутствия ионов калия. Ионы калия отравляют кислотные центры, на которых образуются пиридиновые основания, что благоприятствует дегидрированию. Та же картина наблюдается и при использовании в качестве промотора карбоната натрия.

Применение фторида цинка в количестве 3,0-5,0% вес привело к повышению полимеризации ацетилена на поверхности катализатора. Привес катализатора составил 60-70% за цикл от первоначального его веса. Необходимо отметить, что повышение содержания фторида цинка в катализаторе (15,0-17,0% вес) существенного влияния на его активность не оказывает катализатор, содержащий до 15% вес. CdF₂ и до 17% вес фтористого цинка, имеет достаточную стабильность. Избыток фторида цинка здесь играет роль носителя и, по-видимому, не участвует в процессе катализа.

Среди фторидов металлов фторид алюминия обладает высокой термостойкостью и может являться донором фтора, так как в нем на 27 г алюминия приходится 57 г фтора. Кроме того, фтористый алюминий известен в качестве минерализатора, снижающего температуру кристаллизации. Поскольку при частичном гидролизе фторида алюминия (температура 150-250°C) выделяется фтористоводородная кислота, смещающая гидролиз фторида кадмия влево, нами в качестве модификатора использован фторид алюминия в количестве 2,8-10,0% вес. Установлено, что в количестве до 5,0% вес он повышает механическую прочность катализатора, селективность образования метилпиридинов, сокращает период созревания катализатора в среднем в 2 раза, увеличивает срок службы его до регенерации в среднем в 1,5-2,0 раза и значительно предотвращает унос кадмия.

Термическим анализом установлено, что фторид алюминия снижает температуру кристаллизации катализатора до 270-300°C. Каталитическая активность КФА катализаторов, модифицированных фторидом алюминии, начинается именно в этом температурном интервале.

Анализ рентгенограмм вышеуказанных катализаторов подтвердил гидролиз AlF₃ во время приготовления катализатора. На рентгенограммах (рис. 20) обнаружены характерные пики с межплоскостными расстояниями и интенсивностями, соответствующими соединениям AlF_{1,96}(OH)_{1,04}; Al(OH)_{1,35}F_{1,65}x 0,375 H₂O и др.

На основании вышеизложенного, дальнейшее исследование реакции ацетилена с аммиаком проводили в присутствии КФА катализаторов, модифицированных фторидом алюминия.

3.10.5 Исследование свойств кадмий фтор алюминиевых катализаторов, модифицированных фторидом алюминия

Известно, что изменение состава, удельной поверхности, пористой структуры и прочности катализаторов на основе оксида алюминия определяется совокупным влиянием температуры и продолжительности прокаливания, а также дозой минерализатора. Минерализаторами могут быть оксиды хрома, молибдена, железа, азотная и плавиковая кислоты, а также фториды и фтористый водород. На практике чаще используются фториды и фтористоводородная кислота.

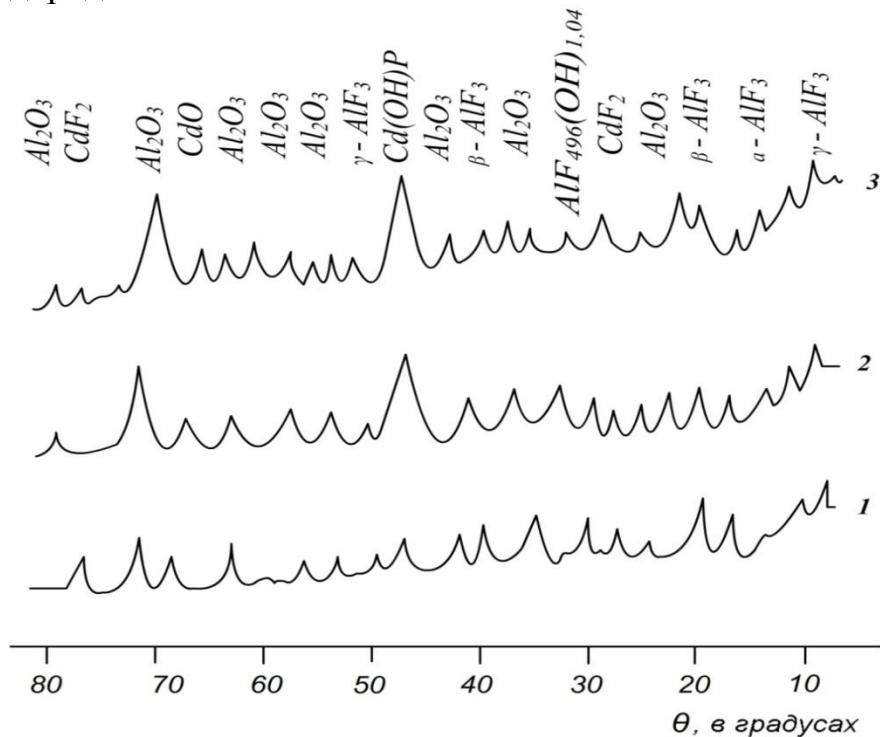


Рисунок 3.21 -Рентгенограмма свежего и отработавших разные сроки образцов КФА катализатора, модифицированного фторидом алюминия

1 – свежий КФА катализатор; 2 – КФА катализатор, отработавший 248 часов; 3- КФА катализатор, отработавший 500 часов.

При введении в состав катализатора фтористых соединений на его поверхности образуются новые кислотные центры сравнительно небольшой силы. Количество таких центров и одновременно катализическая активность увеличивается с ростом содержания промотора в образце. Наличие фтористых соединений в катализаторе приводит к повышению устойчивости поверхностных кислотных центров к отравляющему действию различных катализических ядов (вода и др.).

Поскольку использование плавиковой кислоты в качестве минерализатора связано с некоторыми технологическими трудностями мы использовали фтористый алюминий.

Для установления оптимального содержания компонентов и соотношения CdF₂/AlF₃, а также определения их влияния на активность и селективность катализатора синтезированы и испытаны КФА катализаторы с различным содержанием компонентов (таблица 3.22). Показано, что КФА катализаторы с 25,0-30,0% вес содержанием фторида кадмия, модифицированные 5,0% вес фторида алюминия и первоначальной активностью работают в течение 48-56 часов. Без модификатора они быстро теряют активность. Причиной повышения активности КФА катализаторов, модифицированных фторидом алюминия, по-видимому, является то, что фторид алюминия, как соль слабого основания и сильной кислоты, легко гидролизуется во время приготовления катализатора. Образовавшаяся HF быстро поглощается Al(OH)₃ и дает гидроксофториды алюминия: Al(OH)₂F и Al(OH)F₂. при прокаливании которых получается AlOF. Кроме того известно, что хемосорбированный на оксиде алюминия HF не разлагается до температуры 700°C. Адсорбция ацетилена на фторированном КФА катализаторе больше, чем на нефторированном. Идентичную картину наблюдали авторы работ, изучая адсорбцию пропилена, бутадиена-1,3 и др. на фторированной (3,4% F) г - Al₂O₃. Известно, что фторирование оксида алюминия резко увеличивает его каталитическую активность в ряде реакций – крекинг углеводородов, изомеризация, алкилирование и др., что авторы связывают с появлением на поверхности оксида алюминия сильных протонных центров.

С целью установления влияния фторида алюминия на активность катализатора приготовлен катализатор состава AlF₃/Al₂O₃ 10:90% вес и использован в качестве контакта в условиях реакции (до 370° С). Катализаторы не проявил достаточной активности, конверсия ацетилена и производительность его умеренные. На основании этого мы пришли к выводу, что для активации молекул ацетилена недостаточно высокой кислотности катализатора, приводящей к хорошей адсорбции. Катализатор должен содержать также соединения, способствующие поляризации молекул ацетилена и аммиака – соединения элементов Iи II групп периодической системы (Ag, Au, Cu, Hg, Zn, Cd и др.). Они обладают некоторым средством к ацетилену, т.е. к образованию -дативной связи. Наличие в составе катализаторе фторида кадмия и фторида алюминия должно было дать положительные результаты.

Действительно, наиболее активным и селективным сказался КФА катализатор, содержащий 5% вес (таблица 3.46) фторида алюминия. В одном цикле он работает до 104 часов в периодическом режиме и более 160 часов в непрерывном режиме.

Таблица 3.16. Влияние соотношения CdF₂:AlF₃ на активность кадмийфторалюминиевых катализаторов. Условия испытания: T = 270-350°C, C₂H₂:NH₃ = 1:2 W_{общ} = 200 час⁻¹

№ пп	Активн ый компон ент CdF ₂ , % масс	Модиф и- катор AlF ₃ , % масс	Продолжи- тельность пробега до регенераци и, час	Выход метилпиридинов на пропущенный ацетилен, %		Конверси я ацетилен а, %
				2- метил- пириди н	4-метил- пиридин	
1	30,0	-	30	26,1	16,2	45-50
2	20,0	-	66-78	40,5	20,5	65,0-70
3	25,0	5,0	48	37,6	19,3	55-60
4	20,0	10,0	52	39,1	24,4	60-65
5	20,0	5,0	104	45,6	24,5	75-80
6	15,0	5,0	62	38,0	20,9	63-70
7	10,0	10,0	43	42,9	26,9	50-55
8	-	10,0	8	30,1	18,6	38-42

В дальнейшем для предупреждения «утомления» катализатора опыты производили небольшими пробегами, по 50-60 часов, так как при длительных пробегах на катализаторе увеличивается углеотложение и для регенерации требуется больше времени.

Испытание каталитической активности периодическим способом проводили в реакторе из нержавеющей стали с насыпным объемом катализатора 60 мл, размером зерен 3х6 мм. Длительность межрегенерационного периода работы составила 60-68 часов, производительность за цикл в среднем 72-83 г/кг.кат.час. общее содержание 2- и 4-метилпиридинов в жидких продуктах реакции оставалось на уровне 70,0%. Конверсия ацетилена 70-75%. При проведении этой серии работ КФА катализатор, модифицированный фториды алюминия работал без снижения активности в течение 500 часов. Для повышения конверсии ацетилена катализатор испытан на установке с двумя последовательно соединенными реакторами. Общее содержание 2- и 4-метилпиридинов в жидких продуктах реакции было на уровне 70%, а конверсии ацетилена заметно повысилась и составило в среднем 90-95%. Скорость образования 2-метилпиридинина 40 г/кг.кат.час, а 4-метилпиридинана – 16-18 г/кг.кат.час. катализатор во втором реакторе работал в течение 200-220 часов без регенерации.

Изучено изменение степени конверсии ацетилена в процессе непрерывной работы КФА катализатора.

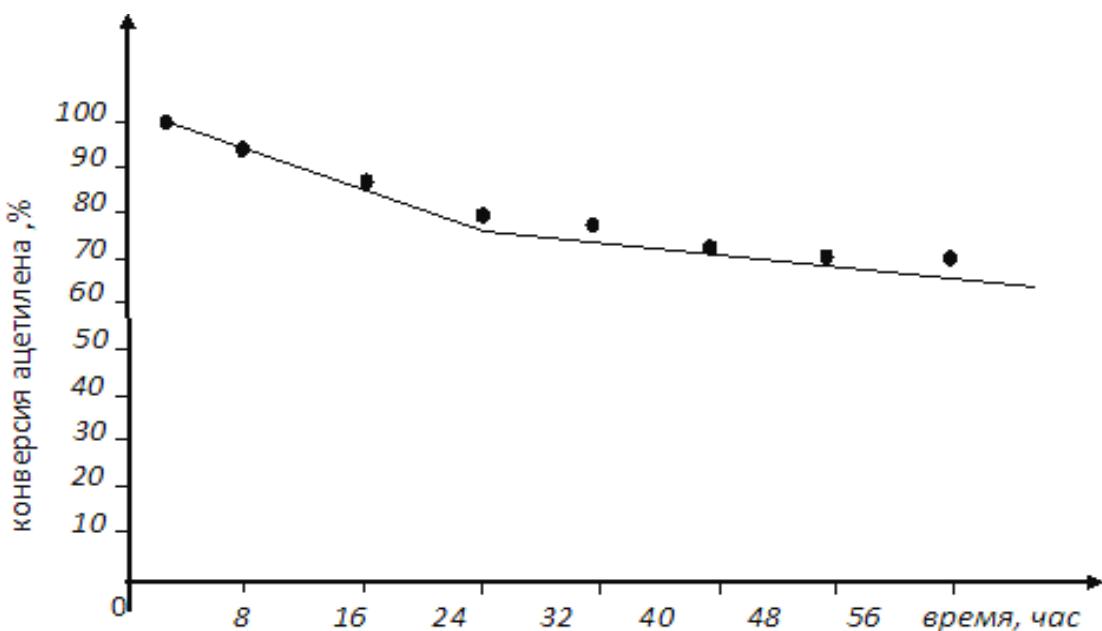


Рисунок 3.23 - Изменение степени конверсии ацетилена во времени

Как видно из рисунка 3.23 конверсия ацетилена в начальный период работы снижается с 96 до 75%, а в течение оставшегося периода остается на уровне 70-75%. При непрерывном режиме работы значительно повышение производительности катализатора и она составляла 98 г/кг.кат.час.

С целью выяснения причины уноса металлического кадмия проведена серия опытов на двух реакторах – диаметром $d_1 = 32$ мм и $d_2 = 16$ мм. С помощью химического анализа установлено, что унос кадмия из катализатора, находящегося в реакторе $d_2 = 16$ мм намного (примерно 1,5 раза) больше, чем из катализатора, находящегося в реакторе $d_1 = 32$ мм. Причиной этого, по-видимому, является то, что при меньшем диаметре реактора поверхность соприкосновения катализатора с поверхностью реактора намного больше, чем при использовании реактора с большим диаметром. Это приводит к местному перегреву катализатора и благоприятствует восстановлению оксида кадмия.

На основании данных электрономикроскопических снимков КФА катализатора установлено, что активный компонент минерализатор на поверхности носителя неопределяется неравномерно.

Для достижения более равномерного распределения активного компонента и минерализатора (модификатора) в дальнейшем при подготовлении растворяли последние в разбавленной (3,0 – 5,0%) фтористоводородной кислоте. Активацию гидроксида алюминия (ППП-33%) проводили разбавленной (4,6-5,0%) соляной кислотой.

Разработаны и испытаны катализаторы с более низким содержанием активного компонента (10,0-15,0%) минерализатора (таблица 3.17).

Таблица 3.17. Влияние количества CdF₂ и AlF₃ на катализитические свойства КФА катализаторов

Состав катализатора, % масс			Насыпная масса, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Выход на пропущенный ацетилен, %	
CdF ₂	AlF ₃	Al ₂ O ₃			2-метил-пиридин	4- метил пиридин
10,0	2,0	88,0	0,585	-	44,0	32,0
11,2	2,8	86,0	0,615	135	49,4	40,0
12,5	3,5	84,0	0,629	-	41,2	32,7
13,8	4,2	82,0	0,643	-	39,5	31,4
15,0	5,0	80,0	0,653	-	38,6	32,3
20,0	5,0	75,0	0,669	157	44,2	26,1
20,0	-	80,0	0,652	94,0	42,4	24,1

Средний радиус пор в этих образцах колеблется в пределах 40-60 Å, механическая прочность – 40-50 кг/см². Кадмийфторалюминиевый катализатор состава, % масс: CdF₂ - 10,0-11,2; AlF₃ - 2,0-2,8; Al₂O₃- 86,0-88,0

Обеспечивает хорошую конверсию(75-85%), работает с первоначальной активностью 70-75 часов, снижает температуру реакции на 50°C (таблица 3.18). Средняя продолжительность катализатора 100,6 г/кг.кат.час

Таблица 3.18. Синтез метилпиридинов на КФА катализаторе, модифицированном фторидом алюминия в присутствии 5%-ной фтористоводородной кислотой

№	Время от начала опыта, час	Темпера- тура, °C	Выход метилпиридинов на пропущенный ацетилен, %		Конверсия ацетилена, %
			2-метил- пиридин	4-метил-пиридин	
1	12 ³⁰	270	40,3	25,2	92,0
2	24 ⁰⁰	280	46,2	32,3	88,0
3	33 ⁰⁰	300	49,4	40,0	85,0
4	45 ⁰⁰	300	48,6	38,3	80,0
5	56 ³⁰	310	48,2	36,4	78
6	65 ⁰⁰	320	44,2	32,6	74,0
7	76 ⁰⁰	320	38,1	26,6	72,0

Как видно из таблицы, избирательность процесса в течение цикла существенно не изменяется. Изучено влияние различных факторов на ход процесса и найдены оптимальные условия его проведения.

Таким образом, авторами для синтеза пиридиновых оснований разработан модифицированный фторидом алюминия кадмий-фторалюминиевый катализатор. Исследовано влияние соотношения CdF₂ :AlF₃ на активность кадмийфторалюминиевых катализаторов. Установлено, что селективным является КФА катализатор, содержащий 5% масс фторида алюминия, выход 2- и 4-метилпиридинов составляет соответственно 45,6% и 24,5% на пропущенный ацетилен, конверсия ацетилена равна 75-80%.

Выводы по III главе

С целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гидратации ацетилена в паровой фазе авторами и учёными Ташкентского химико-технологического института были приготовлены более 30 образцов катализаторов двух, трех, четырёх и пяти компонентных, содержащих соединения цинка, кадмия, алюминия, железа. В качестве носителя служила окись алюминия. Полученные данные сравнивали с контрольным промышленным кадмийкальцийфосфатным катализатором [112; с.125, 155;с.150] .

С целью поддержания степени конверсии ацетилена на уровне в среднем 80%, через каждые 30 ч температуру реакции поднимают на 10° С. Через 150-180 ч. работы катализатора конверсия ацетилена снижается до 70%. В этом случае реакцию останавливают, систему продувают азотом и регенерируют катализатор. Регенерацию осуществляют при температурах 450-500°С в течение 8-12 ч.

Были исследованы влияния температуры, соотношения ацетилен: вода, объемной скорости и высота слоя катализатора на выход целевых продуктов и степень конверсии ацетилена.

Авторы экспериментально установили, что с повышением температуры от 320 до 440°С наблюдается плавное повышение селективности образования ацетона. Селективность образования ацетальдегида повышается до 360°С, а затем существенно снижается. Это свидетельствует о протекании параллельно-последовательных процессов.

В следующем исследовании в области парофазной гидратации ацетилена, была изучена кинетика и химизм образования ацетальдегида и ацетона [112; с.125, 155; с.150].

Опыты по изучению кинетики парофазной гидратации проведены в проточной системе на реакторе из нержавеющей стали размером dxh=25x1000 мм с электрическим обогревом со 100 см³ насыпным объемом катализатора. В качестве катализатора был использован оксид цинка на оксиде алюминия. Содержание оксида цинка колебалось в пределах 10,0-20,0 % масс.

Для определения влияния размера зерен катализатора, при котором реакция протекает в кинетической области, проводили опыты на зернах с грануляцией от 3,0 до 0,5 мм. Было установлено, что при грануляции зерен 0,75 мм и меньше реакция протекает в кинетической области.

Изучена зависимость выхода продуктов реакции и конверсии ацетилена от соотношения компонентов ацетилен: водяной пар в исходной смеси. Установлено, что с уменьшением доли ацетилена на пропущенный и прореагировавший ацетилен выход ацетальдегида и ацетона уменьшается (рисунок 3.24).

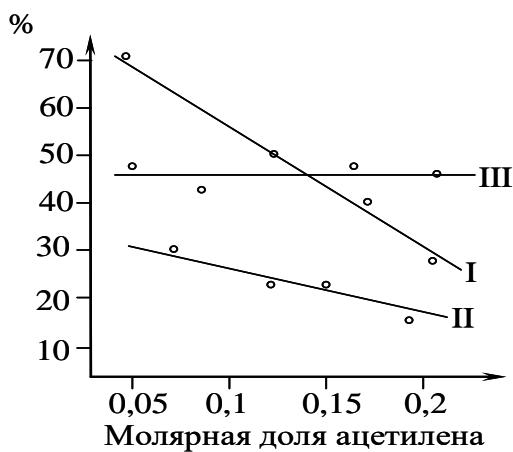


Рисунок 3.24- Зависимость выхода продуктов реакции и конверсии ацетилена от содержания ацетилена в смеси ацетилен водяной пар при температуре 360°C, (объемная скорость смеси 2000 час⁻¹). Выходы на прореагировавший ацетилен, %: I- ацетальдегид, II- ацетон, III- конверсия ацетилена.

На фториде кадмия (4,0-8,5 %), оксида цинке (2,5-7,5%) синтезирован ацетон с выходом 21,0-25 % и ацетальдегид 69,0-70 % соответственно. Установлено, что их стабильность работы до регенерации превышает более 100 часов, т.е. в 1,3 раза больше по сравнению с промышленным кадмий-кальций фосфатным катализатором. Показано, что катализаторы состава CdF₂ – 17,8; Al₂O₃ – 82,2 и ZnO – 10,7; Al₂O₃ – 89,3%. Установлено, что эти катализаторы обеспечивают выход ацетальдегида 57,05 и ацетона 28,82 – 32,01%.

IV-ГЛАВА. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

4.1. Общая характеристика производства и его технико-экономический уровень

Технология получения кадмий-(цинк)-алюминиевого катализатора гидратации ацетилена разработана согласно заказа по инновационной теме ИД-3К «Создание, разработка технологии и освоение опытно-промышленного производства катализатора для гидратации ацетилена на базе местного сырья», утвержденной Государственным комитетом по координации и развитии науки и техники при Кабинете Министров РУз.

Технологический процесс разработан Ташкентским химико-технологическим институтом совместно с АО «Навоизот». Для отработки процесса на ТашХТИ и ЦЛО АО «Навоизот» смонтированы опытные установки.

Процесс периодический.

Разработанный метод получения цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора заключается в мокром перемешивании активных компонентов с носителем, формованием, провяливанием, сушкой и прокаливанием.

В качестве жидкого отхода образуется вода, твердые отходы пыли и крошки катализатора, которые используются в следующих операциях.

По технико-экономическим уровням производства цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора относится к первой категории.

4.2. Характеристика готового продукта

Цинкалюминиевый катализатор представляет собой бесцветные гранулы в виде цилиндра, размером $d = 4\text{мм}$, $h = 4 \div 5\text{ мм}$.

Состав, мас.%: $\text{ZnO} - 15,0 \div 20,0$; $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - 78 \div 85,0$

Механическая прочность, не менее 6 МПа.

Длительность пробега до регенерации, час, не менее 72.

Производительность г/кг·час – 52,0

Содержание в катализате, мас.%:

ацетальдегида, не менее – 65,0

ацетона, не менее – 20,0

4.3. Характеристика исходного сырья и полупродуктов

1 Оксид кадмия – порошки

Эмпирическая формула – CdO

Молекулярная масса – 128,4

Температура плавления, °C – 7900

Температура кипения, °C возгон – 1813

Удельный вес, г/см³

Аморф – 7,0

Кристалл – 8,1

Не растворим в воде и органических растворителях.

2. Кадмий фтористый, бесцветные кристаллы.

Эмпирическая формула – CdF₂

Молекулярная масса, у.е. – 150,40

Удельный вес, г/см ³	- 6,64
Температура плавления, °C	- 1100
Температура кипения, °C	- 1747
Растворимость, в воде	- 4,35
3. Оксид цинка – бесцветные кристаллы.	
Эмпирическая формула	- ZnO
Молекулярная масса, у.е.	- 81,37
Удельный вес, г/см ³	- 5,5 – 5,6
Температура плавления, °C	- 2000 (52 атм.)
Температура кипения, °C	- 1050 (возгон)
Растворимость, в воде	- 1,4·10 ⁻⁴ (28°C)
4. Гидрат оксид алюминия – бесцветный порошок	
Эмпирическая формула	- Al(OH) ₃
Молекулярная масса, у.е.	- 78,0
Удельный вес, г/см ³	- 2,42
Температура плавления, °C	- 1H ₂ O < 150
Температура кипения, °C	- 2H ₂ O, 300
Растворимость, в воде	- 0,0000
5. Аммоний фтористый	
Эмпирическая формула	- NH ₄ F
Молекулярная масса, у.е.	- 37,04
Удельный вес, г/см ³	- 1,32
Температура плавления, °C	- разлагается
Температура кипения, °C	-
Растворимость, в воде	- 47,2 (30°C)
6. Фтористый водород, бесцветная жидкость.	
Эмпирическая формула	- HF
Молекулярная масса, у.е.	- 20,01
Плотность, г/см ³	- 0,921
Температура плавления, °C	-83
Температура кипения, °C	- 19,5
Растворимость, в воде	- ∞

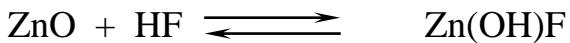
4.4. Химизм и физико-химические основы производства

При приготовлении цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора пептизируется гидрат оксида алюминия с минеральными кислотами – плавиковой, соляной и азотной. Кроме этого, в виде пептизирующего агента можно использовать фтористый аммоний. При пептизации гидроксида алюминия протекают следующие реакции:



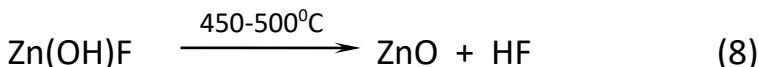
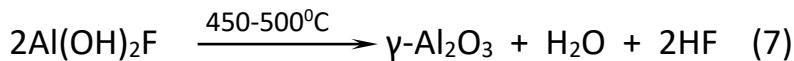
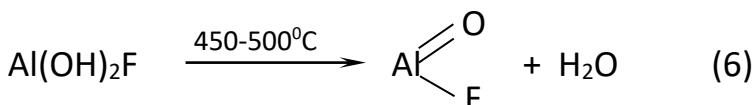
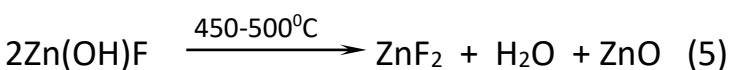
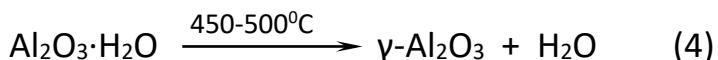
Установлено, что при пептизации гидроксида алюминия образуются оксосоли алюминия, количество которых составляет около 5,0–7,0 мас.%.

Фтористоводородная кислота взаимодействует с оксидом цинка с образованием гидроксифторида цинка:



В результате протекания химических реакций на стадиях пептизации и смешения образуются гидроксифтоиды алюминия, цинка и кадмия. Кислотность (рН) гидроксида алюминия после второй стадии равна 4,0–4,8, что соответствует наличию гидроксигрупп в полигидрооксикомплексах алюминия – 2,0–2,5.

В стадии прокаливания катализатора происходит терморазложение гидроксида алюминия и гидроксифторидов алюминия, цинка и кадмия по следующим уравнениям:



Реакции (7) – (8) протекают частично, так как анионы фтора внедряются в структуру дефектной шпинели, присущей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и остаются в ней. Неполным протеканием реакций (8)–(11) и объясняется изменение кислотно-основных свойств поверхности готового катализатора. Кроме того, на стадии прокаливания возможно образования твердых растворов: CdO, CdF₂, ZnO в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.5. Описание технологического процесса и схемы производства катализатора

Из бункеров поз. Б1, Б2, Б3 в вибромельницы поз. ВМ-4 подаются в операционных количествах гидрат оксида алюминия, оксид цинка и фторид кадмия. Смесь измельчают до однородной массы в виде порошка. Смесь далее поступает в гранулятор поз. БС5, куда подают воду и фтористый аммоний, пластификатор гранулятор – смеситель представляет собой шнековый тип с экструзионным выдавливанием смеси. В катализаторную массу добавляют 3,0–5,0 %-ый пластификатор или водорастворимый ПАВ.

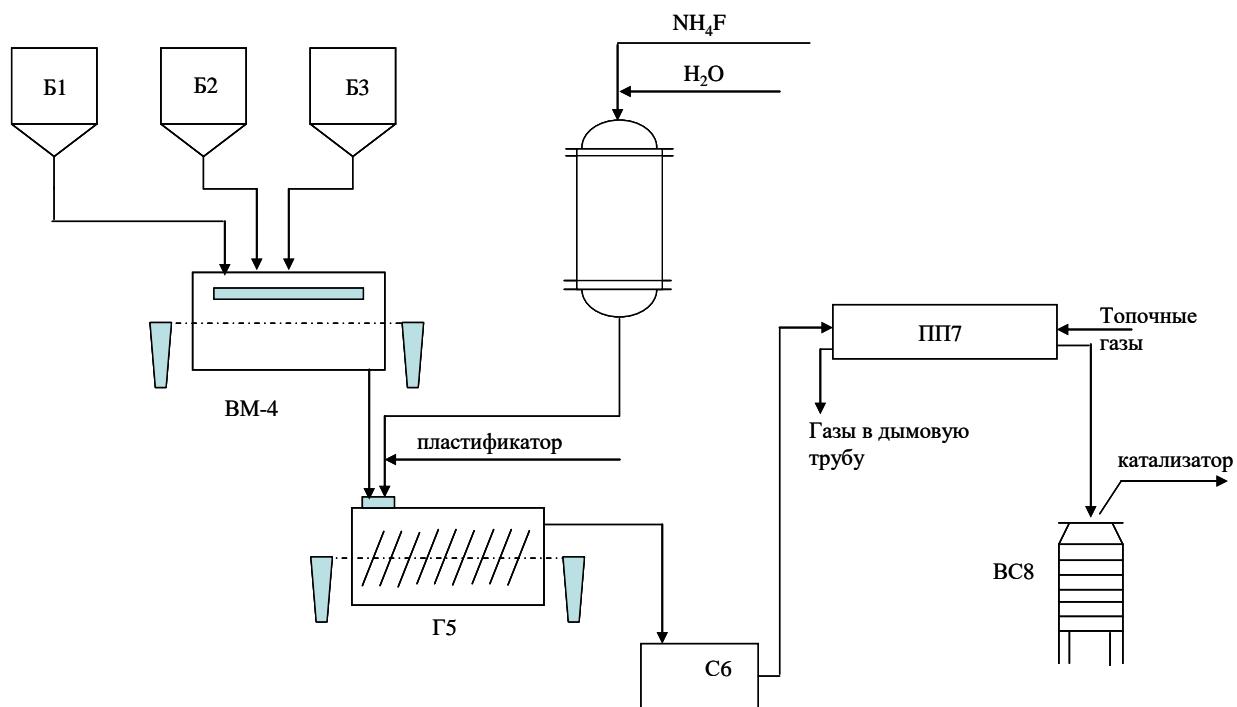


Рисунок. 4.1. Технологическая схема производства цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора. Б1, Б2, Б3 – бункеры для гидрата окиси алюминия, оксида цинка и фторида кадмия; ВМ-4 – вибромельница; Г5 – смеситель – гранулятор; С6 – сушилка; ПП7 – прокалочная печь; ВС8 – выбросито, Е9 – емкость.

Гранулы, выходящие из гранулятора, содержат 25-30% влаги. Их сушат в ленточной сушилке поз. С6 (транспортере) примерно при температуре 110-120⁰С до влажности 20,0-22,0 % в течение 3-5 часов. Прокаливают катализатор в печи поз. ПП-7 барабанного типа за счет теплоты, получаемой от сжигания природного газа. Топочные газы и сырье гранул проходят в печи противотоком. Температура газа на входе в печь составляет 550-560⁰С, на выходе - не ниже 200⁰С. В процессе прокаливания гидрат оксида алюминия переходит в оксид алюминия по реакции $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Время прокалки 5 часов.

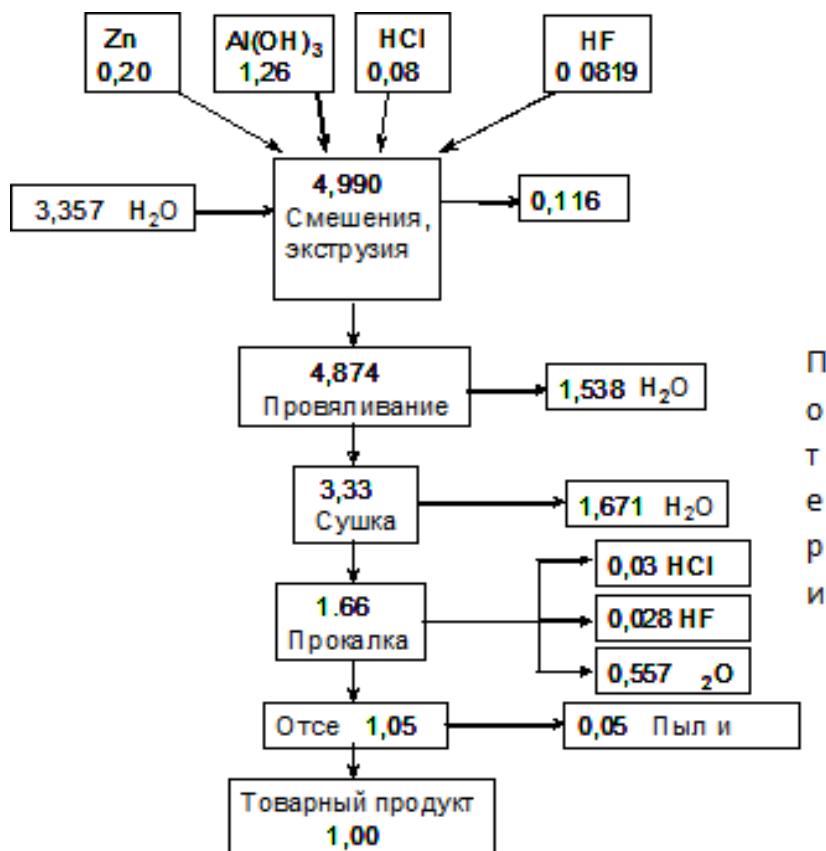


Схема материальных потоков производства цинкаалюминиевого катализатора (т. сырья на 1 т катализатора)

4.6. Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 тонну катализатора

Таблица 4.1

№	Вид затрат	Един.изм.	Расход п/т катализатора
1	Оксид цинка	т	0,105
2	Фторид цинка	т	0,105
3	Гидрат оксида алюминия	т	0,890
4	Вода	т	0,09
5	Фтористый аммоний	т	0,50

4.7. Нормы образования отходов на цинкаалюминиевый катализатор

В производстве цинк-алюминиевого катализатора газообразный отходы не образуется. Образовавшиеся твердые отходы пыль и крошки катализатора после отсеивания на вибросите поз. ВС-8 используются в следующих операциях. Пар, который образуется во время сушки и прокалки конденсируется и направляется в узел БХО.

Таблица 4.2**4.8. Нормы технологического режима**

№	Наименование стадии и потоков реагентов	Время операции, ч	Скорость подачи реагентов	Температура, °C	Давление МПа	Соотношение компонентов	Конверсия, %
1	Измельчение фторида кадмия, оксида цинка и оксида алюминия в шаровой мельнице поз ВМ4.	2,0	–	Атмосферная	0,1 МПа	CdF ₂ : ZnO Al(OH) ₃ =0,105+0. 105: 0,840	–
2	Перемешивание фторида кадмия, оксида цинка и гидрат оксида алюминия в смесителе грануляторе поз. BC5.	2,0	–	Атмосферная	0,5 МПа	CdF ₂ : ZnO Al(OH) ₃ =0,105+0. 105: 0,840	–
3	Формование катализаторной массы в смесителе -трануляторе поз. BC5.	2,0	–	Атмосферная	0,5 МПа	–	–
4	Проваливание гранул катализатора ПП7.	24,0	–	Атмосферная	0,1 МПа	–	–
5	Сушка гранул катализатора в сушилке поз. С6.	5,0	–	170÷120	0,1 МПа	–	–
6	Прокалка катализатора в прокалочной печи поз. ПП7.	5,0	–	450÷500	0,1 МПа	–	–
7	Отсев катализатора от пыли и крошек в вибросите поз ВС8.	3,0	–	Атмосферная	0,1 МПа	–	–

Таблица 4.3

4.9. Контроль производства и управление технологическим процессом

4.9.1. Технологический контроль производства

№ позиции на схеме	Наименование параметра, место отбора пробы	Частота и способ контроля	Место установки	Норма и технические показатели	Наименование и характеристика	Тип, модель	Кто контролирует
1	Контроль температуры в сушилке поз. С6	150-125°	На сушилке С6	постоянно	Термопара гр ХА потенциометр автоматический самопишущий показывающий гр ХА	TXA 0515 542.821.710.02 КСП-44 модификация 41.540 50.008/W	Аппаратчик
2	Контроль температуры в прокалочной печи. поз III7.	450-500°	На прокалочно й печи, III7	постоянно	Термопара гр ХА потенциометр автоматический самопишущий показывающий гр ХА	TXA 0515 542.821.710.02 КСП-44 модификация 41.540 50.008/W	Аппаратчик

Таблица 4.4

4.9.2. Аналитический контроль производства

№	Наименование стадии процесса, место отбора пробы или измерения параметра	Контролируемый параметр	Частота и способ контроля	Нормы и технические показатели	Методы испытания средства контроля	Кто контролирует
1. Приготовление катализаторной массы						
1	Подача исходных компонентов в смеситель - гранулятор	Степень помола	1 раз в смену	Не более 2 мкм	Сетевой анализ	лаборант
2	Потеря при прокаливании гидрата оксида алюминия	ППП	1 раз в смену	Не более 34,0%	Термический анализ	лаборант
	Активность катализатора	Содержание ацетальдегида ацетона и степень конверсии ацетилена		Содержание ацетальдегида не менее 65,0% ацетона 20,0% конверсия ацетилена 80,0%	Хроматографический	лаборант

4.10. Возможные неполадки в работе и способы их ликвидации

Таблица 4.5

№	Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Действия персонала и способ устранения неполадок
1	Повысилась температура в сушилке поз. С6	Увеличилась подача дымовых газов в сушилке поз. С6.	Уменьшить подачу дымовых газов в сушилке поз. С6.
2	Уменьшилась механическая прочность катализатора после отсева на вибросите поз ПП7	Увеличилась скорость подъема температуры в прокалочная печи поз. ПП7.	Уменьшить скорость подачи дымовых газов в прокалочную печь поз. ПП7, увеличить время проколки

4.11. Отходы производства сточные воды и выбросы в атмосферу

При производстве цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора образуются газообразные, жидкие и твердые отходы. Дымовые газы после сушилки и прокаливания в печи направляются в дымовую трубу; пары воды после сушилки и прокаливания в печи конденсируются и направляются в узел БХО. Твердые отходы – пыль и Корсики катализатора после отсева на вибросите собираются либо используются в следующих операциях или отправляются в отвал.

4.12. Охрана окружающей среды

Катализаторная пыль при попадании в воздух, водоем или почву может вызвать отравление биологических объектов, обитающих в воздухе, почве или воде.

4.13. Требование безопасности

Цинк-(кадмий)-алюминиевый катализатор не горюч, не взрывоопасен.

При погрузочно-разгрузочных работах с катализаторами возможно выделение вредного вещества фторида кадмия, оксида цинка и оксида алюминия.

Пыль катализатора может вызвать раздражение слизистых оболочек, верхних дыхательных путей и кожи.

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) катализатора в воздухе рабочей зоны не установлена и принята 1 мг/м³ в пересчет на соединения кадмия.

По степени воздействия на организм человека цинк-(кадмий)-алюминиевый катализатор относится к классу опасности IV по ГОСТ 12 17005-7в.

4.14. Перечень обязательных инструкций

Инструкция №1 по технике безопасности, промышленной санитарии и противопожарной безопасности.

Инструкция №2 – план ликвидации цеха.

Инструкция №3 по обслуживанию опытной установкой.

Инструкция №4 по остановке на ремонт и пуску установки после ремонта.

Инструкция №5 начальнику смены.

4.15. Спецификация основного технологического оборудования

Таблица 4.6

№ позиция	Наименование оборудования	Коли-чество	Мате-риал	Техническая характеристика. Основные габариты, емкость.
Б1	Бункер для гидрата окиси алюминия	1	Ст3	Вертикальный цилиндрический аппарат, $V=10 \text{ м}^3$
Б2	Бункер для оксида цинка	1	Ст3	Вертикальный цилиндрический аппарат, $V=1 \text{ м}^3$
Б3	Бункер для фторида кадмия	1	Ст3	Вертикальный цилиндрический аппарат, $V=1 \text{ м}^3$
ВМ-4	Вибромельница	1	Сбор.	Горизонтальный цилиндрический аппарат, $V=15 \text{ м}^3$. Шарики из стали. $d=100 \text{ мм}$
Г5	Смеситель-гранулятор	1	Сбор.	Горизонтальный цилиндрический аппарат, $V=15 \text{ м}^3$. Диаметр фильера $d=5 \text{ мм}$, $P=1,0 \text{ МПа}$
C6	Сушилка	1	X181 2H10 T	Горизонтальный цилиндрический аппарат, Площадь транспортной ленты 10 м^2
ПП7	Прокалочная печь	1	X181 2H10 T	Вертикальный цилиндрический аппарат
ВС8	Вибросито	1	X181 2H10 T	Диаметр сетки 3 мм

4.16. Технико-экономическое обоснование рекомендуемого метода

4.16.1. Обоснование мощности производства на основании данных перспективной потребности продукта в народном хозяйстве с указанием основных районов потребления

Катализатор парофазной гидратации ацетилена применяется при производстве ацетальдегида в АО «Навоизот». В настоящее время при производстве ацетальдегида используется кадмий-кальций-фосфатный катализатор.

Промышленного производства кадмий-кальций-фосфатного катализатора в республике нет.

Технология производства цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора для парофазной гидратации ацетилена разработана ТашХТИ совместно с инженерно-техническими работниками ОАО «Навоизот».

Настоящее технико-экономическое обоснование выполнено для организации производства цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора мощностью 100 т/год. Расчет выполнен для варианта размещения производства катализатора на АО «Навоизот» или УзКФИТИ им. А. Султанова.

4.16.2. Обеспечение производства сырьем и материалами

Оксид цинка – производство Алматыского горно-металлургического комбината. Гидрат оксида алюминия привозится из России. Соляная кислота – производства ОАО «Навоизот». Уксусная кислота – производства ОАО «Навоизот».

4.16.3. Таблица сравнительных данных по расходам сырья, вспомогательных материалов, энергоресурсов на основных операциях и др. на действующих производствах, за рубежом и в рекомендованной схеме.

Аналоги сравнения на действующих производствах в СНГ и за рубежом отсутствуют.

Данные по расходам сырья на получение цинк-(кадмий)-алюминиевого катализатора представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7

№	Наименование сырья	Нормы расхода т на 1 т продукта	Норма расхода т на выпуск 100 т катализатора
1.	Оксид цинка (или кадмия)	0,210	21,0
2.	Гидрат оксида алюминия	1,260	126,0
3.	Пептизатор (соляная, плавиковая или уксусная кислота)	0,05	5,0

*Примечание: допустимые потери – 5 %.

4.16.4. Намечаемые пути реализации попутных продуктов, полученных от переработки отходов с приложением, обосновывающих документов, подтверждающих согласие соответствующих потребителей на получение этой продукции.

При производстве катализатора во время сушки и прокалки выделяются водяные пары, которые конденсируются и используются в следующих операциях. Пыль и крошки катализатора также используются в следующих операциях.

4.16.5. Возможный документально обоснованный объем сбыта.

Потребность ОАО «Навоизот» к цинк-(кадмий)-алюминиевым катализаторам составляет 100 т/год.

4.16.6. Лимитная цена на новую продукцию, согласованная с потребителем.

Согласно методике определения оптовых цен и нормативов на чистую продукцию, новые машины, оборудование и приборы производственно-технического назначения, утвержденного постановлением госкомцен. В случае отсутствия на стадии технического задания заказчика новой продукции, лимитная цена и размер экономического эффекта согласовываются с основным потребителем на стадии технического проекта.

В настоящей работе лимитная цена рассчитывается на готовый продукт-катализатор.

В связи с этим лимитная цена на катализатор может быть рассчитана по формуле 4.1. $\Pi_{\text{л}} = C + \Pi_{\text{н}}$ (4.1)

где C – себестоимость продукта (катализатор) $\Pi_{\text{н}}$ – нормативная прибыль, размер которой согласуется между производителем и заказчиком.

При расчете ориентировочной себестоимости должны быть учтены действующие цены на сырье и энергетику, а также накладные расходы в соответствии в АО «Навоизот».

Цена на цинк-(кадмий)-алюминиевый катализатор может быть и договорная на уровне цен ККФ катализатора, привозимого со стран СНГ, но не дороже.

Таблица 4.8. Калькуляция себестоимости цинкаалюминиевого катализатора

№	Наименование статьи	Ед.изм.	Норма расхода	Цена единицы на 1 тонну сырья, тыс.сум	Сумма на 1 тонну сырья, тыс.сум
1	Сырьё и основные материалы				
	Оксид цинка	т	0,210	3122	437
	Гидроксид алюминия (ППП-33%)	т	1,260	2842	3580
	Соляная кислота 30 %-ная	т	0,05	800	40
	Транспортные расходы				40,57
	Итого				4027,57
2	Топливо и энергия на технологический процесс	ткВт/час	1,2	43	51,60
	Вода оборотная	т/м ³	0,03	8	0,24
	Воздух КИП и А	м ³	0,004	5,0	0,02
	Итого				51,86
3	Зарплата работников основного и вспомогательного производства				600

4	Единый социальный фонд оплаты труда (33%)				198,0
5	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования				18
6	Цеховые расходы				32
7	Цеховая себестоимость				4877,43
8	Общезаводские расходы				32
9	Внепроизводственные расходы				42
10	Полная себестоимость				4951,43
11	Прибыль, 20%				990
	Оптовая цена				5941
	Неучтенные расходы 20 %				1188
	Итого				7124
	Оптовая цена с НДС (18 %)				8412
	Отпускная цена в сумах (в долларах США)				10094

В настоящее время ККФ катализатор привозится из стран СНГ за валюту по цене 12400 долларов США за тонну.

Если принимать цену цинкалюминиевого катализатора в среднем 8000 долларов США за тонну, то с каждой тонны можно получить прибыль в сумме: Э.э. = 12400 – 8000 = 4400 доллар

При мощности производства 100 т/год (потребность АО «Новоизот» на ККФ катализатор около 100 т/год) ожидаемый экономический эффект составляет 440000 долларов США.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования по разработке новых моно- и бифункциональных гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе местных ресурсов республики для синтеза ацетальдегида, ацетона, пиридиновых оснований. Разработаны методики проведения исследований и анализов полученных продуктов и синтезированных катализаторов.

2. Изучены физико-химические (состав, удельная поверхность, механическая прочность, кислотность поверхности, рентгенограммы, дериватограммы и др.). Эксплуатационные характеристики (состав катализата, конверсия ацетилена) разработанных катализаторов. Проведено исследование по термическому синтезу катализаторов на дериватографе Паулик-Паулик и Эрдей (BHP), где идентифицировано 3-эндо и 2-экзотермических эффекта. Обнаружено, что по мере увеличения времени работы кадмий-цинк-алюминиевых катализаторов значительное увеличение механической прочности катализатора (на 12 кг/см² за 200 часов) с одновременным уменьшением его удельной поверхности (от 151,6 до 97,2 м²/г).

3. Исследовано влияние на выход ацетальдегида состава катализатора, в том числе носителей, температуры реакции, объемной скорости и соотношение исходных реагентов, регенерация катализатора. Показано, что при проведении экспериментов в интервале температур от 320 до 440°C селективность образования ацетальдегида повышается до 360°C (67%), а затем существенно снижается. Определено, что с увеличением высоты слоя катализатора с 150 мм до 750 мм увеличивается степень конверсии ацетилена. Установлено, что с увеличением объемной скорости ацетилена от 50 до 300 ч⁻¹ конверсия ацетилена плавно снижается, что подтверждает также механизм протекания процесса во внутренней диффузационной области. С учетом вышеизложенного, синтезированы более 30 образцов катализаторов для синтеза ацетальдегида, ацетона, пиридиновых оснований и определены их состав и текстурные характеристики.

4. Определена закономерность в катализаторах, состоящих из оксида цинка и фторида цинка, где выход ацетона растет от 20% до 69%. Установлено, что соединения кадмия направляют реакцию в сторону образования ацетальдегида, а соединения цинка - ацетона.

5. Использованы в качестве носителя катализаторов γ -оксид алюминия и бентонита. Определено что, избирательность ацетона у катализатора ZnO - 20,0%+Al₂O₃ -80,0% составляет 74%, у катализатора ZnF₂-5,0%+ ZnO-15,0%+ Al₂O₃-80,0% составляет 85,0%, у катализатора CuO-3,44+ ZnO-0,55+бентонит-96,51% составляет 70,88%. Расположено по активности носителей следующем ряду γ - Al₂O₃>бентонит.

6. Предложены основные принципы подбора и методики приготовления активных и селективных катализаторов для синтеза пиридиновых оснований. Разработаны 11 каталитических систем с применением оксидов и солей ряда металлов переменной валентности.

7. Установлено, что эффективным катализатором синтеза 2- и 4-метилпиридинов из ацетилена и аммиака служит фторид кадмия на основе оксида алюминия, модифицированный фторидом алюминия. Катализатор селективно ведет процесс, обеспечивает хороший выход 2- и 4-метилпиридинов (65,0-70,0% в сумме) и работает при относительно пониженных температурных условиях (ниже на 50-70°C по сравнению с известными катализаторами) длительное время с постоянной активностью.

8. На пилотной установке в центральной химической лаборатории АО «Навоизот» испытаны катализаторы состава CdF₂-17,8; Al₂O₃-82,2 (№ 3) и ZnO-10,7; Al₂O₃-89,3%. Установлено, что эти катализаторы обеспечивают выход ацетальдегида 57,05 и ацетона 28,82-32,01%.

9. Разработана технология производства цинкалюминиевого катализатора. Выпущены опытные партии на опытном цехе УзКФИТИ им. А.Султанова в количестве 100 кг и проверены в реальных условиях в АО «Навоизот».

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турабджанов С. М., Коротеев А. В. Каталитическая парофазная гидратация ацетилена и его производных // Вестник ТГТУ. 1. (2001) С. 24-28.
2. Kent J. A. (Ed) Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. Volume I. NY. Springer Science+Business Media. (2007) 1792 p.
3. Carey F. A., Sundberg R. J. Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. NY. Springer Science+Business Media. (2007) 1199 p.
4. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. (1988) 304 с.
5. Carey E A., Sundberg R J. Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis. NY. Springer Science+Business Media. (2007a) 1321 p.
6. Haines A. H. Methods of the oxidation of organic compounds. Alkanes, alkenes, and arenes. London. Academic Press. (1987) 320 p.
7. Lloyd L. Handbook of industrial catalysts. NY. Springer Science + BusinessMedia. (2011) 490 p.
8. Twigg M. V, Spencer M. S. Fundamental and Applied Catalysis. NY. Springer Science + Business Media. (2011) 490 p.
9. Темкин О. //, Шестаков Г. К, Трепер Х. А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М. Химия. (1991) 416 с.
10. Штейнгарц В. Д. Координационный катализ в химии ненасыщенных соединений // Соросов образов журн. 7. (1996) С. 47-58.
11. Astruc D. Organometallic Chemistry and Catalysis. Berlin: Springer-Verlag. (2007) 597 p.
12. Темкин О. И. Каталитическая химия//Соросов образов журн. 7. (1996) С. 57-65.
13. Темкин О. И., Флид Р. М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М. Наука. (1968) 212 с.
14. Martin P. S., Yates K., Csizmadia J. G Theoretical study of the acid-catalyzed hydration of the acetylene in the excited state /7 Theor Chim Acta. 64(2). (1983) P. 117-126.
15. Henning H. Polyynes, Arynes, Enynes, and Alkynes / Ilouben-Weyl Methods of Organic Chemistry. Series Science of Synthesis. 43(5). Thieme Medical Pub. (2008) 850 p.
16. Бартон Д., Оллис В. Д. (ред) Общая органическая химия. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения. Т. 1. М.: Химия. (1981) С. 257-270.
17. Rosner B. A./, Schink B. Purification and characterization of acetylene hydratase of Pelobacter acetylénicus, a tungsten iron-sulfur protein // J. Bacteriol. 177(20). (1995) P. 5767-5772.
18. Einsle O., Niessen H., Abt D. J., Seiffert G, Schink B., Huber R., Messerschmidt A., Kroneck P. M. H Crystallization and preliminary X-ray analysis of the tungsten-dependent acetylene hydratase from Pelobacter acetylénicus // Acta Crystallogr F. 61(3). (2005) P. 299-301.
19. Schink B. Fermentation of acetylene by an obligate anaerobe, Pelobacter acetylénicus sp. nov. // Arch Microbiol. 142(3). (1985) P. 295-301.

20. Seiffert G. B., Ullmann G. M., MesserSchmidt A., Schink B., KroneckP. M. H,Einsle O. Structure of the non-redox-active tungsten/[4Fe:4S] enzymeacetylene hydratase // Proc Natl Acad Sci USA. 104(9). (2007) P. 3073-3077.
21. Antony S., Bayse C. A. Theoretical Studies of Models of the Active Site of the Tungstoenzyme Acetylene Hydratase // Organometallics. 28(17). (2009) P. 4938-4944.
22. Vincent M. A., Hittierl. II., Periyasamy G, Burton N. A. A DFT study of the possible role of vinylidene and carbine intermediates in the mechanism of the enzyme acetylene hydratase // Dalton Trans.39. (2010) P. 3816-3822.
23. Liao R. Z, YuJ. G., Ilimo F. Mechanism of tungsten-dependent acetylene hydratase from quantum chemical calculations // Proc Natl Acad Sci USA.107(52). (2010) P. 22523-22527.
24. GavrilovaA. L., Bosnich B. Principles of Mononucleating and Binucleating Ligand Design //Chem Rev. 104(2). (2004) P. 349-384.
25. DasS. K., Biswas D., MaitiR., Sarkar S. Modeling the Tungsten Sites of Inactive and Active Forms of llyperthermophilic Pyrococcus furiosus Aldehyde Ferredoxin Oxidoreductase // J. Am. Chem. Soc.118(6). (1996) P. 1387-1397.
26. Sugimoto H, Tsukube II. Chemical analogues relevant to molybdenum and tungsten enzymereaction centres toward structural dynamics and reaction diversity // Chem Soc Rev.37(12). (2008) P. 2609-2619.
27. Das S. K., Biswas D,, Chaudhury P. K, Sarkar S. Modeling for the Active Site of Sulfite Oxidase: Synthesis, Characterization, and Reactivity of [MoVI02(mnt)2]2- (mnt2-= 1,2-Dicyanoethylenedithiolate) II J, Am. Chem. Soc.116(20). (1994) P. 9061-9070.
28. UeyamaN., Oku I, Nakamura A. cis-Dioxobis(benzenedithioato) tungsten(VI) and the related monooxotungsten (V) and (IV) complexes. Models of tungsten oxidoreductases // J. Am. Chem. Soc. 114(18). (1992)P. 7310-7311.
29. YadavJ., Das S. K, Sarkar S. A Functional Mimic of the New Class of Tungstoenzyme, Acetylene Hydratase // J. Am. Chem. Soc.119(18). (1997) P. 4315-4316.
30. Liu Y. F, LiaoR. Z., Ding W. J, YuJ. G, LiuR. Z. Theoretical investigation of the first-shell mechanism of acetylene hydration catalyzed by a biomimetic tungsten complex//J. Biol. Inorg. Chem.16. (2011) P. 745-752.
31. Liao R. Z, Ding W. J., YuJ. G., Fang W. #, Liu R. Z Water-Assisted Transamination of Glycine and Formaldehyde // J. Phys. Chem. A. 111(16). (2007) P. 3184-3190.
32. HuX. B., LiH. R, Liang W. C, HanS. J. Theoretical Study of the Proton Transfer of Uracil and (Water),,(n = 0-4): Water Stabilization and Mutagenicity for Uracil // J. Phys. Chem. B. 108(34) (2004)P. 12999-13007.
33. Li Q. S., Fang W. #, YuJ. G Theoretical Studies of Proton-Transfer Reactions of 2-Hydroxypyridine-(H₂0),,(n = 0-2) in the Ground and Excited States // J. Phys. Chem. A.109(17). (2005) P. 3983-3990.

34. Xue Y, Kim C. K, Guo Y, Xie D. Q., Yan G. S. **DFT study and Monte Carlo simulation on proton transfers of 2-amino-2-oxazoline, 2-amino-2-thiazoline, and 2-amino-2-imidazoline in the gas phase and in water** // J. Comput. Chem.26(10). (2005) P. 994-1005
35. SunX. M., WeiX. G., WuX. P., Ren Y, WongN. B., Li W. K. Cooperative Effect of Solvent in the Neutral Hydration of Ketenimine: An ab Initio Study Using the Hybrid Cluster/Continuum Model // J. Phys. Chem. A.114(1). (2010) P. 595-602.
36. Jaramillo P., Coutinho K., Canuto S. Solvent Effects in Chemical Processes. Water-Assisted Proton Transfer Reaction of Pterin in Aqueous Environment // J. Phys. Chem. A.113(45). (2009) P. 12485-12495.
37. CatakS., MonardG, Aviyente V., Ruiz-Lopez M. F. Deamidation of Asparagine Residues: Direct Hydrolysis versus Succinimide-Mediated Deamidation Mechanisms // J. Phys. Chem A.113(6). (2009) P. 1111-1120.
38. Nguyen M. T., Matus M. II., Jackson V.E., Ngan V. T., RusladJ. R., Dixon D. A.Mechanism of the Hydration of Carbon Dioxide: Direct Participationof H₂O versus Microsolvation//J. Phys. Chem. A. 112(41). (2008) P. 10386-10398.
39. Erdtman E., Eriksson L, A. Theoretical Study of 5-Aminolevulinic Acid Tautomerization: A Novel Self-Catalyzed Mechanism II J. Phys. Chem. A.112(18). (2008) P. 4367-4374.
40. Lima M. C P, Coutinho K., CanutoS., RochaW.R. Reaction Mechanism and Tautomeric Equilibrium of 2-Mercaptopyrimidine in the Gas Phase and in Aqueous Solution: A Combined Monte Carlo and Quantum Mechanics Study // J. Phys. Chem. A.110(22). (2006) P. 7253-7261.
41. Chen H. T., Chang J. G, Chen 11. L. A Computational Study on the Decomposition of Formic Acid Catalyzed by (H₂O),_x = 0-3: Comparison of the Gas-Phase and Aqueous-Phase Results // J. Phys. Chem. A. 112(35). (2008) P. 8093-8099.
42. Liao R. Z, YuJ. G., RaushelF. M., IiimoF. Theoretical Investigation of the Reaction Mechanism of the Dinuclear Zinc Enzyme Dihydroorotase // Chem Eur J. 14(14). (2008) P. 4287-4292.
43. Liao R. Z, Himo F, YuJ.G., LiuRZ. Dipeptide hydrolysis by the dinuclear zinc enzyme human renal dipeptidase: Mechanistic insights from DFT calculations // J Inorg Biochem.104(1). (2010a) P. 37-46.
44. Leopoldini M., Tascano M, RussoN. Which One among Zn(II), Co (II), Mn(H), and Fe(II) is the Most Efficient Ion for the Methionine Aminopeptidase Catalyzed Reaction? /7 J. Am. Chem. Soc.129(25). (2007) P. 7776-7784.
45. SzaleniecM., Borowski T., Schuhle K, Witko M., hi eider J. Ab Initio Modeling of Ethylbenzene Dehydrogenase Reaction Mechanism // Am. Chem. Soc. 132(17). (2010) P. 6014-6024.
46. MetzS., WangD.Q., Thiel W. Reductive Half-Reaction of AldehydeOxidoreductase toward Acetaldehyde: A Combined QM/MM Study // J. Am.Chem. Soc. 131(13). (2009)P. 4628-4640.

47. Metz S., Thiel W. A Combined QM/MM Study on the Reductive Half-Reaction of Xanthine Oxidase: Substrate Orientation and Mechanism // J. Am.Chem. Soc. 131(41). P. 14885-14902. Miller S. A. (1966) Acetylene, its properties, manufacture and uses. London.E. Benn. (2009a) 365 p.
48. YangL., LiaoR. Z, Yu J. G, LiuR. Z DFT Study on the Mechanism of Escherichia coli Inorganic Pyrophosphatase // J. Phys. Chem. B.113(18). (2009) P. 6505-6510.
49. Prabhakar R, Morokuma K., Musaev D. G. A DFT study of the mechanism of Ni superoxide dismutase (NiSOD): Role of the active site cysteine-6 residue in the oxidative half-reaction // J Comput Chem.27(12). (2006) P. 438-1445.
50. PataiS. (Ed) The Chemistry of the Carbon — Carbon Triple Bond. Vol 1. Toronto. Wiley. (1978) 1065 p.
51. Темкин О. Н. Химия ацетилена. "Ацетиленовое дерево" в органической химии XXI века // Соросов образов журн. 7(6). (2001) С. 32-41.
52. Швец В. Ф. Введение в химию катализических реакций // Соросов образов журн. 6. (1996) С. 33-40.
53. Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетилена. М. Наука. (1981а) 320 с.
54. Трофимов Б. А. Реакции ацетилена в суперосновных средах// Успехи химии. 50(2). (1981) С. 248-273.
55. Михаличко Б. М., Темкин О. Н., Мыськив М. Г Полиядерные комплексы галогенидов меди): координационная химия и катализические превращения алкинов // Успехи химии. 69(11). (2000) С. 1042-1070.
56. Zhaksibaev M. Z.h, MalykhinS. E., LarichevYu. V, RakA. M. Stereoselective Hydrogenation of Acetylene on Copper Catalysts: A Quantum-Chemical Study // Kinet Catal. 49(4). (2008) P. 527-530.
57. Темкин О. Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии /У Соросов образов журн. 10. (1996) С. 42-50.
58. Черных С. П. (Ред) Новые процессы органического синтеза. М.: Химия. (1989) 400 с.
59. Турабджанов С, Каротаев А. В., Миркомилова М., Юсупов Д. Исследование процесса получения ацетона парофазной каталитической гидратацией ацетилена // Хим. пром. 2.(1998)С.62—64.
60. Файзуллаев Н. И., Юсупов Д., Эгамбердиев Р., Коротаев А. В. О механизме образования ацетона гидратацией ацетилена в присутствии полифункциональных катализаторов // Узб. хим. журн. 6. (2000) С. 40-42.
61. Икрамов А., Коротеева А. В., Батиров Б. Б. Разработка и исследование свойств новых каталитических систем для гидратации ацетилена // Хим. техн-гия. 1. (2006) С. 17-21.
62. Всесвятская Н. /О., Шестаков Г. К, Темкин О. Н. Способ очистки пропан-пропиленовой фракции от ацетиленовых соединений // В сб. Безотходные и энергосберегающие процессы нефтепереработки и нефтехимии. Куйбышев. (1987)С. 103-108.

63. Vitkovskaya N. M., Dolgunicheva O. Yu, Dubnikova F. S., Trofimov B. A. Quantum-chemical investigations of the mechanisms of reactions involving nucleophilic addition to acetylene 1. Addition of hydroxide ion // Izv Akad Nauk, Ser Khim. 6. (1988) P. 1173-1176.
64. Темкин О.Н. Химия ацетилена. Свойства, строение и реакционная способность алкинов.// Соросов образов журн. 12. (1988) С. 52-57.
65. Юсупов Д., Файзуллаев И. И., Эгамбердиев Р. Парофазная каталитическая гидратация ацетилена и его производных // Узб. хим. журн. 1. (2001) С. 34-37.
66. Ломберов А. А., Ильясов И. Р., Егорова С. Р., Назаров М. В., Шатилов В. М. Выбор оптимального состава и метода приготовления непромотированного Pd/Al_2O_3 и промотированного $Pd-Co/Al_2Q_3$ катализаторов селективного гидрирования винилацетилена// Катализ в пром-ти. 3. (2009) С. 53-59.
67. Темкин О. П., Флид Р. М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М. Наука. (1968) 212 с.
68. Юсупов Б.Д. Разработка новых катализаторов для парофазной гидратации ацетилена и исследование их свойств// диссертация канд.наук Ташкент -2009 с.106
69. Trofimov B. A. Acetylene and its derivatives in reactions with nucleophiles: resent advances and current trends // Current Org Chem. 6(13). (2002) P. 1121-1162.
70. Мусулманов Н.Х. Разработка и исследование новых катализаторов для парофазного синтеза винилацетата// дессертация канд.наук Ташкент - 2010 с.117
71. Юсупов Б.Д. Разработка новых катализаторов для парофазной гидратации ацетилена и исследование их свойств // автореферат дис.канд.наук Ташкент -2009 с.23
72. Ильясов И. Р., Иазаров М. В., Ласкин А. И., Ломберов А. А., Бикмурзин А. Ш., Шатилов В. М., Назмиевай Ф. Влияние структурных и электронных характеристик палладия на активность и селективность Pd/Al_2O_3 -, Рё-Со/ Al_2O_3 -катализаторов гидрирования ацетиленовых углеводородов // Катализ в пром-ти. 6. (2010) С. 71-77.
73. Коротаев А. В., Салихов М., Юсупов Д. Исследование процесса получения ацетона парофазной каталитической гидратации ацетилена // Хим. пром. 6. (2000) С. 15-17.
74. Туробжонов С.М., Юсупов Д., Икрамов А., Юсупов Б.Д. Разработка и исследование свойств новых катализаторов для синтеза ацетальдегида. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез.докл. М., 23-28 сентября, 2007г. Т-3, с.29
75. Д. Юсупов, Н.И. Файзуллаев, Р. Эгамбердиев. Парофазная каталитическая гидратация ацетилена и его производных. //Узб.хим.ж., №1, 2001с. 34-37.
76. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д. Каталитическая парофазная гидратация ацетилена и его производных. //Химическая пром№ 7. ., 2002.

77. Коротаев А.В., Салихов М., Юсупов Д. Исследование процесса получения ацетона парофазной каталитической гидратации ацетилена. //Хим.пром., 2000, №6,15-17 с.
78. Г.Р. Хакимова, Л.В. Керемецкая, А.В. Карапаев, С.С. Куренков, Д. Юсупов. О механизме образования ацетона из ацетилена. /Сб.трудов респ. Научно-технической технологии переработки местного сырья и продуктов. Т, 2005, Т.1. с. 90-91.
79. Юсупов Д., Ширинов Х.Ш., Коротаев А.В., Иванов В.Е. Катализатор для получения ацетона. //Проблемы развития химии и технология органических соединений в Узбекстане. //Сб.научных трудов, Т., 1998, с.50.
80. Akolekar D. B. Bhargava S. K. Adsorption of NO and CO on silver-exchanged microporous materials // J. Mol. Catal. A: Chem. 157(1-2). (2000) P. 199-206.
81. Мусулманов Н.Х. Разработка и исследование новых катализаторов для парофазного синтеза винилацетата// автореферат канд.наук Ташкент - 2010 с.23
82. Коровин Н. В. Общая химия. М: Высшшк. (2009) 557 с.
83. O. Maksumova, S. Turobjonov.-Organik sintez mahsulotlari texnologiyasi. Toshkent. Fan va texnologiya. 2010. 230 b.
84. 85.T. Nakajima, K. Tanade, T. Yamaguchi, I.Matsuzakt, S. Mishima. Превращение этанола в ацетон на оксидном цинк-кальциевом катализаторе. Оптимизация процесса приготовление катализатора и условий реакции и суждения о механизме реакции/ Appl. Catal. –№3. 1989 С. 237-248.
85. Лебедов Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза – М, Химия. 1988 589с.
86. Турабджанов С.М., Файзуллаев Н.И., Саттарова Л., Юсупов Д. Парофазная каталитическая гидратация ацетилена и его производных. //Сборник НИР Таш.ХТИ. 2000, С.52.
87. Д. Юсупов, Х.Ш. Ширинов, А.В. Карапаев, Л.В. Керемецкая, Г.Р. Хакимова. Катализическая парофазная гидратация ацетилена. //Сб.трудов респ. Научно-технической технологии переработки местного сырья и продуктов. Т, Т.1. 2005, С. 80-81.
88. Qianwen Zhang, Jia Li, Xinxiang Liu, Qiming Zhu Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al₂O₃ in the selective hydrogenation of acetylene // Appl Catal A: General. 197(2). (2000) P. 221-228.
89. Ching-Shiun Chen, Jarrn-liorng Lin, lisiu-Wei Chen. Hydrogen adsorption sites studied by carbon monoxide adsorption to explain the hydrogenation activity of benzene on Pd and Pt catalysts // Appl Catal A: General. 298. (2006) P. 161-167.
90. Горин Ю. А., Горн И. К. О причинах дезактивации кадмийкальцийфосфатного катализатора в процессе парофазной гидратации ацетилена в ацетальдегид// Кинетика и катализ. 12(4). (1972) С. 990-993.

91. Гулиянц С. Т. Очистка мономеров от ацетиленовых углеводородов селективным гидрированием // Тематические обзоры. Сер. Промышленность синтетического каучука. 3. (1988) С. 1—19.
92. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука. (1984) 248 с.
93. Асадуллаев М., Турабджанов С, Исмаилова Л. А., Юсупов Д. Разработка технологии получения ацетона на базе местного сырья и отходов II Киме, кимёвий технология ва экология. 5. (1995) С. 134-136.
94. Азизов М. М., Каримов Р. Х., Абдурахманов М. А., Каримова Т. Д., Сидикова М. И. Превращение спиртов в карбонильные соединения на катализаторе Д-53 //Хим. пром. 10. (1982) С. 583-585.
95. Азизов М. Н., Каримов Р. Х., Абдурахманов М. А. Процесс окисления изопропанола в ацетон на катализаторах Д-53 и «Серебро на пемзе» // Узб. хим. журн. 6. (1982а) С. 61-63.
96. ДП 9600859 Катализатор для получения ацетона Иванов В.Е., Ширинов Х.Ш., Юсупов Д. Исмаилова Л.А. и др. 30.12.1997 Бюл.№4
97. С.Д. Халикова, Ш. Баҳрамова, С.М. Тарабджонов. Синтез ацетона из уксусной кислоты. //Кимё ва кимёвий технология, 2010, №2, С. 56.
98. Тарабджанов С.М., КадировХ.И. Икрамов А., Гофуров Б.Б. Гетерогенные композиционные катализаторы для синтеза ацетона, //Тр. Межд.конф. «кatalитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» Т.: 2013, 14-16. 10. –С.108-109.
99. T. Nakajima, K. Tanade, T. Yamaguchi, I. Matsuzaki, S. Mishima. Превращение этанола в ацетон на оксидном цинк-кальциевом катализаторе. Оптимизация процесса приготовление катализатора и условий реакции и суждения о механизме реакции /Appl. Catal. - 1989 № 3. С. 237 – 248.
100. Очисткаацетона. Brundage Jasper A. Purification of acetone. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США, Кл. 260-593 Р. (С 07 с 49/08), № 3668256, заявл. 13.08.69, опубл. 6.06.72
101. Способ получения ацетона. Султанов А.С., Шарапов Ф.С. Авт. Св. СССР, кл. С 07с 49/08, №339540, заявл. 16.07.69, опубл. 27.06.72
102. Способ получения кетонов Окамато Тонохико, Инон Такэси. [Тиско к.к.]. Япон. пат., кл. 16B541, (С 07 с 49/06), № 49-809, заявл. 3.07.70, опубл. 10.01.74.
103. Получениекетонов. Brennf John F.Preparation of ketones. [Universal Oil Products Co.]. Пат США, кл. 260-593 R, (С 07 с 49/06, С 07 с 49/08), № 3723535, заявл. 20.02.70, опубл. 27.03.73.
104. Конденсация изопропанола. Накамура Хидэнори, Мита Юкимицу, Иман Торадзио. [Сёва дэнко к.к.]. Япон. пат.кл. 16B 541, (С07с 49/06), № 48-37005, заявл. 3.07.69, опубл. 8.11.73
105. А.С. 793642 (СССР). Катализатор для дегидрирования изопропилового спирта. /И.А.Кировская, Г.М.Зелева, А.В. Высоцкий, В.Г.Лимонович. Опубл. в Б.И. 1981, №1

106. Способ извлечения ацетона из сточных вод. Althoff Gunter, Hauschulsz Bruno, Schwermer Hans. Verfahren zur Gewunnung von Aceton aus acetjnhaltigen Adwassern. [Phenolchemie Gmb H]. Вылож. З. ФРГ, кл. 12 о 10, (С 07 с 49/08, С 07 с 37/08), № 2235576, заявл. 20.07.72, опубл. 31.01.74.
107. Получение ацетона окислением изомасляного альдегида. Сакакибара Кодзо, Ясуда Киёси. [Дайсеру к.к.]. Япон. пат., Кл. 16И541.1, (С 07 с 49/08), № 49-6889, заявл. 30.12.70, опубл. 16.02.74
108. Способ получения ацетона и бутанола из лигиоцеллюлозы. Procede de production d'acetone et de butanol a partir de composes lignocellulosiques: Заявка 2586429 Франция, МКИ С 12 Р 7/28, 7/16 / Marchal Remy, opars Marcel; Remy, Ropars Marcel; Institut Francais du Petroie- № 8512827; Заявл. 26.08.85; Опубл. 27.02.87
109. Получение ацетона. Мита Юкимицу, Эбисава Хисаси, Камэтака Норио, Такаси Хисао, Миура Такаси, Имаи Торадзиро. [Сёва дэнко к.к.]. Япон. Пат., кл. 16В541, (С 07с), № 48-16492, заявл. 8.02.67, опубл. 22.05.73
110. Способ получения ацетона и метилизобутилкетона. Иман Торадзиро, Мита Юкимицу, Эбидзава Хисаси, Накамура Хиденори. [Сёва дэнко к.к.]. Япон. пат., Кл. 16В541, (С 07с 49/06), № 48-13086, заявл. 31.10.67, опубл. 25.04.73.
111. С.М Турабджанов Химия и технология пиридинов и их производных Иваново 2017.125с
112. Strukture piridinoych zasad Z Vosokotepelne karbonirace sernehoneri // Vemetal Ian. Chem. Freurn. - 1984. - v. 34. - N. 11. - p. 588-599.
113. А. с. 1181702 СССР. Катализатор для получения пиридиновых оснований / Юсупов Д., Кучкаров А.Б., Промоненков В.К., Хамидуллаев Р.А. 18.07.85. // Б. И.
114. А. с. 1351646 СССР. Катализатор для получения пиридиновых оснований / Юсупов Д., Кучкаров А.Б., Промоненков В.К., Хамидуллаев Р.А. 15.07.87. // Б. И.
115. Исследование свойств смешанных полуфункциональных катализаторов синтеза пиридиновых оснований из ацетилена и аммиака / Юсупов Д., Кучкаров А.Б., Хамидуллаев Р.А. Черных А.П./Ж. прикл. хим. - 1988. - N. 5. - С. 1089-1093
116. Лукин Е.В., Мусакин А.П., Никандров Г.Н. Исследование реакции ацетилина с аммиаком // Ж. прикл. хими. - 1969. - Т. 42. - N 9. С. 2103-2113.
117. Определение направления сложных параллельных реакций расчетным методом / Тиркашев И., Юсупов., Туробжонов С.И., Азизов Ф.З. Сб. науч. трудов. ТашХТИ: Химия и химическая технология органических соединений . - Т., -вып.2. 1993. С. 63-66.
118. Бабаджанов Д.К., Юсупов Д., Кучкаров А.Б. Каталитический синтез пиридина и метилпиридинов из ацетилена и аммиака в присутствии метанола // Всесоюзн. совещ. по химии и технологии пиридиновых

- оснований для производства химических средств защиты растений. - М.: Тез.докл. 1983. - С. 18-19.
119. Бабаджанов Д.К., Хамидуллаев Р.А., Кучкаров А.Б. Исследование свойств катализаторов синтеза пиридина и метилпиридинов из ацетилена и аммиака в присутствии метанола: Сб. научн. тр. / ТашПИ, Вопросы химии и контроля химического производства. - Т.: 1985 . - С. 38-46.
120. Каталитический синтез пиридина и метилпиридинов из ацетилена и аммиака / Ахмеров К.М., Юсупов Д., Абдурахманов А., Кучкаров А.Б. // Хим. гетероцикл. соед. - N 2. 1975. С. 221-224.
121. А. с. N 1456220 СССР. Способ приготовления катализатора для синтеза пиридина и пиридиновых оснований / Мухленов И.П., Власов Е.А., Дерюжина И., Ларионов А.И. // Б. И.- 1989. - N 5.
122. Ахмеров К.М., Абдурахманов А., Кучкаров А.Б. Каталитический синтез пиридина аммонолизом ацетилена // Узб. хим. ж. - N 2. 1974 .С. 53.
123. Юсупов Д., Кулимов А.К., Ахмеров К.М. Синтез и некоторые превращения 2,6-дифенилпиридина // Всесоюзн. конф. по химии и технологии хим. средств, защиты растений: Тез.докл. - М.: НИИТЭХИМ. 1983. - С. 12-13.
124. Асадуллаев М.А., Юсупов Д., Турабжанов С.М. Пиридин ва 3-метилпиридинни ацетилен асосида каталитик синтез килиш / Тр. ТашХТИ. - в кн.: Кимёвий реактивларнинг синтези ва уларни ишлаб чикариш. -Т., 1995. - С. 22.
125. Синтез пиридиновых оснований из пропаргилового спирта с аммиаком / Исламова М.Г., Юсупов Д., Ахмеров К.М., Кучкаров А.Б. // Узб. хим. ж. - N 4. 1979.- С. 59.
126. Исламова М.Г., Юсупов Д., Ахмеров К.М. Взаимодействие ацетиленовых спиртов с аммиаком // VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилена и его производных: Тез.докл. - Баку, - Т. 1. 1979. С. 24.
127. 128.Каталитическая гетероциклизация пропаргилового спирта с аммиаком / Исламова Л.А., Юсупов Д., Кучкаров А.Б., Исламова М.Г. // Узб. хим. ж. -N 2. 1988. С. 38.
128. Синтез 2-замещенных пиридина с использованием комплексных соединений кобальта / Левин Д.З., Демидова Н.К., Мортиков Е.С., Колошина Е.П. и др. // Всесоюзн. конф. по химии и технологии пиридиновых оснований для производства химических средств защиты растений: Тез. докл. М., 1983. - С. 15.
129. Джемилов У.М., Селимов Ф.А., Хафизов В.Г. Синтез замещенных пиридинов циклотримеризацией ацетиленов с нитрилами, катализированных комплексами кобальта // Всесоюзн. конф. по химии и технологии пиридиновых оснований для производства химических средств защиты растений: Тез. докл. М., 1983. - С. 16.
130. Селимов Ф.А., Хафизов В.Р., Джемилов У.М. Синтез функционально-замещенных моно- и дипиридиолов с использованием низковалентных комплексов кобальта // Хим. гетероцикл. соед, - N 3. 1984. С. 360-365.

131. Заявка 3117363 ФРГ. Verfahren zur Herstellung von Pyridin und Pyridin derivaten aus alkinen und can verpiridinquinin Geqenwast von canal - b 2 w - Phadium - Komplex verbingen mit borhafiges Leganden / Bounemann H., // РЖХим. - 1984. - 4Н216Н.
132. Пат. 5343510 Япония. Способ получения пиридина / Вакацуки Ясуо., Ямадзаки Хироси // РЖХим. - 1979. - 23Н210П.
133. Синтез производных пиридина на основе ениновых эфиров и аминов / Кириллова М.А., Зайченко Ю.А., Маретина И.А., Петров А.А. // Ж. орг. хим. - Т. 8. 1972. С. 1575.
134. Маретина И.А. Синтетические аспекты химии непредельных аминов // Успехи химии, - Т. 60. -вып. 1 1991. С. 1115.
135. Маретина И.А., Цилько А.Е., Зайченко Ю.А. Синтез гетероциклов на основе винилацетилинов и азотсодержащих бинуклеофилов // Успехи химии. - Т. 1. -вып. 7. 1981. С. 1252-1271.
136. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжина В.И., Сороко В.А. Технология катализаторов. – Л.: Химия, -1979. 328с.
137. Шукин Е.Д. Механические испытания катализаторов и сорбентов. – М.: Наука, -1971. 54с.
138. Плаченов Т.Г. Ртутная пирометрическая установка П-ЗМ. – Л.: ЛТИ им.Ленсовета, -1968. 22с
139. Беляков Л.Д., Киселев А.В., Карнаухов А.И. Получение структура и свойства сорбентов: Л.: Госиздат, 1959. 186с
140. Ковба П.М., Трунов В.К. Рентгеновый анализ. – М.:МГУ, -1976. 232с
141. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, Т.1. 1966. 362с
142. Турабджанов С.М., Тангяриков Н.С., Юсупов Д, Икрамов А., Юсупов Б.Д. Разработка и исследование свойств новых катализаторов синтеза ацетальдегида.// Вестник ТГТУ. – Ташкент, 2006. №3. С.114-118.
143. Тангяриков Н.С., Икрамов А., Турабжанов С.М., Юсупов Б.Д. Разработка и исследование свойств новых катализаторов синтеза ацетальдегида.// “Транспорт ва курилиш иншоот-ларининг замонавий муаммолари” мавзуидаги Республика илмий-амалий конференцияси материаллари 2006 йил, 19-20 май. 6-9-бетлар.
144. Туробжонов С.М., Тангяриков Н.С., Икрамов А., Ширинов Х.Ш. Юсупов Б.Д. Новые каталитические системы для гидратации ацетилена.// Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства. Тр. Межд. науч.-техн. конф. – Ташкент, ТХТИ,–Т.1. 2006. С.248-250.
145. Хакимова Г.Р., Ботиров Б.Б., Керемецкая Л.В., Юсупов Б.Д., Тангяриков Н.С., Каталитический парофазный синтез винилацетата.// Кимё ва кимё технологияси. Илмий-техникавий журнал. 2007 йил №1(15) 20-23-бетлар
146. Тангяриков Н.С., Хакимова Г.Р., Икрамов А., Юсупов Б.Д. Каталитический синтез винилацетата.// Кимё ва кимё технологияси. Илмий-техникавий журнал. №1(16) 2007 йил 22-24-бетлар

147. Икромов А., Юсупов Б.Д., Тангяриков Н.С., Некоторые принципы подбора катализаторов для гетерогенного превращения ацетилена.// “Маҳаллий хом ашёлар ва маҳсулот-ларни қайта ишлашнинг замонавий технологиялари” мавзусидаги Республика илмий-техника анжуманинг мақолалар тўплами, Тошкент 2007 йил, 23-24-октябрь, 44-46-бетлар
148. Тангяриков Н.С., Юсупов Б.Д., Икромов А., Юсупов Д. Кинетика и механизм формирования структуры кадмий (цинк) алюминиевых катализаторов.// Современные технологии переработки местного сырья и продуктов: Сб. тр. Респ. науч.-техн. конф. –Ташкент, 2007. –С.110-112.
149. 150. Тангяриков Н.С., Технология производства кадмий-цинк алюминиевого катализатора гидратации ацетилена.// “Маҳаллий хом ашёлар ва маҳсулот-ларни қайта ишлашнинг замонавий технологиялари” мавзусидаги Республика илмий-техника анжуманинг мақолалар тўплами, Тошкент 2007 йил, 23-24-октябрь, 113-115-бетлар
150. Хакимова Г.Р., Туробжонов С.М., Тангяриков Н.С., Икромов А., Разработка и исследование свойств новых катализаторов синтеза ацетона.// “Маҳаллий хом ашёлар ва маҳсулот-ларни қайта ишлашнинг замонавий технологиялари” мавзусидаги Республика илмий-техника анжуманинг мақолалар тўплами, Тошкент 2007 йил, 23-24-октябрь, 128-130-бетлар
151. Юсупов Б.Д., Батиров Б.Б., Икромов А., Туробжонов С.М., Тангяриков Н.С. Исследование процесса каталитической гидратации ацетилена в паровой фазе. // Современные технологии переработки местного сырья и продуктов: Сб. тр. Респ. науч.-техн. конф. –Ташкент, 2007. –С.151-153.
152. Тангяриков Н.С., Икрамов А., Юсупов Б.Д., Убайдуллаев С. Исследование процесса совместного получения ацетальдегида и ацетона.// Проблемы внедрения современной техники и технологий в производство: Сб.науч. тр. Респ. науч.-прак. конф. –Джизак, 2007. –Т.1. –С.122-124.
153. Тангяриков Н.С., О механизме гетерогенно-кatalитического синтеза винилацетата.// “Замонавий техника ва технологияларни ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси илмий мақолалар тўплами, Жиззах, 2007 йил 18-19-май, 128-130- бетлар
154. Тангяриков Н.С., Мусулманов Н.Х., Туробжонов С.М., Икрамов А., Прокофьев В.Ю. Каталитическая гидратация ацетилена и его производных. – Москва, Ленанд, 2014. С. 150.
155. Тангяриков Н.С., Роль пептизирующего агента при формировании структур катализаторов гидратации ацетилена.// “Замонавий техника ва технология-ларни ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси илмий мақолалар тўплами, Жиззах, 2007 йил 18-19-май, 134-135- бетлар.

156. Г.Р.Хакимова., С.М.Туробжонов., Н.С.Тангяриков Технология производства винилацетата в жидкой фазе.// “Замонавий техника ва технологияларни ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси илмий мақолалар тўплами, Жиззах, 18-19-май, 2007 йил 140-141- бетлар.
157. Юсупов Б.Д., Тангяриков Н.С., Икрамов А. Парофазная гидратация ацетилена на однокомпонентных катализаторах.// Замонавий техника ва технологияларнинг долзарб муаммолари: Респ. илмий – техник конф. Материаллар тўплами. Жиззах, 2008. –Т.2. –С.126 – 127.
158. Тангяриков Н.С. Каталитический парофазный синтез винилацетата.// “Замонавий техника ва технология-ларнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-техник конференцияси материаллари тўплами, Жиззах, 16-17-май, 2-том, 2008.138-140-бетлар.
159. Тангяриков Н.С. Математическое описание реактора синтеза ацетальдегида.// “Замонавий техника ва технология-ларнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-техник конференцияси материаллари тўплами, Жиззах, 2008 йил 16-17-май, 1-том, 102-105-бетлар.
160. Тангяриков Н.С., Юсупов Б.Д. Каталитическая парофазная гидратация ацетилена.// Актуальные проблемы современной техники и технологий: Респ. науч.-техн. конф. Сб. докл. Джизак, 2008. –С.100-102.
161. Б. Б. Ботиров., Тангяриков Н.С., Ш. И. Юсупова., А. Икромов., Д. Юсупов., Комплексная переработка ацетиленсодержащихгазовых выбросов.// Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. Илмий-техникавий журнал. 2008 йил №2, 25-30-бетлар.
162. Д. Юсупов., Н. О. Темкин., А. Икромов., Тангяриков Н.С. Некоторые аспекты подбора катализаторов для гетерогенного присоединения молекул НХ к ацетилену.// Кимё ва кимё технологияси. Илмий-техникавий журнал. №2(20) 2008 йил 34-39-бетлар.
163. Тангяриков Н.С., Д. Юсупов., А. Икромов., С. М. Турабжонов., Б. Д. Юсупов., Разработка и исследование свойств новых катализаторов для синтеза ацетальдегида.// Композицион материаллар. Илмий-техникавий в амалий журнал. №1. 2008 йил, 6-9-бетлар.
164. Тангяриков Н.С., Юсупов Б.Д., Хакимов А. Каталитическая парофазная гидратация ацетилена и его производных. //Умидли кимёгарлар-2008: Тр. науч.-техн. конф. –ТХТИ, –Т.П. 2008. С.277–278.
165. Тангяриков Н.С., Юсупов Б.Д., Икрамов А., Юсупов Д. Исследование кинетики процесса гидратации ацетилена.// Технологии переработки местного сырья и продуктов: Сб. тр. Респ. науч.-техн. конф. –ТХТИ, 2008. –С.64-66.
166. Юсупов Б.Д., Тангяриков Н.С., Икрамов А. Каталитическая парофазная гидратация ацетилена.// Технологии переработки местного сырья и продуктов: Сб. тр. Респ. науч.-техн. конф. –ТХТИ, 2008. –С.94-96.
167. Н.Х.Мусулмонов., Н.С.Тангяриков, А.Икромов. Разработка и исследование свойств новых каталитических систем для синтеза

- винилацетата. // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. Илмий техникавий журнал. №3, 2009 йил 5-9-бетлар.
168. А.Икромов., Б.Д.Юсупов., Б.Б.Ботиров., Н.С.Тангяриков, Б.Ф.Мухитдинов., Д.У.Рузиев. Разработка и исследование свойств новых полифункциональных катализаторов гидратации ацетилена.// Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. Илмий техникавий журнал. №42009. 21-26-бетлар.
169. Турабджанов С.М., Икрамов А., Тангяриков Н.С., Мухитдинов Б.Ф., Рузиев Д.У., Юсупов Б.Д. Каталитическая парофазная гидратация ацетилена.// Химия и химическая технология. – Ташкент, №1. 2009. С.21-24.
170. Н.Х.Мусулмонов., А.Икромов., Н.С.Тангяриков. О кинетике и механизме образования винилацетата.// “Проблемы внедрения инновационных идей, проектов и технологий в производство” Сборник научных трудов Республиканской научно-технической конференции. Джизак, 15-16-мая, 2009 г.251-252-стр.
171. С.М.Турабжонов., А.Икромов., Б.Д.Юсупов., Н.С.Тангяриков. Некоторые аспекты подбора катализаторов для парофазной гидратации ацетилена.// “Маҳаллий хом-ашёлар ва маҳсулотларни қайта ишлашнинг технологиялари” Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент, 22-23 октябрь, 2009 йил, 29-30-бетлар.
172. Тангяриков Н.С., А.Икромов., Н.Х.Мусулмонов. Синтез винилацетата в жидкой фазе.// “Маҳаллий хом-ашёлар ва маҳсулотларни қайта ишлашнинг технологиялари” Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент, 22-23 октябрь, 2009 йил, 51-52-бетлар.
173. Д.У.Рузиев., Б.Ф.Мухитдинов., Н.С.Тангяриков, А.Икромов. Парофазная каталитическая гидратация ацетиленсодержащих газов в производстве НАК на ОАО «Навоиазот».// “Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития” Материалы международной научно-технической конференции. Навои, 12-14 мая, 2010 г.413-стр.
174. А.Икромов., Н.Х.Мусулмонов., Н.С.Тангяриков. Рентгенофазовый и дериватографический анализ некоторых катализаторов.// “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” III-Республика илмий-амалий конференцияси илмий маколалар тўплами. Термиз, 2010 йил, 21-23-апрель. 12-14 бетлар.
175. Н.Х.Мусулмонов., А.Икромов., Н.С.Тангяриков. Механизм образования винилацетата винилированием уксусной кислоты.// “Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития” Материалы международной научно-технической конференции. Навои, 12-14 мая, 2010 г.421-422-стр.
176. Н.Х.Мусулмонов., А.Икромов., Тангяриков Н.С. Технология получения кадмийцинкалюминиевых катализаторов и их рентгенофазный и дериватографический анализ.// Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. Илмий техникавий журнал. №32010 йил9-12-бетлар.

177. С.М.Турабжонов., А.Икрамов., Тангяриков Н.С., Некоторые аспекты подбора катализаторов для гетерогенного присоединения молекул НХ к ацетилену.// «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» II Международная конференция Российского международного общества им. Д. И. Менделеева. Москва, 28 сентября 2010, С. 82-84.
178. Д.У.Рузиев., Б.Ф.Мухитдинов., Тангяриков Н.С., Ш.И.Юсупова., А.Икрамов., Новые полифункциональные катализаторы получения ацетона гидратацией ацетилена.// “Инновация фоя, технология ва лойи-халарни ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш муаммолари” мавзуидаги II - Республика конференцияси илмий ишлар тўплами, ЖизПИ, 14-15-май, II-қисм, 2010 йил, 152-154-бетлар.
179. Икрамов А., Коротаев А.В., Батиров Б.Б., Ширинов Х.Ш., Юсупов Б.Д. Разработка и исследование свойств новых каталитических систем для гидратации ацетилена.// Химическая технология. Контроль и Управление. Ташкент—№1. 2006. –С.18-21.
180. Тангяриков Н.С., Каталитическая парофазная гидратация ацетилена.// Научно-технический журнал «Химия и химическая технология» г. Иваново, 2010, С. 56-58.
181. Тангяриков Н.С., Разработка и исследование свойств новых полифункциональных катализаторов гидратации ацетилена.// Научно-технический журнал «Химия и химическая технология» г. Иваново, 2010, стр. 90-94.
182. Турабжонов С.М., Юсупов Д., Икрамов А., Юсупов Б.Д. Разработка и исследование свойств новых катализаторов для синтеза ацетальдегида.// XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез.докл. – Москва, 2007. –Т.3. –С.29.
183. Тангяриков Н.С.,Области применение и значение ацетиленовых соединений.//III-Республиканская научно-техническая конференция «Проблемы внедрения инновационных идей, технологий и проектов в производство» сборник научных трудов, Жиззах 2011, стр. 290-292.
184. Тангяриков Н.С., Турабжанов С.М., Икрамов А., Мусулманов Н.Х., Математическое описание реактора синтеза ацетальдегида и ацетона.// Научно-технический журнал «Химия и химическая технология» г. Иваново Том 58 Вып 9, , 2015 С.68-69.
185. Тангяриков Н.С., Турабжанов С.М., Икрамов А., Мусулманов Н.Х., Катализаторы для парофазного синтеза винилацетата.// Научно-технический журнал «Химия и химическая технология» г. Иваново, Том58 Вып 8 2015 С. 82-83.
186. Икрамов А., Мусулманов Н.Х., Тангяриков Н.С.,Тен А.В., Буранов А.О. Парофазное получение винилацетата винилированием уксусной кислоты в присутствии катализаторов.// Доклады АНРУз «Fan»нашиёти Тошкент 2015 С. 53-56 №1.
187. Икрамов А., Кадиров Х.И., Кучкаров Д., Тангяриков Н.С.,Икрамова Ш.А., Кадмийфторалюминиевые композиционные катализаторы для

синтеза пиридиновых оснований.// Композиционные материалы №1/2015 С. 45-47.

188. Мусулманов Н.Х., Аскаров К.А., Советов К.Т., Икрамов А., Таняриков Н.С. Определение температуры зажигания катализатора и автокатализитический процесс.// Iqtisodiyot tarmoqlari rivojlanishini ta'minlovchi fan, hamda modernizatsiyalangan energiya va resurs tejamkor texnologiyalar, texnika vositalari: 3muammolar, yechimlar istiqbollar Jizzax 2015. 295-297 bet.
189. Таняриков Н.С. Каталитическая парофазная гидратация ацетилена.// Iqtisodiyot tarmoqlari rivojlanishini ta'minlovchi fan, hamda modernizatsiyalangan energiya va resurs tejamkor texnologiyalar, texnika vositalari: muammolar, yechimlar istiqbollar Jizzax 2016. 410-413 bet.
190. Таняриков Н.С. Туробджанов С.М., Мусулманов Н.Х. Технология новых катализаторов для синтеза винилацетата.// Фан техника, таълим ва технологиялар: долзарб муаммолар ва ривожланиш тенденсиялари Жиззах 2017. 1қисм 7-9 бет.
191. Таняриков Н.С., Д.Юсупов, А.Икрамов, М.С. Миркомилова, Исследование свойств смещенных полифункциональных катализаторов гидратации ацетилена.// В журнал «Химия и химическая технология» Тошкент 2006 г
192. Д.Юсупов. Каталитическая гетероциклизация ацетилена с амиаком. Химпром. № 9, 1999, С.603-605
193. Мусулманов Н.Х., Икрамов А.Таняриков Н.С., Халикова С.Дж., О кинетике и механизме образования винилацетата.// Республикаанская научно-техническая конференция «Проблемы внедрения инновационных идей, технологий и проектов в производство» сборник научных трудов, Жиззах 2014, С. 323-325.
194. Горин Ю.А., Аредыва Т.Г., Турфейн Н.С., Дорохов А.П., Иоффе И.И. Изучение кинетики процесса парофазной гидратации ацетилена. Исследование активности и избирательности кадмийкальцийфосфатного катализатора и расчет кинетических констант в начальный период его работы // Кинетика и катализ, Т. 9, вып. 6, с. 1285-1290.
195. А.Икрамов, Д.Юсупов, Таняриков Н.С., М.А.Абраев. Каталитический парофазный синтез пирролов.// Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. Илмий техникавий журнал. №4, 2006 йил5-86.
196. А.Икрамов, С.М.Туробжонов, Н.С.Таняриков, М.А.Абраев, Н.А.Баратова. Каталитическая гетероциклизация с моно- и бифункциональными соединениями.// ТошДТУ хабарлари №4, 2006. 101-104-бетлар.