

**ЦИКЛИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Б. Б. Мухиддинов

Ташкентский государственный технический  
университет имени Ислама Каримова,  
г. Ташкент, Узбекистан

Л. А. Исмаилова

Ташкентский химико-технологический  
институт, г. Ташкент, Узбекистан

**Abstract:**

Целью данной работы является выявление закономерностей и исследование механизма синтеза пиридиновых оснований. Предложены основные принципы подбора и методики приготовления активных и селективных катализаторов для синтеза пиридиновых оснований. Разработаны каталитические системы с применением оксидов ряда металлов переменной валентности.

**Ключевые слова:** катализаторы гетероциклизации, ацетилен, аммиак, кетоны, пиридиновое основание

**Introduction**

Проведение глубоких и систематических исследований по синтезу ПО несомненно вносит существенный вклад в развитие ряда разделов органической химии и создание научных основ организации производства пиридина и его производных.

Гетерогенно-каталитический синтез ПО из вирилацетиленовых спиртов в дальнейшем был распространен и на обычные ацетиленовые спирты [1 - 3]. Так, исследовано аминирование смеси пропаргилового спирта с диметилэтинилкарбинолом (ДМЭМК) или его метиловым эфиром в присутствии ККФ катализатора. При этом получается смеси 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 каталитическим диспропорционированием при повышенной температуре исходного



**Результаты и их обсуждение.** При взаимодействии ацетилена с аммиаком в присутствии гетерогенных катализаторов при высокой температуре образуется сложная смесь азотсодержащих соединений, содержащая 2- и 4-метилпиридины, 2,4- и 2,6-диметилпиридины, 2,4,6-триметилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин, пиррол, ацетонитрил, дипиридилы, бензол, смолу и др. [7].

При синтезе пиридиновых оснований из ацетилена, кетонов и аммиака нами были использованы полифункциональные катализаторы, имеющие в своем составе элементов предельно-заполненной  $d^{10}$ -орбитали ( $Zn^{+2}$ ;  $Cd^{+2}$ ;  $Cr^{+3}$ ;  $Ni^{+2}$  и др.). Из них соединения кадмия и цинка возможны применяет в промышленных превращениях ацетилена и других органических молекул из-за доступности и экологически безопасности.

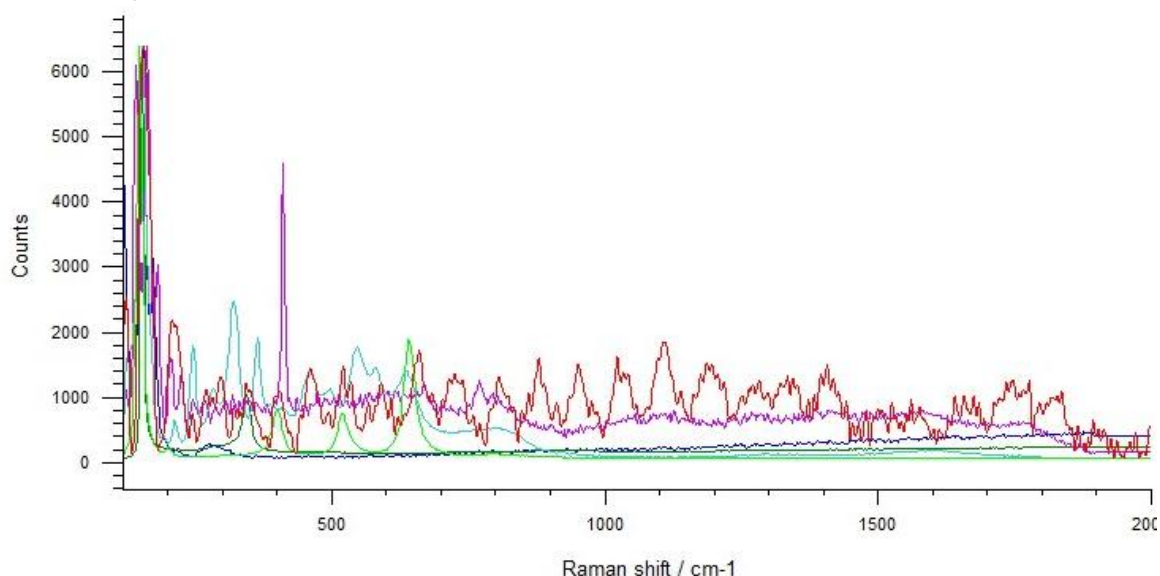


Рис.2. ICP-масс-спектральный анализ катализатора серии НХА

В ходе исследования промотирования соединений кадмия и цинка фторидами некоторых металлов и неметаллов и изучение свойств других полифункциональных каталитических систем рентгенографическим методом было установлено, что фториды цинка, кадмия, алюминия во время приготовления катализатора образуют гидроксифториды состава  $Cd(OH)F$ ;  $Zb(OH)F$ ;  $Cr(OH)_2F$ ;  $Cr(OH)F_2$ ;  $Al(OH)_2F$ ;  $Al(OH)F_2$  которые вероятно ответственны за высокую каталитическую активность получаемых катализаторов.

Масс-спектрометрическим ICP MS исследованиями установлено, что катализаторы обладают достаточно высокой активностью в полуморфно-кристаллическом состоянии, когда сохраняется химически связанная вода.

С повышением температуры прокаливания от 450 до 650 °С увеличивается доля кристаллической фазы, уменьшается количество химической связанной воды, начинается разложение гидроксифторидов, вследствие чего уменьшается удельная поверхность катализатора и снижается его активность.

Экспериментально найдено, что при содержании оксидов цинка и хрома (III), в составе катализаторов 3 - 5 масс % наряду с гидроксифторидами цинка, кадмия и алюминия катализаторы проявляют достаточную активность и стабильность в синтезе гетероциклических соединений.

В литературе известно, что эти элементарные стадии катализируются соединениями цинка, кадмия, хрома, железа и др. [8].

С целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гетероциклизации моно- и бифункциональных соединений в паровой фазе нами приготовлены 9 образцов катализаторов (табл.3).

Таблица 3

Состав разработанных катализаторов

Исходный состав смеси компонентов, г	Состав катализатора, масс.%	Условное обозначение катализатора
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (24,0 - 36,0) + Ca(OH) <sub>2</sub> (153,0 - 164,0) + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (43,0 - 45,0)	CdO (10,0 - 15,0) + CaO (42,0 - 43,0) + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (43,0 - 45,0)	ККФ
ZnO (10,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (134,3)	ZnO (10,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (90,0)	ЦА
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (11,8) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (140,3)	NiO (3,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (94,0)	НХА- 1
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (19,5) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (136,0)	NiO (5,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90,0)	НХА- 2
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (27,2) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (134,2)	NiO (7,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90,0)	НХА- 3
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (35,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (131,3)	NiO (9,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (88,0)	НХА- 4
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (42,8) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (128,3)	NiO (11,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (86,0)	НХА- 5
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (50,6) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (125,3)	NiO (13,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (84,0)	НХА- 6
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (58,4) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al(OH) <sub>3</sub> (122,3)	NiO (15,0) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,0) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (83,0)	НХА- 7

Для каждого приготовленного катализатора найдены механическая прочность, удельная поверхность, пористость, насыпная масса и длительность работы в условиях проведенных реакций (до первой регенерации). Все полученные результаты обобщены в **таблице 4**.

## Некоторые характерные свойства разработанных катализаторов

Условные обозначения катализатора	Механическая прочность, кг/см <sup>2</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Пористость, см <sup>3</sup> /г	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Длительность работы до регенерации, час
ККФ	44,0	132	0,38	0,93	250
ЦА	37,3	140	0,31	0,60	51
НХА-1	41,4	278,0	0,71	0,72	127
НХА-2	41,9	275,2	0,70	0,75	133
НХА-3	46,4	274,4	0,67	0,78	129
НХА-4	47,1	264,1	0,64	0,79	146
НХА-5	48,6	250,0	0,63	0,85	142
НХА-6	49,3	237,2	0,59	0,90	140
НХА-7	50,2	235,1	0,57	0,92	145

Как видно из данных этой таблицы, в зависимости от количественного и качественного состава катализаторов их механическая прочность находится в пределах 37,3 - 50,2 кг/см<sup>2</sup>, удельная поверхность 132,0 - 278,0 м<sup>2</sup>/г, пористость 0,31 - 0,70 см<sup>3</sup>/г, насыпная масса 0,60 - 0,93 г/см<sup>3</sup> и длительность работы до регенерации 51 - 240 часов.

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.

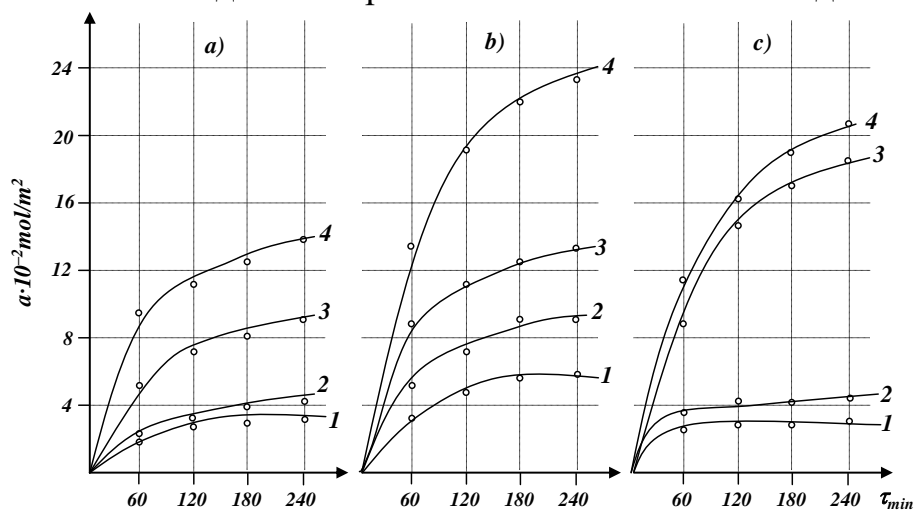


Рис.2. Кинетика адсорбции ацетилена на НХА-1 (а), НХА-3 (b) и НХА-5 (с) катализаторах при температурах, °С: 1-150, 2-200, 3-250 и 4-300

Исходя из вышеизложенного, в данной работе подробно изучалась адсорбция ацетилена и аммиака (основных исходных реагентов при синтезе ПО) на поверхности ряда разработанных систем (рис.2). При этом опыты по адсорбции проводились в предкаталитических областях температур (150 - 300 °С), давлении испытываемых газов  $28,0 \cdot 10^3$  Па (210 мм рт.ст.) и продолжительности экспериментов до 240 минут.

Так, на рис.2 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.

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 °С, величина адсорбции ацетилена равна соответственно 3,8; 4,2; 7,1 и 11,7.10 ммоль/м (рис.2а). 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 из вне.

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 ммоль/м<sup>2</sup> ацетилена соответственно. В целом эти катализаторы по адсорбционной способности располагаются в ряд: НХА-1 < НХА-5 < 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 [9].

Таким образом изменение величины адсорбции с возрастанием температуры во всех случаях подчиняется известному уравнению Аррениуса. По  $\text{tg}\alpha$  наклона построенных прямых рассчитывали значения общей энергии активации хемосорбции ацетилена ( $E_{\text{ад}}$ ) на НХА-1, НХА-3, НХА-5 катализаторах, которые соответственно равны 24,8; 30,6; 21,0 кДж/моль. Эти значения  $E_{\text{ад}}$  в основном, коррелируются с уже установленными физико-химическими свойствами испытанных катализаторов и выявленными кинетическими закономерностями адсорбции ацетилена на них. Причем, ранее рядом авторов [9] тоже выяснено, что для адсорбции ацетилена на некоторых других многокомпонентных катализаторах на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  величина  $E_{\text{ад}}$  находится в пределах 23,5-27,2 кДж/моль, что близко вышеприведенным данным.

**Заключение.** Предложены основные принципы подбора и методики приготовления активных и селективных катализаторов для синтеза пиридиновых оснований Разработаны 9 каталитических систем с применением оксидов ряда металлов переменной валентности.

Изучено физико-механические свойства: механическая прочность 37,3-50,2 кг/см<sup>2</sup>, удельная поверхность 132,6-278,2 м<sup>2</sup>/г, пористость 0,31-0,70 см<sup>3</sup>/г, насыпная масса 0,60-0,93 г/см<sup>3</sup> и длительности пробега от 51 до 250 час разработанных катализаторов. Исследовано адсорбция ацетилена на поверхности катализаторов ЦА и серии НХА и определены определенные закономерности.

В целом проведенные исследования позволили выяснить некоторые особенности адсорбции ацетилена и аммиака на ряде разработанных катализаторов. В частности, характерными признаками начала хемосорбции этих газообразных веществ в предкаталитической 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 как ацетилена, так и аммиака в условиях опытов, т.е. отсутствием какого-либо разложения их молекул.

## REFERENCES

1. Vishnu Ji Ram, Arun Sethi, Mahendra Nath, Ramendra Pratap. The Chemistry of Heterocycles. Nomenclature and Chemistry of Three-to-Five Membered Heterocycles. Chapter 5 - Five-Membered Heterocycles. 2019, Pages 149-478. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101033-4.00005-X>
2. José Sebastião, Santos Neto Gilson Zeni. Ten years of progress in the synthesis of six-membered N-heterocycles from alkynes and nitrogen sources. *Tetrahedron*. Volume 76, Issue 4, 24 January 2020, 130876. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130876>.
3. Крыльский Д.В. Гетероциклические лекарственные вещества. Учебное пособие по фармацевтической химии / Д.В. Крыльский, А.И. Сливкин. - Воронеж: Воронежский государственный университет, 2007. 234 с.
4. William R. Dolbier, Zhaoyun Zheng. Use of 1,3-dipolar reactions for the preparation of SF<sub>5</sub>-substituted five-membered ring heterocycles. Pyrroles and thiophenes. *Journal of Fluorine Chemistry*. Volume. 132, Issue 6 June 2011 Pages 389-393.
5. Justin M.Lopchuk. Five-Membered Ring Systems: Pyrroles and Benzo Analogs. *Progress in Heterocyclic Chemistry*. Volume 30, 2018, Pages 111-168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102788-2.00006-4>.
6. Анисимова Н.А. Химия гетероциклических соединений. Часть 1. Основы номенклатуры. Моногетероциклические соединения с одним гетероатомом: учебное пособие; ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. -81 с.
7. Юровская М. «Химия ароматических гетероциклических соединений», уч. пособие, изд. 2015 г.
8. Muhiddinov V.B., Turabdjanov S.M, Rahimova L., Kodirov X. Mathematical Description of Technological Processes and Apparatus for the Synthesis of Butin-2-diol-1,4. IUTAM Symposium on Optimal Guidance and Control for Autonomous Systems March 15-17, 2023, Honolulu, Hawaii, USA, p-61-62.
9. Muhiddinov V.B., Turabdjanov S.M, Choriyev R. Катализаторы синтеза соединений ряда пиридина. Материалы международной конференции «Инновационные подходы к развитию образовательно производственного кластера в нефтегазовой отрасли» 30 апрель 2022 год Том 2 (Секция II) Ташкент-2022, с-85-88.