

С. М. Кодиров, докторант;
Б. Ф. Мухиддинов, проф., д-р хим. наук;
Х. М. Вапоев, доц., д-р техн. наук;
А. Т. Умрзоков, доц., канд. техн. наук
(НГГТУ, г. Навои, Республика Узбекистан)

СИНТЕЗ ПИКОЛИНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

Один из распространенных и эффективных методов получения пиколина – его синтез из ацетилена и аммиака, широко применяемых в промышленности. Основная причина недостаточного производства пиколинов в нашей стране связана с отсутствием экономически выгодных и доступных катализаторов [1, 2]. Производные пиколина находят широкое применение в различных отраслях промышленности: в фармацевтике, производстве красителей, сельском хозяйстве (как гербициды и пестициды), в обработке природного газа, ускорении вулканизации каучуков, производстве плёнок и фотоматериалов, а также как ингибиторы коррозии металлов [3–5].

В процессе выбора катализаторов определенного состава для синтеза пиколиновых производных крайне важно учитывать функциональные характеристики каждого активного компонента в составе катализатора. В нашей стране до настоящего времени производство пиколинов осуществлялось из ацетилена и аммиака, однако используемые катализаторы отличаются от тех, что применяются в нашем исследовании. К примеру, М.К. Назарбеков осуществил синтез пиколинов из ацетилена и аммиака, используя кадмийцинкжелезоалюминиевый катализатор с содержанием 3% фторида кадмия [6, 7].

Исследована кристаллическая фаза катализатора от температуры прокаливания. Определено, что с увеличением температуры прокаливания увеличивается кристаллическая фаза катализатора.

Однако это сопровождалось уменьшением выхода α - и γ -пиколинов, среднего выхода и эффективности катализаторов. На основе этих данных можно заключить, что катализаторы наиболее активны в полуаморфно-кристаллическом состоянии. Прокаливание катализаторов при относительно низких температурах (450–500°C) на протяжении 3–5 часов способствует сохранению кислотных центров за счет кристаллизационной воды. При этом наблюдалось уменьшение удельной площади поверхности и содержания кристаллизационной воды, что привело к снижению выхода продукции. Также было замечено, что переход γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 увеличивает объем пор и снижает

удельную площадь поверхности катализатора. Для синтеза пиколинов были разработаны катализаторы с различным содержанием активных компонентов: CdO+бентонит, Cr₂O₃+бентонит, ZnO+бентонит, CdO-Cr₂O₃-бентонит, CdO+ZnO+бентонит, Cr₂O₃+ZnO+бентонит. Методом газо-жидкостной хроматографии определены количественные составы синтезированных α- и γ-пиколинов при использовании катализаторов КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13 и на основании хроматограммы было рассчитано количество α и γ-пиколинов, и количественные результаты (%) представлены на рисунке 1.

Анализ результатов исследования показывает, что в присутствии фосфорной кислоты в качестве пептизатора и при температуре 420°C использование различных катализаторов (КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13) выявило наибольшую эффективность катализатора КХБ-13. При вакуумной перегонке полученной смеси было проанализировано содержание α- и γ-пиколинов, а также других соединений. Использование катализатора КХБ-13 (содержащего CdO-13%, Cr₂O₃-5%, бентонит-82%) способствовало суммарному образованию α- и γ-пиколинов в количестве 78%, включая 50% α-пиколина и 28% γ-пиколина.

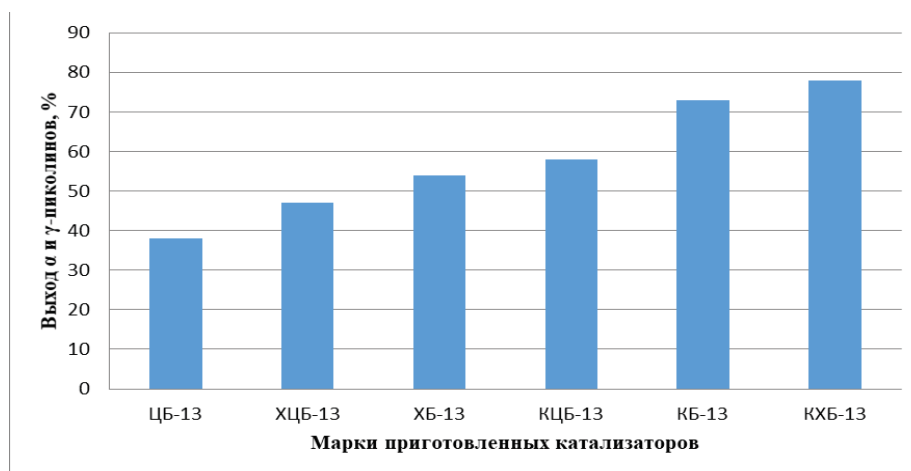


Рисунок 1 – Результаты выхода α и γ-пиколинов при температуре 420°C, которые определены методом газа-жидкостной хроматографии

Также установлено, что повышение температуры до 420°C увеличивает выход пиколинов, но дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода конечных продуктов. Снижение выхода пиколинов свыше 420°C связано образованием олигомеры и полимеры полимеризацией ацетиленовых производных.

Также для установления структуры был снят ИК-спектр синтезированного вещества, результаты которого приведены на рисунке 2.

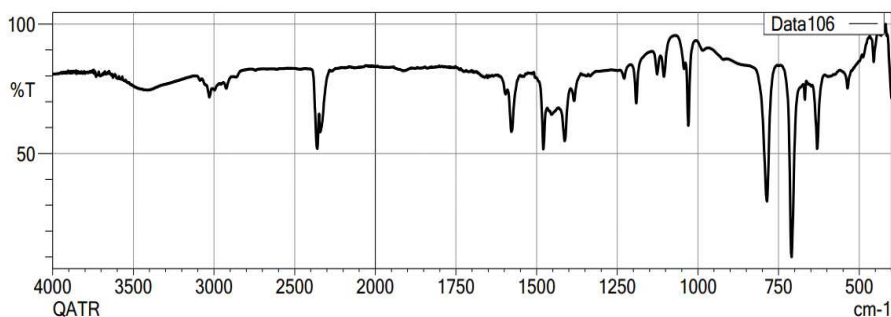


Рисунок 2 – ИК-спектр синтезированного образца α -пиколинов

В ИК-спектре синтезированного образца α -пиколина наблюдается линия валентного колебания C-H связей в ароматическом кольце пиколина при 3000 см^{-1} ν , валентного колебания связей C=C, C \equiv N и C-C в ароматическом кольце при 1600 см^{-1} ν . Также в спектре наблюдается плоско-деформационное колебание группы C-H связей принадлежащая кольцу пиридиновых производных при $1490\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ δ . Кроме этого в спектре наблюдаются диапазон отпечатки пальцев, то есть деформационные и валентные колебания одинарных связей C-N при 1170 см^{-1} ν, δ , принадлежащая кольцу пиридиновых производных. Пик при колебании 1025 см^{-1} связан с вибрационными колебаниями, характерными для ароматических аминов или других подобных структур. И наблюдаются колебания при 790 и 700 см^{-1} . Эти пики характерны для деформационных колебаний в ароматических кольцах или заместителей в пиридиновом кольце.

На основе ИК-спектра доказано, что полосы поглощения синтезированного продукта соответствует структуре α -пиколина. В этой исследовательской работе были представлены результаты исследования синтеза пиколинов с использованием гетерогенно-каталитического метода на основе ацетилен и аммиака. Были изучены влияния температуры на процесс синтеза пиколинов с применением разработанных катализаторов марок КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13 и ХЦБ-13. Было установлено, что среды приготовленных катализаторов наиболее эффективным является катализатор марки КХБ-13, обеспечивая повышенный выход пиколинов.

В работе также продемонстрировано, что повышение температуры до 420°C способствует увеличению выхода пиколинов. А также получены ИК-спектры α -пиколина и доказано, что полосы поглощения синтезированного продукта соответствует структуре α -пиколина. В дополнение проведен анализ с помощью газо-жидкостной хроматографии для определения состав и количества этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарбеков М. К. Синтез и технология получения пиридина, 2-и 4-метилпиридинов из ацетилен, тетрагидрофурурилового

спирта и аммиака. – Ташкент, 1999. – С. 5–15.

2. Вапоев Х. М., Умрзоков А. Т., Кодиров С. М. Влияние природы катализаторов и пептизаторов на синтез метилпиридинов // *Universum: технические науки*. – 2022. – № 9–3 (102). – С. 33–36.

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

4. Kodirov S., Mukhiddinov B., Ikramov A., Vapoyev K., Umrzokov A., Sharipov S. // II International Conference on Geotechnology, Mining and Rational Use of Natural Resources (GEOTECH-2023) Navoi, Uzbekistan, 2023. DOI:10.1051/e3sconf/202341702010.

5. Umrzokov A. T., Vapoyev Kh. M., Kodirov S. M., Ko`ldoshev U. O. The influence of temperature on the process of ammonolysis of acetylene // *Models and methods for increasing the efficiency of innovative research*, 2022. – P. 22–25.

6. Vapoyev Kh., Umrzokov A., Kodirov S. Synthesis of picolines based on monocomponent catalysts // International conference «Comprehensive innovative development of the Zarafshan region: achievements, problems and prospects», 2022. – P. 318–319.

7. Кодиров С. М., Вапоев Х. М. Получение пиридиновых производных гетерогенно-каталитическим методом // *Материалы докладов 86-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов*. – Минск, 2022. – С. 178.

УДК 504.4.504

С. Н. Гладких, доц., канд. техн. наук
(НовГУ им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Российская Федерация)

РЕГЕНЕРАЦИЯ ХЛОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сбросы отработанных концентрированных электролитов растворов составляют значительную долю в стоках гальванического производства, что приводит к безвозвратным потерям цветных металлов и ценных химикатов, нарушают работу очистных сооружений, ухудшают экологическую обстановку водоемов. Их регенерация значительно уменьшает или полностью исключает сброс стоков в очистные сооружения, а затем и в водоемы.

Восстановление изношенных деталей позволяет снизить потребление природных ресурсов и производственного оборудования.