

Membered Heterocycles. Chapter 5 - Five-Membered Heterocycles. 2019, P. 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*. V. 76, Issue 4, 24 January 2020, 130876.

3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819962-6.00006-3>.

4. William R. Dolbier, Zhaoyun Zheng. Use of 1,3-dipolar reactions for the preparation of SF₅-substituted five-membered ring heterocycles. Pyrroles and thiophenes. *Journal of Fluorine Chemistry*. V. 132, Issue 6 June 2011 P. 389–393.

УДК 664.691(075)

С. М. Турабджанов, Б. Ш. Кедельбаев,
Г. Рахмонбердиев, Х. И. Кадиров
(ТХТИ, г. Ташкент, Узбекистан)

ПАРОФАЗНАЯ ГИДРАТАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ацетальдегид является сырьем для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, пентаэритрита, альдоля, глиоксаля, молочной кислоты, акролеина, ацетатов целлюлозы и др. Ацетальдегид подобно формальдегиду конденсируется с фенолом, аминами, белковыми веществами, образуя аминопласты, перерабатываемые в пластические массы.

Производство ацетальдегида гидратацией ацетиленов в присутствии кадмий-кальций-фосфатный (ККФ) катализаторов налажено в АО «Навоиазот» (мощность установки 20 тыс. тонн в год).

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

Несмотря на существующие многочисленные теории по подбору катализаторов в настоящее время для сложных, параллельно-последовательных процессов катализаторы подбираются в основном эмпирически [1,2].

Реакция гидратации ацетиленовых соединений относится к сложным параллельно-последовательным реакциям, 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.

Исходя из этого, при подборе состава катализаторов учитывалась роль каждого компонента в реакции образования ацетальдегида и ацетона.

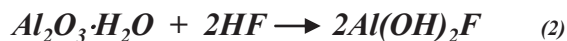
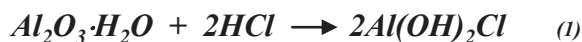
Элементы имеющие предельно заполненные d¹⁰-орбитали (Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pt²⁺, Ni⁰ и др.), способны образовывать с аце-

тилено-выми соединениями π -комплексы, т.е. при наличии в составе катализатора этих элементов активация ацетиленового компонента характеризуется, с одной стороны, его деформацией - вследствие частичного смещения пары π -электронов ацетилена на свободные s-орбиты иона и с другой образованием так называемой, дативной или донорной π -связи, заключающейся в переходе электронов с d-орбиты иона на разрыхляющую орбиту ацетилена. Перенос электронов с π -лигандов на металл и с металла на π -лиганд может привести к заметной поляризации ненасыщенной молекулы. Образование донорно-акцепторной связи металл-ацетилен приводит к понижению электронной плотности на атомах углерода $-C\equiv C-$ связи. В результате повышается электрофильность кратной связи и ее способность взаимодействовать с нуклеофильными реагентами.

С целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гидратации ацетилена в паровой фазе нами приготовлены несколько образцов катализаторов.

При приготовлении цинк-(кадмий)-алюминиевого (ЦКА) катализатора пептизируется гидрат окиси алюминия с минеральными кислотами - плавиковой, соляной и азотной (в качестве пептизирующего агента можно использовать, также фтористый аммоний).

При пептизации гидроксида алюминия образуются оксосоли алюминия, (в количестве 5,0-7,0 % масс.), по реакции:

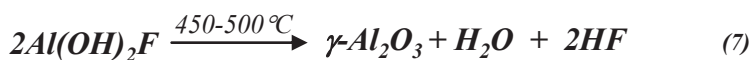


Фтористоводородная кислота взаимодействует с оксидом цинка с образованием гидроксифторида цинка:



В результате протекания химических реакций на стадиях пептизации и смешения образуются гидроксифториды алюминия, цинка и кадмия. Кислотность (рН) гидроксида алюминия после второй стадии равна 4,0-4,8, что соответствует наличию гидроксигрупп в полигидрооксикомплексах алюминия.

В стадии прокаливания катализатора происходит терморазложение гидроксида алюминия и гидроксифторидов алюминия, цинка и кадмия по следующим уравнениям:





Реакции (7) и (8) протекают частично, так как анионы фтора внедряются в структуру дефектной шпинели, присущей γ - Al_2O_3 и остаются в ней. Неполное протекание реакций объясняется изменением кислотно-основных свойств поверхности готового катализатора. Кроме того, на стадии прокаливания возможны образования твердых растворов: CdO , CdF_2 , ZnO в γ - Al_2O_3 .

Нами изучено влияние температуры прокаливания на удельную поверхность, производительность и конверсию кадмий-фтор-алюминиевого катализатора в интервале температур 450-650 °С (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние температуры прокаливания на активность ЦКА катализатора

Температура прокаливания, °С	Удельная поверхность, м ² /г	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 °С начинается переход γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 и увеличиваются размеры пор, что приводит к уменьшению удельной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.С. Тангяриков, С.М. Турабжанов, А. Икромов, Н.Х. Мусулманов. Математическое описание реактора синтеза ацетальдегида и ацетона. Химия и химическая технология. 2015. Том 58. Вып. 9. С. 68–69.
2. Coq B. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalysts performance. / B. Coq, F. Figueras // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – V. 173. – P. 117–134.