

E-ISSN: 2181-1180.

3. Egamberdiev E., Ergashev Y., Turabdjanov S., Abdumavlyanova M., Makhkamov A., Rashidov Sh., Karimov Sh. Effect of chitosan on the surface properties of cellulose-based paper obtained from the flax plant. E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 371. – DOI:10.1051/e3sconf/202337101010.

4. Baltabaev R., Eshmukhamedov M., Abidov A., Rashidov S. Influence study of thermostabilizers on the properties of cellulose triacetates. E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 434. – DOI: 10.1051/e3sconf/202343401038.

УДК 66.097.3, 547.352.3

А. Икрамов, д-р техн. наук, проф.,
С. Дж. Холикова, канд. техн. наук, доц.,
К. Х. Нигматова, канд. техн. наук, доц.,
А. А. Хомиджонов, канд. техн. наук, доц.
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА И АММИАКА

Во всем мире серьезное внимание уделяется экологическим проблемам. В настоящее время на АО Навоизот при нормальной мощности завода получается ежегодно 20400 т АА, от них примерно 7,6% составляет ежегодно кротоновый альдегид(КА). Лишь 45,6 т кротоновой фракции используется при получении производственного пара, а остальная часть направляется в сточные воды или сжигается. По данным ЦЛЮ АО Навоизот состав кротоновой фракции в среднем составляет (в скобках указаны усредненные значения, в об. %): ацетальдегид – 2,20–2,42 (2,26); диметилкетон – 10,30–10,82 (10,56); паральдегид – 13,10–13,80 (13,45); кротоновый альдегид – 67,50–68,20 (67,85); вода – 5,60–6,16 (5,88). Эти соединения представляют большой интерес как дешевые исходные реагенты для получения на их основе ценных химических продуктов, в том числе пиридиновых оснований (ПО).

В настоящее время из пиридина и его гомологов получены и применяются в сельском хозяйстве гербициды сплошного и избирательного действия, инсектициды, фунгициды и бактерициды [1].

Препараты типа нитропирин и 2-хлор-6-(трихлорметил)-пиридин являются стабилизаторами азотных удобрений в почве. На основе этих соединений также разработаны широко используемые лекарства – фтивазид, салюзид и метаид, применяемые при лечении туберкулезных заболеваний. Производные пиридина в определенной степени нашли применение и в качестве витаминов, мономеров и полимеров, присадок

к маслам, ингибиторов коррозии металлов, стабилизаторов суспензий, экстрагентов, красителей и аналитических реагентов.

Исходя из этого вначале систематически исследован аммонолиз КА, выделенного из отхода производства ацетальдегида (АА). Опыты проводили при температуре 280-480°C, соотношении КА и аммиака 1-1:-7. При этом в присутствии кадмий-кальций-фосфатного (ККФ) катализатора при 280°C, в основном, синтезируется 2-метил-5-этилпиридина (2-М-5-ЭП) и с дальнейшим увеличением температуры его выход симбатно уменьшается. Это, очевидно, обусловлено разложением КА. Действительно, увеличение температуры до 440°C приводит к повышению образования 2-метилпиридина (2-МП) и 4-метилпиридина (4-МП). При 440°C выходы 2-МП, 4-МП и 2-М-5-ЭП соответственно составляют 32,0; 15,4 и 12,6%.

Для конденсации КА с аммиаком в качестве контакта также был испытан кадмийхромалюминиевый (КХА) катализатор [4]. Установлено, что в данном процессе в интервале температур 320–375°C образование всех алкилпиридинов практически мало меняется (таблица 1). При дальнейшем увеличении температуры наблюдается снижение их выходов. Необходимо отметить, что при использовании КХА катализатора, в отличие от ККФ, в катализате содержится 4,5-17,6% 4-метил-3-этилпиридина (4-М-3-ЭП).

Таблица 1 – Влияние температуры на реакцию КА с аммиаком в присутствии КХА катализатора (соотношение КА и аммиака 1:2)

Температура, °C	Конверсия КА, %	Содержание в органической части катализата, %				
		2-МП	4-МП	2-М-5-ЭП	4-М-3-ЭП	другие соединения
320	86,0	29,1	21,0	21,8	4,5	14,0
350	67,6	25,2	22,4	22,8	3,5	26,1
375	66,1	19,6	21,4	23,0	4,6	31,4
400	89,3	22,7	25,7	18,5	10,1	24,0
425	89,4	24,1	21,7	11,6	17,0	25,0
450	90,4	19,3	14,0	10,2	11,3	45,2
475	91,0	3,5	7,6	7,6	11,1	70,2

Далее учитывая повышенную эффективность применения КХА катализатора по сравнению с ККФ подробно изучалась продолжительность его работы при различных температурах (таблица 2). С целью избежания новообразования и полимеризации по мере эксплуатации катализатора температуру поднимали с определенной скоростью от 320 до 450°C. Выяснено, что после 42 часовой работы КХА в результате увеличения смолообразования суммарный выход ПО начина-

ет снижаться. Исходя из этого после 52 часовой работы опыты прекращали и проводили регенерацию катализатора в токе паров воды при 450–500°C в течение 10 часов. После регенерации он, в основном, восстанавливал свою первоначальную активность.

Таблица 2 – Продолжительность непрерывной работы КХА катализатора в реакции КА с аммиаком (соотношение КА и аммиака 1 : 2)

Время работы катализатора, часы	Температура, °C	Конверсия КА, %	Содержание в каталитической части катализата, %				
			2-МП	4-МП	2-М-5-ЭП	4-М-3-ЭП	другие соединения
0–4	320	88,0	13,4	13,7	12,9	1,5	58,5
4–8	340	89,0	14,4	14,3	13,0	4,5	53,8
8–12	350	89,0	14,9	15,3	13,0	3,5	53,3
12–16	360–370	90,3	17,0	16,9	14,0	4,6	47,5
16–20	380	92,0	19,6	20,3	15,3	4,7	40,1
20–30	390	94,3	18,3	22,7	24,5	6,4	28,1
30–38	390–410	94,3	22,7	20,1	22,5	10,1	24,6
38–42	410–420	92,4	17,1	19,3	19,3	10,6	33,7
42–46	420–430	91,4	14,3	16,4	15,4	17,6	36,3
46–50	430–440	91,5	11,5	12,9	11,7	14,4	49,5
50–52	440–450	90,1	10,7	11,3	8,7	15,7	53,6
После регенерации катализатора							
0–6	335	87,0	11,0	13,2	6,1	-	67,7
6–12	345	89,0	13,0	14,0	8,3	3,5	61,2
12–20	360	93,0	16,0	19,5	14,5	4,6	43,4
20–26	370	94,1	22,0	21,0	23,0	10,0	24,0
26–36	370–380	93,6	19,7	22,0	22,5	12,5	23,3
36–42	390–400	94,0	15,4	17,0	14,3	14,5	38,8
42–52	410	90,0	7,5	9,5	5,4	14,0	63,6

Продолжая исследования конденсацию кротоновой фракции с аммиаком проводили в присутствии ЦХА катализатора. Это обусловлено тем, что при совместной реакции КА и АА с аммиаком образуются весьма ценные 2- и 4-МП, являющиеся незаменимыми исходными реагентами синтеза ряда пестицидов. Кроме того, в щелочной среде паральдегид разлагается на три моля АА. Содержащаяся в кротоновой фракции вода частично расходуется на образование АА из паральдегида, а также выполняет функцию разбавителя. Необходимо отметить, что состав кротоновой фракции, учитывая вышеизложенные превращения паральдегида в АА, практически совпадает со стехиометрическим соотношением реагирующих исходных веществ, т.е. соотношение КА и АА равно 1:1, а ведь именно этот факт и способствует синтезу 2- и 4-МП.

Вышеизложенное дает возможность осуществить технологию получения 2- и 4-МП на основе кротоновой фракции и аммиака. Опыты

проводили при температуре 300–380°C, соотношении кротоновой фракции и аммиака 1-1-:-7. С целью определения оптимальных условий синтеза ПО было выяснено влияние вышеперечисленных факторов на осуществленный процесс. Как видно из представленных результатов, образование 2- и 4-МП с увеличением температуры от 300 до 330°C возрастает соответственно от 28 и 18% до 43 и 25%. Это, очевидно, обусловлено тем, что в данной области температур происходит разложение паральдегида на АА, что способствует увеличению выхода 2- и 4-МП. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению синтеза этих соединений и при 380°C их выход составляет соответственно 32 и 21%. Такая же закономерность наблюдается и при образовании высших азотсодержащих оснований. Во всех изученных интервалах температур выход ацетонитрила составляет примерно 5%. Конверсия КА после 320°C составляет 95–97%. Снижение выхода 2- и 4-МП с ростом температуры объясняется смолообразованием и деструкцией исходных и получаемых веществ.

Изучением влияния соотношения аммиака и кротоновой фракции на выход ПО в интервале их соотношений от 1:1 до 7:1 выявлено, что оптимальным является соотношение 3:1.

Продолжительность непрерывной работы ЦХА катализатора составляет 120–125 часов. После регенерации воздухом при 450–500°C он полностью восстанавливает свою первоначальную активность.

Таким образом, исследование конденсации КА с аммиаком, а также кротоновой фракции-отхода производства АА (АО Навоизот) с аммиаком показало, что эти процессы являются методами синтеза ПО из местного сырья. При этом утилизируется КА отход производства АА и образуется длч создания технология производства ПО являющие для получения ценных продуктов такие как пестицидов и ингибиторов коррозии металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаев Т. А., Юсупова С. С., Икрамов А. Использование кротонового альдегида для защиты стали от сероводородной коррозии // Экспресс-информация. Сер. коррозия и защита окружающей среды. – М. – 1985. – Вып. 9. – С. 7–10.