

SYNTHESES OF PROPYNOL BY HETEROGENEOUS METHOD IN PRESENCE OF MYLTYCOMPONENT CATALYSTS

Umrzokov A.T.¹, Muhiddinov B.F.², Vapoyev Kh.M.³, Nurmonov S.E.⁴, Umarova J.R.⁵, Esanova Sh.⁶ (Republic of Uzbekistan) Email: Umrzokov57@scientifictext.ru

¹Umrzokov Abdulla Toshtemirovich – Researcher;

²Muhiddinov Bahodir Fahriddinovich – Professor;

³Vapoyev Khusniddin Mirzayevich – Assistant Professor,
DEPARTMENT CHEMICAL TECHNOLOGY,
NAVOI STATE MINING INSTITUTE;

⁴Nurmonov Suvanqul Erhanovich – Professor,
DEPARTMENT GENERAL AND NONORGANIC,
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN NAMED AFTER MIRZO ULUGBEK;

⁵Umarova Jursin Ruzimurodovna - Teacher,
DEPARTMENT CHEMICAL TECHNOLOGY,
NAVOI STATE MINING INSTITUT
NAVOI;

⁶Esanova Shoira - Teacher,
SCHOOL № 30, KARMANA DISTRICT,
REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: results of propinol synthesis from acetylene and formaldehyde of heterogenno-catalytical method are presented. Mechanism of reaction of synthesis of acetylene glycol has been preposed. Influence temperature, composition an nature of used catalysts on yeild of prodyct has been investigate. As active component of catalyst compounds of Cu, Bi, Ni and Co were used. Caoline and bentonit were used as benrers and HNO₃, NH₄OH, methylcellulose, CH₃COOH and it's salts- as peptisators. Quantum-chemical calculations of the propynol molecule were carried ont by using empirical program RMZ of paket HyperChem. Duration of work of used catalysts also was determined.

Keywords: acetylene, formaldehyde, acetylene glycol, catalyst, homogeneous and heterogeneous catalysis, propynol, peptizator, yield.

СИНТЕЗ ПРОПИНОЛА ГЕТЕРОГЕННЫМ СПОСОБОМ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Умрзоков А.Т.¹, Мухиддинов Б.Ф.², Ваповев Х.М.³, Нурмонов С.Э.⁴, Умарова Ж.Р.⁵, Эсанова Ш.⁶ (Республика Узбекистан)

¹Умрзоков Абдулла Тоштемирович – соискатель;

²Мухиддинов Баходир Фахриддинович – профессор;

³Ваповев Хусниддин Мирзаевич – доцент,
кафедра химической технологии,

Навоийский государственный горный институт;

⁴Нурмонов Сувонкул Эрханович – профессор,
кафедра общей и неорганической химии,

Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека;

⁵Умарова Журсин Рuzимуродовна – преподаватель,
кафедра химической технологии,

Навоийский государственный горный институт,
г. Навои;

⁶Эсанова Шоира – преподаватель,
школа № 30, Карманинский район,
Республика Узбекистан

Аннотация: приведены результаты синтеза пропинола из ацетилена и формальдегида гетерогенно-каталитическим способом. Предложен механизм реакций синтеза ацетиленового спирта. Обсуждено влияние температуры, состава и природы катализаторов на выход продукта. В качестве активного компонента катализатора использованы соединения меди, висмута, никеля и кобальта; носителями являются каолин и бентонит, пептизаторы: HNO₃, NH₄OH, метилцеллюлоза, CH₃COOH и соли полиакрилатов. Проведен квантово-химический расчет молекул пропинола по эмпирической программе РМЗ пакета HyperChem. Определена продолжительность работы катализаторов.

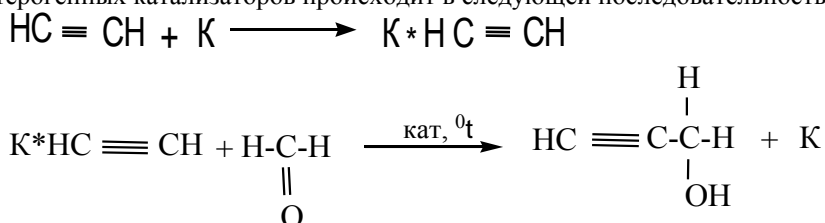
Ключевые слова: ацетилен, формальдегид, ацетиленовые спирты, катализатор, гомогенный катализ, гетерогенный катализ, пропинол, пептизатор, выход продукта.

Введение: Ацетиленовые спирты широко применяются в качестве мономеров при синтезе различных полимеров, в сельском хозяйстве дефолиантов, исходном сырьё для медицинских препаратов. Высшие ацетиленовых также используется в качестве полупродуктов при производстве витаминов: А, Е и К. Реакционной способности ацетилена и его производные высшие и на их основе можно провести химическое превращение. Тройной связью и гидроксильной группы молекулы ацетиленовых спиртов определяет их химические свойства и областей их применения [1-2].

Синтез и исследование свойств ацетиленовых спиртов и их производных гомогенно-каталитическим способом по реакции Фаворского, Гриньяр-Йоуича и диазотирования приведены в мировой литературе [3-5], а результаты и их синтеза гетерогенно-каталитическим способом имеет патентного характера.

Образования ацетиленовых спиртов зависит природы и состав использованных катализаторов и скорости ведения ацетилена в реакционную среду.

Результат: В работе проведена синтез пропинола гетерогенно-каталитическим способом при давлении 0,3МПа, в присутствии катализаторов мед-висмут-каолин (МВК-5 (%); CuO-40, Bi₂O₃- 10, Каолин-50), мед-никель-каолин (МНК-5 (%); CuO-40, NiO- 10, Каолин-50), мед-висмут-никель-каолин (МВНК-5 (%); CuO-40, Bi₂O₃- 8, NiO-2, Каолин-50) приготовленного с применением различных пептизаторов. Изучена влияние природы, состав катализаторов, носителей и пептизаторов на выход продукта. Проведена квантово-химические расчеты молекулы пропин-2-ола-1 эмпирическом программе РМЗ в пакете HyperChem. Определено, что срок службы применяемых катализаторов составляет 78-80 час. Механизм образования пропин-2-ола-1 из ацетилена и формальдегида в присутствии разработанных гетерогенных катализаторов происходит в следующей последовательностью.



Также исследовано влияние природы, состав пептизаторов и катализаторов на активности применяемых катализаторов в реакции формальдегида и ацетилена (табл.1). В качестве пептизаторов применены HNO₃, NH₄OH, метилцеллюлоза, CH₃COOH, соли полиакрилатов. Обсуждены влияние катализаторов с различными пептизаторами на выход продукта.

Таблица 1. Влияние природы и состав катализаторов и пептизаторов на синтез пропинола (температура 70⁰С)

Катализатор	Пептизатор	Выход продукта, %
МНК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, метилцеллюлоза	16,9
МНК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, CH ₃ COOH	15,3
МНК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, соли полиакрилата	14,7
МВК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, метилцеллюлоза	18,8
МВК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, CH ₃ COOH	17,4
МВК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, соли полиакрилата	16,3
МВНК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, метилцеллюлоза	30,2
МВНК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, CH ₃ COOH	28,7
МВНК-5	HNO ₃ , NH ₄ OH, соли полиакрилата	28,1

На основе результатов выявлено, что применения катализатора МВНК-5 дает продукта с наибольшим выходом. Применения каолина в качестве носителя придаёт катализатору наиболее поверхности, пористость и механически прочность.

Определено, что пептизирующая свойства HNO₃, NH₄OH, метилцеллюлоза эффективна чем HNO₃, NH₄OH, CH₃COOH и HNO₃, NH₄OH, соли полиакрилатов. Изучена зависимость выхода пропинола от температуры (табл. 2).

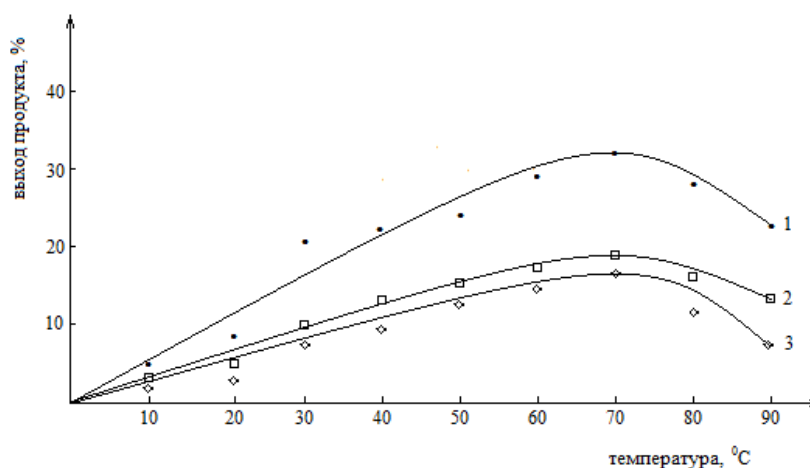


Рис. 1. Зависимость выхода продукта от температуры: 1-МВНК-5; 2-МВК-5; 3-МНК-5

Из результатов рисунки наблюдается, что с увеличением температуры выход ацетиленового диола увеличивается. Надо отметить, что в процессе кроме основных реакций параллельно протекают процессы купренизации, изомеризации, винилирования и полимеризации. Также выявлено, что с увеличением количества оксида меди в составе катализатора увеличивается выход продукта. Было обсуждено каталитические свойства активных компонентов катализатора: соединений висмута, никеля и кобальта. Определено, что для синтеза пропаргилового спирта оптимальной температурой является 70⁰С. С помощью эмпирических программы РМЗ в пакете HyperChem изучена 3D структуры, распределении заряды и электронной плотности в молекуле пропинола. Также определена квантово-химические значения (общая энергия, энергия образования, теплота образования, энергия электрона, энергия ядра и дипольный момент) исходных и синтезированных соединений (табл. 2).

Таблица 2. Квантово-химические расчеты исходных и синтезированных соединений

Квантово-химические параметры	Исходные вещества		Синтезированные вещества	
	Ацетилен	Формальдегид	пропин-2-ола-1	бутин-2-диола-1,4
общая энергия, ккал/моль	-6489,103	-21068,621	-16349,92	-26574,12
энергия образования, ккал/моль	-391,221	-1057,668	-776,28	-1159,93
теплота образования, ккал/моль	54,763	-1,937	4,354	-44,648
энергия электрона, эВ	-12975,6523	-67991,312	-45683,35	-88186,91
энергия ядра, ккал/моль	6486,549	46922,695	29333,42	61612,78
дипольный момент (D)	0,0173	1,809	1,571	2,656

Выводы: На основе результаты экспериментов выявлено, что выход пропинола в гетерогенно-каталитическом методе наиболее больше, чем в гомогенном способе с применением высокоосновных систем. Изучено влияние природы катализаторов, активного компонента катализатора, пептизаторов и носителей на процесса синтеза пропинола.

Список литературы / References

1. Темкин О.Н. Химия ацетилена. «Ацетиленовое дерево» в органической химии XXI века. // Соросовский образовательный журнал. Том 7. № 6, 2001.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ // М. «Академкнига», 2004.
3. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Перекисные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола. // Журнал органической химии, 2002. Т. 38. № 9. С. 1316-1317.
4. Ваповев Х.М., Нурманов С.Э., Умарова Ж.Р., Мухиддинов Б.Ф. Технологические параметры синтезов на основе бутин-1-ола-3 // Журнал Химическая промышленность сегодня. М., 2009. № 6. С. 12-16.

5. Юсупов Д., Каримов А.У., Тиркашев И., Кортаев А.В. Получение бутин-2-диола-1,4 из ацетилена и формальдегида при атмосферном давлении.// Хим. пром., 1998. № 7. С. 387-390.