

PIKOLINLAR HOSIL BO'LISH UNUMIGA HARORAT VA KATALIZATORLAR TABIATINING TA'SIRINI TADQIQOTI

Qodirov S.M., Muhiddinov B.F., ¹Ikramov A., Vapoyev H.M., Umrzoqov A.T.,
Axtamov D.T., ²Saidov S.S.

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti

¹Toshkent kimyo-texnologiya instituti

²S. Yunusov nomidagi o'simlik moddalari kimyosi instituti, Fanlar Akademiyasi

E-mail: kadirovsardor00@gmail.com.

Annotatsiya. Ushbu maqolada asetilen va ammiak asosida sintez qilingan pikolinlar unumiga harorat va katalizatorlar tabiatining ta'siri bo'yicha tadqiqotlar natijalari keltirilgan. Pikolin hosilalari 340-460 °C harorat oralig'ida sintez qilingan. Haroratning 420 °C gacha ko'tarilishi bilan pikolinlarning unumi ortishi, haroratning yanada oshishi esa asosiy mahsulot unumining pasayishiga olib kelishi aniqlandi. KB-13, XB-13, RB-13, KXB-13, KRB-13, XRB-13 markali katalizatorlar tabiatining ta'siri ham o'rganildi. Qo'llanilgan katalizator orasida eng samarali katalizator KXB-13 ekanligi aniqlandi. Sintezlangan moddaning tuzilishi YMR va IQ spektroskopiyalari bilan ham isbotlandi.

Kalit so'zlar: ammiak, asetilen, geterogen kataliz, katalizator, bentonit, faol komponent, harorat, pikolinlar (α -P, γ -P), sintez, IQ-spektroskopiya, YMR-spektroskopiya, korroziya ingibitori.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВЫХОД ПИКОЛИНОВ

Кодиров С.М., Мухиддинов Б.Ф., ¹Икрамов А., Вапоев Х.М., Умрзоков А.Т.,
Ахтамов Д.Т., ²Сайдов С.С.

Навоийский государственный горно-технологический университет

¹Ташкентский химико-технологический институт

²Институт химии растительных веществ имени С. Юнусова, Академия наук

E-mail: kadirovsardor00@gmail.com.

Аннотация. В данной статье приводятся результаты исследования влияние температуры и природы катализаторов на синтез пиколинов на основе ацетилена и аммиака. Производные пиколина синтезированы в интервале температур 340-460 °C. Установлено, что с увеличением температуры до 420 °C выход пиколинов возрастает, а дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению выхода основного продукта. Также исследовано влияние природы катализаторов, таких как KB-13, XB-13, ЦБ-13, KXB-13, КЦБ-13, ХЦБ-13. Выявлено, что среды испытанных катализаторов наиболее эффективно оказалось катализатор марки KXB-13. Также доказана структура синтезированного вещества методами ЯМР-и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: аммиак, ацетилен, гетерогенный катализ, катализатор, bentonit, активный компонент, температура, пиколины (α -П, γ -П), синтез, ИК-спектроскопия, ЯМР- спектроскопия, ингибитор коррозии.

STUDYING THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND NATURE OF CATALYSTS ON THE YIELD OF PICOLINES

Sardor Kodirov, Bakhodir Mukhiddinov, ¹Abdovakhob Ikramov, Khusnitdin Vapoyev,
Abdulla Umrzokov, Akhtamov Dilshod, ²Saidov Sarvar.

Navoi state university mining and technologies

¹Tashkent institute of chemical technology

²S. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences

Abstract. This article presents the results of a study of the influence of temperature and the nature of catalysts on the synthesis of picolines based on acetylene and ammonia. Picoline derivatives were synthesized in the temperature range 340-460 °C. It has been established that with an increase in temperature to 420 °C, the yield of picolines increases, and a further increase in temperature leads to a decrease in the yield of the main product. The influence of the nature of catalysts, such as CB-13, ChB-13, ZB-13, CChB-13, CZB-13, and CChB-13, was also studied. It was revealed that the most effective catalyst in the tested catalyst environment was CChB-13. The structure of the synthesized substance was also proven by NMR and IR spectroscopy.

Key words: ammonia, acetylene, heterogeneous catalysis, catalyst, bentonite, active component, temperature, picolines (α -P, γ -P), synthesis, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, corrosion inhibitor.

Введение. В основе зарубежных синтетических промышленных процессов получения пиридиновых оснований лежит каталитическая газофазная циклоконденсация карбонильных соединений (ацетилен, альдегидов или кетонов) с аммиаком в присутствии аморфных алюмосиликатов, промотированных соединениями Ni, Cr, Cd, Zn или Th[1].

Японские авторы предположили образование молекул пиридина проходящий через стадию образования промежуточных циклических комплексов металлов, когда они обсудили механизм циклотримеризации нитрилов [2].

Авторами работ [3] были исследованы свойства пиридиновых производных в качестве ингибитор коррозии. Установлено, что в качестве активного компонента в составе современных ингибиторов коррозии все чаще используются гетероциклические соединения, в том числе пиридин и его производные. Изучена каталитическая реакция получения пиридина и его производных из смеси ацетальдегида и формалина с аммиаком. Модификацией смеси полученных пиридиновых оснований с уротропином, акриловой эмульсией, тиомочевинной, солей меди и др. получены композиции, которые могут служить эффективными ингибиторами солянокислотной обработки.

Известно, что на процесс синтеза пиридина и его производных из ацетилена влияют многие факторы, такие как природа катализатора,

пептизаторы, температура, соотношение исходных веществ, сорбция реагентов и абсорбция, десорбция, дегидроциклизация и давление [4-7].

В состав катализата, полученного реакцией ацетилен с аммиком при высокой температуре, входит смесь соединений: 2- и 4-метилпиридины, ацетонитрил, винилпиридин, высшие представители производных пиридина – такие как лутидины, коллидины, различные смолы и другие азотсодержащие вещества [8-11].

В качестве носителя катализатора были использован минерал бентонит Навбахорского месторождения и его минералогический состав представлены в таблице 1 [12].

Таблица 1

Минералогический состав модифицированных марок бентонита

Минералы	Состав компонентов, %										
	A I ₂ O ₃	SiO ₂	F e ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	д.п.	pH
Щелочноземельная глина(ПБГ)	13,6	56,2	6,5	0,6	3,76	0,69	0,98	2,2	0,92	15,4	7
Карбонатно-папыгорскитовая глина(ППД)	8,7	46,8	-	-	2,74	10,1	-	1,6	1,99	24,3	8
Щелочноземельная глина (ПБВ)	13,7	57,9	5,1	0,4	1,84	0,48	1,53	1,75	0,43	16,7	9,5

Объект и методы исследования. Объектом данного исследования является процесс синтеза пиколинов на основе ацетилен и аммиака. В работе было использовано катализаторов на основе оксида кадмия (CdO) и минерала бентонита с различными активными компонентами: ХБ-13 (Cr₂O₃ - 13,0% и бентонит - 87,0%), ЦБ-13 (ZnO - 13,0% и бентонит - 87,0%), КХБ-13 (CdO - 13%, Cr₂O₃ - 5,0% и бентонит - 82,0%), КЦБ-13 (CdO - 13,0%, ZnO - 5,0% и бентонит - 82,0%), ХЦБ-13 (Cr₂O₃ - 13,0%, ZnO - 5,0% и бентонит - 82,0%).

Процесс отделение полученных веществ, проводилось методом вакуумной перегонки. Показатель преломления синтезированного вещества определяли рефрактометром марки 454Б2М URF. Показатели преломления α

и γ -пиколинов составляют -1,4990 и 1,5040 n_D^{20} соответственно, ИК-спектры снимались на спектрометре IRSpirit фирмы Shimadzu.

ЯМР-спектры сняты на приборе Unity-400+ (рабочая частота 400 МГц, внутренний стандарт TMS, шкала δ), растворители – C DCl₃[13].

Результаты и обсуждения. Исследованы синтеза производных пиколинов на основе ацетилена и аммиака при различных температурах, результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость выход пиколинов от температуры и природы катализаторов

№	Название катализатора	Температура, °C	Синтезированные продукты, в %		
			α -МП	γ -МП	Другие соединения
1	КБ-13. (CdO-13,0%, бентонит-87,0%)	340	24	7	7
		360	28	11	9
		380	36	15	11
		400	41	19	15
		420	48	25	14
		440	34	15	20
		460	29	8	25
2	ХБ-13. (Cr ₂ O ₃ -13,0%, бентонит-87,0%)	340	22	6	8
		360	24	7	14
		380	29	12	18
		400	32	14	20
		420	36	18	24
		440	26	10	25
		460	20	7	28
3	ЦБ-13. (ZnO-13,0%, бентонит-87,0%)	340	16	4	12
		360	19	6	16
		380	22	8	19
		400	24	10	22
		420	26	12	26
		440	22	8	30
		460	19	7	35
4	КХБ-13. (CdO-13,0%, Cr ₂ O ₃ -5,0%, бентонит-82,0%)	340	33	13	6
		360	38	17	8
		380	42	20	9
		400	46	24	10
		420	50	28	10
		440	42	20	14
		460	33	16	17
5	КЦБ-13. (CdO-13,0%, ZnO -5,0%, бентонит-82,0%)	340	27	6	7
		360	30	9	9
		380	33	12	11

6		400	36	14	14
		420	40	18	15
		440	34	13	18
		460	30	12	21
	ХЦБ-13. (Cr ₂ O ₃ -13,0%, ZnO-5,0%, бентонит-82,0%)	340	19	4	6
		360	24	5	8
		380	29	7	12
		400	32	9	15
		420	36	11	18
		440	30	8	22
		460	25	5	23

Анализ результатов (таб.2) исследования показывает, что с повышением температуры до 420 °С увеличивает выход пиколинов, но дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода конечных продуктов. Снижение выхода пиколинов свыше 420 °С связано образованием олигомеры и полимеры полимеризацией ацетиленовых производных [4].

Исследованы влияние природы катализаторов на синтез пиколинов.

Среди использованных катализаторов (КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13) наибольший эффективный оказался марки КХБ-13. В присутствии данного катализатора суммарный выход составил α- и γ- 78%, включая 50% α-пиколина и 28% γ-пиколина.

Для установления структуру синтезированного вещества использован метод ЯМР-спектроскопия, результаты которых представлены на рис.1и рис.2.

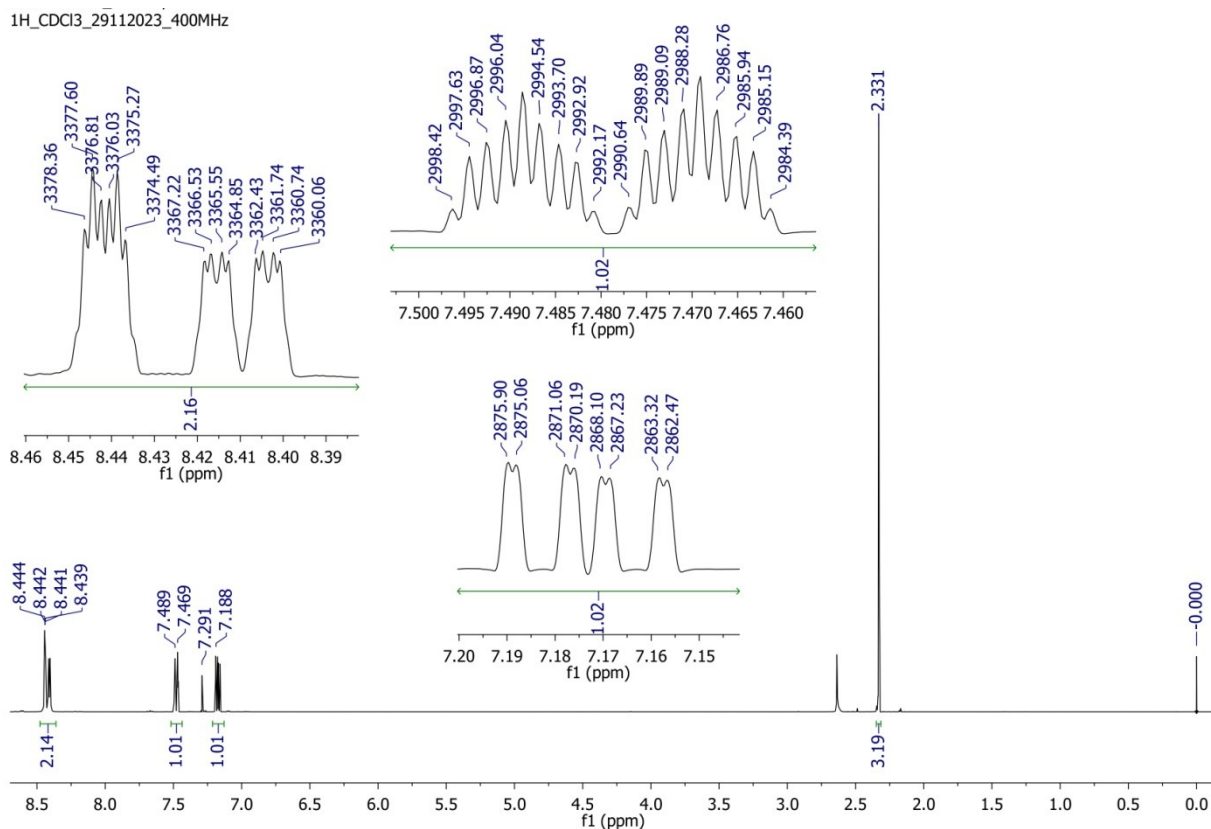


Рис.1. ^1H ЯМР-спектроскопия α -пиколина

В ^1H ЯМР-спектре образца (рис.1) наблюдаются пики с химическими сдвигами в диапазоне от 1,01 м.д. до 8,46 м.д. что свидетельствует о присутствии различных типов протонов в молекуле. Протонные сигналы в пиридиновом кольце определены следующим образом: протон на 6-й позиции даёт сигналы 8,44-8,43 м.д.; протон на 4-й позиции - сигналы 8,42-8,40 м.д.; на 5-й позиции - сигналы 7,48-7,46 м.д.; на 3-й позиции - сигналы 7,18 м.д. Также, сигнал метильной группы CH_3 составляет 2,33 м.д.

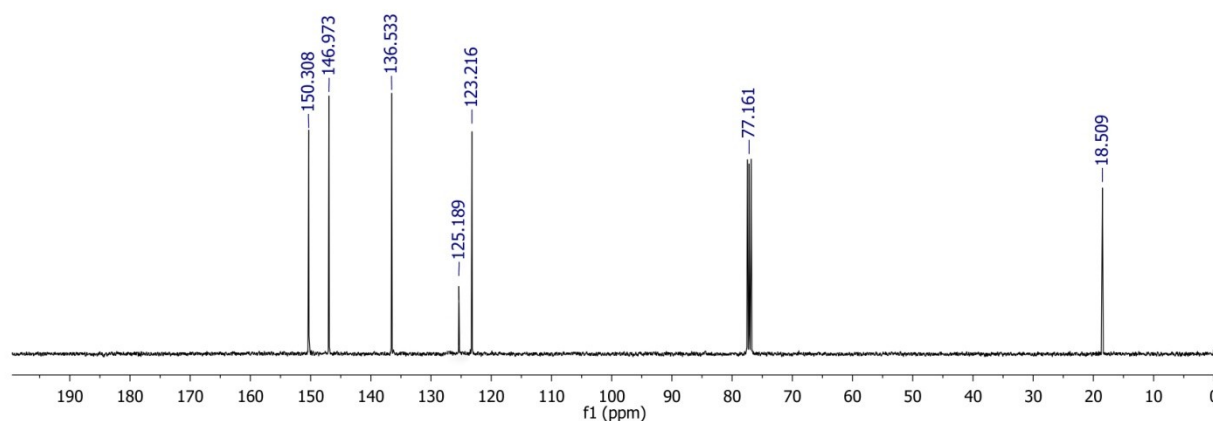


Рис.2. ^{13}C ЯМР-спектроскопия α -пиколина

В ^{13}C ЯМР-спектре (рис.2) наблюдаются пики с химическими сдвигами от 18,509 м.д. до 150,308 м.д., отражающие разнообразие углеродных атомов в структуре молекулы. Сигналы углеродных атомов в ароматическом кольце определены следующим образом: на 2-й и 6-й позициях - сигналы 150,30 м.д. и 146,97 м.д. соответственно; на 4-й позиции – 136,53 м.д.; на 3-й позиции – 123,21 м.д.; на 5-й позиции – 125,189 м.д.; углерод метильной группы CH_3 составляет 18,50 м.д.

Результаты ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии подтверждают структуры химические сдвиги для протонов и углеродных атомов в молекуле α -пиколина. Особое внимание уделено наличию синглета для метильной группы и нескольких синглетов, соответствующих ароматическим углеродам.

Также для установления структуры был снят ИК-спектр синтезированного вещества, результаты которые приведены на рис.3.

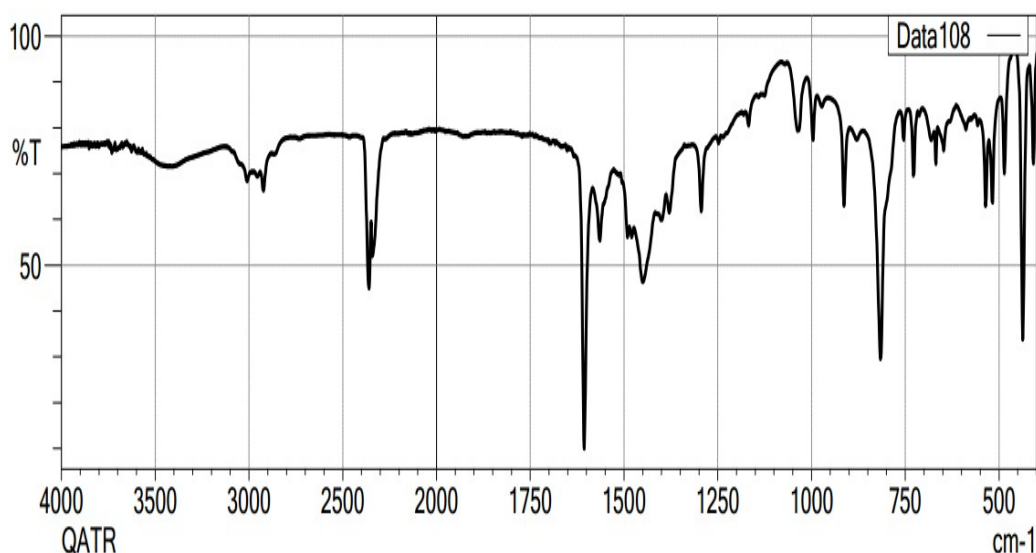


Рис.3. ИК–спектр синтезированного образца α –пиколинов

В ИК-спектре синтезированного образца α -пиколина наблюдается полосы валентного колебания C-H связей в ароматическом кольце пиколина при 2900 см^{-1} , валентного колебания кратных связей C=C, C $\equiv$ N и C-C в ароматическом кольце при 2450 см^{-1} и 1600 см^{-1} .

Также в спектре наблюдается плоско-деформационное колебание группы C-H связей принадлежащая кольцу пиридиновых производных при $1450\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Кроме этого в спектре наблюдаются пик при колебании 920 см^{-1} связан с вибрационными колебаниями, характерными для ароматических аминов или других подобных структур. И наблюдаются колебания при 820 и 450 см^{-1} . Эти пики характерны для деформационных и валентных колебаний в ароматических кольцах или заместителей в пиридиновом кольце.

На основе ИК-спектра также доказано, что полосы поглощения синтезированного продукта соответствует структуре α -пиколина.

Заключения. Исследованы влияние температуры и природы катализаторов на синтез пиколинов на основе ацетилена и аммиака. Производные пиколина синтезированы в интервале температур $340\text{--}460\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлено, что с увеличением температуры до $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ выход пиколинов возрастает, а дальнейшие увеличение температуры приводит к снижению

выхода основного продукта. Также исследовано влияние природы катализаторов, таких как КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13. Выявлено, что среды испытанных катализаторов наиболее эффективно оказался катализатор марки КХБ-13. Также доказана структура синтезированного вещества методами ЯМР-и ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Филиппова Н.А. Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Уфа. 2022. с.8-20.
2. Dzhemilev U. M., Selimov F. A., Tolstikov G. A. Metal complex catalysis in a synthesis of pyridine bases //Arkivoc. – 2001. – Т. 9. – с. 85-116.
3. Nurlan Tenelbayevich S., Xasan Irgashevich K. Synthesis of pyridine bases and application as corrosion inhibitors //Chemistry and Chemical Engineering. – 2019. – Т. 2019. – №. 4. – с. 58-63.
4. Назарбеков М.К. Синтез и технология получения пиридина, 2-и 4-метилпиридинов из ацетилен, тетрагидрофурфурилового спирта и аммиака. Автореферат диссертации. 1999. Ташкент.-с.5-15.
5. 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.
6. 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.
7. Sardor Kodirov, Bakhodir Mukhiddinov, Abduvakhob Ikramov, KhusnitdinVapoyev, Abdulla Umrzokov, Sanat Sharipov. II International Conference on Geotechnology, Mining and Rational Use of Natural Resources (GEOTECH-2023) Navoi, Uzbekistan, June 16-17,2023. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341702010>.

8. A.T.Umrzokov, X.M.Vapoyev, S.M.Qodirov, U.O.Qo`ldoshev Влияние температуры на процесс аммонолиза ацетилена / Models and methods for increasing the efficiency of innovative research 2022y 22-25 b.
9. Kh. Vapoyev, A.Umrzokov, S.Kodirov. Synthesis of picolines based on monocomponent catalysts. Международная конференция «Комплексное инновационное развитие Заравшанского региона: достижения, проблемы и перспективы» Наваи 2022. с.318-319.
10. Ikramov A, Kadirov Kh.I, Khalikova S.Dzh, Musulmonov N.Kh, Ikramova Sh.A. Modifitsirovaniye ftoridom alyuminiya kadmiyftoralyuminiyevykh katalizatorov [Modification of aluminum fluoride cadmium-fluoroaluminum catalysts]. DAN ANRUz, 2016, № 1. - p. 49-53.
11. С.М.Қодиров, Ҳ.М.Вапоев.// Получение пиридиновых производных гетерогенно-каталитическим методом// Материалы докладов 86-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. Минск 2022. с.178.
12. <http://www.bentonite.uz/about/company/o-kompanii>.
13. И.Э.Нифантьев, П.В.Ивченко. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Москва. 2006г.

Qodirov Sardor Musurmonovich-Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti, "Kimyoviy texnologiya" kafedrasi tayanch doktoranti, tel.:(+99890)620-52-53, E-mail: kadirovsardor00@gmail.com.