



УДК: 665.7.38

Ilhomjon TURG'UNOV,

Toshkent kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot institute tayanch doktoranti,

E-mail: ilhomjont387@gmail.com

Fayzulla NURQULOV,

Toshkent kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti professori, t.f.d

Abdulaxat JALILOV,

Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti professori, k.f.d., akademik

Termiz davlat universiteti dotsenti, t.f.d B.A.Normurodov taqrizi asosida

SYNTHESIS OF N-ALKYLATION PRODUCTS OF AROMATIC AMINES AND THE STUDY OF THEIR INFLUENCE ON THE OCTANE NUMBER OF GASOLINE

Abstract

In this scientific work, the results of experiments on the synthesis of N-alkylation products based on local raw materials of monohydric alcohols and aromatic amines are discussed. The optimal conditions for the synthesis of homologues of aromatic amines in the presence of a heterogeneous catalyst containing metal oxides and nitrates based on additional elements of group 3d of the periodic system in the vapor phase have been studied. The structure and structural formula of the synthesized substance were also analyzed according to the results of the analysis of IR, NMR, NMR spectroscopy. When studying the effect of the obtained substance on the octane number of AI-80 gasoline in the UIT-85 device, it was found that it increases by 4.9 units. at 1% and 8.5 units. at 2%.

Key words: N-alkylation, methanol, ethanol, vapor phase, catalyst, octane number, MTBE, oxygenates.

СИНТЕЗ ПРОДУКТА N-АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО БЕНЗИНА

Аннотация

В данной научной работе обсуждаются результаты экспериментов по синтезу продуктов N-алкилирования на основе местного сырья одноатомных спиртов и ароматических аминов. Изучены оптимальные условия синтеза гомологов ароматических аминов в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего оксиды и нитраты металлов на основе дополнительных элементов 3d группы периодической системы в паровой фазе. Также анализировали структуру и структурную формулу синтезированного вещества по результатам анализа ИК, ПМР, ЯМР спектроскопии. При изучении влияния полученного вещества на октановое число бензина АИ-80 в приборе УИТ-85 установлено, что оно увеличивается на 4,9 ед. при 1 % и на 8,5 ед. при 2 %.

Ключевые слова: N-алкилирование, метанол, этанол, паровая фаза, катализатор, октановое число, МТБЭ, оксигенаты.

AROMATIK AMINLARNING N-ALKILLANISH MAHSULOTI SINTEZI VA UNI BENZINNING OKTAN SONIGA TA'SIRINI O'RGANISH

Annotatsiya

Ushbu tadqiqot ishida mahalliy xomashyo hisoblangan bir atomli spirtlar hamda aromatik aminlar asosida N-alkillanish mahsulotlari sintezi bo'yicha tajribalar natijalari muhokama qilingan. Bug' fazada, davriy sistemadagi qo'shimcha gurupachaning 3d-elementlari asosida metall oksidlari, va nitratlari saqlagan geterogen katalizator ishtirokida aromatik aminlarning gomologlarini sintez qilishning optimal sharoitlari o'rganilgan. Shuningdek, sintez qilingan moddaning tuzilishi, strukturaviy formulasi IQ, PMR, YaMR spektraskopiya analiz natijalariga asoslanib tahlil qilingan. Olingan moddani UIT-85 qurilmasida AI-80 benzinning oktan soniga ta'siri o'rganilganda 1% da 4,9 birlik, 2% da 8,5 birlikka oshirishi ma'lum bo'ldi.

Kalit so'zlar: N-alkillanish, metanol, etanol, bug' faza, katalizator, oktan soni, MTBE, oksigenat.

Kirish. Dunyoda yildan-yilga avtotransport vositalari sonining ko'payishi hisobiga avtobenzinga talab ortib bormoqda. Natijada, motor yoqilg'isiga bo'lgan talabning oshishi atmosferada zararli chiqindilarning ko'payishiga olib keladi. Amerika, Yevropa va boshqa ko'plab rivojlangan mamlakatlar atrof-muhit muhofazasi ostida yoqilg'iga bo'lgan talabni kuchaytirmoqda [1,2]. Zamonaviy avtomashinalar dvigateli oktan soni 92, 95 va 98 bo'lgan, yuqori antidetonatsion va ekspluatatsion xususiyatlarga ega yoqilg'i talab qiladi. Yuqori antidetonatsion xususiyatlarga ega benzinnlarni katalitik krekning, izomerizatsiya, alkillanish jarayonlari yordamida chuqur modifikatsiya qilish yoki benzinga maxsus yuqori oktanli qo'shimchalarni kiritish orqali erishish mumkin [3,4,5,6]. N-alkillanish molekulaning uglerod skeletini qurishning asosiy usullaridan biri hisoblanadi. Alkillahtiruvchi moddalar sifatida asosan galogen hosilalari, to'yinmagan birikmalar, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar qo'llaniladi. Dori va vitaminlar sintezida, jumladan, organik sintezda N-alkillanish reaksiyalari katta ahamiyatga egadir. Shuningdek, bu reaksiyalar juda qimmatli sanoat mahsulotlaridan bo'lgan aromatik aminlarning gomologlarini olish imkonini beradi, ular yuqori samarali benzinning oktan sonini oshiruvchi qo'shimcha sifatida ishlatiladi [7,10]. Shu kungacha N-alkillanish reaksiyalari gomogen, geterogen katalizator ishtirokida, suyuq va bug' fazali muhitlarda sintez qilingan. N-alkillanish reaksiyasini geterosiklik birikmalar, galogen hosilalari, efirlar bilan amin bug'lari aralashmasini 250-300 oC haroratda (Al_2O_3 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO_2) katalizatorlaridan o'tkazish orqali sintez qilingan. [8] N-alkillanish reaksiyasini bug' fazada 300-400 oC haroratda Al_2O_3 katalizatori ishtirokida ham amalga oshirish mumkin [9]. Shu bois ishlab chiqarishni takomillashtirish,

mahalliy xomashyodan oktan sonini oshiruvchi qo'shimchalar ishlab chiqarishni rivojlantirish dolzarb vazifadir. Shundan kelib chiqib, metanol, etanol, respublikamizda mahalliy xomashyo ekanligini inobatga olgan xolda N-alkillanish mahsulotlarini sintez qilish maqsadi qo'yildi.

Tadqiqot obekti va usullari. Tadqiqot obekti N-alkillanish mahsuloti aromatik aminlarning gomologlari hisoblanadi. Olib borilgan tadqiqotimizda sintez qilingan N-alkillanish mahsulotining IQ-tahlili Yaponiyada ishlab chiqarilgan SHIMADZU IIR- spektrofotometrida 4000-400 sm⁻¹ sohada olindi. Xamda fizik 1H YaMR, 13C YaMR, spektroskopiya usullari qo'llanilgan.

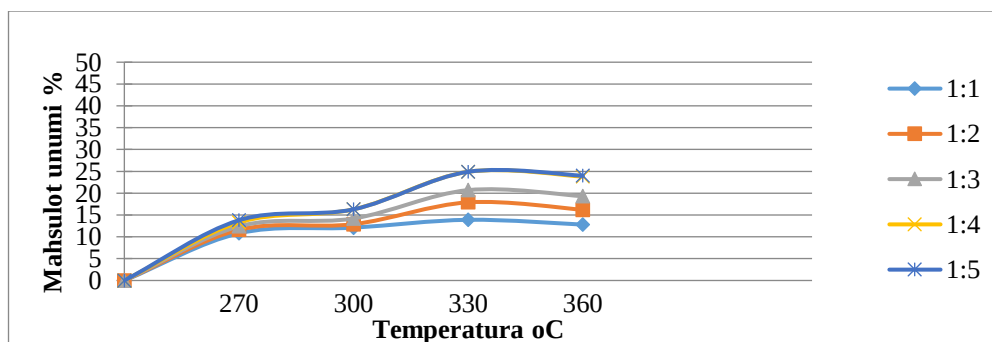
Tajriba qismi. Laboratoriya sharoitida N-alkillanish mahsulotini sintez qilish jarayoni statsionar katalizatorli, quvurli reaktorda (naychalarda) atmosfera bosimida, N₂ gazi oqimida amalga oshiriladi. Aromatik amin va metanoldan N-alkillanish mahsulotini sintez qilish uchun dastlab tarkibi metall va metall nitratlaridan iborat, SiO₂ bilan to'ldirilgan katalizator tayyorlab olindi. Katalizatorni aktivlash uchun turli bosqichlardan o'tkazildi. Aktivlangan katalizator reaktor ichiga joylandi. Tadqiqot uchun ikkita termometr bilan jihozlangan 250 ml o'lchamdagi kolba olinib, birinchi kolbaga 160 gr metanol solindi va 65oC haroratgacha va ikkinchi kolbaga 93 gr aromatik amin solinib 200 oC haroratgacha qizdirildi. Natijada gaz holatiga o'tgan mahsulotlar geterogen katalizator joylashtirilgan termostatik boshqariladigan reaktorga yuborildi. Ushbu reaktordan gaz holatdagi aralashma gaz (spirt va aromatik amin) 320-360 oC gacha haroratda o'tkazildi. Jarayonda aromatik amin va metanolning mol nisbatlari 1:1 dan 1:5 gachani tashkil qiladi. Reaktordan chiqqan aralashma sovutgich orqali sovutilib, yig'gich idishga yig'iladi. Olingan aralashmadan xosil bo'lgan N-alkillanish mahsuloti haydab olindi. Olingan mahsulotni fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilindi. Mahsulotning chiqish unumi birinchi bosqishda eng yuqori 24,9 % ni tashkil qildi. Ishlab chiqarishda bu jarayon yopiq sikl bo'lganligi uchun 85-95 % unum bilan chiqishi kutilmoqda.

Olib borilgan tadqiqotimizda N-alkillanish mahsulotini olish jarayonida hosil bo'lgan moddaning chiqish unumiga dastlabki olingan xomashyolar miqdoriy nisbatlari va haroratning ta'siri o'rganildi.

1-jadval

Mahsulot unumiga moddalar mol nisbatlari va haroratning ta'siri

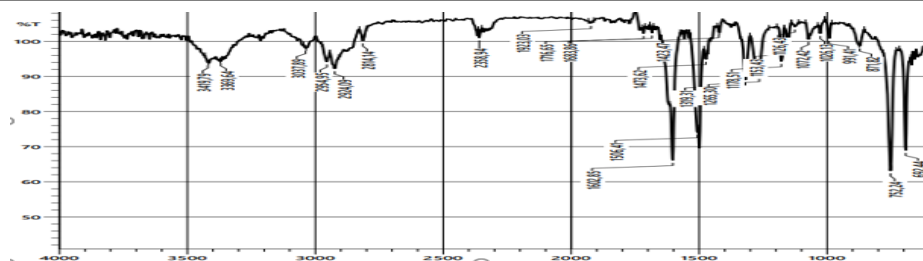
№	Mol nisbatlari	Harorat, 0C	Unum, %	№	Mol nisbatlari	Harorat, 0C	Unum, %
1	1:1	270	10,8	11	1:1	330	13,9
2	1:2		11,6	12	1:2		17,9
3	1:3		12,4	13	1:3		20,7
4	1:4		13,3	14	1:4		24,9
5	1:5		13,8	15	1:5		24,9
6	1:1	300	12,1	16	1:1	360	12,8
7	1:2		12,9	17	1:2		16,2
8	1:3		14,2	18	1:3		19,3
9	1:4		16,3	19	1:4		23,8
10	1:5		16,3	20	1:5		24



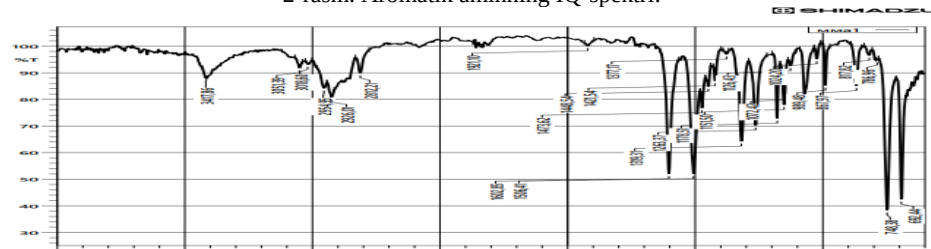
1-rasm. Mahsulot unumiga moddalar mol nisbatlari va haroratning ta'siri

Yuqorida keltirib o'tilgan 1-jadval va 1-rasmdan shuni ko'rish mumkinki, aromatik amin va metanolning miqdoriy nisbati 1:4 va harorat 330 oC bo'lganda mahsulotning chiqish unumi eng yuqori bo'ladi va ushbu jarayon uchun bu parametrlar eng maqbul hisoblanadi. Harorat 360oC ga yetganda mahsulotni qisman parchalanishi hisobiga chiqish unumi kamayishini ko'rish mumkin.

Natijalar va uning muhokamasi: Biz sintez qilib olgan N-alkillanish mahsulotining fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlilini amalga oshirdik. N-alkillanish mahsulotining IQ-spektri tahlil qilindi. Buning uchun dastlabki aromatik amin va N-alkillanish mahsulotining IQ-spektrlari o'zaro solishtirildi va quyidagi 2,3, rasmlarda keltirildi. Aromatik aminning IQ-spektrida amino guruhning asimmetrik va simmetrik valent tebranishlari natijasida yuzaga kelgan polosalar 3200-3500 sm⁻¹, shu guruhning deformatsion tebranishlariga tegishli polosalar 1175 va 881 sm⁻¹ chastotalarda kuzatiladi. Spekrning 3000-3100 sm⁻¹ sohasida aromatik halqa C-H bog'larining valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan polosalar mavjud. Aromatik halqaning halqa tekisligida bo'layotgan tebranishining natijasida 1601 va 1506 sm⁻¹ larda ko'rinadigan yutilish polosalari hosil bo'ladi. Mono almashgan aromatik birikmalar uchun xarakterli bo'lgan intensiv polosalar spektrning 650-752 sm⁻¹ sohasida kuzatiladi. Bu polosalar aromatik halqaning halqa tekisligidan boshqa tekislikda bo'layotgan tebranishlari natijasida yuzaga kelgan[11,12]. Amino guruhning urchuqsimon aylanma tebranishi tufayli yuzaga kelgan o'rtacha intensivlikdagi va birmuncha keng polosalari ham ayni shu sohada yotadi. Spekrdagi 1265 sm⁻¹ polosa C-N guruhning valent tebranishlari tufayli yuzaga keladi.



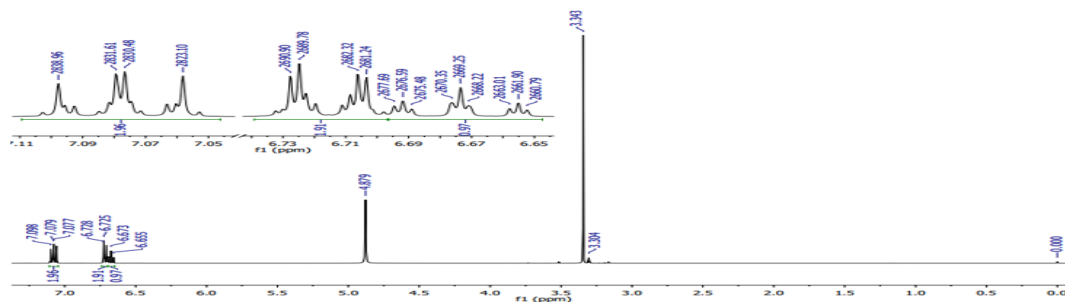
2-rasm. Aromatik aminning IQ-spektri.



3-rasm. N-alkillanish mahsulotining IQ-spektri.

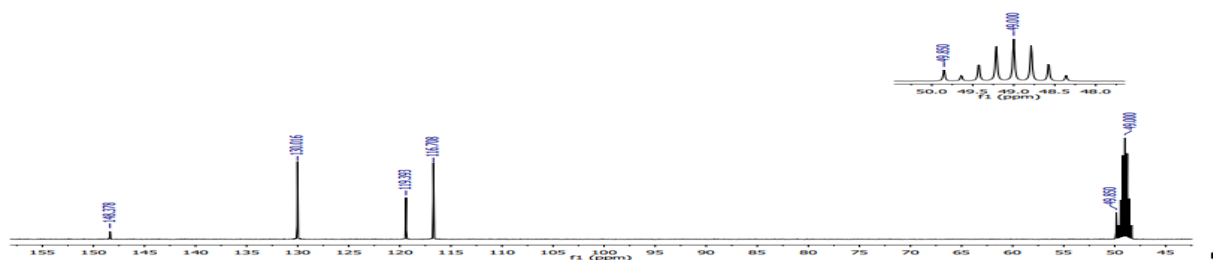
Aromatik aminning va N-alkillanish mahsulotining IQ- spektrlarini solishtirganimizda va tahlil qilganimizda shu narsa aniq bo'ldiki, Aromatik aminning chastotalari bilan mos tushganligi xamda yutilish sohalaridagi asosiy o'zgarish 1319 cm^{-1} CH3 guruhining simmetrik deformatsion, 1420-1473 cm^{-1} sohada CH3 guruhining assimetrik deformatsion tebranish chastotalarini ko'rish mumkin.

So'ngra sintez qilib olingan N-alkillanish mahsulotining yadro magnet rezonans (YaMR) yordamida struktura tuzilishi o'rganildi. ^1H YaMR- spektr (δ , m.u. 400 MG μ , CD3OD) N-alkillanish mahsulotining PMR spektrlarini olishda vodorod atomlari deyteriya almashtirilgan erituvchi deyterometanoldan (CD3OD) foydalanildi.



4-rasm. N-alkillanish mahsulotining PMR spektri (CD3OD).

O'rinbosarlar mavjud bo'lgan benzol halqasidagi aromatik protonlarning signallari 6.5-8,0 m.u. oralig'ida namoyon bo'ladi[13]. N-alkillanish mahsulotining benzol halqasidagi o'rinbosar elektronodonor xususiyatga ega bo'lgani uchun halqadagi protonlar benzoldagiga nisbatan kuchliroq ekranlanishga uchraydi, chunki bunday holatlarda halqadagi elektron zichligi ko'payadi. N-alkillanish mahsulotining tarkibidagi CH3 guruhning protonlari ekvivalent protonlar hisoblanadi. Xamda protonlarning signallari 3,343 m.u. sohada kuzatiladi. -NH- dagi protonning signali esa 3,304 m.u.sohada namoyon bo'ladi. 6,655-6,728 va 7,098 m.u. sohadagi signallar benzol halqasidagi protonlarga tegishli.



5-rasm. N-alkillanish mahsulotining 13C spektri (CD3OD).

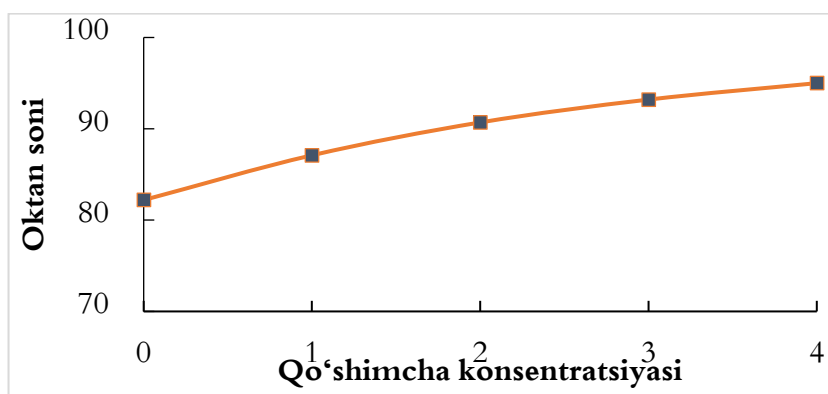
Aromatik birikmalar ^{13}C spektrlarining kimyoviy siljish qiymatlari juda ahamiyatli bo'lib, ular orqali benzol gomologlarida CH3 guruhlarining bir-biriga nisbatan halqada joylashishini aniqlash mumkin. Kimyoviy siljish qiymatlari uglerod atomining gibridlanish holatiga ham bog'liq bo'lib, sp3- 0-50 m.u., sp2-100-150 m.u., sp gibridlanish esa 70-100 m.u. oralig'ida signal namoyon qiladi. Bundan ko'rinib turibdiki 49,85 m.u. sohadagi signal N-alkillanish mahsulotining CH3 guruhiga tegishlidir. 116,708-119,393 va 130,016 m.u. sohadagi signallar benzol xalqasidagi sp2 gibridlangan uglerodga tegishlidir.

Sintez qilib olingan N-alkillanish mahsulotining benzinni oktan soniga ta'siri laboratoriya sharoitida UIT-85 qurilmasida amalga oshirildi. Bu jarayon uchun Buxoro Neftni qayta ishlash (BNQZ) zavodida ichlab chiqarilgan AI-80 markali benzinidan foydalanildi. AI-80 benzinining ko'rsatkichlari.

Tadqiqot usuli: 82,2 ; Motor usuli: 77,4 ; Antidetonsatsion ko'rsatkich: 79,8

2-jadval

Namunaning nomlanishi	Qo'shimcha miqdori%	Oktan soni.Tadqiqot usuli
MMA	1%	87,1 birlik
	2%	90,7 birlik
	3%	93,2 birlik
	4%	95 birlik



6-rasm. MMA markali qo'shimcha qo'shilganda AI-80 benzinning oktan sonini o'zgarishi.

Xulosa. Biz sintez qilgan usul boshqa usullardan katalizatorning tarkibi, metall nitratlarining reksiya jarayonida parchalanib aktiv metall oksidlarini xosil qilishi, jarayon N2 muhitida borishi xamda iqtisodiy samaradorligi bilan ajralib turadi. Hozirgi kunda benzinning oktan sonini oshiruvchi qo'shimchalarning asosiy tarkibini N-alkillanish mahsuloti va uning gomologlari tashkil qiladi. Lekin uning miqdori O'z Dst 3031;2015 standart talabida K2 marka uchun 1,3%, K3 va K4 markalar uchun 1% gacha qo'shish kerakligi belgilab qo'yilgan. Oksigenatlarni esa 15% gacha benzin tarkibiga qo'shish mumkin. Dunyoning benzin sanoatida eng ko'p ishlatiladigan oksigenatlar MTBE, ETBE, TAME lar hisoblanadi. Bularni benzin tarkibiga katta miqdorda 15% gacha qo'shish talab qilinadi, shu bilan birga bu benzin narxini sezilarli darajada oshiradi. Bunday xolda benzinning oktan soni 6 birlikkacha ko'tariladi. Aralashmaga 1,3% gacha N-alkillanish mahsulotini jalb qilish orqali ham xuddi shunday natijaga erishish mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Махмудов М.Ж., Нарметова Г.Р. Снижение количества бензола в автобензине АИ-80 растворителями ДМФАи ДМСО методом селективной экстракции // Научный вестник СамГУ. – 2016. – №5. С. 94-98.
2. Махмудов М.Ж. Извлечения бензола из автомобильного бензина с экстракционным методом // «XXI асп – интеллектуал авлод асри» худудий илмий-амалий анжумани. – Бухоро-2015. 233-235 б.
3. Тургунов И.И., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Получение азотсодержащих органических присадок повышающих октановое число бензина // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 11(92).
4. Dhamodaran G, Esakkimuthu GS. Experimental measurement of physicochemical properties of oxygenate (DIPE) blended gasoline. Meas J Int Meas Confed 2019;134:280–5. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.10.077>.
5. Mohamed MF, Shehata WM, Abdel Halim AA, Gad FK. Improving gasoline quality produced from MIDOR light naphtha isomerization unit. Egypt J Pet 2017;26: 111–24. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.009>.
6. Ershov MA, Grigorieva EV, Abdellatif TMM, Kapustin VM, Abdelkareem MA, Kamil M, et al. Hybrid low-carbon high-octane oxygenated gasoline based on lowoctane hydrocarbon fractions. Sci Total Environ 2020;142715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142715>.
7. Быков А. В., Степанова Г. В., Атласкина Т. В. N-Алкилирование анилина формальдегидом с использованием металлов платиновой группы, стабилизированных в сверхсшитом полистироле //Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – №. 7 (166). – С. 124-126.
8. Afanasyev O. I. et al. Reductive amination in the synthesis of pharmaceuticals //Chemical reviews. – 2019. – Т. 119. – №. 23. – С. 11857-11911.
9. Minakata S. et al. Practical and convenient synthesis of N-heterocycles: stereoselective cyclization of N-alkenylamides with t-BuOI under neutral conditions //Organic Letters. – 2006. – Т. 8. – №. 15. – С. 3335-3337.
10. <http://prisadka.com/n-metilanolin-mma-monometilanolin>
11. Казичина Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – Рипол Классик, 2013.
12. Егоров А. С. Инфракрасная фурье-спектроскопия //Эл. учеб.-метод. пособие.[Эл. ресурс]/Нижегород: Нижегородский госуниверситет. – 2012.
13. Ляшенко Л. С. Молекулярная спектроскопия и люминесценция. – 2017.