



UDK:547.327.2/304.7

Samatjon NURALIEV,

O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti

E-mail: samatjonnuraliyev@gmail.com

Suvonqul NURMONOV,

O'zbekiston Milliy universiteti «Umumiy va neft-gaz kimyo» kafedrası professori

E-mail: nurmonov_se@mail.ru

Orifjon QODIROV,

O'zbekiston Milliy universiteti doktoranti

E-mail: oqsh@bk.ru

O'ktam BERDIYAROV,

E-mail: uktambek.1990@mail.ru

STUDY OF THE PROCESS OF AMINE PRODUCTION BASED ON HIGH FATTY ACID NITRILE

Annotation

Chemical substances extracted from plants are widely used in various fields of the chemical industry. Aliphatic amines are also used in various fields, including in the chemical industry, in the extraction of potassium chloride salt from the content of Selvinite mineral, as a foaming flotation agent in the flotation process. In the article, amides and nitriles of saturated and unsaturated carboxylic acids were synthesized on the basis of distilled (containing C₁₆-C₁₈ carbon atoms) fatty acids (DFA) isolated from the waste (soapstock) of oil and oil plants. Primary aliphatic amines with a purity of 92-96% were obtained by hydrogenation of the obtained carbonic acid nitriles with hydrogen at high pressure. The properties and composition of the synthesized compound were studied by gas chromatography with mass spectrometric detector (GX-MS) and infrared (IR) spectra.

Key words: Distilled fatty acids, amide and nitrile of carboxylic acids, aliphatic amines, nickel, aluminum oxide, hydrogenation reaction, catalyst, fluororeagent.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ НА ОСНОВЕ НИТРИЛА ВЫСОКОЖИРНЫХ КИСЛОТ

Аннотация

Химические вещества, извлекаемые из растений, широко используются в различных областях химической промышленности. Алифатические амины применяются также в различных областях, в том числе в химической промышленности, при извлечении хлоридно-калиевой соли из содержащегося в ней минерала сельвинита, в качестве пенообразователя флотации в процессе флотации. В статье синтезированы амиды и нитрилы насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот на основе дистиллированных (содержащих C₁₆-C₁₈ атомов углерода) жирных кислот (ДЖК), выделенных из отходов (соапстока) масличных и масличных растений. Первичные алифатические амины чистотой 92-96% получали гидрированием полученных нитрилов угольной кислоты водородом при высоком давлении. Свойства и состав синтезированного соединения изучены методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (GX-MS) и инфракрасными (ИК) спектрами.

Ключевые слова: Дистиллированные жирные кислоты, амид и нитрил карбоновых кислот, алифатические амины, никель, оксид алюминия, реакция гидрирования, катализатор, фторрегент.

YUQORI YOG' KISLOTA NITRILLARI ASOSIDA AMINLAR OLISH JARAYONINI O'RGANISH

Annotatsiya

O'simliklardan ajratib olingan kimyoviy moddalar kimyo sanoatida turli sohalarida keng qo'llanilmoqda. Alifatik aminlarni ham qo'llanish sohaları turlicha bo'lib, jumladan, kimyo sanoatda selvinit minerali tarkibidan kaliy xlorid tuzini ajratib olishda, flotatsiya jarayonida ko'piklantiruvchi flotoreagent sifatida ishlatiladi. Maqolada yog' moy kombinatlari chiqindisi (soapstock) dan ajratib olingan distillangan (tarkibida C₁₆-C₁₈ uglerod atomi saqlagan) yog' kislotalari (DYoK) asosida tuyingan va tuyinmagan karbon kislotalari amidlari va nitrillari sintezlangan. Olingan karbon kislota nitrillari yuqori bosimda vadorod bilan gidrogenlab tozalik darajasi 92-96% bo'lgan birlamchi alifatik aminlar olingan. Sintez qilingan birikmaning xossalari, tarkibi (mass-spektrometrik detektorli gaz xromatografiya) (GX-MS) va infraqizil (IQ) spektrlar orqali o'rganildi.

Kalit so'zlar: Distillangan yog' kislotalari, karbon kislotalar amidi va nitrili, alifatik aminlar, nikel, alyuminiy oksid, gidrogenlash reaksiyasi, katalizator, flotoreagent.

Kirish. Kimyo sanoati uchun zaruriy mahsulotlarni iqtisodiy tejankor usullarda ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish kimyogar texnologlar oldidagi muhim vazifalardan hisoblanadi. Bu borada respublikamiz kimyo korxonalariga xorijdan valyuta evaziga olinayotgan xomashyolarni mahalliy lashtirish dasturlar ishlab chiqilgan.

Yuqori molekulyar massali aminlar dunyo miqyosida ko'p miqdorda ishlab chiqiladi va keng ko'lamda ishlatiladi. Ularni qo'llanilishining muhim sohalaridan biri metall tuzlari flotoreagenti sifatida foydalanish hisoblanadi.

Xorijda o'simliklar tarkibidan ajratib olingan tabiiy kislotalardan yuqori aminlar ishlab chiqariladi. Amerikada ishlab chiqarilayotgan aminlarning taxminan 85% tabiiy xomashyolardan olinadi.

Alifatik yog' qatori aminobirikmalari xalq xo'jaligining farmatsevtika, kosmetika sohaslarida, organik sintez jarayonlarida, sanoat sohasida flotareagent sifatida silvinit tarkibidan kaliy xlorid tuzini texnik tozalikda flotasiya usulida ajratib olishda keng qo'llaniladi. Ushbu zavodda aminlarga bo'lgan ehtiyoj yiliga 250-300 t dan ortiqni tashkil etadi va valyuta hisobiga xorijdan keltiriladi.

Respublikamizda aminlarni sintez qilish uchun kerakli xomashyolardan; yuqori yog' kislotalari, oziq-ovqat sanoati chiqindisi hisoblangan soapstoklar, sivush moyi, ammiak, azot, karbamid va natriy gipoxlorit va boshqa zaruriy boshlang'ich moddalar mavjud.

Alifatik aminlarni sintez qilishning bir qancha usullari mavjud bo'lib, asosan yog' moy kombinatlari chiqindisidan ajratib olinadigan tarkibida C₁₆-C₁₈ uglerod atomi tutgan yuqori yog' kislotalari asosida olish iqtisodiy jihatdan samarali hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili. Aminlar sintezida karbon kislotalar, karbon kislota amidlari va nitrillar ham boshlang'ich moddalar sifatida qo'llaniladi. Amidlar karbon kislota molekulasidagi gidroksil guruhini amino gruppaga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar bo'lib, ammiakning asil hosilalari sifatida qaraladi. Amidlarni bevosita ammiak va karbon kislotalardan sintez qilib bo'lmaydi, chunki ammiak bilan kislota amidlar emas, balki ammoniy tuzlari hosil qiladi. Ammo, karbon kislotalarning ammoniy tuzlari qizdirilganda ular kislota amidlarini hosil qilib parchalanadi.

Karbamid ta'sirida karbon kislotalardan amidlar sintez qilinadi (Sherbulye reaksiyasi) [1]. Paxta yog'idan ajratilgan stearin va palmitin kislotalarning karbamid bilan o'zaro ta'siri natijasida ham kislota amidlari olingan, jarayon borishining optimal sharoitlari topilgan [2]. Turli o'simliklardan ajratib olingan yuqori yog' kislotalarining amidlarini olishning boshqa usullari ham mavjud [3-5].

Mono va dietanolamidlarni olish jarayoni o'simlik yog' kislotalari trigliceridlarining mono, dietanolamin bilan o'zaro ta'siriga asoslangan. Jarayonda asosiy mahsulotdan tashqari mono va dietanolamidlarning yog' kislotalari bilan atsillanish mahsulotlari atsiletanolamidlar, shuningdek, aminoetanolning ikki molekulasini sikllanish mahsuloti piperazin ham hosil bo'ladi. Bunday jarayonlar asosan katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi [6].

Kislota nitrillari R-C≡N organik birikmalar bo'lib, sian kislotasini vodorodi o'rniga radikal almashingan gomologlari sifatida qaraladi. Ular ko'pincha karbosiklik kislotalarning hosilalari (amid degidratasiyasining mahsulotlari) ham hisoblanadi. Karbon kislota nitrillari to'yinmagan birikmalar bilan reaksiyaga kirishib (Ritter reaksiyasi) amidlarni hosil qiladi. Ushbu reaksiya nitrillarni karbokationlar bilan alkylash orqali karbosiklik kislotalarning N-almashingan amidlarini sintez qilish usuli hisoblanadi [1,2,7].

Aksariyat karbon kislota nitrillari zaharli hisoblanadi, ularning toksikligi sian kislotasiga nisbatan past bo'lib, gomologlari suvda eriydigan suyuq moddalar [7]. Karbon kislota nitrillarni sintez qilish uchun yog'-moy sanoati chiqindilaridan olingan distillangan yog' kislotalari (DYoK) ishlatilgan [8].

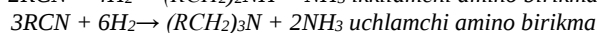
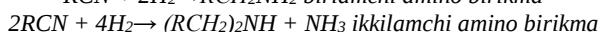
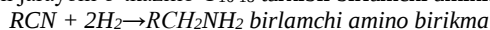
Kislota nitrillarni olishni bir qancha usullari mavjud; amidlarni suvsizlantirib 500 °C da alyuminiy oksid katalizatori ishtirokida degidrogenlab, aldoksimlarni suvsizlantirish orqali va Kolbe sintezi orqali, vodorod yoki litiy alyuminiy gidrid (LiAlH₄) bilan qaytarib, oksim birikmalarni katalitik gidrogenlab hamda Shmidt, Xofmann, Lossen va Kurtius usullari bilan karbon kislotalar yoki ularning hosilalaridan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olish mumkin [9, 10, 11].

Yog' moy kombinatlari chiqindisidan ajratib olingan distillangan yog' kislotalari asosida kislotalarning nitrili sintez qilingan. Nitrillarni 5,5- 5,7 mPa bosimda vodorod bilan gidrogenlab 98% tozalik bilan birlamchi alifatik aminlar olingan [12].

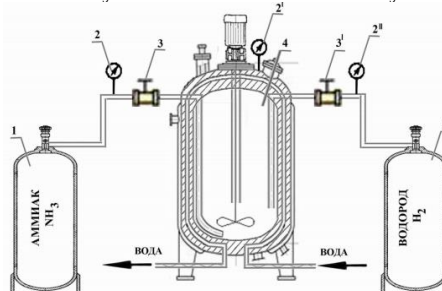
Aminlar selektiv erituvchilar sifatida sulfat kislota eritmalaridan uranni ajratib olishda, silvinitdan kaliy xloridni flotasiya qilishda, organik asoslar sifatida va aminlanish reaksiyasida ishlatiladi. Bundan tashqari, aromatik aminlar ko'p miqdorda bo'yoqlar, vulkanlash tezlatgichlari, antioksidantlar ishlab chiqarishda, dori vositalarini sintez qilishda, sun'iy smolalar ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda qo'llaniladi [13].

Alifatik birlamchi aminlarni respublikamizda mavjud xomashyo hisoblangan C₁₆₋₁₈ tarkibli distillangan yog' kislotalar, ammiak, vodorod va mahalliy katalizatorlar ishtirokida bosqichma-bosqich olinish usuli yaratildi.

Tadqiqot metodologiyasi. Sintez qilingan kislota nitrilidan yuqori bosimli reaktorda (1-rasm) ammiak atmosferasida 0.7% nikel katalizatori ishtirokida gidrirlash jarayoni o'tkazilib C₁₆₋₁₈ tarkibli birlamchi aminlar sintez qilindi.



Sintez qilingan va tozalangan nitrildan reaktorga 300 gr joylandi. Ammiak (1) ballondan (3) ventill orqali reaktorga berildi va 10 Atm bosim hosil qilindi. Ammiakning bosimi (2) monometr orqali nazorat qilindi, (5) ballondan esa (3') ventill orqali reaktorga 60 atm vodorod berildi. Monometr (2'') yordamida vodorodning bosimi olchandi. Reaktorning bosimi (2') monometr orqali aniqlandi, reaksiya 3-4 soat olib borildi. Jarayonda nikel katalizatoridan foydalanildi (1- jadval).



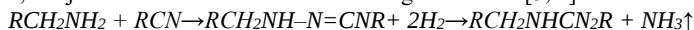
1-rasm. Yuqori bosimli reaktor
1-ammiak uchun balon. 2, 2' -manometrlar. 3, 3' -ventillar. 4-reaktor.
5-vodorod uchun ballon.

1-jadval

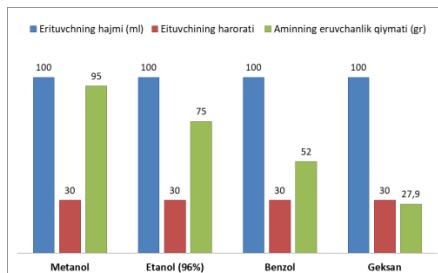
Nitrilni qidrogenlash jarayoni texnologik parametrlari

№	Texnologik parametrlar	Qiymati
1	Jarayonning umumiy bosimi, Atm	70
2	Ammiakning bosimi, atm	10
3	Vodorodning bosimi, atm	60
4	Katalizator konsentratsiyasi, %	0.7
5	Jarayon harorati, °C	180
6	Jarayon davomiyligi, soat	4
7	Birlamchi amin unumi, %	92

Gidirlash jarayoni ammiak atmosferasida olib borilishi birlamchi amin unumini oshiradi. Jarayonda hosil bo'lgan birlamchi amin nitril bilan ta'sirlashib ammiak ajralishi bilan ikkilamchi aminni hosil qiladi. Le-Shatelaye prinsipiga asosan jarayonga ammiak kiritilishi bilan ammiak hosil bo'lishi ingibirlanadi va ikkilamchi hamda uchlamchi aminlarning hosil bo'lishi to'xtaydi, natijada birlamchi amin unumi oshishiga erishiladi [3, 4].



Sintezlangan birlamchi aminni organik erituvchilar: metanol, etanol, benzol va geksanda eruvchanlik qiymati aniqlandi va tozalashda foydalanildi (2-rasm)



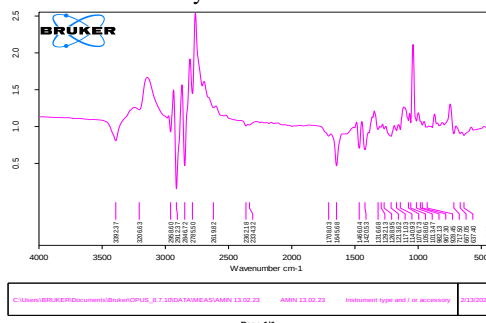
2-rasm. Birlamchi aminlarni erituvchilarda eruvchanligi

Katalizat tarkibidagi aminlarni katalizatoridan tozalash uchun katalizat 50-55°C da metanol yoki etanolda eritildi va filtrlandi. Olingan filtrat 0°C haroratgacha sovutildi, cho'kmaga tushgan oq rangli amin ekstraksiya qilindi, filtrlandi va xona haroratida quritildi. Quritilgan massani suyuqlanish harorati BIOBASE BMP-1C qurilmada aniqlandi (62,0 - 68,8 °C).

Tahlil va natijalar. Laboratoriyada har bir bosqich natijasida olingan moddalar infraqizil IQ-spektroskopiya va GX-MS (mass-spektrometrik detektorli gaz xromatografiyasi) usullarida tahlil qilindi.

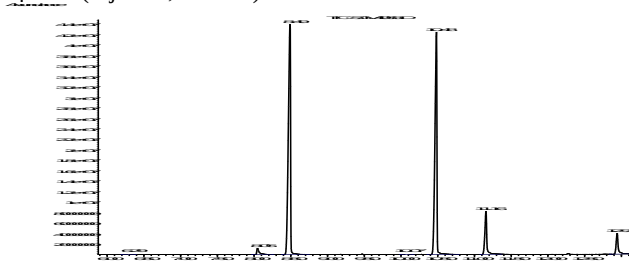
Dastlab xomashyo IQ-spektroskopiya qilinganda yuqori molekulyar karbon kislotalarga xos piklar borligi aniqlandi. Birinchi bosqich mahsuloti analiz qilinganda esa yuqori molekulyar karbon kislotalar ammoniyli tuzlariga xos yutilish sohalari kuzatildi. Ikkinchi va uchinchi bosqich mahsulotlari analizida kislota amidlari va nitrillariga xos piklar borligi tasdiqlandi. Uchinchi bosqich mahsuloti yuqori bosim ostida vodorod bilan gidrillanganda amidlar va nitrillardan aminlar sintez bo'lishi va mahsulotning asosiy qismi $C_{18}N_{37}NH_2$, $C_{16}N_{33}NH_2$ aminlardan iboratligi IQ-spektroskopiya tahlili natijalari asosida ko'rsatildi. IQ-spektrlar Bruker firmasining INVENIO-S Fure spektrometrida olindi (4000-400 cm^{-1} , ATR) (2-rasm)

Sintez qilingan moddalarning IQ-spektrida 3392,37 cm^{-1} sohada birlamchi amin guruhining -N-H bog'iga xos valent tebranishlari hisobiga hosil bo'lgan yutilish chiziqlari kuzatildi. Shuningdek 2912-2846 cm^{-1} sohalarida sp^3 gibridlangan uglerod atomiga bog'langan C-H bog'ining yutilish chiziqlari nomoyon bo'ldi. Metil guruhiga xosasi simmetrik deformatsion tebranishlar hisobiga hosil bo'lgan yutilish chiziqlari 1420 cm^{-1} sohada kuzatildi. Metilen guruhidagi -CH₂ bog'iga xos qaychisimon deformatsion tebranishlar esa 1466 cm^{-1} nomoyon bo'ldi.



2-Rasm. Sintez qilingan alifatik aminlar IQ-spektri

Yog'-moy sanoati ikkilamchi xomashyosi yoki o'simlik yog'idan olingan distillangan yog' kislotalariga (DYoK) ammiak ta'sirida kislotalarning amidi va nitrili hosil bo'ldi. Ushbu mahsulotlar GX-MS (mass-spektrometrik detektorli gaz xromatografiyasi) usulida tahlil qilindi (3-jadval, 3- rasm).

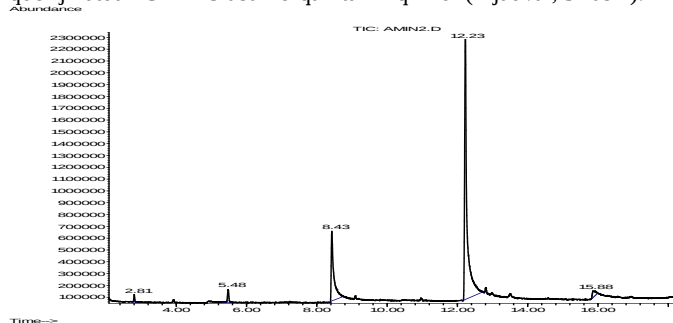


3-rasm. Sintez qilingan nitrilning GX-MS xromatogrammasi

Sintezqilingan nitrilning xromato-mass-spektri tahlili

№	Moddaning nomi	Chiqish vaqti	Miqdori, mass. %
1	Undekanitril	6.29	0.24
2	Geksadekanamin	8.05	1.54
3	Pentadekanitril	8.49	46.55
4	Oktadekanamin	10.07	0.27
5	Oktadekanitril	10.48	39.86
6	Palmitinamid	11.16	7.64
7	Tetradekanamid	12.94	3.90

Distillangan yog' kislotalarini ammiak bilan reaksiyasi mahsuloti tarkibida asosan nitrillar, aminlar hamda qisman amidlar hosil bo'ladi. Kislota nitrillari yuqori bosimda ammiakli muhitda vodorod ishtirokida birlamchi aminlar sintez qilindi. Olingan mahsulot sifat va miqdor jihatdan GX-MS usuli orqali tahlil qilindi (4-jadval, 5-rasm).



4-Rasm. Sintez qilingan aminning GX-MS xromatogrammasi

Sintez qilingan aminning xromato-mass-spektri tahlili

№	Moddaning nomi	Chiqish vaqti (minut)	Ulushi %
1	Pentadekan	2.81	0.83
2	Geptadekan	5.48	2.04
3	Geksadekanamin	8.43	20.76
4	Oktadekanamin	12.23	73.96
5	Dodekan	15.88	2.42

Jarayonda mahsulot sifatida asosan alifatik aminlar: oktadekanamin va geksadekanamin hosil bo'ladi.

Xulosa va takliflar.

-alyuminiy oksidi katalizatori ishtirokida tarkibida C₁₆-C₁₈ uglerod atomi tutgan distillangan yog' kislotalariga ammiak ta'siri natijasida kislotalar nitrillari olindi, ularning xossalari, mass xromatografiyasi tahlili o'rganildi.

- nikel katalizatori ishtirokida kislota nitrillarini gidrogenlab 94% tozalikdagi yog' kislotalarining birlamchi aminlari olindi va ularning xossalari o'rganildi, tarkibi esa mass- xromatografiya usullari yordamida isbotlandi.

-birlamchi alifatik aminlarni sintez qilishda optimal sharoit topildi: harorat 175-180 °C; ammiak bosimi 10 MPa; vodorod bosimi 60 MPa; umumiy bosim 70 MPa; reaksiya davomiyligi 4-5 soat, mahsulot tozaligi 94%.

ADABIYOTLAR

- Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия.-М.: Химия, 1979 г. 418-428 с
- Ширинов Г.К., Ашуров Ж. М., Ибрагимов Б.Т.Амидирование стеариновой и пальмитиновой кислот выделенных // Universum: Химия. и биология: электрон. научн. журн. Июнь, 2020г. № 6(72)
- Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация, 2013, № 2. 39-41с.
- Synthesis of palm oil-based diethanolamides / Lee C. S. [et al.] // J. Am. Oil. Chem. Soc. – 2007. –V. 84. –P. 945- 952.
- Способ получения амидов жирных кислот: пат. Рос. Федерация. №2 559 575 C1; заявл. 29.06.2015; опубл.10.10.2016, Бюл. №28.
- Synthesis of alkanolamide: a nonionic surfactant from the oil of gliricidia sepium / A. Adewuyi [et al.] // J. Surfact Deterg. - 2012. - V. 15. - P. 89-96.
- Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов // М., «Химия» 1972-348-350с
- Kadirov O. Sh., Kurbanov Ch. Z., Ikramov A. Preparation of aliphatic amines from fatty acids. Polymeric and organic materials. TKTI. T., 2018, issue 1, p 35-37.
- Бюлер К., Пирсон Д. «Органические синтезы» Масква.Мир. 1973 г. 470-480 с.
- Applewhite T.H. Oilseed Technology and Utilization. Education – Hungary, 1991. 325 p
- Duven R.F., Nitration and amination: Control of Equilibria., Buss AG Basel, 4133 Pratteln, Switzerland., 172-180 pages., Proceedings "World conference on oleochemicals Into the 21st Century". Edited by Thomas H. Applewhite.
- Рихе А. Основы технологии органических веществ. М., Госхимиздат, 1959г. 532 с.
- Korsikana T. Zhimyye aminy i ikh proizvodnyye [Fatty amines and their derivatives]. St. Petersburg, 2009. 12 p.