



DOI 10.24412/2181-1431-2023-3-29-34

Кодиров С.М., Мухиддинов Б.Ф., Икрамов А., Вапоев Х.М., Умрзоков А.Т., Оликулов Ф.Ж.

## СИНТЕЗ ПИКОЛИНЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

Кодиров С.М., Мухиддинов Б.Ф., <sup>1</sup>Икрамов А., Вапоев Х.М., Умрзоков А.Т., Оликулов Ф.Ж.

Навоийский государственный горно-технологический университет, <sup>1</sup>Ташкентский химико-технологический институт

**Аннотация.** В данной статье представлены результаты синтеза пиколинов с использованием гетерогенно-каталитического метода на основе ацетилена и аммиака. Исследовано влияние температуры на процесс синтеза пиколинов при использовании катализаторов марок КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13. Выявлено, что применение катализатора КХБ-13 значительно увеличивает выход пиколинов. Производные пиколина синтезированы при различных температурах, и было установлено, что при температуре до 420 °С выход пиколинов возрастает. Также изучены прочностные характеристики катализатора КХБ-13.

**Ключевые слова:** аммиак, ацетилен, аммонолиз, гетерогенный катализ, катализатор, носитель, бентонит, активный компонент, температура, пиколины ( $\alpha$ -П,  $\gamma$ -П), деформация, ИК-спектр, ГЖХ.

## ASETILEN VA AMMIK ASOSIDA PIKOLINLAR SINTEZI

Qodirov S.M., Muhiddinov B.F., <sup>1</sup>Ikramov A., Vapoyev H.M., Umrzoqov A.T., Oliyulov F.J.

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti, <sup>1</sup>Toshkent kimyo-texnologiya institute

**Annotatsiya.** Ushbu maqolada asetilen va ammiak asosida geterogen-katalitik usul yordamida pikolinlar sintezi natijalari keltirilgan. KB-13, XB-13, RB-13, KXB-13, KRB-13, XRB-13 markali katalizatorlardan foydalanganda haroratni pikolinlar sintezi jarayoniga ta'siri o'rganildi. Bunda KXB-13 markali katalizatoridan foydalanilganda pikolinlar unumi sezilarli darajada oshganligi aniqlandi. Pikolin hosilalari har-xil haroratlarda sintezlandi va 420 °C gacha bo'lgan haroratda pikolin unumi oshishi aniqlandi. KXB-13 markali katalizatorining mustahkamlik xususiyatlari ham o'rganildi.

**Kalit so'zlar:** ammiak, asetilen, ammonoliz, geterogen kataliz, katalizator, o'zak, bentonit, faol komponent, harorat, pikolinlar ( $\alpha$ -P,  $\gamma$ -P), deformatsiya, IQ spektri, GSX.

## SYNTHESIS OF PICOLINES BASED ON ACETYLENE AND AMMONIA

Sardor Kodirov, Bakhodir Mukhiddinov, <sup>1</sup>Abduvakhob Ikramov, Khusnitdin Vapoyev, Abdulla Umrzokov, Faxriyor Olikulov

Navoi state university mining and technologies, <sup>1</sup>Tashkent institute of chemical technology

**Annotation.** This article presents the results of picoline synthesis using a heterogeneous catalytic method based on acetylene and ammonia. The effect of temperature on the picoline synthesis process using catalysts of grades CB-13, ChB-13, ZB-13, CChB-13, CZB-13, and CChB-13 has been studied. It was revealed that the use of the CChB-13 catalyst significantly increases the yield of picolines. Picoline derivatives were synthesized at various temperatures, and it was found that at temperatures up to 420 °C, the yield of picolines increases. The strength characteristics of the grade CChB-13 catalyst have also been studied.

**Keywords:** ammonia, acetylene, ammonolysis, heterogeneous catalysis, catalyst, carrier, bentonite, active component, temperature, picolines ( $\alpha$ -P,  $\gamma$ -P), deformation, IR spectrum, GC.

**Введение.** Один из распространенных и эффективных методов получения пиколина – его синтез из ацетилена и аммиака, широко применяемых в промышленности. Основная причина недостаточного производства пиколинов в



нашей стране связана с отсутствием экономически выгодных и доступных катализаторов [1,2]. Производные пиколина находят широкое применение в различных отраслях промышленности: в фармацевтике, производстве красителей, сельском хозяйстве (как гербициды и пестициды), в обработке природного газа, ускорении вулканизации каучуков, производстве плёнок и фотоматериалов, а также как ингибиторы коррозии металлов [3-5].

В процессе выбора катализаторов определенного состава для синтеза пиколиновых производных крайне важно учитывать функциональные характеристики каждого активного компонента в составе катализатора. В нашей стране до настоящего времени производство пиколинов осуществлялось из ацетилена и аммиака, однако используемые катализаторы отличаются от тех, что применяются в нашем исследовании. К примеру, М.К. Назарбеков осуществил синтез пиколинов из ацетилена и аммиака, используя кадмий-цинк-железо-алюминиевый катализатор с содержанием 3% фторида кадмия [6-8].

Электронный переход от π-лигандов к металлическому центру и обратно может вызывать значительную поляризацию ненасыщенных молекул. Формирование донорно-акцепторных связей снижает электронную плотность на атомах углерода в связи  $C\equiv C$ , увеличивая таким образом электрофильность и способность взаимодействовать с нуклеофильными реагентами [3-5]. В промышленности также был подробно изучен синтез 2- и 4-метилпиридинов из ацетилена и аммиака в присутствии катализатора кадмий-кальций-фосфат (ККФ). Обнаружено, что ККФ сохраняет активность в течение 22-24 часов, после чего требует регенерации. Спустя 200-220 часов работы катализатор теряет способность восстанавливаться, что приводит к его необратимой деградации и увеличению механической прочности [9-12].

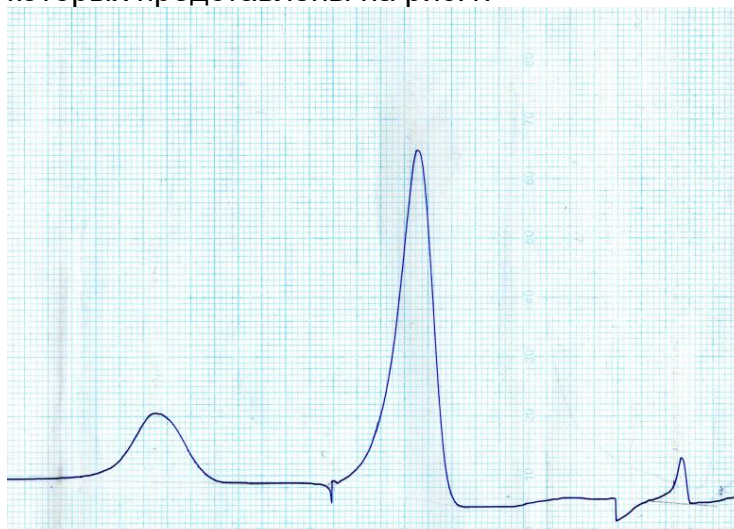
**Объект и методы исследования.** Объектом данного исследования является процесс синтеза пиколинов на основе ацетилена и аммиака. В работе было использовано катализаторов на основе оксида кадмия ( $CdO$ ) и минерала бентонита с различными активными компонентами: ХБ-13 ( $Cr_2O_3$  - 13,0% и бентонит - 87,0%), ЦБ-13 ( $ZnO$  - 13,0% и бентонит - 87,0%), КХБ-13 ( $CdO$  - 13%,  $Cr_2O_3$  - 5,0% и бентонит - 82,0%), КЦБ-13 ( $CdO$  - 13,0%,  $ZnO$  - 5,0% и бентонит - 82,0%), ХЦБ-13 ( $Cr_2O_3$  - 13,0%,  $ZnO$  - 5,0% и бентонит - 82,0%). ИК-спектры снимались на фурье-спектрометре Bruker Invenio S-2021 в диапазоне  $4000-400\text{ см}^{-1}$  и на спектрометре IR Spirit фирмы Shimadzu. Отделение полученных веществ проводилось методом вакуумной перегонки. Показатель преломления определяли с помощью рефрактометра марки 454B2M URF. Массовая доля производных пиридина измерялась газохроматографическим методом на приборе ЦБЕТ-500. Кроме того, для оценки прочности синтезированных катализаторов произведены испытания на машине SHIMADZU AGS-X-50 kN со скоростью 10 мм/мин.

**Результаты и их обсуждение.** Исследована кристаллическая фаза катализатора от температуры прокаливания. Определено, что с увеличением температуры прокаливания увеличивается кристаллическая фаза катализатора.

Однако это сопровождалось уменьшением выхода α- и γ-пиколинов, среднего выхода и эффективности катализаторов. На основе этих данных можно заключить, что катализаторы наиболее активны в полуморфно-кристаллическом состоянии. Прокаливание катализаторов при относительно низких температурах (450-500 °C) на протяжении 3-5 часов способствует сохранению кислотных центров за счет кристаллизационной воды. При этом наблюдалось уменьшение удельной площади поверхности и содержания кристаллизационной воды, что привело к снижению выхода продукции. Также было замечено, что переход γ- $Al_2O_3$  в α- $Al_2O_3$  увеличивает

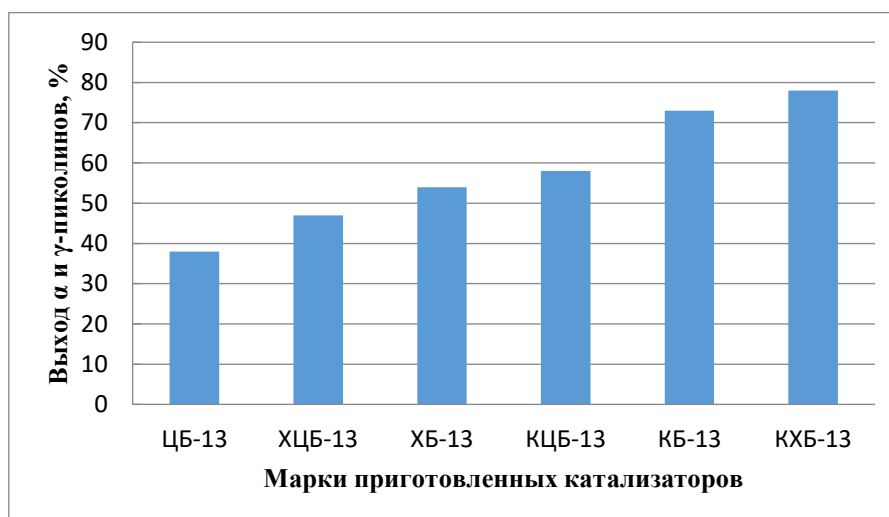


объем пор и снижает удельную площадь поверхности катализатора. Для синтеза пиколинов были разработаны катализаторы с различным содержанием активных компонентов: CdO+бентонит, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+бентонит, ZnO+бентонит, CdO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-бентонит, CdO+ZnO+бентонит, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO+бентонит. Методом газо-жидкостной хроматографии определены качественные и количественные составы синтезированных α- и γ-пиколинов при использовании катализаторов КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13, результаты которых представлены на рис.1.



**Рис.1. Газо-жидкостная хроматограмма производных пиколинов при использовании катализатора КХБ-13.**

Анализ данных хроматограмм (рис.1) показывает, что в растворе преобладают два типа продуктов: α и γ-пиколины. На основании хроматограммы было рассчитано количество α и γ-пиколинов, и количественные результаты (%) представлены на рис.2.



**Рис.2. Результаты выхода α и γ-пиколинов при температуре 420 °С, которые определены методом газо-жидкостной хроматографии.**

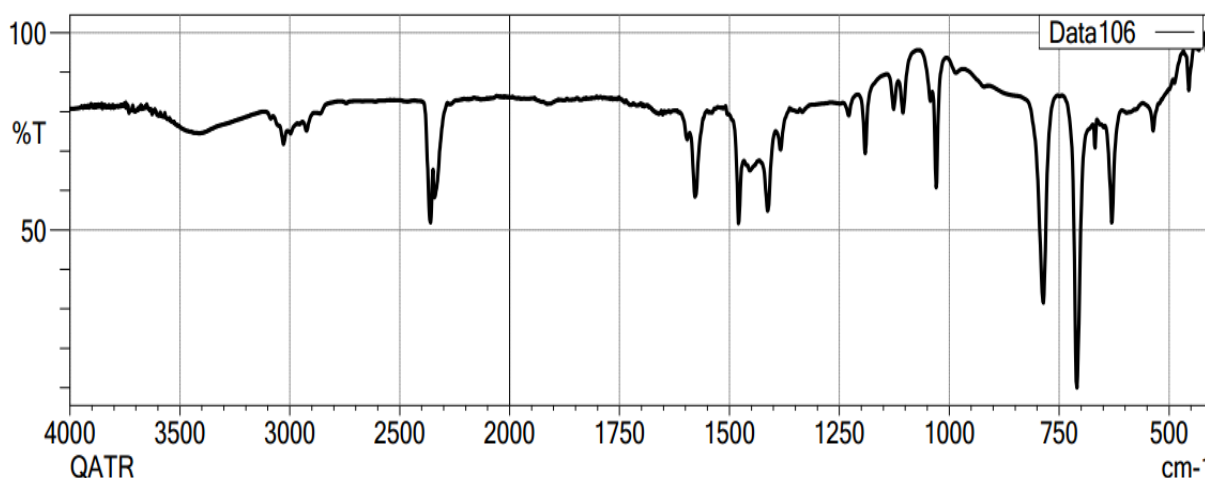
Анализ результатов исследования на рис.2 показывает, что в присутствии фосфорной кислоты в качестве пептизатора и при температуре 420 °С использование различных катализаторов (КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13) выявило наибольшую эффективность катализатора КХБ-13. При вакуумной перегонке полученной смеси было проанализировано содержание α- и γ-пиколинов, а также других соединений. Использование катализатора КХБ-13 (содержащего CdO-13%,

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%, бентонит-82%) способствовало суммарному образованию α- и γ-пиколинов в количестве 78%, включая 50% α-пиколина и 28% γ-пиколина.

Также установлено, что повышение температуры до 420 °С увеличивает выход пиколинов, но дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода конечных продуктов. Это связано с тем, что при температуре выше 420 °С активные компоненты катализатора начинают переходить в металлическое состояние, вызывая дегидроциклизацию промежуточных продуктов, что снижает каталитическую активность [3-5].

Кроме того, при температуре выше 420 °С ацетиленовые газы начинают полимеризоваться с получением олигомеры и полимеры, и при этом снижается выход готового продукта [1-2].

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



**Рис.3. ИК-спектр синтезированного образца α-пиколинов**

В ИК-спектре синтезированного образца α-пиколина наблюдается линия валентного колебания C-H связей в ароматическом кольце пиколина при 3000 см<sup>-1</sup> ν, валентного колебания связей C=C, C≡N и C-C в ароматическом кольце при 1600 см<sup>-1</sup> ν. Также в спектре наблюдается плоско-деформационное колебание группы C-H связей принадлежащая кольцу пиридиновых производных при 1490-1400 см<sup>-1</sup> δ. Кроме этого в спектре наблюдаются диапазон отпечатки пальцев, то есть деформационные и валентные колебания одинарных связей C-N при 1170 см<sup>-1</sup> ν,δ, принадлежащая кольцу пиридиновых производных. Пик при колебании 1025 см<sup>-1</sup> связан с вибрационными колебаниями, характерными для ароматических аминов или других подобных структур. И наблюдаются колебания при 790 и 700 см<sup>-1</sup>. Эти пики характерны для деформационных колебаний в ароматических кольцах или заместителей в пиридиновом кольце.

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

Одним из основных характеристики катализаторов является их механическая прочность. Поэтому нами было исследована прочности приготовленного катализатора марки КХБ-13, результаты которых представлены на рис.4.

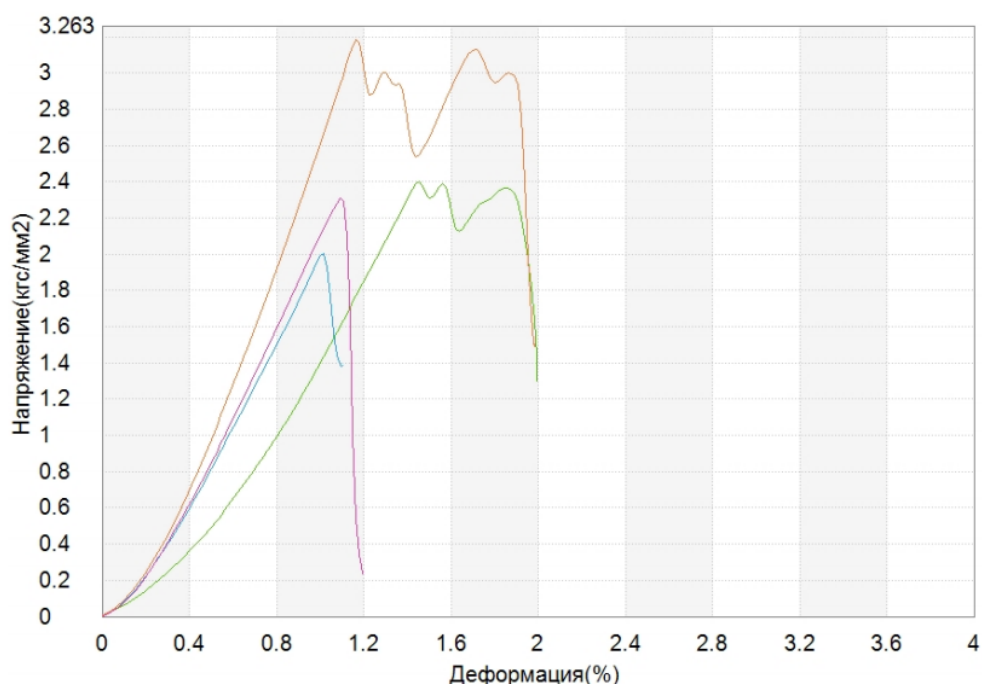
Анализ результатов исследования (рис.4) показывает, что максимальная сила до и после использования катализатора составляет в среднем значении – 53,9737 кгс и – 43,2404 кгс. соответственно. При этом наблюдается уменьшение максимальной силы, что указывает на слабое снижение прочности катализатора после использование катализатора некоторое время.





Также анализировано максимальное напряжение катализатора. Выявлено, что максимальное напряжение до и после использования катализатора в среднем значении составляет – 2,74886 кгс/мм<sup>2</sup> и – 2,20222 кгс/мм<sup>2</sup> соответственно. Наблюдается умеренное уменьшение максимального напряжения, что может свидетельствовать о снижении прочности катализатора после использования определенное время.

В дополнение были анализированы деформационные свойства катализатора. Определены, что до и после использования среднее значение деформационного свойства катализатора – 1,12940% и – 1,23485% соответственно. Выявлено небольшое увеличение максимальной деформации, что также может свидетельствовать о повышении гибкости.



**Рис.4. Влияние прочности на сжатия до и после использования катализатора марки КХБ-13.**

В целом, данные указывают на незначительное снижение прочности и возможное незначительное увеличение гибкости катализатора марки КХБ-13 после использования при синтезе  $\alpha$  и  $\gamma$  - пиколина. Это может быть результатом структурных изменений в катализаторе, вызванных химическим взаимодействием в процессе синтеза.

**Заключение.** В этой исследовательской работе были представлены результаты исследования синтеза пиколинов с использованием гетерогенно-каталитического метода на основе ацетилена и аммиака.

Были изучены влияния температуры на процесс синтеза пиколинов с применением разработанных катализаторов марок КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13 и ХЦБ-13. Было установлено, что среды приготовленных катализаторов наиболее эффективен является катализатор марки КХБ-13, обеспечивая повышенный выход пиколинов.

В работе также продемонстрировано, что повышение температуры до 420 °С способствует увеличению выхода пиколинов. Дополнительно были исследованы механические свойства катализатора КХБ-13.



А также получены ИК-спектры  $\alpha$ -пиколина и доказано, что полосы поглощения синтезированного продукта соответствует структуре  $\alpha$ -пиколина. В дополнение проведен анализ с помощью газо-жидкостной хроматографии для определения состав и количества этих соединений.

#### Список использованных литературы;

- [1]. Назарбеков М.К. Синтез и технология получения пиридина, 2-и 4-метилпиридинов из ацетилена, тетрагидрофурурилового спирта и аммиака. Автореферат диссертации. 1999. Ташкент.ст.5-15.
- [2]. Турабжанов С.М., Миркамилов Т.М., Юсупов Д., Асадуллаев М., Назарбеков М.К. Кинетика образования 2-й 4-метилпиридинов из ацетилена аммиака // ДАН РУз.1997№ 4.С.30-32.
- [3]. Ваповев 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.
- [4]. Кодиров С.М, Ваповев 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.
- [5]. 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>.
- [6]. 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 2022у 22-25 б.
- [7]. Ваповев Х.М., Умрзоков АТ, Кодиров С.М., Неъматов З.З. Влияние пептизаторов на синтез метилпиридинов. «Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент 2022 г. Ст.19-20.
- [8]. 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. Ст.318-319.
- [9]. Ikramov A, Kadirov Kh.I, Khalikova S.Dzh, Musulmonov N.Kh, Ikramova Sh.A. Modifitsirovaniye ftoridom alyuminiya kadmiyftoraluminiyevykh katalizatorov [Modification of aluminum fluoride cadmium-fluoroaluminum catalysts]. DAN ANRUz, 2016, № 1. - S. 49-53.
- [10]. Ikramov A., Khalikova S.Dzh., Musulmanov N.KH., Kadirov KH.I., Khandamov D.A. Geterogenno-kataliticheskiy sintez piridinovykh osnovaniy iz atsetilena, dimetilketona i ammiaka [Heterogeneous-catalytic synthesis of pyridine bases from acetylene, dimethyl ketone and ammonia]. Kimyo va kimyo texnologiyasi, 2017, no. 1, pp. 23-26.
- [11]. S.M.Qodirov, B.F.Muxiddinov, H.M.Vapoyev, A.T.Umrzoqov, X.X.Karamatova. Geterogen-katalitik usulda metilpiridinlar sinteziga katalizatorlar tabiati va haroratning ta'siri / Fan va ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida kimyo texnologiya, kimyo va oziq ovqat sanoatidagi muammolar va ularni bartaraf etish yullari/ Respublika ilmiy- amaliy konferensiyasi. Namangan 2022 y. 166 b.
- [12]. С.М.Қодиров, Ҳ.М.Ваповев.// Получение пиридиновых производных гетерогенно-каталитическим методом// Материалы докладов 86-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. Минск 2022. с.178.