

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование кафедры полностью)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Селективное разделение аминов в виде их трихлорацетатов».

Обучающийся

А.В. Исмаилова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., Д.М. Гусев

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Аннотация

Дипломная работа посвящена разработке метода селективного разделения аминов в виде их трихлорацетатных солей. Актуальность темы обусловлена тем, что смеси аминов трудноразделимы традиционными физико-химическими методами, тогда как потребность в индивидуальных аминах постоянно растёт. Предложен подход, основанный на образовании солей аминов с трихлоруксусной кислотой, с последующим их термическим разложением под вакуумом. Селективность разделения достигается за счёт различий в температуре разложения полученных трихлорацетатов.

Для обоснования применимости метода проведён дериватографический анализ, подтвердивший наличие различий в термических характеристиках исследуемых соединений. Разработана технологическая схема процесса, выполнены расчёты материального баланса, а также проведена экспериментальная проверка предлагаемого метода. Состав полученных веществ подтверждён соответствующими аналитическими методами.

Abstract

The thesis is devoted to the development of a method for the selective separation of amines in the form of their trichloroacetate salts. The relevance of the topic is due to the fact that amine mixtures are difficult to separate by traditional physical and chemical methods, while the demand for individual amines is constantly growing. The proposed approach is based on the formation of amine salts with trichloroacetic acid, followed by their thermal decomposition under vacuum. The selectivity of separation is achieved due to the differences in the decomposition temperature of the obtained trichloroacetates.

To substantiate the applicability of the method, a derivatographic analysis was conducted, which confirmed the existence of differences in the thermal characteristics of the compounds under study. A process flow diagram was developed, material balance calculations were performed, and the proposed method was experimentally tested. The composition of the obtained substances was confirmed using appropriate analytical methods.

Содержание

Введение	5
1 Литературный обзор.....	7
2 Результаты и обсуждения	25
2.1 Разделение аминов в виде их трихлорацетатов	25
2.2 Характеристика используемых реагентов	33
2.3 Дериватографический анализ	35
2.4 Технологическая схема процесса	38
2.5 Материальный баланс	40
2.6 Экология	45
3 Экспериментальная часть	47
Заключение	47
Список используемых источников.....	49

Введение

Амины представляют собой важный класс соединений, которые находят применение в качестве промежуточных продуктов в различных областях: фармацевтика, сельское хозяйство, химикаты для резины, химикаты для очистки воды, взрывчатые вещества, растворители, красители, реактивы во многих производствах и др. Благодаря своему широкому применению спрос на амины с каждым годом растёт. Задача производителей аминов состоит в том, чтобы привести объёмы производства соответствующих аминов в соответствие с потребностями рынка, что требует постоянного мониторинга и анализа текущих тенденций. Однако методы производства различаются в зависимости от амина, который необходимо получить, и используемого сырья. Часто для производства индивидуального амина используется несколько технологических процессов, что делает процесс более сложным и многоступенчатым. Дополнительные проблемы создаёт образование большого количества отходов. В результате этого процесса возникает необходимость в модернизации существующих производственных процессов, что является одним из основных направлений совершенствования любого промышленного производства, так как любая химическая технология стремится повысить показатели энерго- и ресурсосбережения. В связи с тем, что традиционные химические методы не позволяют эффективно разделять смеси аминов, возникает актуальная потребность в разработке новой технологии, способной обеспечить получение чистых индивидуальных аминов. Это не только поможет удовлетворить растущие требования рынка, но и откроет новые возможности для применения аминов в различных отраслях. Немало важной проблемой также является чистота используемого сырья, поскольку она напрямую влияет на качество конечного продукта и его выход. Наибольшую выгоду получила бы универсальная разработка, применение которой возможно и в производстве аминов и в очистке от них. Создание такой технологии станет

важным шагом в направлении повышения эффективности и устойчивости производства аминов в целом.

Целью работы является разработка технологии для селективного разделения аминов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Провести литературный и патентный обзор существующих методов;
- Подбор оптимальных условий реакций аминов с трихлоруксусной кислотой;
- Определить физико-химических свойств, полученных трихлорацетатов аминов;
- Разработать метод селективного разделения;
- Предложить технологическую схему данного процесса.

1 Литературный обзор

Применение аминов достаточно обширно, они находят место во многих отраслях промышленности: фармацевтической, сельской, бытовой, текстильной, пищевой, резиновой. Амины используются как сырье для производства лекарств, взрывчатых веществ, растворителей, красителей, пластмасс, пестицидов, стабилизаторов и др. Однако, хоть они и распространены в природе, в свободном состоянии встречаются крайне редко.

В промышленном производстве уделяют особое внимание к качеству производимой продукции. Одна из основных характеристик влияющих на выход готового продукта — чистота исходного сырья. Очистка реагентов является важным процессом в химической технологии. Содержание посторонних веществ может привести к негативным последствиям, таким как: образованию побочных продуктов; изменению физических характеристик; выбросу реакционной смеси и т.п. Все они влекут к издержкам предприятия, а также к неоправданному расходу природных ресурсов. В связи с этим, модернизация процесса очистки сырья выступает одним из приоритетных направлений для улучшения качества полученных продуктов, а вместе с этим повышению качества жизненных условий.

Амины представляют собой класс соединений, которые сложно разделять из-за их природных свойств, что создаёт определённые трудности в производственных процессах [8]. Эти соединения обладают высокой реакционной способностью, что позволяет им активно взаимодействовать с другими компонентами смесей. В результате таких реакций часто образуются нежелательные побочные продукты, они могут ухудшать качество конечного продукта и увеличивать затраты на его очистку. Также амины обладают способностью образовывать водородные связи, которые в свою очередь могут значительно менять физические свойства аминов, такие как

растворимость и температура кипения. В результате, амины в смеси могут образовывать сложные структуры, которые сложно разделить, так как требуется дополнительная энергия для разрушения этих связей. Кроме того сложность разделения аминов заключается в необходимости создавать специфические условия, такие как определённые температуры, давления или pH. Это может усложнять процесс, так как необходимо тщательно контролировать и поддерживать эти параметры, что требует дополнительных ресурсов и времени. Повышение селективности процесса позволит осуществить выделение индивидуальных аминов с высокой степенью очистки.

Некоторые наиболее распространённые в применение индивидуальные амины:

- Анилин. Используется в производстве пластмасс, взрывчатки, синтетических красителей и лекарственных препаратов, таких как: парацетамол, стрептоцид, фталазол, норсульфазол.
- Диэтиламин. Является базовым компонентом в получении пестицидов, красителей, лекарств и репеллентов, антикоррозионных реактивов, а также применяется как добавка в смазочные материалы и топлива, в отвердитель для каучуков и эпоксидных смол
- Триэтиламин. Используется как катализатор в производстве эпоксидных смол, резины и полиуретанов, а также в безобжиговых процессах в металлургии. Находит применение к качестве сырья в органическом синтезе.
- 1-Бутиламин. Соединение применяемое в производстве лекарств, дубильных веществ, красителей, превращении каучука в резину, а также используется в препаратах против насекомых и сорняков.
- Гексамин. Применяется как лекарственная добавка или отдельный препарат, консервант в пищевой промышленности, отвердитель в производстве полимеров, сухое топливо в таблетках. Также может

применяться в получении взрывчатых веществ и ингибиторов коррозии.

— Пиперидин. Применяется как и вышеперечисленные амины в производстве лекарств, красителей, отвердителей, пластиков, растворителей и др., используется как катализатор в реакции Кнёвенагеля.

Разделение аминов долгое время реализуется не изменяющимися со временем методами, наибольшее распространение среди которых получили хроматография, экстракция и дистилляция, однако их применение приводит к большому количеству нежелательных отходов, а также к высоким денежным затратам. Наряду с этим, существенным недостатком данных способов является необходимость в проведении долгих и утомительных процессов. В целом методов разделения аминов не так много, но из-за их различий между друг другом были выделены наиболее популярные методы: физико-химические, физические, химические, биотехнологические.

Группа физико-химических методов получила наибольшее признание в химической технологии, в неё входят два часто применяемых методов: экстракция и хроматография. Они просты в эксплуатации, имеют достаточно высокую чувствительность и селективность, благодаря долговременному опыту в производстве предоставляют надёжность в полученных результатах.

Экстракция представляет собой процесс разделения веществ с использованием специальных веществ - экстрагентов. Экстракция аминов преимущественно осуществляется путём жидкостной экстракции алифатических аминов из водных растворов гидрофобными растворителями и с помощью мембран [7].

Использование растворителей для извлечения amino-соединений из смеси может быть полезным, особенно если амины имеют различные растворимости в различных растворителях, но для удовлетворительных результатов необходимо провести подбор подходящего растворителя, возможно с большим количеством экспериментов. Помимо этого выбор

органических растворителей негативно сказывается на окружающую среду.

Экстракция алифатических аминов с гидрофобными растворителями протекает с извлечением алкиламинов прежде всего в молекулярной форме, о чем свидетельствует зависимость коэффициента распределения н-гептиламина от рН водного раствора, представленная на рисунке 1.

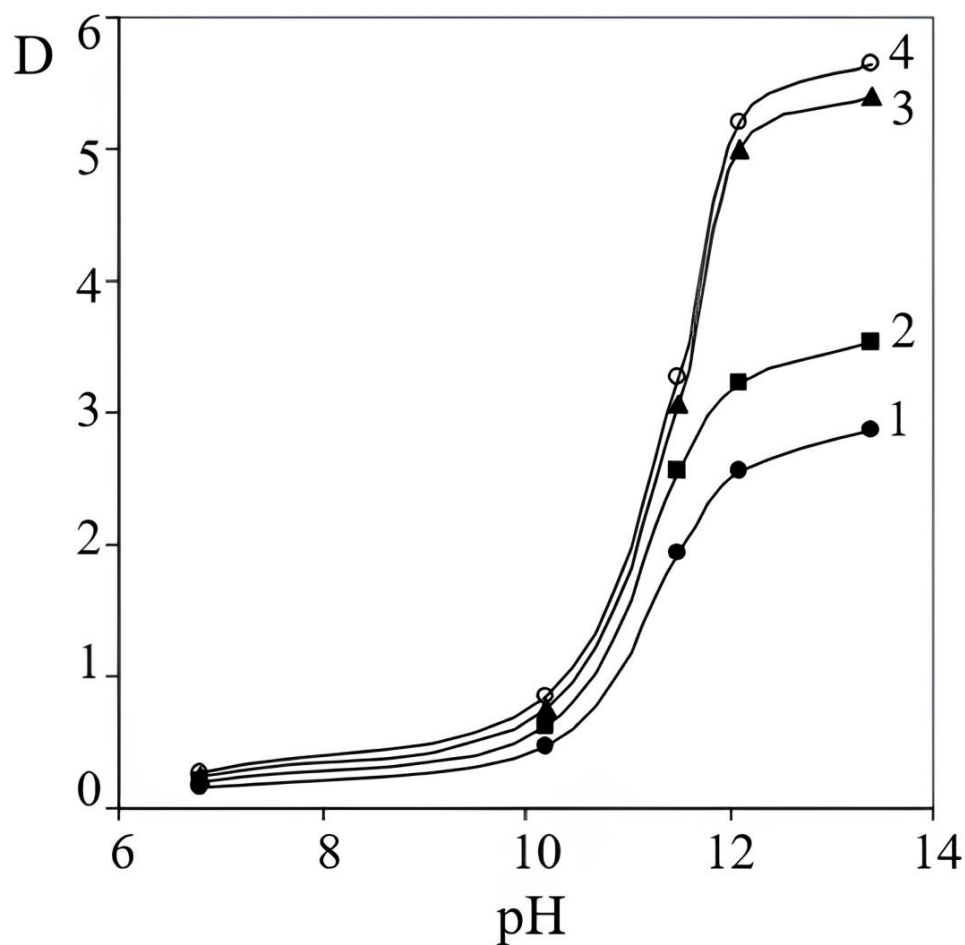


Рисунок 1 — Влияние кислотности водного раствора на степень извлечения н-гептиламина гексаном (1), CCl_4 (2), толуолом (3) и бензолом (4)

«Изотермы экстракции на рисунке 2 имеют вид прямых проходящих через начало координат, что свидетельствует об отсутствии ассоциатов извлекаемых аминов, как в водной, так и в органической фазах. Константы распределения алифатических аминов для ряда органических экстрагентов приведены в таблице 1» [1].

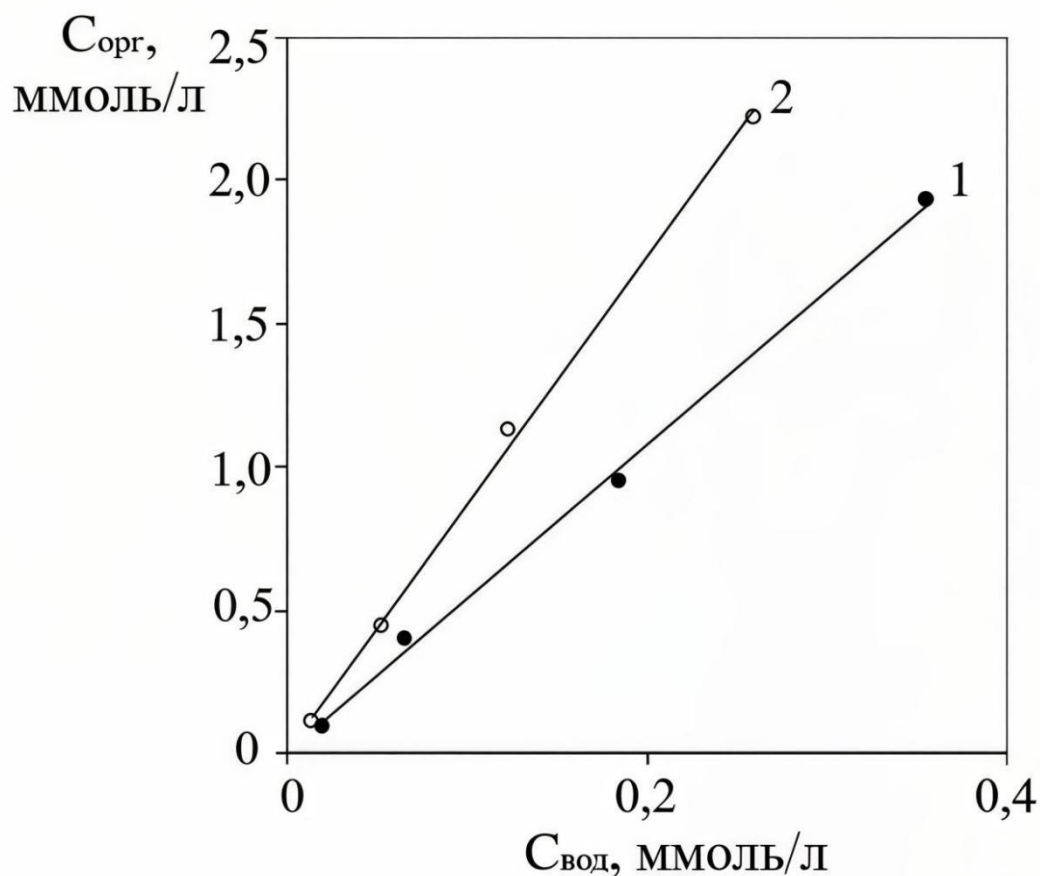


Рисунок 2 — Взаимосвязь между концентрациями н-гептиламина (1) и н-октадециламина (2) в органической ($C_{\text{орг}}$) и водной ($C_{\text{вод}}$) фазах при их экстракции толуолом (20 °С, pH 13)

Таблица 1 — Константы распределения алифатических аминов при экстракции из водного раствора органическими растворителями (20 °С, pH 13)

Амин	Экстрагент			
	Гексан	CCl_4	Толуол	Бензол
н-гептиламин	2,76	3,52	5,39	5,63
н-нониламмин	2,73	3,71	6,05	6,42
н-тетрадециламмин	2,71	4,19	7,41	7,41
н-октадециламмин	2,68	4,80	8,59	9,18

«При использовании в качестве экстрагентов CCl_4 , толуола и бензола увеличение констант распределения происходит за счет роста

углеводородной цепи алкильного радикала. Аминогруппа по причине гидратации оказывает влияние на значения констант распределения низших гомологов алкиламинов, вследствие относительно высокой растворимости этих соединений в воде константы распределения имеют низкие значения. Растворимость алифатических аминов с увеличением количества атомов углерода в алкильном радикале снижается, так как оно вызывает понижению их степени гидратации. Помимо вышесказанного увеличение количества атомов углерода повышает гидрофобное взаимодействие между алифатическими аминами и молекулами растворителя, что приводит к росту их растворимости в последних» [1].

«Явное повышение значений констант распределения алкиламинов при смене алифатического экстрагента на ароматический, вероятно, объясняется тем, что помимо Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, присутствующих в обеих системах, также могут возникать π -взаимодействия между азотом алкиламинов и ароматическими соединениями» [1].

«Определение констант распределения при различных температурах позволило установить термодинамические параметры экстракции алифатических аминов из водных растворов гидрофобными растворителями. На основании экспериментальных данных представленных на рисунке 3 были рассчитаны энтальпия, энтропия и изменения энергии Гиббса процесса экстракции» [1].

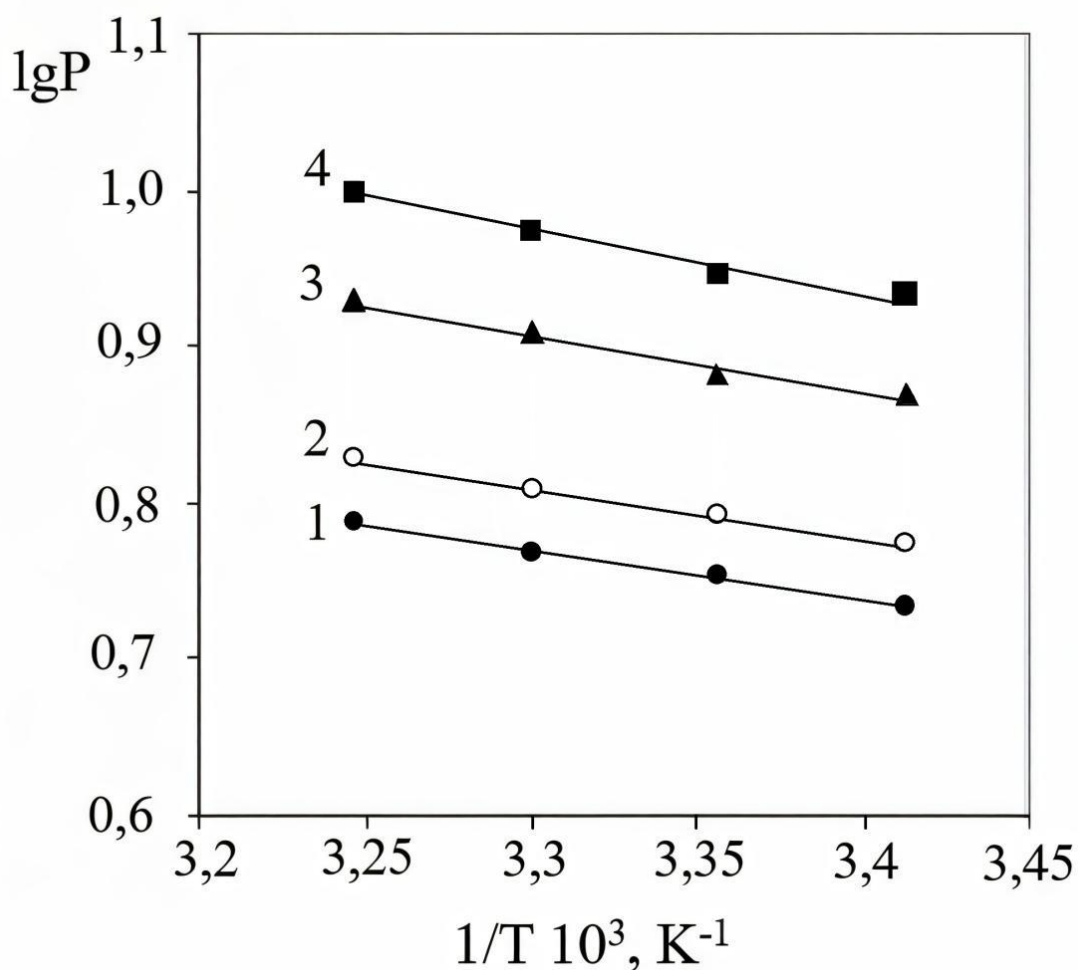


Рисунок 3 — Зависимости констант распределения н-гептиламина (1), н-нониламина (2), н-тетрадециламина (3) и н-октадециламина (4) между толуолом и водным раствором от температуры (pH = 13)

«В таблице 2 приведены термодинамические характеристики экстракции алифатических аминов из водного раствора толуолом. Влияние температуры на величины констант распределения показывает, что процессы извлечения алифатических аминов гидрофобными экстрагентами являются эндотермичными ($\Delta H > 0$). Самопроизвольность процесса экстракции ($\Delta G < 0$), обусловленная энтропийным фактором, вероятнее всего связана с гидратацией алкиламинов водной фазе» [1].

Таблица 2 — Термодинамические характеристики экстракции алифатических аминов из водного раствора толуолом (рН 13)

Амин	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	$-\Delta G_{298}$, кДж/моль
н-гептиламин	6,3	36	4,1
н-октиламин	6,3	36	4,2
н-нониламмин	6,3	36	4,4
н-ундециламмин	7,1	40	4,6
н-додециламмин	7,8	42	4,6
н-тридециламмин	7,2	41	4,7
н-тетрадециламмин	7,2	41	4,9
н-пентадециламмин	7,8	44	5,0
н-гексадециламмин	7,3	42	5,1
н-октадециламмин	7,9	45	5,2

«Линейный характер зависимости изменения энтальпии от энтропии при экстракции алифатических аминов указывает на термодинамический компенсационный эффект, свойственный гомологам. Его сущность заключается в том, что изменения констант распределения алифатических аминов, вызванные изменением энтальпии, компенсируются изменением энтропии в данном ряду соединений» [1].

Хиральные амины являются ценными строительными блоками для фармацевтических препаратов и агрохимикатов. Почти 40,00% используемых в настоящее время фармацевтических препаратов содержат в своей структуре хиральные аминокислоты. Поэтому экологичный, малоотходный и высокоэффективный синтез хиральных аминов является одним из главных приоритетов фармацевтической промышленности. Хотя производство возможно, как химическим, так и биокаталитическим способом, и уже используется ряд различных ферментов, биокаталитическое трансаминирование считается наиболее перспективным способом синтеза. Как видно на рисунке 4, фермент трансаминаза катализирует перенос аминокислотной группы от донора амина (обычно это аминокислота или простой амин) к прохиральному кетону, в результате чего образуется хиральный амин и кетон в качестве побочного продукта [20].

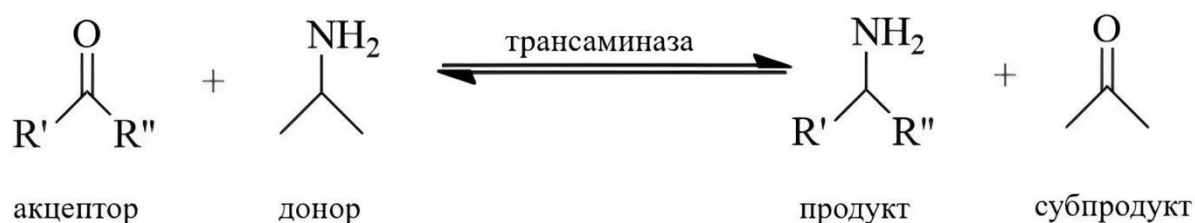


Рисунок 4 — Реакция биокаталитического переаминирования

«Использование трансаминаз имеет ряд преимуществ, в том числе высокую стереоселективность и возможность работать в мягких условиях. Тем не менее, реакция обратима и подвержена ингибированию как субстратом, так и продуктом. За последнее десятилетие было разработано несколько стратегий для преодоления этих ограничений, в том числе добавление избытка аминного донора, сдвигающего реакцию вправо, и на месте удаление побочного продукта — кетона и/или желаемого продукта — амина, чтобы предотвратить обратную реакцию и избежать ингибирования фермента» [20]. Применение избытка амина-донора достаточно только в том случае, если равновесие слегка смещено в неблагоприятную сторону, поскольку растворимость амина-донора ограничена, а наличие непрореагировавшего амина-донора считается отходом или требует дальнейшей обработки, что приводит к ухудшению экономических показателей процесса. Поэтому удаление побочного кетона и/или продукта амина на месте представляется лучшим вариантом. Уже изучено множество различных стратегий восстановления продуктов на месте, включая испарение, экстракцию или ферментативное удаление побочного продукта — кетона, одновременное удаление продукта и побочного продукта с использованием ионообменных смол и жидкостно-жидкостная экстракция или мембранное отделение целевого продукта амина. «Самым большим препятствием для всех этих стратегий является ограниченная селективность

процессов, поскольку кетоны побочных продуктов, амины-доноры и амины-продукты имеют схожий размер и поведение при распределении. Дополнительным недостатком широко используемого процесса жидкостной экстракции является прямой контакт между растворителем и биокатализатором, поскольку многие растворители негативно влияют на активность катализатора» [20]. Этого можно избежать, используя мембранный контактор. В то время как изначально для разделения двух фаз использовались микропористые мембраны, в последнее время были проведены исследования по использованию поддерживаемых жидких мембран. Поддерживаемая жидкая мембрана обычно состоит из микропористой мембраны, пропитанной гидрофобной жидкостью, и разделяет донорскую фазу (реакционную смесь) и акцепторную фазу. В этом типе процесса мембрана не выполняет активной функции, а служит только в качестве интерфейса. «Регулируя pH донорской (щелочной) и акцепторной (кислой) фаз можно избежать обратной экстракции и избирательно удалить амины из реакционной смеси, тем самым избежав ингибирования продуктом» [20]. Однако селективность экстракции между донором и продуктом была относительно низкой из-за схожих значений pK_a . В попытке избежать одновременного удаления донорного амина были заменены обычно используемые доноры амина — изопропиламин и аланин — на новые доноры амина с высокой молекулярной массой, что позволило разделить их по механизму исключения по размеру с помощью нанофильтрационных мембран. Несмотря на многообещающие результаты, было выявлено несколько ограничений, в том числе низкая активность большинства ферментов в отношении аминов с высокой молекулярной массой и одновременное удаление кетонов, которые имеют такой же размер, как и амины-продукты [20].

Для того, чтобы совместить предотвращение ингибирования образования продукта (что возможно при использовании экстракции жидкими мембранами на подложке) с селективным удалением аминов из

продукта (что возможно при сочетании высокомолекулярного продукта и извлечения продукта на месте с помощью нанофильтрации), используют метод экстракцией плотными мембранами. Вместо использования сухих микропористых мембран или жидких мембран на подложке используют гидрофобные нанофильтрационные мембраны в устройстве контактора, аналогичном тому, которое используется для извлечения жидких мембран на подложке. Благодаря такому инновационному способу работы можно избежать использования неполярной жидкости и связанного с этим риска выщелачивания. В этом случае мембрана больше не является интерфейсом, но повышает селективность процесса.

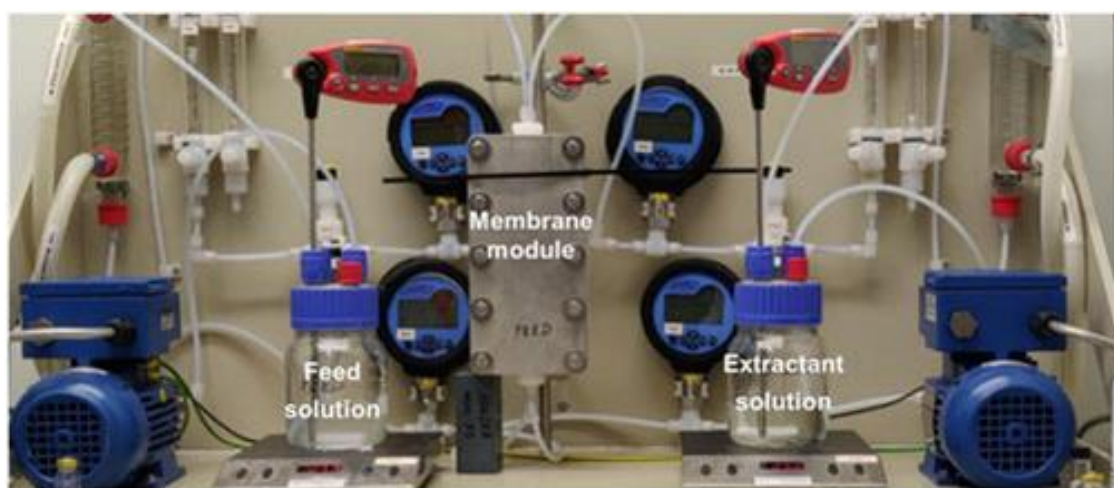


Рисунок 5 — Установка для плотного извлечения мембраны

На рисунке 5 представлена установка данного метода. «Мембранный модуль физически разделяет щелочной исходный раствор и кислотный экстрагирующий раствор, которые хранятся в стеклянных бутылках рабочим объёмом 0,4 л» [20]. Чтобы избежать утечки кислого раствора в исходный раствор, система всегда запускается путём предварительного включения насоса фазы подачи. Постоянно давление исходной фазы поддерживалось по меньшей мере на 0,1 бар выше давления экстрагирующей фазы. Избыточное давление необходимо только для того, чтобы избежать обратной диффузии.

Рассмотренный метод экстракции с использованием мембран имеет преимущество за счет достаточно высокой селективности процесса, однако, требует постоянного обновления мембран и предварительной их подготовки.

Несмотря на свои преимущества в условиях проведения эксперимента и сравнительно дешёвой стоимости экстракция уступает хроматографии в точности. Хроматография обладает способностью более тонко идентифицировать вещества в составе смеси по сравнению с экстракцией [5]. В идентификации и разделении аминов могут использоваться разнообразные типы хроматографии в зависимости от вида изучаемых аминов. К примеру, при разделении биологических аминов, используется газожидкостная хроматография [19]. Многие фармакологические и физиологические исследования были посвящены возникновению и физиологическому или биохимическому действию этих аминов, в частности катехоламинов [4].

Эксперимент включает обработку смесей аминов гексаметилдисилазаном с последующим (после завершения реакции) добавлением алифатического кетона или циклобутанона (не циклопентанона или циклогексанона). Разделение проводили на колонке с 10,00 % содержанием F-60 и программируемой температурой. Условия реакции подходят для многих биологических аминов. Гидроксильные группы, если они присутствуют, преобразуются в группы триметилсилилового эфира. Первичные амины превращаются в продукты конденсации кетонов в результате реакции с ацетоном или циклобутанонам [16]. Вторичные аминные группы не изменяются, хотя с некоторыми кетонами могут наблюдаться продукты конденсации. Третичные амины не изучались, но из других работ известно, что аминная группа остаётся неизменной в этих условиях. Если необходимо изучить несколько аминов, рекомендуется использовать процедуру разделения с программированием температуры [6].

Одна из основных проблем при разработке методики газожидкостной хроматографии для использования с полифункциональными соединениями, такими как катехоламины, заключается в том, что на стадии превращения в

производные может образовываться множество продуктов, благодаря их высокой реакционной способности. Если используются неклассические реагенты, приводящие к производным, которые стабильны в газовой фазе, но не могут быть выделены для классического аналитического исследования, то может оказаться невозможным охарактеризовать пути реакции с помощью хорошо известных методов [11].

Наиболее очевидными путями получения летучих производных являются ацилирование (как гидроксильных, так и аминогрупп), реакция с гексаметилдисилазаном с образованием о-триметилсилиловых эфиров и реакция с кетонами, с дополнительными реагентами или без них, с образованием оксазолидинов. Ацильные производные биологических аминов могут быть разделены методом газовой хроматографии, но воспроизводимый и количественный перевод катехоламинов в производные затруднён, вероятно, из-за высокой реакционной способности бензилгидроксильной группы [12].

К группе физических методов разделения аминов относятся кристаллизация и дистилляция. Кристаллизация представляет собой процесс превращения раствора в твёрдый кристаллический продукт с высокой степенью очистки [17]. Для создания кристаллической фазы, позволяющей проводить разделение сложных систем, был использован принцип диссоциативной экстракции. Эта несколько новая стратегия описана на примере разделения близких по температуре кипения смесей замещённых анилинов, N-замещённых анилинов и замещённых пиперазинов путём селективной кристаллизации с ароматическими сульфокислотами. Этот двухфазный метод использует разницу между константами диссоциации и разницей между коэффициентами распределения компонентов смеси. Одноступенчатая диссоциационная экстракция включает уравнивание смеси органических кислот (или оснований), растворённых в подходящем растворителе, не смешивающемся с водой, с водной фазой, содержащей нейтрализующий агент в стехиометрически недостаточном количестве; т.е.

количество нейтрализующего агента как раз достаточно для нейтрализации более сильного компонента смеси. Конкуренция за нейтрализующий агент между компонентами смеси в водной фазе приводит к преимущественной нейтрализации более сильного компонента. Это приводит к обогащению водной фазы более сильной кислотой (или основанием) в виде соответствующей соли, в то время как органическая фаза обогащается более слабой кислотой (или основанием) [9].

Метод был расширен до газожидкостного режима для разделения замещённых анилинов, когда безводный газообразный HCl непосредственно вводили в раствор анилинов в подходящем органическом растворителе. Затем продукт нейтрализации выделялся в виде отдельной твёрдой кристаллической фазы или в виде вязкой жидкой фазы. Было сочтено желательным использовать жидкий или твёрдый нейтрализующий агент, который избирательно реагировал бы с одним из компонентов и выделялся в виде отдельной фазы, предпочтительно твёрдой кристаллической фазы. Ароматические сульфокислоты, такие как п-толуолсульфоновая и п-ксилолсульфоновая, используются для разделения смесей аминов, используя преимущества ограниченной растворимости комплексов, которые эти кислоты образуют с аминами, в некоторых органических растворителях. В большинстве случаев в качестве органической среды использовали н-гептан, поскольку ожидалось, что растворимость комплексов в этой среде будет низкой. Когда одним из компонентов смеси был анилин, к н-гептану добавляли от 5,00 % до 10,00 % толуола по объёму для повышения растворимости анилина в н-гептане. В разделение замещённых анилинов, пиперазинов и 2,6-ксиленола/п-крезола были достигнуты очень высокие значения коэффициентов разделения, что говорит о возможном использовании одноступенчатой операции для практически полного разделения. Однако, недостатком этого метода является повышенная длительность процесса [9].

Дистилляция представляет собой один из наиболее распространённых и эффективных методов разделения аминов, а также других органических соединений. Этот процесс основывается на различиях в температурах кипения веществ и позволяет отделять компоненты смеси, превращая их из жидкого состояния в газообразное и обратно в жидкое [14].

Амины, содержащие примеси, помещаются в дистилляционную колонну. Важным фактором является обеспечение однородности смеси для достижения стабильных результатов. Смесь нагревается до температуры, достаточной для испарения более летучих компонентов. Температуру следует тщательно контролировать, чтобы избежать перегрева, а вследствие разложения аминов. Пары, образующиеся в процессе нагревания, поднимаются вверх по колонне и конденсируются при контакте с холодной поверхностью конденсатора. Конденсат собирается в отдельной ёмкости. Поскольку дистилляция может быть многоступенчатой, важно контролировать отбор фракций на различных стадиях, чтобы извлечь необходимый амин в высокой чистоте [14].

Этот метод может быть использован, если амины имеют заметно разные температуры кипения, хотя это может быть затруднительно из-за их схожих свойств.

Группа химических методов состоит из методов с реакцией образования производных и комплексообразования. Разделение аминов с образованием производных представляет собой особый подход в аналитической химии и химической технологии. Проблема аминов заключается в их нечувствительности ко многим методам, таким как УФ-детекторы, электрохимические детекторы, флуоресцентные детекторы, детекторы электропроводности и т.д. Использование в анализе производных открывает возможность для использования различных методов исследования и получения новых данных. Сущность метода подразумевает в себе получение производных за счёт химической реакции аминов с реагентами. Производные аминов благодаря своим свойствам, отличающимся от

исходных аминов, таких как летучесть, растворимость, стабильность, упрощают их разделение и анализ [1].

Существует несколько типов реакций для образования производных:

- Нуклеофильные реакции;
- Образование солей;
- Реакции с использованием специальных реагентов для получения производных.

В практическом применении распространенным подходом к решению этой проблемы является реакция с использованием хромофорных реагентов, обладающих высокой способностью поглощать ультрафиолетовое излучение, таких как п-нитрофенилацетамиды, тринитробензолсульфонат и родственные нитрофенилы, п-бензохинон, 1,2-нафтохинон-4-сульфонат, а также некоторые трифторметансульфонаты акридиния. Помимо упомянутых выше производных веществ, разделение аминных препаратов на эфедрин, псевдоэфедрин, метамфетамин, фенилпропаноламин, фентермин, фенметразин и амфетамин было достигнуто путем превращения аминов в сульфаниламиды, а также использования замещённых амидов для улучшения обнаруживаемости и хроматографических свойств. Все эти анализы первичных и вторичных аминов были осуществимы, поскольку они легко реагируют с хлоридами кислот с образованием замещённых амидов в основных условиях, как показано в уравнении на рисунке 6.

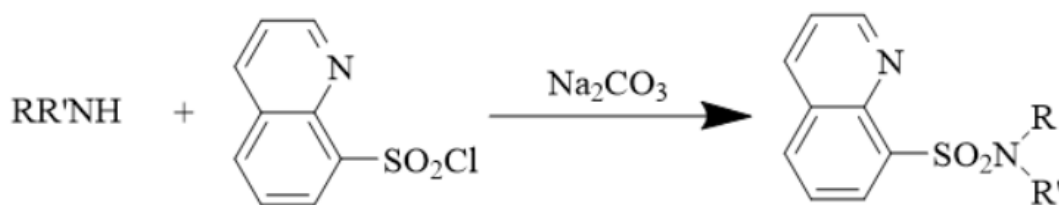


Рисунок 6 — Реакция аминов с хлоридами кислот, с образованием замещённых амидов

В качестве производного агента было выбрано соединение 8-хинолинсульфонилхлорид, поскольку он подвержен нуклеофильному воздействию аминов, а также из-за сильного поглощения ультрафиолетового

излучения образующимися сульфаниламидами. Данным методом можно успешно выделить одиннадцать аминов, а именно: метиламин, этиламин, пропиламин, бутиламин, пентиламин, гептиламин, октиламин, диметиламин, диэтиламин, дипропиламин и дибутиламин. Однако, из-за требуемых промежуточных этапов этот способ не удобен в промышленном производстве.

Метод разделения аминов с использованием комплексообразования в сущности похож на метод с реакцией образования производных, но имеет свои принципы. Основа метода состоит в образовании комплексных соединений, через взаимодействие между центральным ионом и аминами, которые позволяют улучшить селективность и эффективность разделения. Образование комплексов может изменить физико-химические свойства аминов, такие как растворимость, стабильность и летучесть, что облегчает их разделение. Комплексы могут быть более стабильными для определённых аминов, что позволяет осуществлять селективное выделение из сложных смесей. Примеры комплексообразующих реакций [15]:

- Комплексы с переходными металлами, как медь или никель. Эти соединения помогают разделять амины по их взаимодействию с металлом.
- Комплексы с лантаноидными и актинидными ионами, которые становятся стабильными с аминами и подходят для выделения.
- Формирование ионных комплексов, когда амины реагируют с кислотами, образуя соединения, которые легче отделить.

Для разделения аминов можно использовать совместно другие методы, такие как экстракция и хроматография. Эффективность разделения зависит от условий, как pH, температура и концентрация реагентов. Не исключено, что могут образовываться побочные продукты.

К биотехнологическим методам относится ферментация. Диамины, такие как 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан и 1,5-диаминопентан, являются важными химическими веществами, поскольку их можно

использовать для многих промышленных целей, включая агрохимикаты, фармацевтические препараты и поверхностно-активные вещества. Что особенно важно, диамины могут быть использованы в качестве строительных блоков для синтеза нейлонов [13].

В настоящее время диамины синтезируются с использованием токсичных соединений, таких как цианистый водород и акрилонитрил, или с применением дорогостоящих катализаторов, таких как фталимид щелочного металла. Создание успешных биофабрик для замены современных нефтехимических процессов активно продолжается в связи с растущей обеспокоенностью экологическими проблемами, изменением климата и ограниченностью ресурсов. Благодаря достижениям биотехнологии микроорганизмы теперь могут быть сконструированы для производства множества ценных химических веществ. Сущность метода заключается в создании штаммов, культивировании микроорганизмов в среде для ферментации, и последующем выделении аминов, которое может быть достигнуто с помощью центрифугирования, экстракции, дистилляции [13].

Несмотря на успехи, достигнутые в разработке систем получения диаминов на биооснове, ферментативное производство часто приводит к низкой концентрации продуктов в виде солей и накоплению побочных продуктов, таких как органические и аминокислоты, в ферментационном бульоне. Таким образом, для обеспечения экономически привлекательного биопроцесса необходимо разработать эффективный процесс разделения и очистки диаминов на биооснове.

На основании вышеизложенного, перечисленные методы хоть и имеют свои преимущества, все же недостаточно хороши для промышленных масштабов. Создание усовершенствованного метода селективного разделения аминов позволило бы сократить появление образующихся отходов, расходы на реализацию и время проведения процесса.

2 Результаты и обсуждения

2.1 Разделение аминов в виде их трихлорацетатов

Недавние научные исследования неравновесных молекулярных механизмов с использованием трихлоруксусной кислоты (ТХУ) вдохновили ученых на разработку нового метода разделения аминов. Простота в реализации, доступность и низкая стоимость кислоты предоставляют методу дальнейшее развитие в области химической технологии. Преимуществом данной разработки является селективность разделения, за счет возможности проведения простой реакции декарбоксилирования.

Трихлоруксусная кислота была выбрана из вариантов кислот, подходящих для подобных процессов. Она имеет высокую кислотность и реакционную способность, что делает ее эффективной для протонирования аминов и образования солей. При взаимодействии ТХУ с амином происходит протонирование последнего, что увеличивает его положительный заряд. Это делает амин более реакционноспособным и способствует дальнейшим реакциям. Протонированный амин реагирует с трихлоруксусной кислотой, образуя аминую соль. Образование этой соли происходит через электрофильное присоединение, где амин выступает как нуклеофил, а ТХУ - как электрофил. ТХУ обеспечивает временное протонирование, а контролируемое по времени декарбоксилирование высвобождает летучий CO_2 и хлороформ в качестве единственного отхода, который можно в направлении безотходного производства применять в качестве растворителя [21].

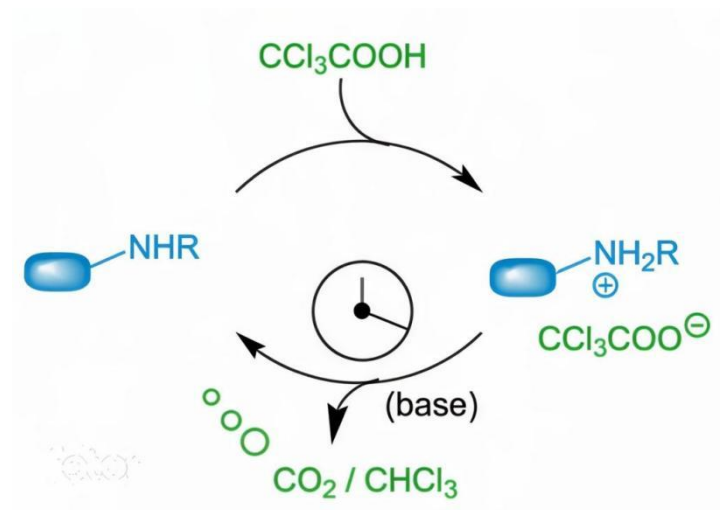


Рисунок 7 - Механизм реакции

Для повышения выхода выпавшей в осадок соли амина целесообразнее проводить реакцию при определённых параметрах. По имеющимся данным исследования очистки модельной смеси был сделан вывод, что: избыток раствора ТХУ в трехмольном эквиваленте приводит к полному прореагированию амина с образованием соли. Для этого в смесь дициклогексиламина и нафталина в равном мольном соотношении добавляют ТХУ, растворённую в этилацетате. Осаждение соли амина позволило удалить нафталин в растворе [21].

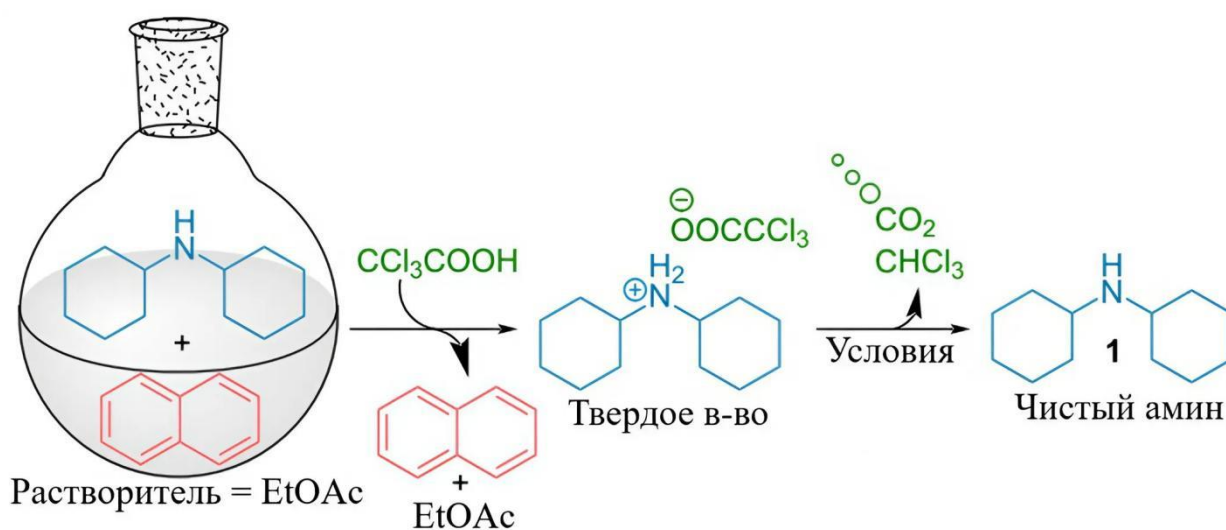


Рисунок 8 - Осаждение соли и получение чистого амина

В данной работе для выбора более подходящего растворителя, был совершён синтез солей амина с разными инертными веществами. Установлено, что при использовании петролейного эфира в качестве растворителя, выход образовавшегося продукта выше.

Таблица 3 — Данные об использованных растворителях

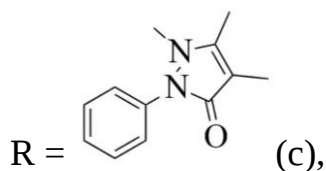
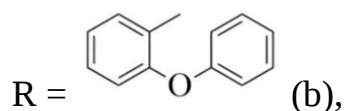
Амин	Растворитель	Выход, %
Гексиламин	Этилацетат	-
	Нефрас	93,91
	Петролейный эфир	99,00

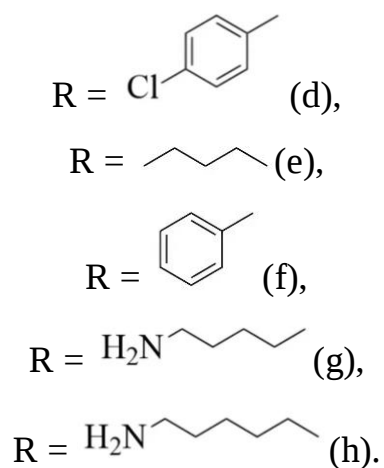
Выход гексиламина с этилацетатом не вышел, потому как осадок выпал в следовых количествах, на фильтре осадок не задержался. Этилацетат оказался нестабильным растворителем. Для дальнейшего исследования с аминами был взят петролейный эфир, так как с ним получается более высокий выход.

Полученные при синтезе данные о выходе образовавшихся солей :



Рисунок 9 - Реакция синтеза амина с трихлоруксусной кислотой





Для синтеза трихлорацетатов аминов была собрана фильтровальная установка, которая состоит из фильтра Шотта, насадки Вюрца и колбы. Нижний притёртый шлиф насадки входит в шлиф-муфту колбы, а керн отвода со шлифом входит в вакуумную трубку. Осадок отфильтровывается за счёт вакуума до постоянной массы.



Рисунок 10 - Фильтровальная установка

Трихлоруксусная кислота смешивается с растворителем в стакане, затем добавляется амин, заранее взвешенный на аналитических весах. С петролейным эфиром все исследуемые амины не растворились сразу, выпадение осадка ускорило перемешивание раствора. При синтезе **1e** раствор начал дымиться, но как и остальные образцы через некоторое время выпал в осадок. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают от растворителя на описанной выше установке. Контроль массы во время фильтрации проводился каждый час, до достижения постоянного значения, при допустимой отклонении в 0,0001 г. Готовые образцы были перенесены в закрытые пластиковые колбы.



Рисунок 11 - Образование осадка **2h**

По экспериментальным данным наименьший выход продукта у **2h**. Вероятно это связано из-за протекания тримолекулярной реакции. Большинство образовавшихся осадков были белого цвета, некоторые имели слегка желтоватый оттенок.



Рисунок 12 - Полученные образцы

Также были определены температуры плавления. В дальнейших исследованиях данные о температуре помогут предположить о наличии зависимости аминов с определёнными параметрами.

Таблица 4 — Данные о температурах плавления полученных солей

Соль	Температура, °C
2a	66-70
2b	125-150
2c	100,4
2d	130-140
2e	95-98
2f	125-190
2g	125-145
2h	110-135

Как видно из таблицы, полученные значения подтверждают нашу теорию о том, что у трихлорацетатов разные температуры плавления.

Температуры плавления были измерены на шарике термометра. Легче всего процесс разложения происходил у **2a**, при невысоких температурах и с небольшим диапазоном. Разложение кристаллов **2a** выглядело как ускоренное таяние льда. Такое же разложение, но при более высокой температуре происходило у **2c**. Относительно других образцов разложение **2e** протекало при средних температурах с кипением. Остальные соли **2b**, **2d**, **2f**, **2g**, **2h** разлагались при очень высоких температурах. Все, кроме **2h**, начинали испаряться со 120,00 °C до 125,00 °C, затем закипали. Широкий диапазон измеренных температур объясняется сложным протеканием реакции разложения соли, так как при нагревании образуются газообразный хлороформ и углекислый газ. Выделяющиеся продукты влияют на процесс определения температуры разложения индивидуального амина. По этой причине был проведен дериватографический анализ, для получения более точной и подробной информации.

Дериватограф — это аналитический прибор, используемый для изучения термических свойств материалов. Он позволяет исследовать изменения массы, температуры и другие термические характеристики образцов при нагревании или охлаждении. В процессе дериватографического анализа можно выявить различные термические события, такие как плавление, кристаллизация, разложение и другие реакции, которые происходят с образцом при изменении температуры.

В контексте исследования селективного разделения аминов в форме их трихлорацетатов дериватограф может сыграть ключевую роль. Анализ получившихся солей аминов позволит установить различные термические свойства каждого из них, что может быть связано с их структурными особенностями.

При проведении эксперимента можно выявить следующие зависимости:

1. Температура плавления: первичные, вторичные и третичные амины могут образовывать трихлорацетаты с различными температурами плавления. Эти различия могут служить индикатором структурных отличий между

аминокислотами и их производными. Например, первичные амины обычно образуют более стабильные соли, которые имеют более высокие температуры плавления по сравнению с аналогами вторичных и третичных.

2. Тепловые эффекты: дериватограф может показать, какие экзотермические или эндотермические процессы происходят при нагревании солей. Это может помочь в понимании взаимодействий между аминами и трихлорацетатами, а также в оценке стабильности полученных соединений.

3. Массовые изменения: изменения массы при нагревании могут свидетельствовать о разложении солей, что также может зависеть от структуры амина. Например, третичные амины могут вести себя иначе по сравнению с первичными и вторичными в термическом плане, что можно будет наблюдать по изменениям массы.

Таким образом, дериватограф является важным инструментом в исследовании термических характеристик трихлорацетатов аминов, позволяя установить зависимости, которые помогут в дальнейшем развитии методов их селективного разделения и очистки.

Полученные данные после дериватографического анализа трихлорацетатов аминов могут быть использованы для нескольких целей и дальнейших исследований:

- Разработка стандартов: на основе полученных данных можно создать стандарты для идентификации и классификации различных аминов и их производных, что может быть полезно в аналитической химии для контроля качества и мониторинга производственных процессов.

- Понимание структурных особенностей: анализ термических свойств может помочь в выявлении зависимостей между структурой амина и его термическими характеристиками. Например, можно установить, как наличие определённых функциональных групп влияет на стабильность и реакционную способность. Это знание может быть полезным для синтеза новых аминов с заданными свойствами.

— Оптимизация процессов разделения: знание температур плавления и термических свойств различных трихлорацетатов позволит оптимизировать методы их разделения. Это может включать выбор наиболее подходящих условий для дистилляции или кристаллизации, что повысит эффективность очистки аминов.

Исходя из этого, результаты дериватографического анализа трихлорацетатов аминов открывают широкий спектр возможностей для дальнейшего использования в научных и производственных целях, способствуя улучшению методов обработки и применения аминов в различных отраслях.

2.2 Характеристика используемых реагентов

Амины — органические соединения, которые являются производными аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. Их применение обширно и находит место во многих отраслях нашей жизни. Основная их часть используется для изготовления лекарственных препаратов в фармацевтической промышленности и минеральных удобрений в сельском хозяйстве, а также в производстве взрывчатых веществ, красителей, растворителей и др. Классификация аминов разделяется по числу замещённых атомов водорода, по характеру органической группы, связанной с азотом и по числу амино-групп в молекуле. Они имеют высокую реакционную способность, взаимодействуют со многими веществами. Для них характерны основные свойства, обусловленные наличием неподеленной электронной пары на атоме азота. Низшие амины хорошо растворимы в воде, но с увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость уменьшается. При комнатной температуре низшие амины находятся в газообразном состоянии, высшие амины до 12 атомов углерода в виде жидкости, а амины с более длинными заместителями в виде твёрдых веществ.

Трихлоруксусная кислота — это монокарбоновая кислота, которая представляет собой уксусную кислоту, в которой все три метильных водорода замещены хлором. Она является метаболитом, канцерогенным веществом и метаболитом мышей. Она функционально связана с уксусной кислотой. Это сопряжённая кислота трихлорацетата, в твёрдом состоянии представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Она поглощает влагу из воздуха и образует сироп. Она растворяется в воде с выделением тепла. Разъедает металлы и ткани.

«Петролейный эфир — смесь насыщенных алифатических углеводородов, главным образом C_5 – C_6 нормального и изостроения; относится к нефтяным растворителям — т. н. нефрас-П4-30/80. Бесцветная прозрачная жидкость с пределами выкипания от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность от 650 кг/м^3 до 695 кг/м^3 ; содержание примесей (ненасыщенных и ароматических углеводородов, воды, серы и прочее); нормируется; пожароопасен; токсичен. Получают в основном отгоном лёгкой фракции из бензинов прямой перегонки нефти или продуктов гидрокрекинга, а также синтезом из CO и H_2 в присутствии катализатора. Применяется в промышленности и лабораторной практике в качестве растворителя или экстрагента смол, жиров, углеводородов, эфирных масел и др.» [2].

«Этилацетат, уксусноэтиловый эфир, $CH_3COOC_2H_5$. Бесцветная летучая жидкость с приятным запахом, температура кипения $77,10\text{ }^{\circ}\text{C}$; хорошо растворяется в этаноле, эфире, хлороформе, плохо в воде; горит, смеси с воздухом (от 2,18 % до 11,4 % по объёму этилацетата) взрывоопасны. Обладает свойствами сложных эфиров — подвергается гидролизу, переэтерификации, аминолизу. В промышленности получают по реакции Тищенко из ацетальдегида; этерификацией уксусной кислоты этанолом или её взаимодействием с этиленом в присутствии H_2SO_4 . Применяют как растворитель жиров, восков, эфиров целлюлозы, экстрагент в жидкостной экстракции, компонент подвижной фазы в жидкостной хроматографии. Малотоксичен» [3].

2.3 Дериватографический анализ

Название прибора дериватограф происходит от латинского слова *derivatio*, что означает «отклонение» и греческого слова *grapho* - «пишу». Дериватографический анализ состоит из двух совмещённых исследований: дифференциальный термический анализ (ДТА) с термогравиметрией (ТГА) [18].



Рисунок 13 - Дериватограф

ДТА показывает изменение количества энергии исследуемого образца, сравнивая её с образцом сравнения, которым обычно выступает пустой алюминиевый тигль или тигль наполненный таким же материалом, из которого сам состоит.

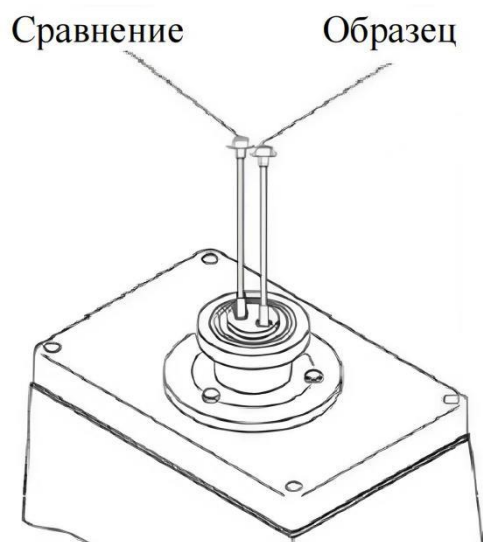


Рисунок 14 - Схема тиглей

ТГА показывает как изменяется масса исследуемого образца при разложении. Анализ протекает до достижения 200 °С. Были исследованы образцы **2a** и **2f**, результаты представлены на рисунках 14 и 15 соответственно.

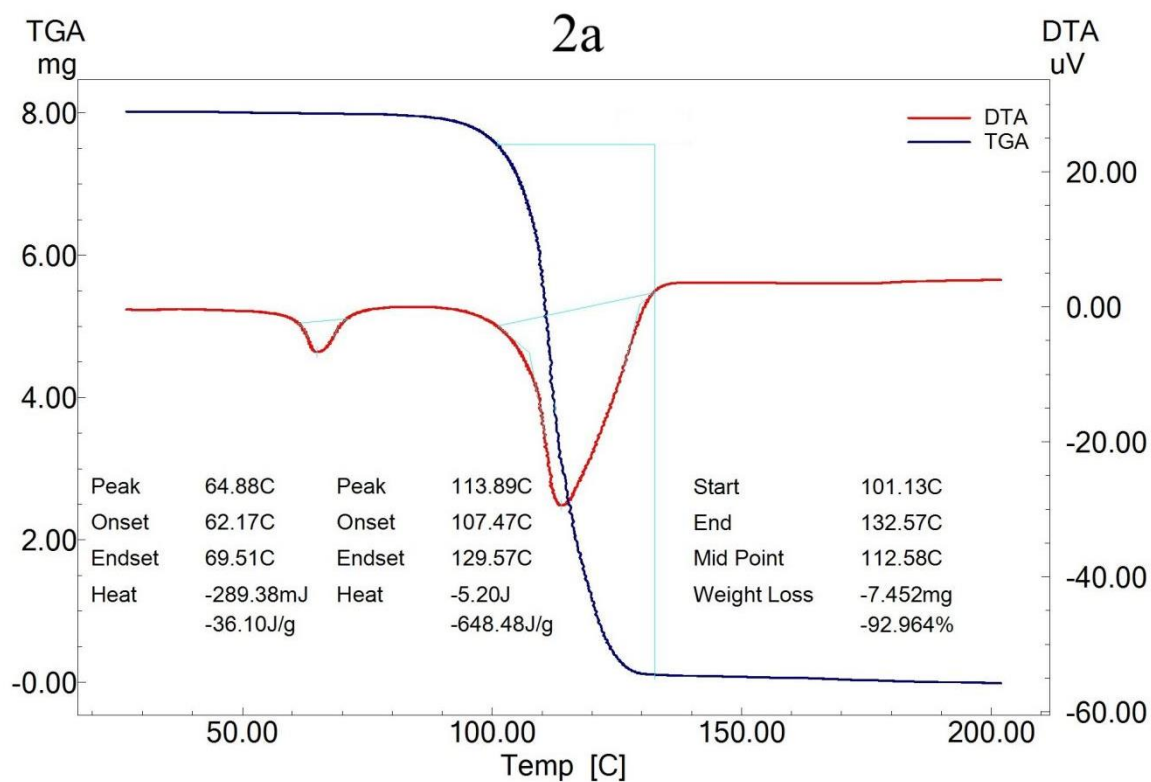


Рисунок 15 - Дериватографический анализ **2a**

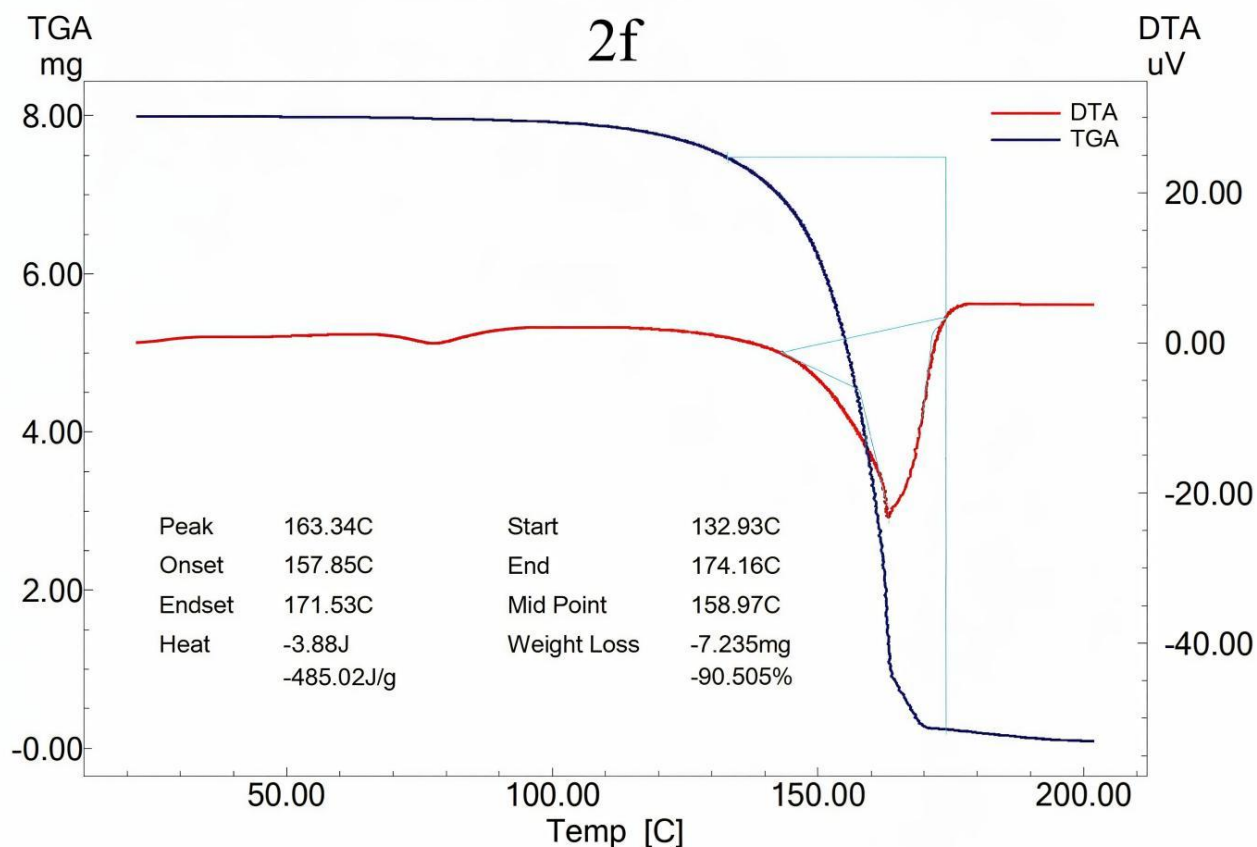
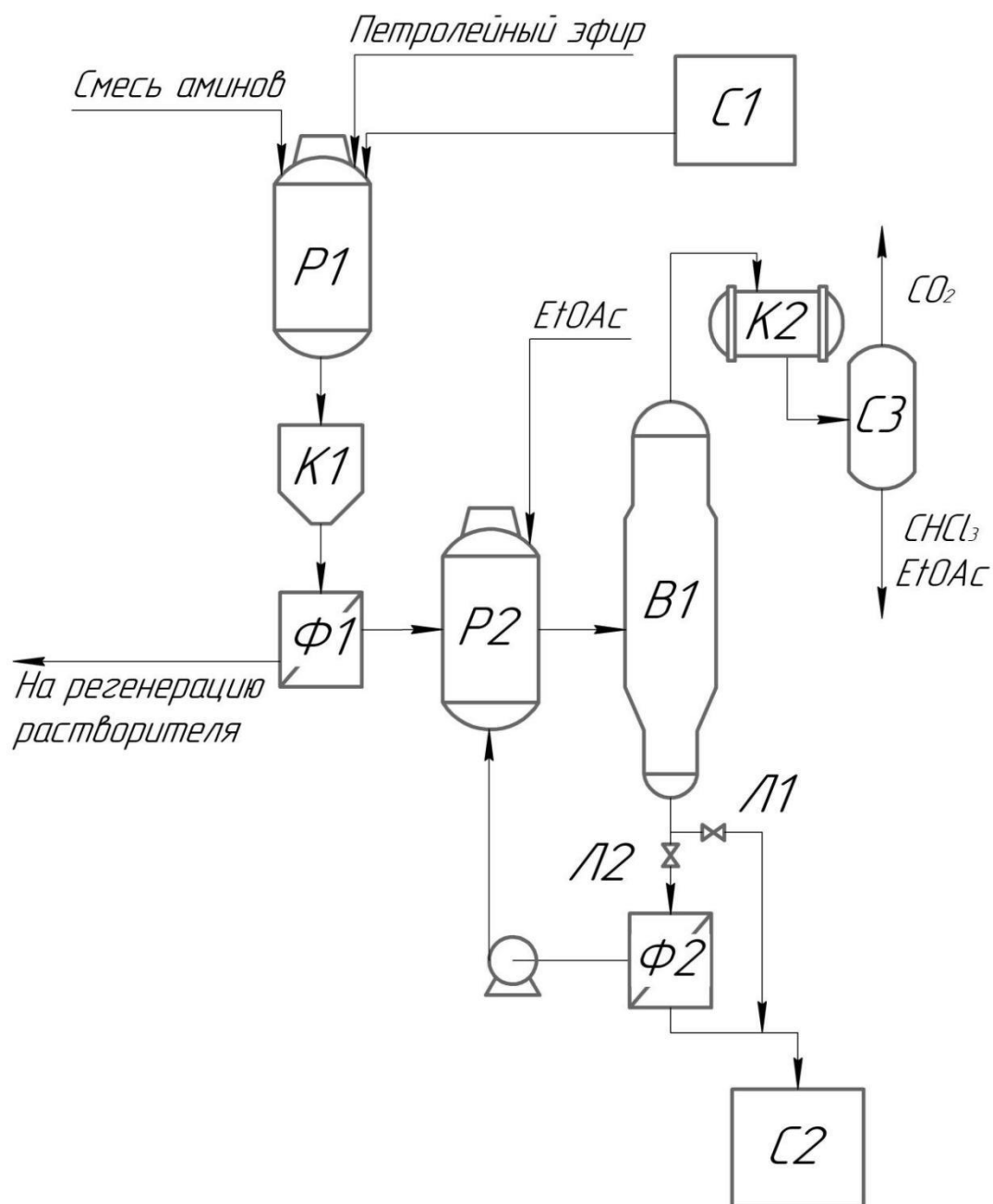


Рисунок 16 - Дериватографический анализ **2f**

Как видно из графиков, реакция эндотермическая, так как пики ДТА направлены вниз. Оба графика имеют по два пика ДТА на кривой, но первые пики проявляются без изменения кривой ТГА, что говорит о возможном фазовом переходе. При дальнейшем нагревании проявляются вторые пики ДТА с изменением массы образца, о чем свидетельствует кривая ТГА. Одновременное изменение двух кривых является подтверждением начала процесса разложения. Анализ позволил выявить температуры разложения солей, которые необходимы для выделения индивидуального амина.

2.4 Технологическая схема процесса



P1, P2 - реакторы; K1 - кристаллизатор; K2 - конденсатор; Ф1, Ф2 - фильтры; B1 - вакуумная колонна; С1, С2 - сборники; С3 - сепарационная колонна; Л1, Л2 - линии смены потока.

Рисунок 17 - Технологическая схема процесса разделения аминов

В реактор P1 подаётся смесь аминов, состоящая из аминов 1, петролейный эфир и трихлоруксусная кислота с ёмкости С1. Реакция с

получением кристаллов протекает при стандартных условиях, однако, не все амины сразу выпадают в осадок, контроль протекания реакции осуществляется через смотровое окно реактора. В этом случае для сокращения времени пребывания смеси в реакторе технологическая схема дополнена кристаллизатором К1. Кристаллизатор К1 и реактор Р1 оснащены якорными мешалками, для эффективного удаления кристаллов из оборудования. Кристаллическая взвесь в растворителе поступает на фильтр Ф1, где отделившийся растворитель с не прореагировавшими исходным сырьём поступает на регенерацию, а затем в рецикл. Отфильтрованные кристаллы смешиваются с этилацетатом в реакторе Р2 образуя соли - трихлорацетаты аминов 2, затем поступают в вакуумную колонну В1, где за счёт вакуума и определённой температуры разделяются на газ и жидкость. Порядок выделения индивидуальных аминов из смеси строится на их температурах разложения: первым будет выделяться тот амин, температура которого ниже других аминов. Температура подбирается на основании данных полученных дериватографическим анализом. Газовая фаза, состоящая из углекислого газа, этилацетата и хлороформа поступает в конденсатор К2 для конденсации паров последних двух составляющих. После конденсатора смесь поступает в сепарационную колонну С3, где углекислый газ выходит на линию заполнения газовых баллонов, а смесь жидких этилацетата и хлороформа поступает на разделение. Выделенный этилацетат отправляется на рецикл, а полученный хлороформ на продажу реактивов. Кубовый остаток в виде смеси чистого амина 1 и соли амина 2 проходит через фильтр Ф2, откуда отфильтрованный индивидуальный амин 1 попадает в сборник С2, а соль амина 2 поступает на всас центробежного насоса в реактор Р2, для последующего выделения индивидуального амина. Поток для кубового остатка имеет два ответвления, благодаря которым установку можно использовать не только для разделения смесей аминов (линия Л2), но и для очистки сырья от конкретного амина (линия Л1). Для смены направления потока после вакуумной колонны установлены арматуры.

Арматуры связаны между собой таким образом, что при открытии одной автоматически закрывается другая. В случае смеси аминов, последний индивидуальный амин будет проходить через Л1, как при очистке одного амина, потому как с ним уже не содержатся соли других аминов.

2.5 Материальный баланс

Для расчета материального баланса массу потока смеси аминов G , состоящую из **1a** и **1b** в соотношении 1:1, примем за 1000 кг. Технологическую схему условно поделим на два узла, где первый узел состоит из С1-Р1-К1-Ф1, а второй из Р2-В1-К2-С3-Ф2-С2. Конверсии K_1 и K_2 выделяемых аминов примем равными выходу продукта в ходе эксперимента, 99,00 % у **1a** и 98,00 % у **1b** соответственно. Селективность S процесса составляет 100,00 %, так как реакция идёт на прямую без образования побочных продуктов.

Первый узел содержит в себе один материальный баланс, основанный на реакции получения кристаллов солей - трихлорацетатов (ТХА) соответствующих аминов. В качестве растворителя выступает петролейный эфир, который подаётся массой m 2500 кг. В дальнейшем в роли растворителя будет выступать этилацетат. Их массы были рассчитаны из соотношения с экспериментальными данными, поэтому в основных расчётах они принимать участия не будут.

1) Получение трихлорацетатов аминов.

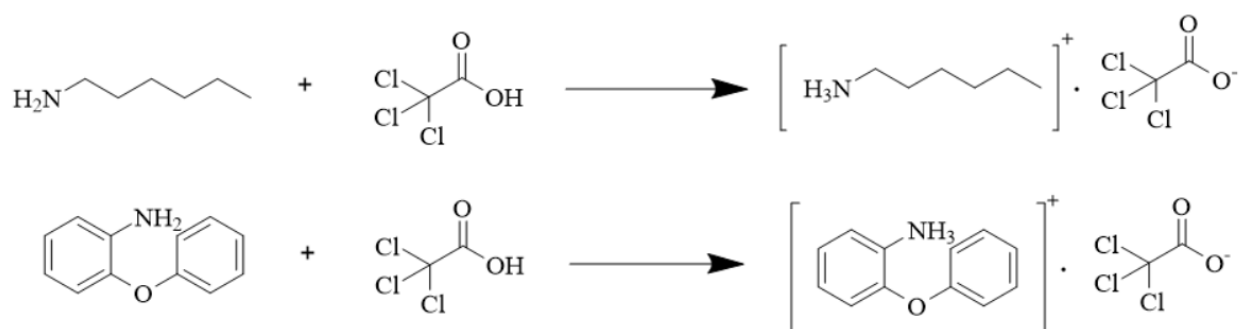


Рисунок 18 - Реакция образования **2a** и **2b**

Исходные данные и величины:

$G = 1000$ кг;

$K_1 = 99,00$ %;

$K_2 = 98,00$ %;

$S = 100,00$ %;

m (петролейный эфир) = 2500 кг.

$$n = \frac{m}{M} \quad (1)$$

где n - количество вещества, кмоль;

m - масса вещества, кг;

M - молярная масса, кг/кмоль.

$$n_0(\text{петролейный эфир}) = \frac{2500 \text{ кг}}{82,2 \text{ кг/кмоль}} = 30,4136 \text{ кмоль}$$

$$n_0(\mathbf{1a}) = \frac{500 \text{ кг}}{101 \text{ кг/кмоль}} = 4,9505 \text{ кмоль}$$

$$n_0(\mathbf{1b}) = \frac{500 \text{ кг}}{185,22 \text{ кг/кмоль}} = 2,6995 \text{ кмоль}$$

$$n_0(\text{смесь } \mathbf{1a} \text{ и } \mathbf{1b}) = 4,9505 \text{ кмоль} + 2,6995 \text{ кмоль} = 7,6500 \text{ кмоль}$$

$$n_0(\text{ТХУ}) = 7,6500 \text{ кмоль} \cdot 0,8 = 6,1200 \text{ кмоль}$$

$$m = n \cdot M \quad (2)$$

$$m_0(\text{ТХУ}) = 6,1200 \text{ кмоль} \cdot 163,4 \text{ кг/кмоль} = 1000,01 \text{ кг}$$

$$m(\mathbf{2a}) = 500 \text{ кг} \cdot 0,99 = 495 \text{ кг}$$

$$n(\mathbf{2a}) = \frac{495 \text{ кг}}{101 \text{ кг/кмоль}} = 1,8722 \text{ кмоль}$$

$$m(\mathbf{2b}) = 500 \text{ кг} \cdot 0,98 = 490 \text{ кг}$$

$$n(\mathbf{2b}) = \frac{490 \text{ кг}}{185,22 \text{ кг/кмоль}} = 1,4055 \text{ кмоль}$$

$$n(\text{смесь } \mathbf{2a} \text{ и } \mathbf{2b}) = 1,8722 \text{ кмоль} + 1,4055 \text{ кмоль} = 3,2777 \text{ кмоль}$$

$$n(\text{ТХУ}) = 6,1200 \text{ кмоль} - 3,2777 \text{ кмоль} = 2,8423 \text{ кмоль}$$

$$m(\text{ТХУ}) = 2,8423 \text{ кмоль} \cdot 163,4 \text{ кг/кмоль} = 464,43 \text{ кг}$$

$$n(\mathbf{1a}) = 4,9505 \text{ кмоль} - 1,8722 \text{ кмоль} = 3,0783 \text{ кмоль}$$

$$m(\mathbf{1a}) = 3,0783 \text{ кмоль} \cdot 101 \text{ кг/кмоль} = 310,91 \text{ кг}$$

$$n(\mathbf{1b}) = 2,6995 \text{ кмоль} - 1,4055 \text{ кмоль} = 1,2940 \text{ кмоль}$$

$$m(\mathbf{1b}) = 1,2940 \text{ кмоль} \cdot 185,22 \text{ кг/кмоль} = 239,67 \text{ кг}$$

$$n(\text{смесь } \mathbf{1a} \text{ и } \mathbf{1b}) = 3,0783 \text{ кмоль} + 1,2940 \text{ кмоль} = 4,3723 \text{ кмоль}$$

$$m(\text{смесь } \mathbf{1a} \text{ и } \mathbf{1b}) = 310,91 \text{ кг} + 239,67 \text{ кг} = 550,58 \text{ кг}$$

Таблица 5 - Материальный баланс реакции образования **2a** и **2b**

Приход			Расход		
Компонент	кг	кмоль	Компонент	кг	кмоль
Смесь 1a и 1b	1000,00	7,6500	2a	495,00	1,8722
ТХУ	1000,01	6,1200	2b	490,00	1,4055
Петролейный эфир	2500,00	30,4136	Смесь 1a и 1b	550,58	4,3723
			ТХУ	464,43	2,8423
			Петролейный эфир	2500,00	30,4136
Итого:	4500,01	44,1836	Итого:	4500,01	40,9059

2) Разложение смеси солей.

Второй узел состоит из двух материальных балансов, так как в работе рассматривается разделение двух аминов из смеси. Поскольку, первым будет выделяться тот амин, температура которого ниже других аминов, то по данным температур разложения можно установить, что в рассматриваемой смеси первым будет выделяться **1a**, следовательно, температура вакуумной колонны должна составлять около 70.00 °С. Соль второго амина в реакции не участвует.

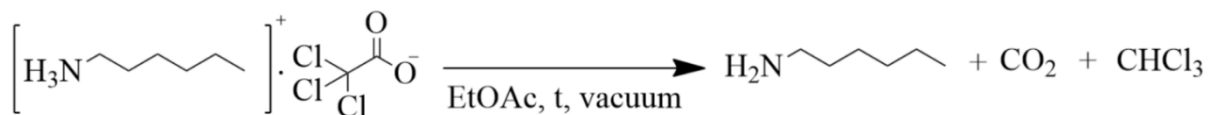


Рисунок 19 - Выделение **1a** из смеси

$$n_0(\mathbf{2a}) = n(\mathbf{1a}) = 1,8722 \text{ кмоль}$$

$$m(\mathbf{1a}) = 1,8722 \text{ кмоль} \cdot 101 \text{ кг/кмоль} = 189,09 \text{ кг}$$

$$n(\mathbf{1a}) = n(\text{хлороформ}) = n(\text{углекислый газ})$$

$$m(\text{хлороформ}) = 119,38 \text{ кг/кмоль} \cdot 1,8722 \text{ кмоль} = 223,50 \text{ кг}$$

$$m(\text{углекислый газ}) = 44,01 \text{ кг/кмоль} \cdot 1,8722 \text{ кмоль} = 82,40 \text{ кг}$$

Таблица 6 - Материальный баланс выделения **1a** из смеси

Приход			Расход		
Компонент	кг	кмоль	Компонент	кг	кмоль
2a	495,00	1,8722	1a	189,09	1,8722
2b	490,00	1,4055	2b	490,00	1,4055
Этилацетат	472,71	2,6070	Этилацетат	472,71	2,6070
			Хлороформ	223,50	1,8722
			Углекислый газ	82,40	1,8722
Итого:	1457,71	5,8847	Итого:	1457,70	9,6291

3) Разложение индивидуальной соли.

Разделение **1b** происходит после **1a** и требует более высокой температуры в колонне.

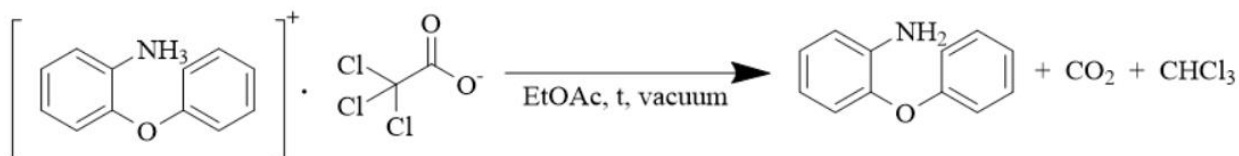


Рисунок 20 - Разделение **2b**

$$n_0(\mathbf{2b}) = n(\mathbf{1b}) = 1,4055 \text{ кмоль}$$

$$n(\mathbf{1b}) = n(\text{хлороформ}) = n(\text{углекислый газ})$$

$$m(\text{хлороформ}) = 119,38 \text{ кг/кмоль} \cdot 1,4055 \text{ кмоль} = 167,79 \text{ кг}$$

$$m(\text{углекислый газ}) = 44,01 \text{ кг/кмоль} \cdot 1,4055 \text{ кмоль} = 61,86 \text{ кг}$$

Таблица 7 - Материальный баланс разделения **2b**

Приход			Расход		
Компонент	кг	кмоль	Компонент	кг	кмоль
2b	490,00	1,4055	1b	490,00	1,4055
Этилацетат	472,71	2,6070	Этилацетат	472,71	2,6070
			Хлороформ	167,79	1,4055
			Углекислый газ	61,86	1,4055
Итого:	962,71	4,0125	Итого:	962,69	6,8235

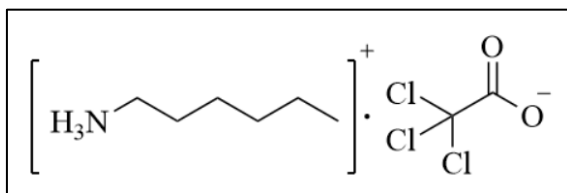
2.6 Экология

Из-за негативного влияния антропогенного фактора на окружающую среду с увеличением производственных процессов в настоящее время остро стоит проблема экологии. Существующие методы разделения аминов усугубляют эту проблему, вследствие возникновения большого количества отходов, а также применения опасных для экосистем растворителей. Оптимальным решением проблемы с отходами является их утилизация, однако, данное решение подходит не для всех методов. Разделение трихлорацетатов аминов происходит с образованием «полезных» отходов: углекислый газ и хлороформ. Углекислый газ подаётся на линию заполнения газовых баллонов, которые можно использовать в медицине, строительстве, химической промышленности, сельском хозяйстве, целлюлозно-бумажном производстве, пищевой промышленности, электронике и системах пожаротушения. Отделившийся от этилацетата хлороформ поступает на

продажу реактивов. Он находит применение в производстве хлордифторметана, медицинской промышленности, а также как растворитель и экстрагент. Этилацетат после регенерации поступает на рецикл, как и петролейный эфир. Таким образом, разработанная технология вполне удовлетворяет экологическим требованиям, благодаря продуманному распределению отходов и снижению негативного влияния на окружающую среду. Также она создаёт хорошую экономическую выгоду, за счет повторного использования растворителей и продажи реагентов [10].

3 Экспериментальная часть

Экспериментальная часть синтеза трихлорацетатов описана на примере **1a**. На аналитических весах взвешивается три ммоль **1a**. Масса трихлоруксусной кислоты высчитывается по произведению молярной массы кислоты, количества ммоль взвешенного амина и коэффициента равного 0,8. В стакане смешивается 568,87 г трихлоруксусной кислоты и 2,00 мл петролейного эфира, затем добавляется 303,00 г **1a**. Осадок фильтруют и взвешивают. Выход **1a** составляет 99,00 %. Одновременные измерения термогравиметрического и дифференциального термического анализов были проведены на дериватографе DTG-60/60Н. Атмосфера - воздух, скорость подачи 30 мл/мин, нагрев от 23,00 °С до 200,00 °С, скорость нагрева 5,00 °С/мин.



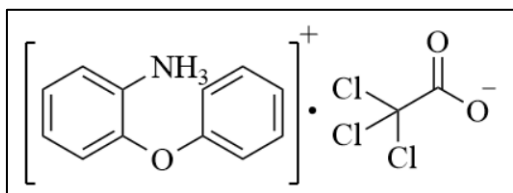
Трихлорацетат гексиламина (**2a**).

Выход 99,00 %, кристаллический порошок белого цвета, т. разл. 112,58 °С.

C₈H₁₆Cl₃NO₂. Найдено, %: С, 36.32; Н, 6.10; Cl, 40.20; N, 5.29; O, 12.09.

Вычислено, %: С, 36.03; Н, 6.17; Cl, 40.13;

N, 5.46; O, 12.21.



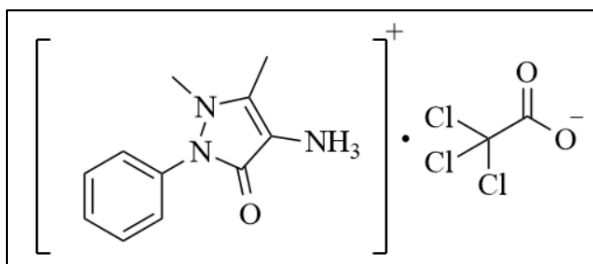
Трихлорацетат 2-феноксианилина (**2b**).

Выход 98,10 %, кристаллический порошок

коричневого оттенка, т. разл. 137,56 °С. C₁₄H₁₂Cl₃NO₃. Найдено, %: С, 48.23;

Н, 3.47; Cl, 30.51; N, 4.02; O, 13.77. Вычислено, %: С, 48.01; Н, 3.58; Cl, 30.47;

N, 4.07; O, 13.87.



Трихлорацетат

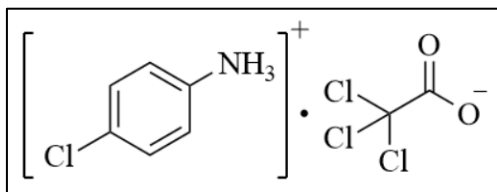
4-аминоантипирина (**2c**). Выход

86,90 %, кристаллический порошок коричневого цвета, т. разл. 100,40°С.

C₁₃H₁₄Cl₃N₃O₃. Найдено, %: С,

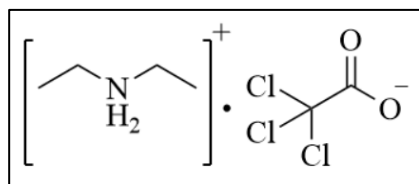
42,59; Н, 3.85; Cl, 29.01; N, 11.46; O, 13.09. Вычислено, %: С, 42,44; Н, 3.91;

Cl, 28.87; N, 11.57; O, 13.21.



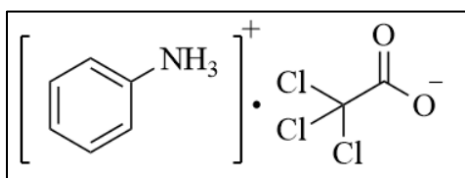
Трихлорацетат 4-хлоранилина (2d). Выход 93,70 %, кристаллический порошок белого цвета, т. разл. 144,01 °С. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NO}_2$.

Найдено, %: C, 33.02; H, 2,42; Cl, 48.74; N, 4.81; O, 11.00. Вычислено, %: C, 32.86; H, 2,11; Cl, 48.96; N, 4.92; O, 11.14.



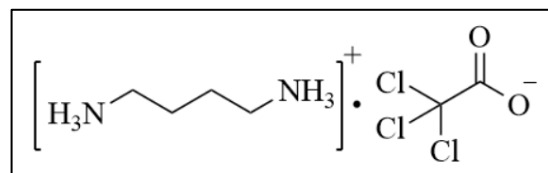
Трихлорацетат диэтиламина (2e). Выход 88,60 %, кристаллический порошок коричневого оттенка, т. разл. 96,52 °С. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2$.

Найдено, %: C, 30.47; H, 5,11; Cl, 44.97; N, 5.92; O, 13.53. Вычислено, %: C, 30.21; H, 5,24; Cl, 44.82; N, 6.10; O, 13.63.



Трихлорацетат анилина (2f). Выход 92,80 %, кристаллический порошок белого цвета, т. разл. 158,97 °С. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$. Найдено, %: C,

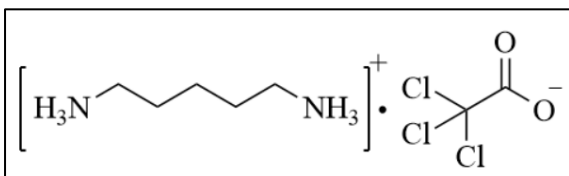
33.46; H, 3,14; Cl, 41.46; N, 5.46; O, 12.47. Вычислено, %: C, 33.23; H, 3,02; Cl, 41.57; N, 5.56; O, 12.61.



Трихлорацетат 1,4-диаминобутана (2g).

Выход 80,60 %, кристаллический порошок белого цвета, т. разл. 135,15 °С.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Найдено, %: C, 28.54; H, 5,59; Cl, 42.11; N, 11.09; O, 12.67. Вычислено, %: C, 28.32; H, 5,46; Cl, 42.26; N, 11.29; O, 12.72



Трихлорацетат 1,5-диаминопентана (2h). Выход 67,60 %, кристаллический порошок белого цвета,

т. разл. 122,55 °С. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Найдено, %: C, 31.54; H, 6,05; Cl, 39.90; N, 10.51; O, 12.00. Вычислено, %: C, 31.54; H, 6,05; Cl, 39.90; N, 10.51; O, 12.00.

Заключение

1. В работе была рассмотрена реакция синтеза аминов и трихлоруксусной кислоты с получением трихлорацетатов аминов. Для оптимизации процесса был проведен подбор растворителя, по которому было установлено, что наилучший выход дает петролейный эфир.

2. Определены температуры разложения полученных солей, а также был проведен дериватографический анализ для получения точной информации об их термических свойствах. Установлено, что благодаря разнице в температурах разложения возможно разделять смесь аминов на индивидуальные амины, трихлорацетаты аминов, хлороформ и углекислый газ. Первым будет выделяться тот амин, температура которого ниже других аминов, затем не разделившиеся соли снова поступают после смешения с этилацетатом в вакуумную колонну.

3. Составлена технологическая схема процесса для очистки амина и разделения смеси аминов. Рассчитаны материальные балансы процесса. Выделившиеся углекислый газ и хлороформ не только могут быть использованы в продаже реагентов, но и находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Углекислый газ, например, используется в пищевой промышленности для газирования напитков, а также в системах пожаротушения и для создания защитной атмосферы при сварке. Хлороформ же применяется в фармацевтической промышленности, в производстве растворителей и в некоторых лабораторных исследованиях. Это делает процесс не только эффективным с точки зрения очистки и разделения, но и экономически выгодным, обеспечивая спрос на выделенные вещества и снижая затраты на их последующее производство.

4. Описана экспериментальная часть синтеза трихлорацетатов аминов с данными элементного анализа полученных образцов.

Список используемых источников

1. Гадамский, Т. Я. Физико-химические закономерности экстракционного и сорбционного концентрирования первичных алифатических аминов из водных сред: специальность 02.00.04 «Физическая химия» : Автореферат на соискание кандидата химических наук / Гадамский, Т. Я. ; Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан. — Уфа, 2007. — 20 с. (дата обращения: 03.03.2025).
2. Петролейный эфир // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал – URL: <https://bigenc.ru/c/petroleinyi-efir-53ebf3/?v=4645681>. – Дата публикации: 25.08.2022 (дата обращения: 19.03.2025).
3. Рудаков О. Б. Этилацетат // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал – URL: <https://bigenc.ru/c/etilatsetat-60d2fc/?v=5517076>. – Дата публикации: 21.11.2022 (дата обращения: 19.03.2025).
4. Bele A. A., Khale A. An overview on thin layer chromatography //International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. – 2011. – Т. 2. – №. 2. – С. 256 (дата обращения: 03.03.2025).
5. Bouchereau, A., Guénot, P., & Larher, F. (2000). Analysis of amines in plant materials. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 747(1–2), 49–67. [https://doi.org/10.1016/s0378-4347\(00\)00286-3](https://doi.org/10.1016/s0378-4347(00)00286-3) (дата обращения: 03.03.2025).
6. Capella, P., & Horning, E. C. (1966). Separation and identification of derivatives of biologic amines by gas-liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 38(2), 316–321. <https://doi.org/10.1021/ac60234a039> (дата обращения: 03.03.2025).
7. Coleman, C. F. (1964). Amine Extraction In Reprocessing. *Atomic Energy Review*, 2(2), p. 3–54 (дата обращения: 03.03.2025).

8. Eide-Haugmo, I., Brakstad, O. G., Hoff, K. A., Sørheim, K. R., da Silva, E. F., & Svendsen, H. F. (2009). Environmental impact of amines. *Energy Procedia*, 1(1), 1297–1304. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.170> (дата обращения: 29.03.2025).
9. Gaikar, V. G., & Sharma, M. M. (1987). Dissociation extractive crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(5), 1045–1048. <https://doi.org/10.1021/ie00065a034> (дата обращения: 05.03.2025).
10. Hayes, K. S. (2001). Industrial processes for manufacturing amines. *Applied Catalysis A: General*, 221(1–2), 187–195. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(01\)00813-4](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(01)00813-4) (дата обращения: 05.03.2025).
11. Heuvel, W. J. A. Vanden., Gardiner, W. L., & Horning, E. C. (1964). Characterization and separation of amines by gas chromatography. *Analytical Chemistry*, 36(8), 1550–1560. <https://doi.org/10.1021/ac60214a031> (дата обращения: 03.03.2025).
12. Kataoka, H. (2005). Gas chromatography of amines as various derivatives. In *Journal of Chromatography Library* (pp. 364–404). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/s0301-4770\(05\)80016-8](https://doi.org/10.1016/s0301-4770(05)80016-8) (дата обращения: 08.03.2025).
13. Lee, J. A., Ahn, J. H., Kim, I., Li, S., & Lee, S. Y. (2019b). Separation and purification of three, four, and five carbon diamines from fermentation broth. *Chemical Engineering Science*, 196, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.11.018> (дата обращения: 03.03.2025).
14. Lei, Z., Li, C., & Chen, B. (2003). Extractive distillation: A review. *Separation & Purification Reviews*, 32(2), 121–213. <https://doi.org/10.1081/spm-120026627> (дата обращения: 03.03.2025).
15. Mutihac, L., Buschmann, HJ., Mutihac, RC. et al. Complexation and Separation of Amines, Amino Acids, and Peptides by Functionalized Calix[n]arenes. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 51, 1–10 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10847-004-5098-x> (дата обращения: 06.03.2025).
16. O'Donnell, J. F., & Mann, C. K. (1964). Gas chromatographic separation

of amines and amides. *Analytical Chemistry*, 36(11), 2097–2099. <https://doi.org/10.1021/ac60217a019> (дата обращения: 09.03.2025).

17. Park, J., Lee, W., Choe, J. K., & Choi, Y. (2023). Non-evaporative solid phase ammonium sulfate separation from ammonia-stripped sulfuric acid solution by solvent-driven fractional crystallization. *Separation and Purification Technology*, 318, 123869. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123869> (дата обращения: 09.03.2025).

18. Paulik, F., Paulik, J., & Erdey, L. (1966). Derivatography A complex method in thermal analysis. *Talanta*, 13(10), 1405–1430. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(66\)80083-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(66)80083-8) (дата обращения: 16.04.2025).

19. Saleh, M. I., & Pok, F. W. (1997). Separation of primary and secondary amines as their sulfonamide derivatives by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 763(1–2), 173–178. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(96\)00703-0](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(96)00703-0) (дата обращения: 03.03.2025).

20. Salvador Cob, S., De Sitter, K., & Buekenhoudt, A. (2024). Application of tight membrane extraction for amines separation. *Frontiers in Chemical Engineering*, 6. <https://doi.org/10.3389/fceng.2024.1449088> (дата обращения: 03.03.2025).

21. Thomas, A., Gasch, B., Olivieri, E., & Quintard, A. (2022). Trichloroacetic acid fueled practical amine purifications. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 18, 225–231. <https://doi.org/10.3762/bjoc.18.26> (дата обращения: 01.10.2024).