

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)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Разработка технологии производства тетролового альдегида из метилацетилен-алленовой фракции пиролиза и синтеза на его основе»

Студент

Р.В. Рагулин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., А.А. Голованов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа (ВКР) состоит из 42 страниц, 4 рисунков, 20 схем, 5 таблиц, 41 источников литературы, из них 27 на английском языке.

Цель работы: синтез тетролового альдегида, создание технологической схемы.

Исследуемый объект: бут-2-ин-1-аль, диметил 2-(бут-2-ин-1-илиден) малонат.

В теоретической части были рассмотрены способы нуклеофильного присоединения, взаимодействие с ацетиленовыми альдегидами.

Для производства тетролового альдегида была предложена технологическая схема на основе экономически доступных реагентов.

В результатах была описана краткая теоретическая запись лабораторного метода получения тетролового альдегида.

В экспериментальной части был записан весь ход работы лабораторного метода получения тетролового альдегида и выход продуктов.

В расчетной части был составлен материальный и тепловой балансы синтеза тетролового альдегида на основе экономически доступных реагентов.

В конструкторской части были рассчитан реактор с мешалкой, используемый в производстве тетролового альдегида на основе экономически доступных реагентов.

Abstract

The topic of the given graduation work is “The development of the technology for the production of methyl-propionic aldehyde from the methylacetylenelene fraction of pyrolysis and its synthesis”.

The aim of the work is to synthesize a methyl-propionic aldehyde and to create a technological scheme.

The object of the graduation work is a but-2-yn-1-al and also a dimethyl 2-(but-2-yn-1-ylidene)malonate.

We first described nucleophilic addition methods, interaction with acetylene aldehydes. In order to produce methyl-propionic aldehyde, a technological scheme that is based on economically available reagents was proposed. The brief theoretical record of the laboratory method for producing methyl-propionic aldehyde was given.

In the experimental part we dealt with the working process of the laboratory method for producing methyl-propionic aldehyde and also with the product yield. We also reported about material and heat balances of the synthesis of methyl-propionic aldehyde.

Finally, we presented the work of the designed stirrer reactor.

The graduation work consists of an explanatory note on 45 pages, introduction, including 5 figures, 7 tables, the list of 40 references including 24 foreign sources, and the graphic part on 2 A1 sheets.

The work is of interest for wide circle of readers, because methyl-propionic aldehyde reactions (as in the case with dimethyl malonate) form biologically active substances and can be used in the synthesis of pharmaceutical drugs.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор	7
1.1. Нуклеофильное присоединение к ацетиленовым карбонильным соединениям.....	7
1.2. Нуклеофильное присоединение по тройной связи	8
1.3. Пропинали.....	10
1.4. Присоединение азотосодержащих нуклеофилов.....	13
1.5. Ацетиленовые производные	15
2 Результаты и их обсуждение.....	17
2.1 Тетроловый альдегид.....	17
2.2. Промышленная методика получения тетролового альдегида.....	22
3 Экспериментальная часть.....	24
3.1 Оборудование и реагенты	24
3.2. Синтез тетролового альдегида (бут-2-иналя).....	24
4 Расчет реактора.....	28
4.1 Материальный баланс производства тетролового альдегида.....	28
4.2 Тепловой баланс тетролового альдегида	30
4.2.1 Тепловой эффект реакции	30
4.2.2 Физическое тепло реагентов	31
4.2.3 Физическое тепло продуктов	31
4.2.4 Тепловой и энергетический баланс	32
4.3 Чертёж реактора синтеза $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi}$	32
4.3.1 Подбор мешалки.....	36
4.3.2 Затраты мощности на перемешивание	37
4.3.3 Условие виброустойчивости вала	38
Заключение	41
Список используемой литературы	41

Принятые сокращения

В данной работе используются сокращения, соответствующие следующим определениям:

МАФ	Метилацетиленалленовая фракция
МТВЕ	Метил-трет-бутиловый эфир
ДМФА	Диметилформаид
ТГФ	Тетрагидрофуран

Введение

Тетроловый альдегид – химическое бифункциональное соединение, содержащее в структуре тройную связь и альдегидную группу.

Данное вещество представляет собой бесцветная жидкость с резким запахом. Молярная масса соединения составляет 68 г/моль, температура кипения 107-109 °С (760 мм.рт.ст.).

Актуальность работы состоит в том, что с каждым годом в мире синтезируются новые химические соединения, используемые в синтезе новых лекарственных препаратов и других более сложных веществ, применяемых в различных областях промышленности. Тетроловый альдегид имеет в своей структуре две функциональные группы, тем самым получая широкое распространение в качестве активного реагента, а также является важным компонентом в синтезе гетроциклических соединений, разработка которых ведется вот уже не один год. Гетроциклические соединения находят свое применение в получении антибиотиков [1], полимеров [2], аминокислот [3] и т.д.

Целью работы является получение тетролового альдегида, который позволит синтезировать новые биологически активные вещества на основе гетероциклических соединений. Целью данной работы являются следующие задачи:

- Изучение нуклеофильного присоединения по карбонильной группе и тройной связи;
- Изучение нуклеофильного присоединения в синтезе пропиналей;
- Изучение присоединения азотосодержащих нуклеофилов;
- Постадийное получение тетролового альдегида из пропанола-1;
- Конденсация тетролового альдегида с диметилмалонатом;
- Создание схемы производства тетролового альдегида на основе промышленно-доступных реагентов;
- Расчёт реактора для синтеза тетролового альдегида.

1 Литературный обзор

1.1 Нуклеофильное присоединение к ацетиленовым карбонильным соединениям

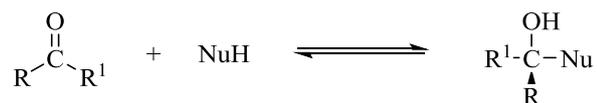
В молекуле альдегида двойная связь карбонильной группы сильно поляризована из-за большой разности электроотрицательности между молекулой углерода и кислорода [4]. Следствием сильной поляризации является большой дипольный момент (для формальдегида $\mu(D)=2.27$) Альдегиды более реакционноспособны (по сравнению с кетонами) в реакциях нуклеофильного присоединения реагентов, а также имеют более высокие константы равновесия, что делает их более перспективными реагентами в синтезе сложных веществ. Также у альдегидов отсутствуют стерические препятствия для атаки нуклеофильного агента, в отличие от кетонов, имеющих две алкильные группы, препятствующие атаке нуклеофильного агента.

Для кратной связи углерод-углерод алкинов и алкенов характерен электрофильный механизм, а для присоединения к карбонильной группе ключевой стадией является присоединение нуклеофила к электронодефицитному атому углерода.

В качестве нуклеофильного агента можно использовать анион (карбанионы и др.) или нейтральную молекулу (NH_3 и др.). Процесс нуклеофильного является обратимым и его можно провести двумя типами реакций:

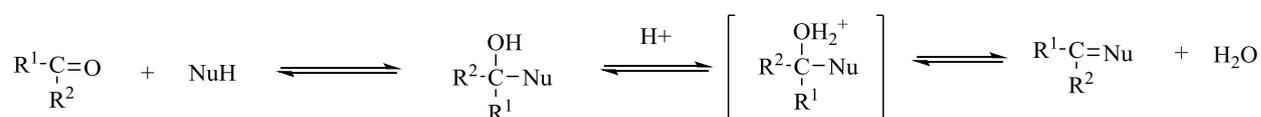
1) Продукт присоединения дегидрируют с образованием двойной связи между карбонильным углеродом и нуклеофильным агентом (схема 1). Данный тип реакций характерен для первичных и вторичных аминов, гидроксилamina, гидразина и его производных.

Схема 1



2) Протонирование происходит по атому кислорода с образованием спиртовой группы, после этого образуется катион с дальнейшим образованием нейтрального конечного продукта (схема 2). Примером таких продуктов являются ацетали, тиоацетали, еноляты – ионы.

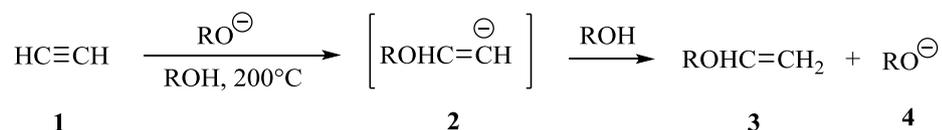
Схема 2



1.2 Нуклеофильное присоединение по тройной связи

Sp-гибридизованный атом в алкине обладает более высокой электроотрицательностью по сравнению с *sp*²-гибридным атомом в алкене. Именно поэтому алкинам характерны реакции нуклеофильного присоединения. Ацетилен в жестких условиях реагирует с алкоголями щелочных металлов в спиртовой среде (схема 3).

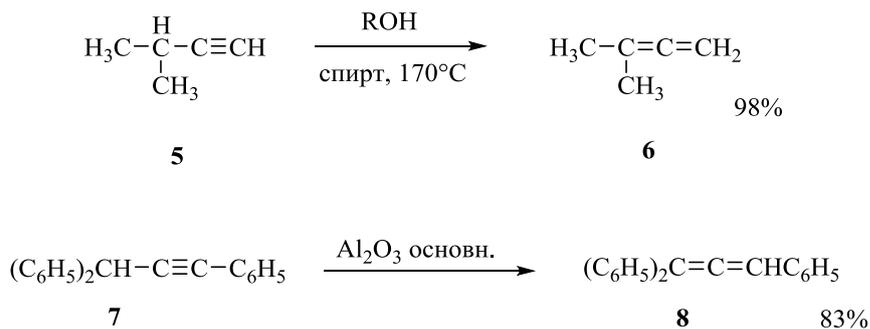
Схема 3



Катализируемая сильными основаниями перегруппировка алкинов в аллены и миграция тройной связи в углеродной цепи была открыта Фаворским, которому удалось получить бутин-2 дегалогенированием 2,2 –

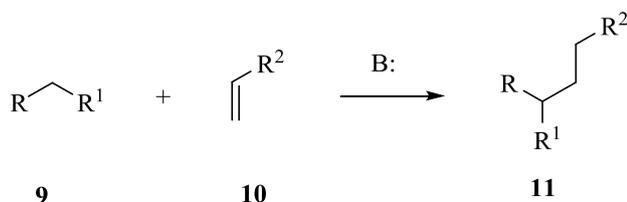
дихлорбутана под действием спиртового раствора KOH в ампуле при 170 °C. Для арилзамещенных терминальных алкинов с pK_a ниже двадцати ацетиленалленовая перегруппировка идет легко и иногда осуществляется уже при хроматографировании на основной окиси алюминия при комнатной температуре (схема 4) [4]:

Схема 4



Реакция Михаэля — это нуклеофильное присоединение карбаниона или другого нуклеофильного агента к α,β -ненасыщенному карбонильному соединению (схема 5). Эта реакция относится к широкому классу реакций сопряженного соединения. Данный тип реакций является принципиальным для создания углерод-углеродных связей. В настоящее время существует большое количество модификаций этой реакции, в том числе асимметрических [5].

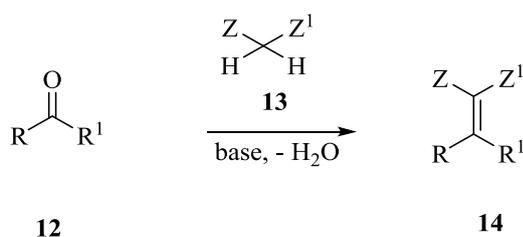
Схема 5



Реакция Кневинагеля – это конденсация карбонильных соединений с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, в присутствии оснований [6].

Данная реакция является модификацией известной реакции Перкина и имеет сходный с ней механизм (схема 6). Первая часть реакции протекает по механизму нуклеофильного присоединения: основания (первичные или вторичные амины) отщепляют протон от активной метиленовой группы. Образовавшийся карбанион реагирует с карбонильной группой альдегида или кетона, в результате чего выделяется молекула воды (поэтому реакцию иногда называют Конденсация Кневенагеля). В ходе реакции обычно образуются α,β -сопряжённые еноны.

Схема 6



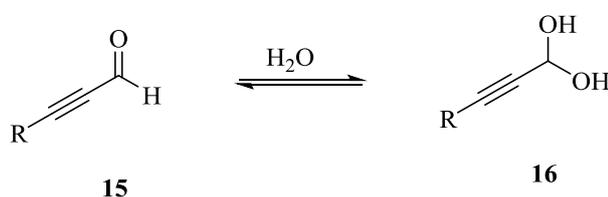
1.3 Пропинали

“В качестве примера присоединения нуклофилов к связи C=O можно привести обратимую гидратацию карбонильной группы альдегидов и кетонов с образованием *гем*-диолов [7]. Из-за отсутствия стабилизирующей силы равновесие между карбонильным соединением и его гидратированной формой значительно смещено влево. Стабилизация достигается обычно за счет сильных электроноакцепторных групп, например, тригалометильных, связанных непосредственно с карбонильным центром [8], а также водородным связыванием с органическими основаниями [9]. Высокая электрофильность альдегидной группы замещенных пропиналей, обусловленная электроноакцепторными свойствами тройной связи, предполагает их способность к гидратации. Исследование влияния

структурных особенностей ацетиленовых альдегидов ($\text{RC}\equiv\text{CCHO}$, $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, Et_3Ge , Ph , Me_3C , MeAlkylC(OH)) на образование гидратной формы, способствующей их растворению в воде, что позволил изучать реакционную способность гидрофобных кремний-, германийсодержащих пропиналей и их углеродного аналога - фенилпропиналя с N-нуклеофилами в водной среде как экологически чистом растворителе. Сообщается, что кремний- и германийсодержащие пропинали и их углеродные аналоги ($\text{RC}\equiv\text{CCHO}$, $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, Et_3Ge , Me_3C , 70 MeAlkylC(OH)) образовали ковалентно связанные аналоги гидратов альдегидов в результате 1,2-присоединения O-, S-, N-нуклеофилов общей формулы $\text{RC}\equiv\text{CCH(OH)Nu}$ ($\text{Nu} = \text{OR}$, HNR , NRR' , SR) с количественным выходом в отсутствие растворителя и катализатора при комнатной температуре [10, 11]. «Изучение электронодонорной способности альдегидной группы в пропиналях методом ИК спектроскопии при образовании H-комплексов с фенолом выявило значительное влияние природы заместителя R на основность карбонильной группы. Электронная плотность на атоме кислорода альдегидной группы уменьшается в последовательности $t\text{-Bu} \approx \text{Bu} > \text{Ph} > \text{Et}_3\text{Ge} > \text{Me}_3\text{Si}$ » [12] “[22].

Было изучено влияние природы заместителя при тройной связи альдегидов 1а-д на эффективность процесса гидратации карбонильной группы (схема 7) [13].

Схема 7



$\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ (а), Et_3Ge (б), $t\text{-Bu}$ (в), Ph (г), $\text{Me}_2\text{C(OH)}$ (д)

“Положение равновесия альдегид \leftrightarrow gem-диол жизненно важно в биологических системах, где реакционная способность может контролироваться одной из двух форм. Известно, что окисление альдегидных субстратов в кислоты под действием энзимов осуществляется главным

образом через *гем*-диольные формы [14], причем гидраты альдегидов являются ключевыми интермедиатами и фактически их образование обуславливает высокую эффективность таких процессов окисления. Принципиально важно, что образование *гем*-диолов в условиях близких к биомиметическим снижает электрофильность альдегидов, их способность алкилировать нуклеиновые основания, а соответственно токсичность и мутагенность альдегидов. Известно, что при хлорировании питьевой воды образуются токсичные побочные продукты, среди них мукохлорная кислота – 3,4-дихлор-5-гидроксифуран-2(5H)-он, являющаяся, подобно другим галогенсодержащим фуранонам, генотоксином и потенциальным канцерогеном, способным алкилировать нуклеиновые основания [15]. Мукогалоидные кислоты в водной среде существуют в двух таутомерных формах: открыто-цепной альдегидокислоты и циклической *гем*-диольной, находящихся в равновесии. Изучение кинетики реакции гидратации мукохлорной кислоты выявило образование значительных концентраций 75 *гем*-диольных форм альдегидов при умеренно основных значениях pH [16], что снижает алкилирующую способность мукогалоидных кислот. Способность эффективно присоединять воду с образованием *гем*-диолов особо актуальна в фармацевтике при создании лекарственных форм карбонильных субстанций [17]” [22].

В литературе практически отсутствуют сведения о *гем*-диолах амбидентных α -ацетиленовых альдегидах. Найдены лишь данные об образовании в условиях кислотного или основного катализа *гем*-диола 2-бутин-1-оля, замещенного в положении «4» функционализированным морфолином, – ингредиента в синтезе фармацевтической субстанции (при определении альдегида в реакционной смеси методом ВЭЖХ) [18]. Также недавно на примере 3-триметилсилил-2-пропин-1-оля нами показана легкость протекания основно-катализируемой анти-Марковниковской гидратации тройной связи с образованием ключевого интермедиата – малондиальдегида. Под действием 5 мол % 1,4-дизабициклооктана в среде органического

растворителя реализуется тримеризация альдегида в 4-триметилсилилэтинил-4Н-пиран-3,5-дикарбальдегид с высоким выходом при комнатной температуре [19, 20] или микроволновом содействии [21] [22].

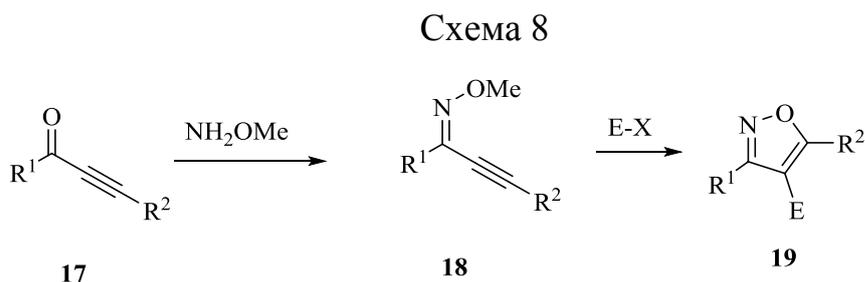
“Таким образом, было показано протекание некатализируемого 1,2-присоединения воды к амбидентным замещенным пропиналям в водной среде и установлено влияние природы заместителя при тройной связи на эффективность данного процесса. Процентное содержание гем-диолов определяется электроноакцепторными свойствами заместителя $RC\equiv C$, способствующими повышению электрофильности карбонильного центра. Склонность гидрофобных ацетиленовых альдегидов *in situ* к гидратации связи $C=O$ в водной среде способствует повышению их растворимости и может существенно влиять на направление и эффективность присоединения нуклеофильных реагентов в биомиметических условиях. Сказанное выше должно приниматься во внимание для более глубокого понимания процессов, происходящих с участием пропиналей в живой клетке, а также при 76 использовании супрамолекулярного катализа циклодекстринами. Возможность образования геминальных диолов необходимо учитывать при количественном определении пропиналей методом ВЭЖХ”[22].

1.4 Присоединение азотосодержащих нуклеофилов

Пиразолы и их производные привлекают значительное внимание из-за широкого спектра биологической активности, которую они проявляют, включая гипогликемическую, антимикробную, амебицидную, антибактериальную, противовоспалительную, жаропонижающую и анальгетическую активность[23]. В частности, известно, что 5-гидрокси-4,5-дигидро-1Н-пиразолы обладают противовоспалительной и анальгетической активностью [24]. Пиразолы проявляют анальгетическую [25], противомикробную [26], противовоспалительную [27], гипотензивную [28] и гипогликемическую [29] активности и выглядят многообещающе в

качестве потенциальных антипротозойных и цитотоксических агентов [30], и СВ1 антагонистов каннабиноидных рецепторов, и могут использоваться в качестве подавителей аппетита для лечения ожирения [31]. Даже сегодня пиразолы продолжают выступать в качестве основного кандидата на фармацевтические и сельскохозяйственные применения [32].

Известно о синтезе сильно замещенных изоксазолов путем электрофильной циклизации 2-алкин-1-она O-метилоксима (схема 8) [33].

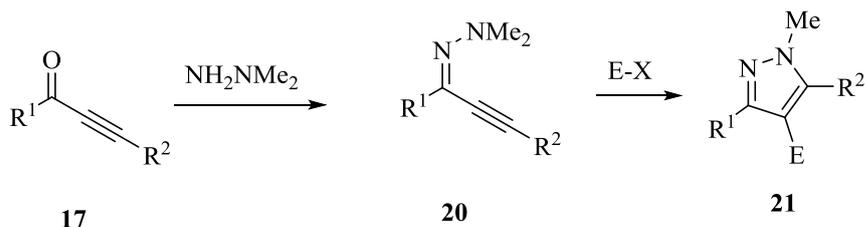


Необходимое количество O-метила оксимы было получено путем перемешивания юнона в присутствии метоксиламин гидрохлорида, пиридина и Na₂SO₄ или MgSO₄ при комнатной температуре в метаноле(в качестве растворителя) [34].

Шли рассуждения, что аналогичная синтетическая стратегия может применяться для синтеза сильно замещенных пиразолов. Предполагалось, что 2-алкин-1-он N, N-диметилгидразоны будут реагировать в присутствии электрофилов, что позволит себе замещенные 1-метилпиразолы (схема 9). Однако эта синтетическая стратегия оказалась неудачной, потому что не были подготовлены необходимые гидразоны и, таким образом, альтернативный маршрут до 4-галопиразолов был в конечном итоге разработан.

Алкиноны можно селективно синтезировать из коммерчески-доступных исходных материалов [35].

Схема 9

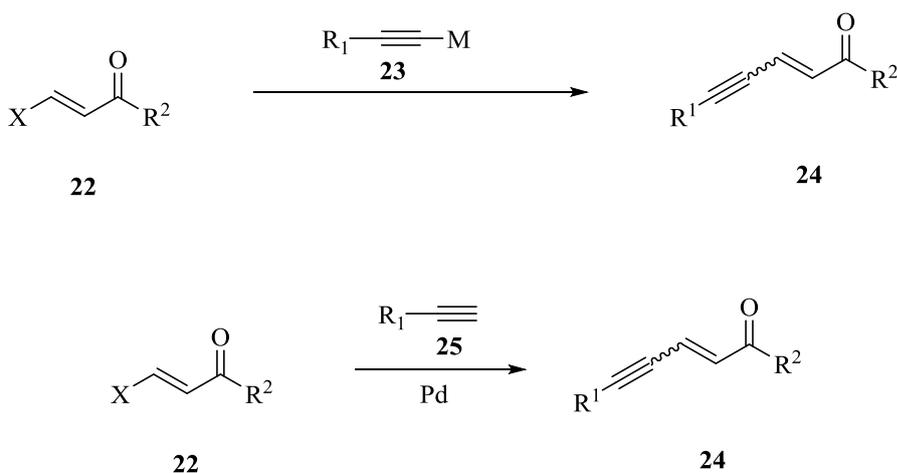


1.5 Ацетиленовые производные

В качестве основного типа реакции кросс-сочетание ацетиленовых производных к 3- замещенным енонам. В ходе такого синтеза получают хорошие выходы (от 50-79%)

Ацетилениды лития или комплексы Йоцуча гладко взаимодействуют с 3-диметиаминенонами в ТГФ или эфире, выходы варьируются от удовлетворительных до хороших. Данные методы применимы для синтеза алкил -арил и трифторметилзамещенных енинонов. В качестве альтернативы можно использовать циклически производные вместо 3-алкоксиенонов (схема 10).

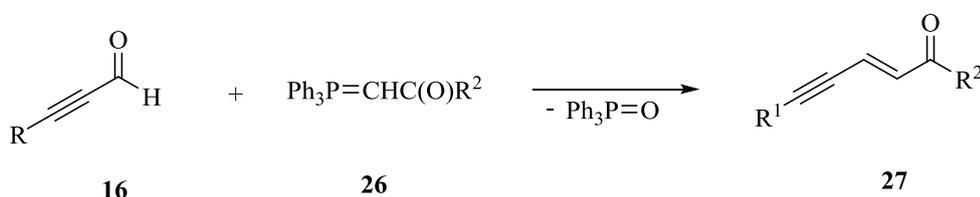
Схема 10



Прямая реакция ацетиленов с 3- галогеннозамещенными енонами протекает в условиях катализа соединениями палладия $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в сочетании с CuI , а также системы. Процесс происходит в мягких условиях и в большинстве случаев дает хорошие выходы. При использовании транс-3 замещенных енонов конфигурация двойной связи в ениноне не изменяется.

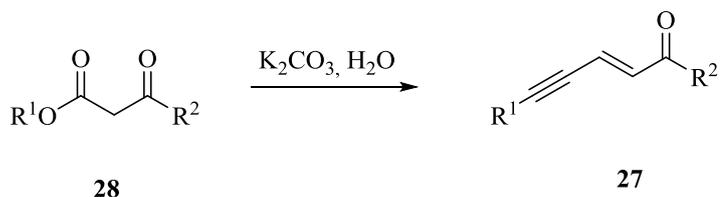
Для формирования связи C(2)-C(3) в енинонах часто применяют реакцию 2- трифенилфосфораниден алканов с пропаргиловыми альдегидами (схема 11). Этим способом получают –алкил –арил и гетарилзамещенные ениноны. Реакцию можно проводить либо при нагревании реагентов в бензоле, либо при комнатной температуре в CH_2Cl_2 , либо при охлаждении в ТГФ. Выход енинонов обычно неплохой, в редких случаях почти количественный. В качестве недостатка – необходимость удаления побочного продукта трифенилфосфиноксида.

Схема 11



Также кроме илдов Виттига в реакцию с ацетиленовыми альдегидами вступают диалкоксифосфорилпроизводные кетонов. Реакция протекает в присутствии карбоната калия и дает продукты с хорошим выходом (схема 12) [36].

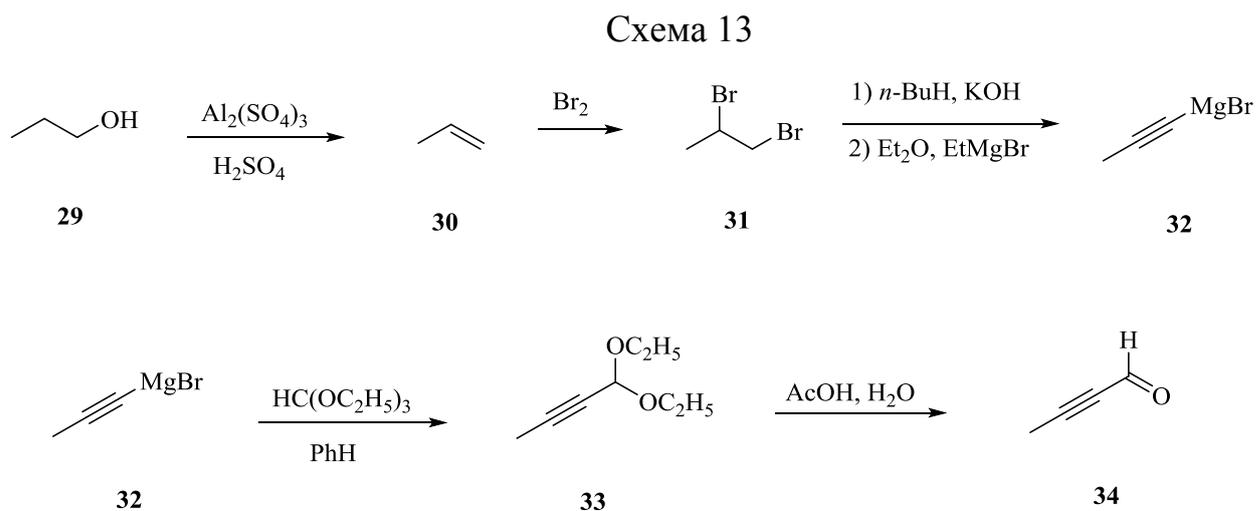
Схема 12



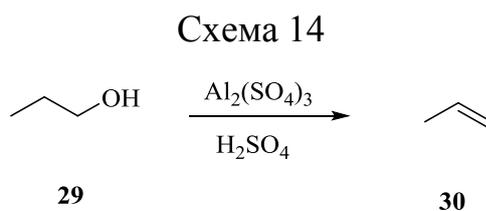
2 Результаты и их обсуждение

2.1 Тетроловый альдегид

На основании литературных данных нами был осуществлен синтез тетролового альдегида в 5 стадий (схема 13).



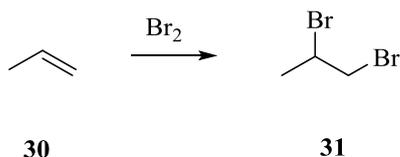
На первой стадии происходит дегидратация пропанола (схема 14).



В предварительно продутую инертным газом колбу добавили обезвоженный сульфат алюминия, 98% серную кислоту и пропанол-1(1). Смесь кипятили с обратным холодильником, а выделяющийся в ходе реакции пропен собирали с верхней части холодильника и пропускали через 30% раствор КОН и хлоркальциевую трубку для поглощения влаги.

На второй стадии происходит бромирование пропена (схема 15).

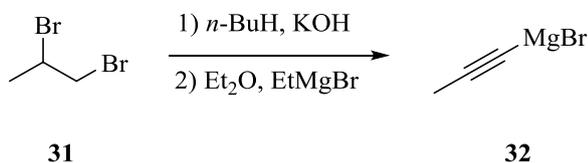
Схема 15



Высушенный пропен последовательно пропускали через две промывные склянки с жидким бромом, охлаждаемые ледяной водой. Пропен пропускали до полного обесцвечивания жидкости в промывных склянках. Полученную жидкость из промывных склянок переносили в делительную воронку и трижды промывали насыщенным раствором Na_2CO_3 , сушили прокаленным CaCl_2 и перегоняли. В результате была получена бесцветная жидкость. Строение полученного вещества было подтверждено сравнением с литературными значениями $T. \text{ кип}$ [37].

На третьей стадии происходит синтез реактива Июича (4) (схема 16).

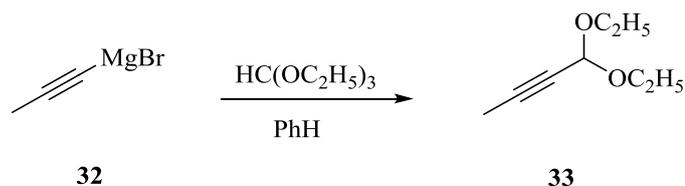
Схема 16



В колбу с обратным холодильником и капельной воронкой прилили *n*-бутиловый спирт и добавили KOH. Смесь довели до кипения и в течении четырех часов по каплям добавляли ранее полученный дибромпропан. Выделяющийся при этом пропин собирали с верхней части холодильника, конденсируя алкин в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда и ацетона. После этого сжиженный метилацетилен подавался в охлажденный до -20°C эфирный раствор этилмагнийбромида. По окончанию реакции была получена бесцветная жидкость. Строение полученного вещества было подтверждено сравнением с литературными значениями $T. \text{ кип}$ [38].

На четвертой стадии происходит синтез диэтилацеталя тетролового альдегида (5) (схема 17).

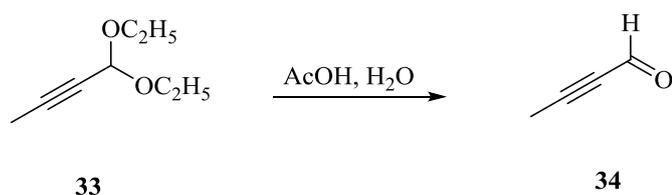
Схема 17



В колбу, снабженную лопастной мешалкой и обратным холодильником, налили полученный 1-магнийбромпроп-1-ин, добавили раствор ортомуравьиного эфира в диэтиловом эфире и кипятили четыре часа. Далее эфир отогнали, добавили сухой бензол и перемешивали при кипении ещё час. Затем, смесь охладили и при энергичном перемешивании прилили водный раствор хлористого аммония. Продолжали перемешивание еще четыре часа до полного разложения магнийорганического комплекса. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, осушили и перегоняли под вакуумом. В результате была получена бесцветная жидкость. Строение полученного вещества было подтверждено сравнением с литературными значениями Т. кип [38].

На пятой стадии происходит синтез тетролового альдегида (б) (схема 18).

Схема 18



Полученный диэтилацеталь тетролового альдегида растворили в смеси AcOH с H₂O (2.5:1), нагревали на кипящей бане в течение 10 мин, после вылили реакционную смесь в твердый NaHCO₃ и приливали воду до прекращения выделения газа и практически полного растворения соли. Альдегид экстрагировали диэтиловым эфиром, полученный экстракт промывали раствором NaHCO₃ для достижения нейтрального pH и сушили Na₂SO₄. Эфир отогнали на водяной бане, остаток перегнали под вакуумом.

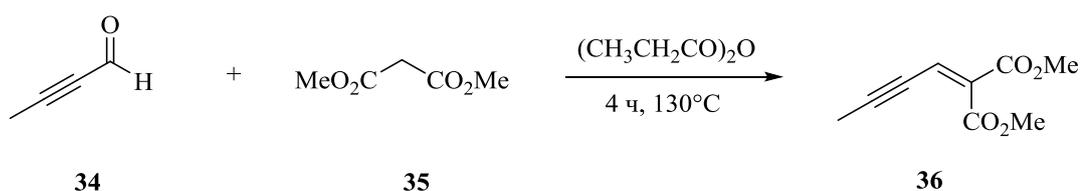
Получили бесцветную жидкость с резким запахом. Строение полученного вещества было подтверждено сравнением с литературными значениями Т. кип [38].

Таким образом был получен целевой продукт - бут-2-ин-1-аль. Данное соединение имеет большую ценность в синтезе биологически-активных веществ. В качестве примера химической активности данного вещества была проведена конденсация Кнёвенагеля [39].

Диметил 2-(бут-2-ин-1-илиден)малонат

Тетроловый альдегид смешивают с 1.5 кратным мольным избытком диметилмалоната в ангидриде пропионовой кислоты (схема 19). Смесь выдерживают при 130°C в течении 4 часов, после чего непрореагировавшие остатки отгоняют и собирают целевой продукт вакуумной перегонкой. В результате была получена желтоватая жидкость. Строение вещества подтверждено методом ИК-спектроскопии (рисунок 1). В ИК-спектре наблюдаются характеристические полосы тройной связи в области 3190-3132см⁻¹. Наличие пиков в области 1589 см⁻¹ свидетельствует о α,β – непредельных углеводородов альдегидной группы.

Схема 19

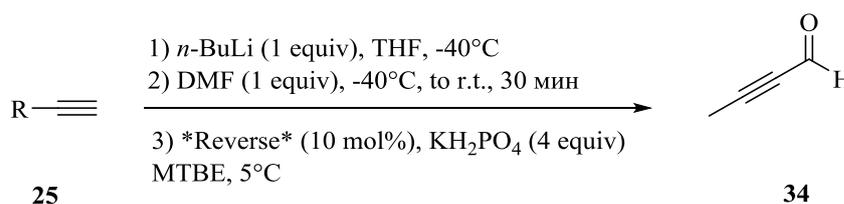


образует тетроловый альдегид. Синтез состоит из двух стадий, а все реагенты являются экономически доступными в промышленном масштабе.

2.2 Промышленная методика получения тетролового альдегида

Алкин растворили в сухом ТГФ, полученную смесь охладили до -40°C в атмосфере азота. Добавили *n*-бутиллитий по каплям в течение двух минут, поддерживая температуру от -35 до -40°C . После завершения безводный ДМФА добавили одной порцией и убрали холодную баню. Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры и выдержали в течение тридцати минут. ТГФ вылили в энергично перемешиваемый двухфазный раствор, приготовленный из 10% водного раствора KH_2PO_4 и МТВЕ охлаждают на льду до температуры $+5^{\circ}\text{C}$. Слои разделили, органический экстракт промыли водой. Объединенные водные слои снова экстрагировали с МТВЕ. Объединенные органические слои просушили над MgSO_4 , отфильтровали и сконцентрировали, получив неочищенный ацетиленовый эфир, альдегид в виде масла, которое отфильтровали через слой силикагеля, используя смесь (90/10) гексан / AcOEt как элюент (схема 20) [39].

Схема 20



Выводы:

таким образом, в ходе работы на основе промышленно-доступной метилацетилен-алленовой фракции смоделирован синтез ключевого продукта – тетролового альдегида (бут-2-иналя). Данный реагент бифункционален (имеет два реакционных центра – тройную углерод-углеродную связь и

альдегидную группу). Благодаря этому данное соединение представляет большой практический интерес для целенаправленного синтеза на его основе физиологически активных функциональных производных карбо- и гетероциклов с широким спектром биологического действия, а также их синтетических предшественников.

Такие продукты на основе тетролового альдегида (функциональные производные пиразола, имидазола, изоксазола, изотиазола, пиридина и других) могут найти применение при разработке новых высокоэффективных лекарственных препаратов, в ветеринарии и агрохимии как гербициды.

Кроме того, нами предложена принципиальная технологическая схема производства этого альдегида на основе доступного сырья – пропина метилацетилен-алленовой фракции. Полученные в нашей работе данные могут послужить основой для проектирования малотоннажного производства тетролового альдегида.

3 Экспериментальная часть

3.1 Оборудование и реагенты

ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках KBr или в тонком слое между пластинами KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений 11–21 в CDCl_3 регистрировали на приборе Bruker AVANCE III 400 при рабочих частотах 400 и 101 МГц соответственно. Внутренний стандарт для определения положения сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C – Me_4Si . Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) регистрировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra с колонкой Rtx-5MS (30 м).

Состав реакционных смесей, а также чистоту полученных соединений определяли методом ГЖХ на хроматографе Кристаллюкс 4000М с капиллярной колонкой ZB-1 (длина 50 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы (100% полидиметилсилоксан) 0.5 мкм).

В работе использовали коммерчески доступные реагенты и растворители без дополнительной очистки.

3.2 Синтез тетролового альдегида (бут-2-иналя)

Безводный сульфат алюминия. Кристаллогидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ прокаливали в сушильном шкафу при 150 °С в течение 8 ч и измельчали в ступке.

1,2-Дибромпропан (3). Смесь 250 г (4.16 моль) пропанола-1, 60 г (0.611 моль) 98%-ной H_2SO_4 и 150 г (0.439 моль) обезвоженного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ нагревали до кипения в предварительно продутой азотом реакционной двугорлой колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником. Образующийся пропилен отбирали с верха обратного

холодильника, барботировали через охлажденный льдом 30%-ный раствор КОН для удаления примесей и пропускали через U-образную хлоркальциевую трубку для удаления влаги. Высушенный пропилен пропускали через две последовательно соединенные промывные склянки, содержащие по 80 г (суммарно 1 моль) брома, охлаждаемые ледяной водой. Пропилен пропускали до обесцвечивания жидкости в промывных склянках. В конце эксперимента, когда выделение пропиленослабевало, из капельной воронки добавляли в реакционную колбу по каплям еще 150 мл пропанола-1. Жидкость из промывных склянок переносили в делительную воронку и трижды промывали по 500 мл насыщенного раствора Na_2CO_3 , сушили прокаленным CaCl_2 и перегоняли. Получили 193 г (96% от теоретического количества в пересчете на бром) бесцветной тяжелой жидкости. Т. Кип. 137–141°C; (лит. [Потехин А.А. “Свойства органических соединений. Справочник”] 140 °C (760 мм 25а. Ст.).)

Метилацетилен. В колбу, предварительно снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, насыпали 450 г (8.02 моль) КОН и приливали 1100 мл н-бутилового спирта. Смесь нагревали и по каплям в течение четырех часов добавляли 193 г (0.95 моль) дибромпропана. Пары спирта удалили в ловушке, выделившийся пропин отобрали сверху холодильника и конденсировали в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда и ацетона. Выход газа составил 30.4 г. (80% от теоретического) Т. Кип. Метилацетилена -23,23 °C (760мм 25а. Ст.); лит. [Ф.М. Раппопорт, А.А. Ильинская “Лабораторные методы получения чистых газов”].

Эфирный раствор этилмагнийбромида. Подготовили 600 мл диэтилового эфира и 125 мл бромистого этила. В колбу с мешалкой насыпали 41.31 г (1.7 моль) металлического магния и прилили несколько мл йода. Смесь подогрели, чтобы йод испарился и покрыл стенки колбы. К магнию прилили эфира так, чтобы уровень жидкости полностью покрыл магниевую

стружку. Смесь нагрели, прилили 20 мл бромистого этила и включили мешалку. Оставшийся диэтиловый эфир и бромистый этил смешали и прикапали через делительную воронку так, чтобы эфир умеренно кипел. Общая масса бромистого этила 190 г (1.7 моль). Общий объем эфира 600 мл. В ходе синтеза получили эфирный раствор этилмагнийбромида.

Проп-1-ин-1-илмагнийбромид (4). Раствор этилмагнийбромида охладили до -20°C и добавили сжиженный метилацетилен. Смесь перемешивали до полного превращения. Получили 21.275 г (19.5 % от теоретического) бесцветной жидкости.

Диэтилацеталь тетролового альдегида (5). В колбу с мешалкой и обратным холодильником налили 21.275 г (0,148 моль) проп-1-ин-1-илмагнийбромида, добавили 210 г (1.42 моль) ортомуравьиного эфира в 100 мл эфира и кипятили с перемешиванием в течение четырех часов. Далее отогнали эфир и добавили 100 мл сухого бензола и перемешивали при кипении бензола. Смесь охладили и при энергичном перемешивании прилили водный раствор хлористого аммония (250 г NH_4Cl на 1 л H_2O). Продолжали перемешивание еще четыре часа до полного разложения магнийорганического комплекса. Смесь обработали эфиром. Полученную эфирную вытяжку просушили, осадок отогнали в вакууме, остатки эфира отогнали на водяной бане. Получили 17.02 г (80 % от теоретического на ортомуравьиный эфир) бесцветной жидкости.

Тетроловый альдегид (6). 17.02 г диэтилацетала тетролового альдегида растворили в 120 мл смеси AcOH с H_2O в соотношении (2.5:1), нагревали в кипящей бане в течение 10 мин, после этого реакционную смесь вылили в 120 г твердого NaHCO_3 и приливали воду до прекращения выделения газа и практически полного растворения соли. Альдегид экстрагировали диэтиловым эфиром (4×50 мл), полученный экстракт

промывали раствором NaHCO_3 для достижения нейтрального pH и сушили Na_2SO_4 . Эфир отогнали на водяной бане, остаток перегнали. Выход продукта составил 6.53 г (80%) бесцветной жидкости с резким запахом. Т. Кип. 107-109 °C (760 мм.рт.ст.).

Диметил-2-(бут-2-ин-1-илиден)малонат (7). Тетроловый альдегид смешивают с 1.5 кратным мольным избытком диметилмалоната в ацетилхлориде. Смесь выдерживают при 130 °C в течении 4 часов, после чего непрореагировавшие остатки отгоняют и собирают целевой продукт вакуумной перегонкой. Выход 70%. Желтоватая жидкость, т.кп. 126-128°C (при 7 мм. 27а. Ст.). ИК спектр (CCl_4), ν/cm^{-1} .

Таким образом, в данной главе описаны экспериментальные подробности синтеза тетролового альдегида, а также синтез диметилового эфира метилпропаргилиденмалоновой кислоты. Данные сведения позволят воспроизвести описанные в предыдущей главе результаты как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

4 Расчет реактора

4.1 Материальный баланс производства тетролового альдегида

Нагрузка по Метилацетилен-алленовой фракция(МАФ)

МАФ: BuLi=1:1

МАФLi:ДМФА=1:2

Выход продукта = 95%

X(ДМФА)=0,35

Таблица 1 – Материальный баланс 1

Приход			Расход		
Наименование	Кг/ч	Кмоль	Наименование	Кг	Кмоль
CH ₃ -C≡CH	2000	50	CH ₃ -C≡CLi	1900	
CH ₂ =C=CH ₂	2000	50	CH ₂ =C=CHLi	1900	
BuLi(1)	1600	50	BuH(1)	1450	
BuLi(2)	1600	50	BuH(2)	1450	
			CH ₃ -C≡CH	100	
			CH ₂ =C=CH ₂	100	
			потери	300	
Σ	7200		Σ	7200	

Таблица 2 – Материальный баланс 2

Приход			Расход		
Наименование	Кг	Кмоль	Наименование	Кг	Кмоль
CH ₃ -C≡CLi	1900	50	C ₄ H ₄ O	1805	

Продолжение таблицы 2

$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (ДМФА)	7300	100	$(\text{CH}_3)_2\text{NLi}$	2550	
			$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi}$	95	
			ДМФА	4750	
Σ	9200		Σ	9200	

Молярные массы веществ:

$$M_r(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}) = 40 \text{ кг/кмоль}$$

$$M_r(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2) = 40 \text{ кг/кмоль}$$

$$M_r(\text{BuLi}) = 64 \text{ кг/кмоль}$$

$$M_r(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi}) = 46 \text{ кг/кмоль}$$

$$M_r(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHLi}) = 46 \text{ кг/кмоль}$$

$$M_r(\text{BuH}) = 58 \text{ кг/кмоль}$$

$$M_r(\text{ДМФА}) = 73 \text{ кг/кмоль}$$

$$M_r((\text{CH}_3)_2\text{Nli}) = 51 \text{ кг/кмоль}$$



$$m(\text{BuLi}) = 64 \times 50 = 3200 / 2 = 1600 \text{ кг}$$

$$m(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi}) = 2000 \times 0,95 = 1900 \text{ кг}$$

$$m(\text{BuH}) = 58 \times 50 = 2900 / 2 = 1450 \text{ кг}$$



$$m(\text{BuLi}) = 64 \times 50 = 3200 / 2 = 1600 \text{ кг}$$

$$m(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHLi}) = 2000 \times 0,95 = 1900 \text{ кг}$$

$$m(\text{BuH}) = 58 \times 50 = 2900 / 2 = 1450 \text{ кг}$$



Мольное соотношение $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi} : (\text{CH}_3)_2\text{NCHO} = 1 : 2$

$$n(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi})=50 \text{ кмоль}$$

$$n((\text{CH}_3)_2\text{NCHO})=100 \text{ кмоль}$$

$$m((\text{CH}_3)_2\text{NCHO})=73 \times 100=7300 \text{ кг}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})=1900 \times 0,95=1805 \text{ кг}$$

$$m((\text{CH}_3)_2\text{NLi})=7300 \times 0,35=2550 \text{ кг}$$

$$m(\text{Непрореагировавший ДМФА})=7300-2550=4750 \text{ кг}$$

4.2 Тепловой баланс тетролового альдегида

4.2.1 Тепловой эффект реакции

1) теплоты образования веществ

$$\Delta H_{\text{обр}} \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} = -185,44 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 = 192,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}} \text{BuLi} = -124,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta h_{\text{обр}} \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi} = -145,44 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta h_{\text{обр}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHLi} = 190,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta h_{\text{обр}} \text{BuH} = -131,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}} \text{C}_4\text{H}_4\text{O} = -34,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}} (\text{CH}_3)_2\text{NCHO} = -260,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}} (\text{CH}_3)_2\text{NLi} = -27,61 \text{ кДж/моль}$$

2) тепловой эффект реакции при стандартных условиях



$$\Delta H_{298} = (-131,6 + (-185,44)) - (-145,44 + (-124,7)) = -46,9 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298} = (-131,6 + 190,5) - (-124,7 + 192,1) = -8,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298} = (-34,8 + (-27,61)) - (-145,44 + (-260,4)) = 343,43 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298} = 343430 \text{ кДж/кмоль}$$

Реакция экзотермическая

3) тепловой эффект реакции, приходящийся на 26,54 кмоль C_4H_4O .

$$Q = (-\Delta H_{298}) = 343430 \times 26,54 = 9114632,2 \text{ кДж}$$

4.2.2 Физическое тепло реагентов

Таблица 3 – Расчёт теплоемкостей

№ п/п	Вещество	Коэффициенты				Теплоемк ость, кДж/кмо ль*К
		a	b*10 ³	c*10 ⁶	d*10 ⁹	
1	CH ₃ -C≡CLi	13,07	175,3	-71,17		53,92
2	(CH ₃) ₂ NCHO	-11,95	414,2	-245,8	56,8	71,94
3	CH ₃ -C≡C-CHO					142
4	(CH ₃) ₂ NLi	-3,10	283,1	-152,2	32,0	55,01

$$C_p = a+bT+cT^2+dT^3 \quad (1); \quad C_p = a+bT+c/T^2 \quad (2);$$

4. теплоемкости реагентов при 233К

$$C(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi}) = 53,92 \text{ кДж/кмоль}\times\text{К}$$

$$C((\text{CH}_3)_2\text{NCHO}) = 71,94 \text{ кДж/кмоль}\times\text{К}$$

2) физическое тепло изобутилена и кислорода на входе в аппарат.

$$Q_{\Phi} = n \times c \times t \quad (3)$$

$$Q_{\Phi} \text{ CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi} = 42,22 \times 53,92 \times 233 = 530425,1 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi} (\text{CH}_3)_2\text{NCHO} = 52 \times 71,94 \times 233 = 871625,04 \text{ кДж}$$

$$\Delta Q_{\Phi} = 530425,1 + 871625,04 = 1402050,14 \text{ кДж}$$

4.2.3 Физическое тепло продуктов

1) теплоемкости продуктов при 233К

$$C(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CHO}) = 142 \text{ кДж/кмоль}\times\text{K}$$

$$C((\text{CH}_3)_2\text{NLi}) = 55,01 \text{ кДж/кмоль}\times\text{K}$$

2) физическое тепло тетролового альдегида на выходе из аппарата

$$Q_{\text{ф}} \text{ CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CHO} = 26,54 \times 142 \times 233 = 878102,44 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{ф}}((\text{CH}_3)_2\text{NLi}) = 50 \times 55,01 \times 233 = 640866,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta Q_{\text{ф}} = 878102,44 + 640866,5 = 1518968,94 \text{ кДж}$$

4.2.4 Тепловой и энергетический баланс

Таблица 4 – Тепловой и энергетический баланс

Приход			Расход		
Статьи прихода	кДж	КВт	Статьи расхода	кДж	КВт
$\Delta Q_{\text{ф}}$ реагентов	1402050,14	389.458372	ΔH_{293}	343430	95.39722 2
			$\Delta Q_{\text{ф}}$ продуктов	1518968,94	421.9358 06
			ИТОГО	1862398,94	517.333039

Дополнительно в зону необходимо подать:

$$1862398,94 - 1402050,14 = 460348,8 \text{ кДж}$$

4.3 Чертёж реактора синтеза $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi}$

Реакция протекает с уменьшением объёма, поэтому максимальный объём реакционной смеси имеет в начале реакции. Суммарный объём реагентов и растворителя:

$$V = V_{\text{пропин}} + V_{1,2\text{пропадиен}} + V_{\text{BuLi}} = 2,88 + 3,66 + 4,7 = 11,24 \text{ м}^3; (4)$$

Для проведения реакции необходим реактор-котёл с вместительностью не менее 11,24 м³.

Реакционная смесь не пенится, зададимся коэффициентом заполнения $\phi=0,75$; тогда номинальный объём реактора равен 14,98 м³.

Стандартные размеры реактора (таблица 7):

Таблица 5 – Размеры аппарата [4]

Номинальный объём V , м ³	16
Диаметр аппарата D , мм	2400
Диаметр вала мешалки D_m , мм	80
Высота аппарата H , мм	3960
Высота уровня жидкости h , мм.	2861,37

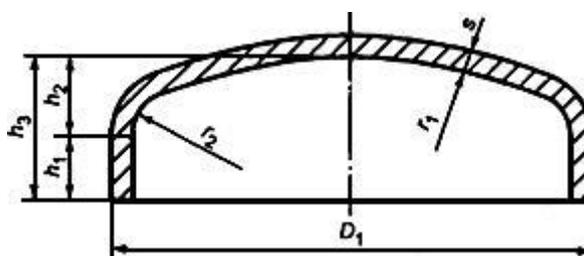


Рисунок 2 – Торсферическое днище аппарата

Высота жидкости в выпуклой части аппарата:

$h_1 - 3$ мм;

$$h_2 = 0,255 \times D - 0,635 = 0,255 * 2400 - 0,635 = 611,37 \text{ мм}; \quad (5)$$

Общая высота:

$$h_3 = 3,00 + 611,37 = 614,37 \text{ мм};$$

Объём жидкости в выпуклой части реактора:

$$V = 0,1298 \times (D - 2)^3 = 0,1298 \times (2400 - 2)^3 * 10^{-9} = 1,79 \text{ м}^3; (6)$$

Остаточный объём:

$$V = 11,24 - 1,79 = 9,45 \text{ м}^3;$$

Высота жидкости в цилиндрической части аппарата:

$$h = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{9,45}{\pi \times (1,1)^3} = 2,25 \text{ м} = 2250 \text{ мм};$$

(7)

Высота уровня жидкости в аппарате:

$$h = 611,37 + 2250,00 = 2861,37 \text{ мм};$$

Для аппарата рекомендуются импеллерные мешалки. Выберем трёхлопастную мешалку [40].

Зададимся значением $GD = 4$, тогда диаметр мешалки d_m :

$$d_m = \frac{D}{4} = \frac{2400}{4} = 600 \text{ мм}; \quad (8)$$

Коэффициент сопротивления ζ такой мешалки равен 0,56;

Коэффициент расхода k_2 равен 0,0028;

Соотношение высоты жидкости в аппарате и его диаметра составляет 1,38, что больше 1,3, поэтому достаточно использования 1-й мешалки.

Примем, что реагенты полностью растворимы в метаноле. Динамическая вязкость метанола $\mu = 0,54$ мПа. Тогда его кинематическая вязкость $\nu = 0,00068$ м²/с;

Для эффективной работы реактора необходима реализация турбулентного режима перемешивания реагентов. Он достигается, когда критерий Рейнольдса Re больше 1000 [41], зададимся центробежным критерием Рейнольдса $Re_c = 5000$ и определим частоту вращения:

$$n = \frac{Re_c}{d_m^2} \times \nu = \frac{5000}{(0,600)^2} \times 0,00068 = 11,24 \frac{об}{с}; \quad (9)$$

Плотность метанола вблизи 0 оС – 0,8157 г/см³, или 815,7 кг/м³;

Чертеж представлен в приложении.

Время одного цикла:

$$\tau_{ц} = \tau_p + \tau_{всп}; \quad (10)$$

Время реакции $\tau_p = 30$ мин = 1800 с. Время вспомогательных операций:

$$\tau_{всп} = \tau_{зан} + \tau_{оп} + \tau_{подг}; \quad (11)$$

Время подготовки реактора к следующему циклу $\tau_{всп} = 3600$ с;

Время заполнения реактора $\tau_{всп} = 1000$ с;

Время опорожнения реактора $\tau_{оп} = 800$ с;

Тогда время одного цикла:

$$\tau_{ц} = 1800 + 3600 + 1000 + 800 = 7200 \text{ с};$$

Примем время работы и подготовку остальной установки в 2. Таким образом, реактор совершает 1 пуск в день. Примем минимальный срок проведения капремонта 12 дней, тогда производительность установки в год:

$$G = m_{\text{прод}} \times (365 - 12) = 1805 \times 353 = 637165 \frac{\text{кг}}{\text{год}}$$

4.3.1 Подбор мешалки

Для аппарата рекомендуются лопастные мешалки. Выберем трёхлопастную мешалку [39].

Зададимся значением $G_D = 4$, тогда диаметр мешалки d_m :

$$d_m = \frac{D}{4} = \frac{2400}{4} = 600 \text{ мм}; \quad (12)$$

Стандартный диаметр мешалки – 0,56 м. Масса – 5,8 кг.

Коэффициент сопротивления ζ такой мешалки равен 0,56;

Коэффициент расхода k_2 равен 0,0028;

Соотношение высоты жидкости в аппарате и его диаметра составляет 1,04, что существенно меньше 1,3, поэтому достаточно использования 1-й мешалки.

Примем, что реагенты полностью растворимы в метаноле. Динамическая вязкость метанола μ – 0,54 мПа. Тогда его кинематическая вязкость ν – 0,00068 м²/с;

Для эффективной работы реактора необходима реализация турбулентного режима перемешивания реагентов. Он достигается, когда критерий Рейнольдса Re больше 1000 [41], зададимся центробежным критерием Рейнольдса Re_c 5000 и определим частоту вращения:

$$n = \frac{Re_c}{d_m^2} \times \nu = \frac{1500}{(0,560)^2} \times 0,00068 = 3,25 \frac{\text{об}}{\text{с}} = 195 \frac{\text{об}}{\text{м}}; \quad (13)$$

Плотность метанола вблизи 0 оС – 0,8157 г/см³, или 815,7 кг/м³;

Метод расчета зависит от величины внутренних сопротивлений $R_{вн}$ и значения $0,1DH$. $R_{вн}$ зависит от количества и конструкции внутренних устройств: труб и перегородок. В аппарате отсутствуют перегородки и трубы, тогда внутреннее сопротивление равно нулю и меньше $0,1DH$. В таком случае расчет ведётся через параметр профиля окружной скорости перемешиваемой среды ψ_1 .

Высота установки мешалки – $0,4d_m$ или 220 мм.

4.3.2 Затраты мощности на перемешивание

Затраты мощности N определяются по формуле:

$$N = K_N \rho n^3 d_m^5; \quad (14)$$

K_N – критерий мощности, он рассчитывается по формуле:

$$K_N = C K_1 \zeta z_m; \quad (15)$$

Коэффициент C при соотношении $R_{вн} < 0,1DH$ равен 3,87;

ρ – плотность среды, 792,00 кг/м³;

n – частота оборотов мешалки, 11,24 об/с;

ζ – коэффициент сопротивления мешалки, 0,56;

z_m – число мешалок, 1;

Величина K_1 для лопастных мешалок при $R_{вн} < 0,1DH$:

$$K_1 = 0,1\psi_1^2 + 0,222\psi_1\psi_2 + 0,125\psi_2^2; \quad (16)$$

Параметры профиля окружной скорости ψ_1 и ψ_2 связаны формулой:

$$\psi_2 = -s_1 - s_2\psi_1; \quad (17)$$

Для мешалок с горизонтальными лопастями $s_1 = 0,5$; $s_2=1,25$.
Подставив их, получим $\psi_1 = 1$, $\psi_2 = -1,75$.

$$K_1 = 0,1 \times 1^2 + 0,222 \times 1 \times (-1,75) + 0,125 \times (-1,75)^2 = 0,094;$$

$$K_N = 3,87 \times 0,094 \times 0,56 \times 1 = 0,204;$$

$$N = 0,204 \times 815,700 \times 3,25^3 \times 0,560^5 = 314,59 \text{ Вт};$$

Таким образом, мощность, затрачиваемая на перемешивание – 0,3 кВт.

4.3.3 Условие виброустойчивости вала

Т.к. плотность среды меньше 1500 кг/м³, а динамическая вязкость меньше 0,3 Па*с, условие виброустойчивости соблюдается при выполнении неравенства:

$$\omega_p \leq 0,7 \times \omega_{кр};$$

При частоте вращения вала в 11,24 об/с угловая скорость вращения:

$$\omega_p = \frac{\pi n}{30} = \frac{\pi \times 200}{30} = 20,94 \frac{\text{рад}}{\text{с}}; \quad (18)$$

Момент инерции вала с диаметром 0,065 м момент инерции вала:

$$J = \frac{\pi}{64} \times d_s^4 = \frac{\pi}{64} \times 0,065^4 = 8,76e - 7 \text{ м}^4; \quad (19)$$

Для аппарата с высотой 3 м, минимальной высотой мешалки – 0,022 м, примем вал длиной $l = 2,9$ м с консолью $a = 1,5$ м. При средней плотности стали 20 7859 кг/м³ даст общую массу в 114,75 кг.

Масса вала с мешалкой:

$$m = 112 + 5,8 = 117,8 \text{ кг};$$

Модуль нормальной упругости $E = 2,12 \times 10^{11}$ Па;

Критический угловой момент:

$$\omega_{кр} = \frac{3EJ}{mla^2} = \frac{3 \times 2,12 \times 10^{11} \times 8,76 \times 10^{-7}}{114,75 \times 2,9 \times 1,5^2} = 744,09 \frac{рад}{с}; \quad (20)$$

$$20,94 \leq 520,86;$$

Условие виброустойчивости выполняется.

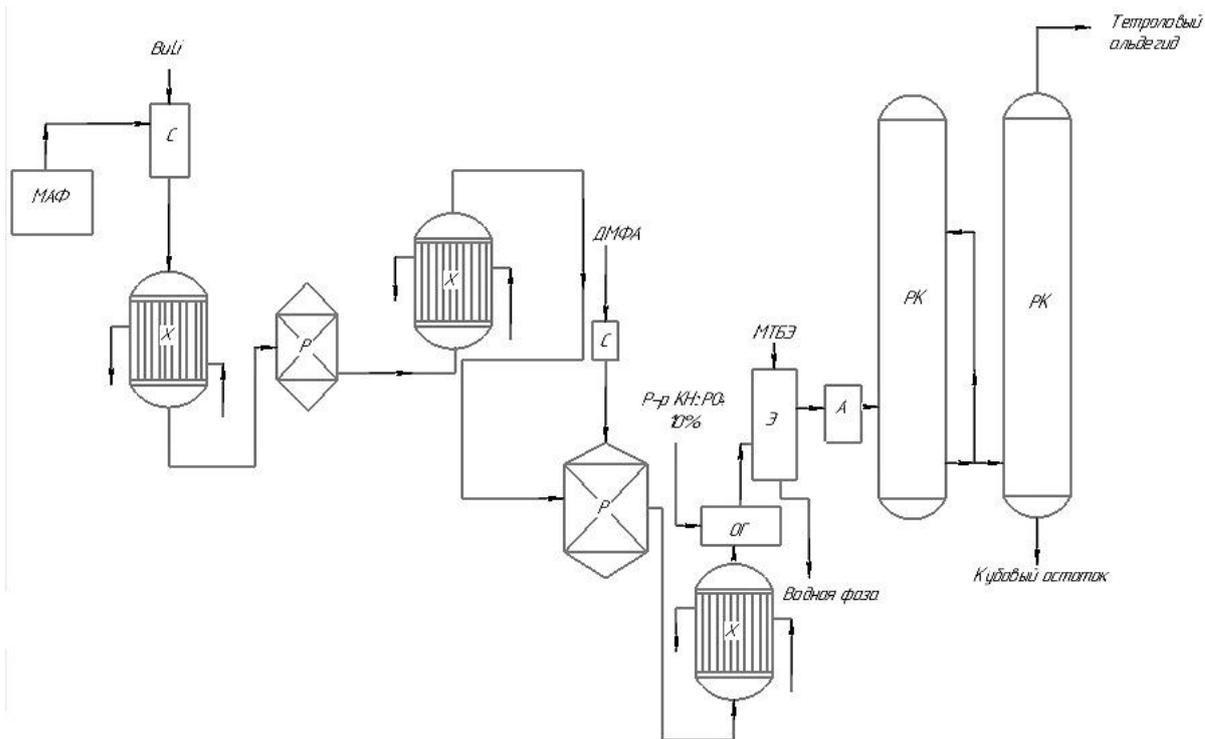


Рисунок 3 –Схема получения тетролового альдегида на основе МАФ

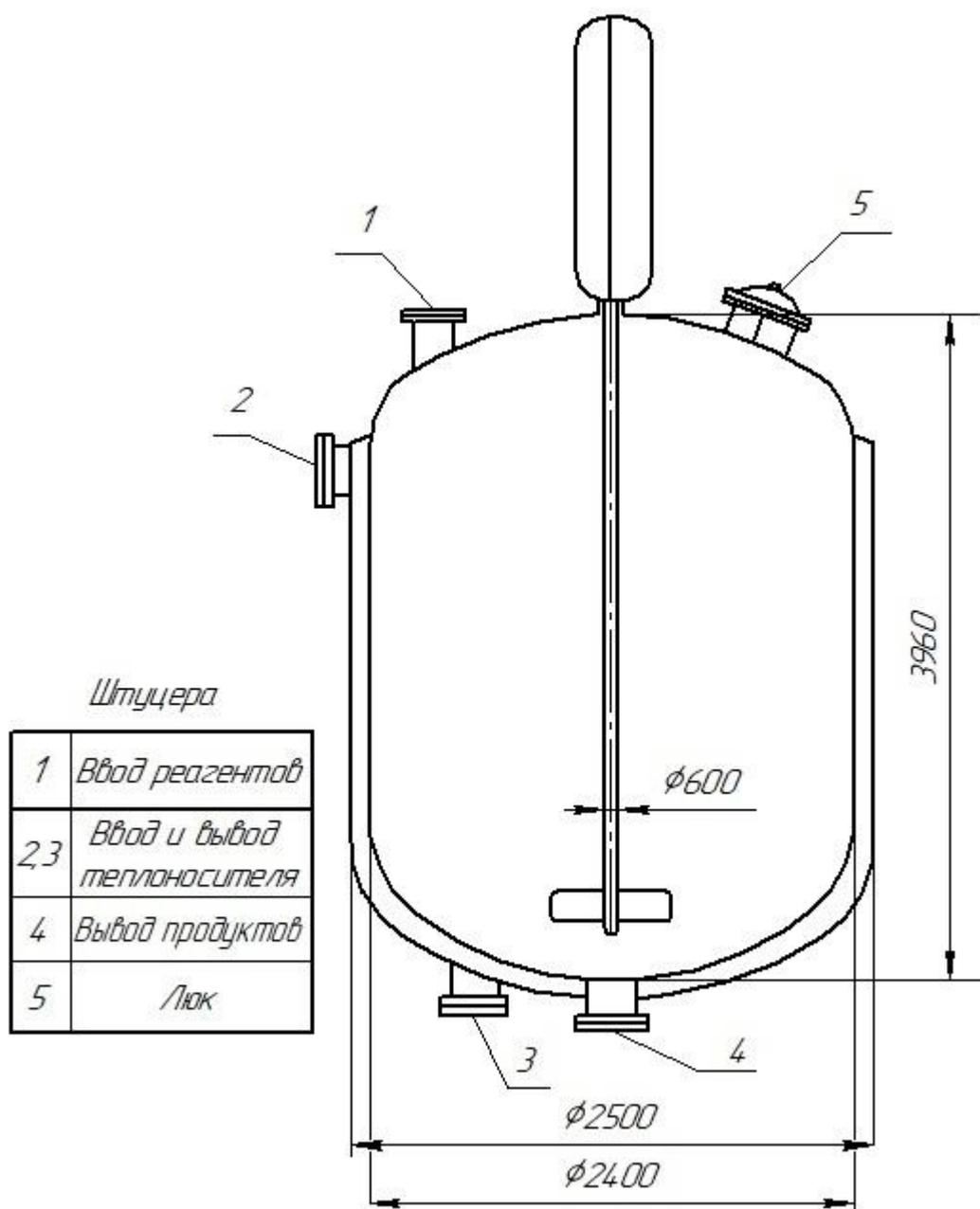


Рисунок 4 – Реактор типа котел с мешалкой используемый в синтезе тетролового альдегида на основе МАФ

Заключение

В 2020 году развитие прикладной науки достигло огромных масштабов, человечество совершенствует свои знания год за годом. Каждый год совершаются открытия, которые меняют вектор развития человечества к более качественной жизни. Новые механизмы, автоматизированные заводы, новые материалы и лекарства. Органическая химия позволяет нам синтезировать новые химические и биологически активные вещества, которые можно использовать в синтезе новых лекарственных препаратов.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы:

- Проанализирована литература и научные статьи на тему нуклеофильного присоединения по тройной и по карбонильной группе;
- Проведен синтез тетролового альдегида;
- Проведен синтез Диметил-2-(бут-2-ин-1-илиден)малоната;
- Проанализирован ИК-спектр и подтверждено наличие тройной связи и карбонильной группы в полученном веществе;
- Рассчитан материальный баланс промышленного синтеза тетролового альдегида на основе метилацетиленалленовой фракции и литийорганических соединений;
- Рассчитан тепловой баланс промышленного синтеза тетролового альдегида на основе метилацетиленалленовой фракции и литийорганических соединений;
- Предложена принципиальная технологическая схема, основанная на рассчитанных ранее тепло- и энерго- балансах получения тетролового альдегида на основе экономически доступных реагентов;
- Рассчитана мешалка;
- Рассчитана виброустойчивость вала;
- Рассчитан и начерчен реактор периодического действия, используемый в производстве тетролового альдегида.

Список используемой литературы

1. Endo, A., Yanagisawa, A., Abe, M., Tohma, S., Kan, T., & Fukuyama, T. (2002). Total Synthesis of Ecteinascidin 743. *Journal of the American Chemical Society*, 124(23), 6552–6554.
2. De Nooy, A. E. J., Capitani, D., Masci, G., & Crescenzi, V. (2000). Ionic Polysaccharide Hydrogels via the Passerini and Ugi Multicomponent Condensations: Synthesis, Behavior and Solid-State NMR Characterization. *Biomacromolecules*, 1(2), 259–267.
3. Costa, S. P. G., Maia, H. L. S., & Pereira-Lima, S. M. M. A. (2003). An improved approach for the synthesis of α,α -dialkyl glycine derivatives by the Ugi–Passerini reaction. *Organic & Biomolecular Chemistry* 1(9), 1475-1479.
4. “Органическая химия” Реутов О.А. , Курц А.Л. , Бутин К.П..
5. Little, R. D.; Masjedizadeh, M. R.; Wallquist, O.; McLoughlin, J. I. The Intramolecular Michael Reaction // *Org. React.*. — 1995. — № 47. — С. 315–552.
6. Emil Knoevenagel. Condensation von Malonsäure mit Aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine (нем.) // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (англ.)*: magazin. — 1898. — Bd. 31, Nr. 3. — S. 2596—2619. — doi:10.1002/cber.18980310308.
7. Bell, R.P. The reversible hydration of carbonyl compounds / R. P. Bell // *Adv. Phys. Org. Chem.*— 1966.— Vol. 4.— P. 1-29.
8. Middleton, W. J. Hydrogen bonding in fluoro alcohols / W. J. Middleton, R. V. Lindsey // *J. Am. Chem. Soc.*— 1964.— Vol. 86.— № 22.— P. 4948-4952.
9. Schmidt, A. K. C. Stark C.B.W. TPAP-catalyzed direct oxidation of primary alcohols to carboxylic acids through stabilized aldehyde hydrates / A. K. C. Schmidt, C. B. W. Stark // *Org. Lett.*— 2011.— Vol. 13.— № 16.— P. 4164-4167.
10. Медведева, А.С. Устойчивые полутали триметилсилилпропиналя / А. С. Медведева, А. И. Борисова, Н. С. Вязанкин // *ЖОХ.*— 1981.— Т. 51.— Вып. 8.— С. 1920-1921.

11. Медведева, А. С. Полуаминали триметилсилилпропиналя / А. С. Медведева, А. И. Борисова, Н. С. Вязанкин // ЖОХ.– 1981.– Т. 51.– Вып. 12.– С. 2804-2805.

12. Егорочкин, А. Н. Изучение относительной основности замещённых пропинаялей методом ИК-спектроскопии / А. Н. Егорочкин, О. И. Маргорская, С. Е. Скобелева, А. С. Медведева, А. И. Борисова, Н. С. Вязанкин // Изв. АН СССР. Сер. хим.– 1986.– № 8.– С. 1787-1793.

13. Медведева, А. С. Спонтанная гидратация карбонильной группы замещённых пропинаялей в водной среде / А. С. Медведева, И. В. Митрошина, А. В. Афонин, К. А. Чернышев, Д. А. Буланов, А. В. Мареев // ЖОрХ.– 2013.– Т. 49.– Вып. 5.– С. 845–848.

14. Ferreira, P. Kinetic and chemical characterization of aldehyde oxidation by fungal aryl-alcohol oxidase / P. Ferreira, A. Hernandez-Ortega, B. Herguedas, J. Rencoret, A. Gutierrez, J. Jimenez-Barbero, M. Medina, A. T. Martinez // Biochem. J.– 2010.– Vol. 425.– № 3.– P. 585-593.

15. Gómez-Bombarelli, R. DNA-damaging disinfection byproducts: alkylation mechanism of mutagenic mucohalic acids / R. Gómez-Bombarelli, M. GonzálezPérez, J. Arenas-Valgañón, I. F. Céspedes-Camacho, E. Calle, J. Casado // Environ. Sci. Technol.– 2011.– Vol. 45.– № 20.– P. 9009-9016.

16. Gómez-Bombarelli, R. Reactivity of mucohalic acids in water / R. GómezBombarelli, M. González-Pérez, E. Calle, J. Casado // Water Res.– 2011.– Vol. 45.– № 2.– P. 714-720.

17. Likar, M. D. The 3'-keto-diol equilibrium of trospectomycin sulfate bulk drug and freeze-dried formulation: solid-state carbon-13 cross-polarization magic angle spinning (CP/MAS) and high-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy studies / M. D. Likar, R. J. Taylor, P. E. Fagerness, Y. Hiyama, R. H. Robins // Pharm. Res.– 1993.– Vol. 10.– № 1.– P. 75-79.

18. Lo Brutto, R. Kinetic analysis and subambient temperature on-line on-column derivatization of an active aldehyde / R. Lo Brutto, Y. Bereznitski, T. J.

Novak, L. DiMichele, L. Pan, M. Journet, J. Kowal, N. Grinberg // *J. Chromatogr.*, A. – 2003. – Vol. 995. – № 1-2. – P. 67-78.

19. Медведева, А. С. Тримеризация 3-триметилсилил-2-пропин-1-оля в 4-триметилсилилэтинил-4Н-пиран-3,5-дикарбальдегид / А. С. Медведева, А. В. Хаташкеев, А. В. Мареев, А. В. Афонин, И. А. Ушаков // *ЖОрХ.* – 2005. – Т. 41. – Вып. 11. – С. 1740-1741.

20. Мареев, А. В. Определение малондиальдегида – ключевого интермедиата тримеризации триметилсилилпропиналя в 4-триметилсилилэтинил-4Н-пиран-3,5-дикарбальдегид методом ЯМР ^1H / А. В. Мареев, А. В. Хаташкеев, А. В. Афонин, И. А. Ушаков, А. С. Медведева // *ЖОрХ.* – 2008. – Т. 44. – Вып. 10. – С. 1572-1574.

21. Медведева, А. С. Определяющая роль природы катализатора в конкурентных реакциях триметилсилилпропиналя с N-, O-нуклеофилами / А. С. Медведева, Д. В. Павлов, А. В. Мареев // *ЖОрХ.* – 2008. – Т. 44. – Вып. 1. – С. 145-147.

22. Митрошина И.В. Элемент- и карбозамещенные пропинали: селективность реакций с некоторыми N-нуклеофилами и комплексообразование с β -циклодекстрином в водной среде.

23. Elguero, J. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Ed.; Pergamon Press: New York, 1984; Vol. 5, pp 291-297.

24. de Souza, F. R.; Figuera, M. R.; Lima, T. T. F.; de Bastiani, J.; Barcellos, I. B.; Almeida, C. E.; Oliveira, M. R.; Bonacorso, H. G.; Flores, A. E. *Pharm. Biochem. Behav* 2001, 68, 525

25. Menozzi, G.; Schenone, P.; Mosti, L.; Mattioli, F. *J. Heterocycl. Chem.* 1993, 30, 997.

26. Singh, S. P.; Naithani, R.; Aggarwal, R.; Prakesh, O. *Indian J. Heterocycl. Chem.* 1992, 11, 27.

27. Nargund, L. V. G.; Hariprasad, V.; Reddy, G. R. N. *J. Pharm. Sci.* 1992, 81, 892

28. Ashton, W. T.; Hutchins, S. M.; Greenlee, W. J.; Doss, G. A.; Chang, R. S. L.; Lotti, V. J.; Faust, K. A.; Chen, T. B.; Zingaro, G. J.; Kivlighn, S. D.; Siegl, P. K. S. *J. Med. Chem.* 1993, 36, 3595.
29. Bauer, V. J.; Dalalian, H. P.; Fanshawe, W. J.; Safir, S. R.; Tocus, E. C.; Boshart, C. R. *J. Med. Chem.* 1968, 11, 981.
30. Sperandio, N. R.; Brun, R. *ChemBioChem* 2003, 4, 69.
31. Nargund, R. P.; Van der Ploeg, L. H. T.; Fong, T. M.; MacNeil, D. J.; Chen, H. Y.; Marsh, D. J.; Warmke, J. *U.S. Pat. Appl. Publ.*, 2004, 43 pp.
32. (a) Elguero, J. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon-Elsevier Science: Oxford, UK, 1996; Vol. 6, pp 1-75. (b) Sutharchanadevi, M.; Murugan, R. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon-Elsevier Science: Oxford, UK, 1996; Vol. 6, pp 221-260. (c) Graneto, M. J.; Kurumbail, R. G.; Vazquez, M. L.; Shieh, H.-S.; Pawlitz, J. L.; Williams, J. M.; Stallings, W. C.; Geng, L.; Naraian, A. S.; Koszyk, F. J.; Stealey, M. A.; Xu, X. D.; Weier, R. M.; Hanson, G. J.; Mourey, R. J.; Compton, R. P.; Mnich, S. J.; Anderson, G. D.; Monahan, J. B.; Devraj, R. *J. Med. Chem.*
33. (a) Waldo, J. P.; Larock, R. C. *Org. Lett.* 2005, 7, 5203. (b) Waldo, J. P.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 9643.
34. Beak, P.; Basha, A.; Kokko, B.; Loo, D. J. *Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 6016.
35. Room Temperature ICl-Induced Dehydration/Iodination of 1-Acyl-5-hydroxy-4,5-dihydro-1H-pyrazoles. A Selective Route to Substituted 1-Acyl-4-iodo-1H-pyrazoles Jesse P. Waldo, Saurabh Mehta, and Richard C. Larock*
Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa 50011
36. “Сопряженные ениноны” Голованов А.А. , Один И.С. , Злотский С.С.
37. Ф.М. Раппопорт, А.А. Ильинская “Лабораторные методы получения чистых газов”

38. Реакции и методы исследования органических соединений : ред. Б.А. Казанский, И.Л. Кнунянц, М.М. Шемякин, Н.Н. Мельников.

39. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALKYLPROPARGYLIDENEMALONIC ACIDS CATALYTIC AND DIRECTING EFFECT OF SILVER ION* C. BELIL, J. PAWJAL and F. SERRATOSA Departamento de Química Orgánica de Barcelona, Patronato "Juan de la Cierva" de Investigación Técnica (C.S.I.C.). Universidad de Barcelona (Received 25 May 1964; in revised form 15 June 1964)

40. Поникаров, И.И. Машины и аппараты химических производств и нефтегазопереработки [Электронный ресурс] : учебник / И. И. Поникаров, М. Г. Гайнуллин. - Изд. 3-е, стер. - Санкт-Петербург : Лань, 2017. - 604 с. - (Учебники для вузов. Специальная литература). - ISBN 978-5-8114-2382-82.

41. Поникаров И. И. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки [Электронный ресурс] : примеры и задачи : учеб. пособие / И. И. Поникаров, С. И. Поникаров, С. В. Рачковский. - Изд. 2-е, стер. - Санкт-Петербург : Лань, 2017. - 716 с. : ил. - (Учебники для вузов. Специальная литература). - ISBN 978-5-8114-2383-5.