

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 Технологические основы синтеза спироциклических соединений с участием диазометана

Обучающийся

Д.А. Кульгина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

д.х.н., доцент, А.А. Голованов

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

Тольятти 2022

## Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа была посвящена технологическим особенностям производственного процесса при синтезе спироциклических соединений с применением диазометана.

Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 63 страницах, включающей в себя, введение, литературный обзор, экспериментальную и расчетную часть, 20 рисунков, 11 таблиц, списка литературы из 31 источника, 10 из которых являются иностранными и приложения на 2 листах.

Целью дипломной работы является разработка реакционного узла и подбор особых условий производства диазометана в синтезе спироциклических соединений.

В литературном обзоре были рассмотрены химизм и особенности синтеза диазаметана, енинов, а также спироциклических соединений с использованием диазометана. Проанализированы особенности возможного технологического процесса.

В экспериментальной части дипломной работы были синтезированы разные модификации спироциклических соединений на основе ениновых производных кислоты Мельдрума и диазометана.

Основной задачей при разработке процесса было минимизировать риски, связанные с синтезом. Основная проблема синтеза – это получение диазометана. Из-за способности данного соединения легко детонировать при контакте с шероховатыми поверхностями и ярким светом, а также из-за высокой токсичности и канцерогенных свойств, было необходимо разработать реакционный узел и особые условия его получения в производстве, которые были предложены в данной дипломной работе.

## Abstract

This graduation work was devoted to the development of a safe technological process for the synthesis of spirocyclic compounds by using diazomethane.

The final work consists of an explanatory note on 63 pages, including an introduction, a literary review, an experimental and computational part, 20 figures, 11 tables, a list of 31 sources, 10 of which are foreign.

The purpose of the thesis is to develop a reaction unit and to select special conditions for the production of diazomethane in the synthesis of spirocyclic compounds.

In the literature review, the chemistry and features of the synthesis of diazomethane, enins, as well as spirocyclic compounds using diazomethane were considered. The features of a possible technological process are analyzed.

In the experimental part of the thesis, various modifications of spirocyclic compounds based on enine derivatives of Meldrum acids and diazomethane were synthesized.

The objective in the development of the process was to minimize the risks associated with the synthesis. The main problem in the synthesis is the production of diazomethane due to the ability of this compound to easily detonate upon contact with rough surfaces and bright light, as well as due to its high toxicity and carcinogenic properties. Thus it was necessary to develop a reaction unit and special conditions for its production. The reaction unit and the special conditions have been considered and proposed in this graduation work.

## Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор .....	7
1.1 Диазометан и его получение.....	7
1.2 Свойства диазометана.....	11
1.3 Енины .....	13
1.4 Spiroциклические соединения .....	15
2 Экспериментальная часть.....	17
2.1 Методика выполнения синтезов .....	17
2.2 Результаты исследования и их обсуждение .....	19
3 Технологическая часть .....	26
3.1 Блок-схема синтеза .....	26
3.2 Анализ рисков производства .....	27
3.3 Производство диазометана.....	29
3.4 Материальный баланс получения диазометана .....	32
3.5 Тепловой баланс .....	38
3.6 Расчет основного аппарата.....	45
3.7 Материальный баланс spiroциклического соединения .....	53
Заключение .....	58
Список используемых источников.....	59
Приложение А Технологическая схема на основе NMU .....	62
Приложение Б Технологическая схема на основе диазальда.....	63

## Введение

Спироциклические соединения представляют особый интерес в области химии, так как большинство из них являются фотохромными материалами.

Данные соединения имеют широкое применение. Используются в устройствах оптической памяти (основные устройства компьютерной техники), нанотехнологии, молекулярной электронике и в фотофармакологии, поэтому модификация их структур является важным направлением в области органической химии, а более простые методы их получения в рамках производства – малоизученная, но перспективная область в химической технологии.

Модификация спироциклических соединений на основе ениновых производных кислоты Мельдрума – это направление, которым занимаются группа ученых Тольяттинского Государственного Университета под руководством доктора химических наук Голованова А.А. Впервые данные соединения были открыты ими.

Технология производства с использованием диазометана так же малоизученна, так как имеет ряд опасностей, связанных с его синтезом. Однако диазометан представляет огромный интерес в области технологии органических веществ, так как является сильным алкилирующим агентом.

В качестве такого агента диазометан выступает для фенолов, енолов и карбоновых кислот. Наиболее известным примером использования диазометана в органическом синтезе является превращение карбоновых кислот в соответствующие метиловые эфиры. Диазометан используется в качестве 1,3-диполя в циклоприсоединении, образуя N-гетероциклы. Кроме того, применяется в синтезе диазокетонов и внедрения  $\text{CH}_2$ -группы для удлинения углеродной цепи карбоновых кислот (синтез Арндта-Эйстера).

Обладает высокой атомной эффективностью (степень полезного использования), так как в качестве побочного продукта выступает только азот. Тем не менее, ведутся споры о несоответствии между полезностью его

применением и производства в значительной степени из-за связанных с ними опасностей.

Целью дипломной работы является разработка реакционного узла и подбор особых условий производства диазометана в синтезе спироциклических соединений.

Для достижения цели необходимо выполнить ряд следующих задач:

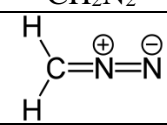
- изучить реакцию получения спироциклического соединения из енина и диазометана;
- экспериментально получить целевой продукт и подтвердить его строение;
- предложить блок-схему синтеза спироциклических соединений с участием диазометана;
- проанализировать возможные риски, связанные с технологическим процессом и подобрать необходимые условия;
- разработать реакционный узел получения диазометана в синтезе спироциклических соединений;
- рассчитать конструктивные размеры реактора и подобрать основной аппарат.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Диазометан и его получение

Диазометан – это алифатическое диазосоединение. Имеет резонансную структуру, благодаря мезомерному эффекту: данное соединение имеет отрицательный заряд на концевом атоме азота [4]. За счет этого свойства проявляет себя как основание Льюиса. Диазометан является, как и все диазоалканы, нестабильным соединением, однако в эфировом растворе при низких температурах (порядка  $-20^{\circ}\text{C}$ ) может долго сохраняться. Основные физико-химические свойства диазометана представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные физико-химические свойства диазометана

Брутто-формула	$\text{CH}_2\text{N}_2$
Структурная формула	
Молекулярная масса	42,04 г/моль
Состояние	Газ желтого цвета с неприятным запахом
Температура кипения	$-23^{\circ}\text{C}$
Относительная плотность (вода = 1)	1,4
Температура самовоспламенения	$100^{\circ}\text{C}$
Давление пара	$1 \pm 1$ атм

Почти все диазоалканы и сильные алкилирующие агенты, канцерогены и ядовиты. Особую опасность, связанную с диазометаном, представляет его токсическое воздействие на организм. При вдыхании вызывает сильную головную боль, затрудненное дыхание, тошноту, приступы астмы, в крайне тяжелых случаях – коллапс легких, вплоть до летального исхода. При контакте с кожей может вызывать покраснения, боль и ожоги. Из-за высоких токсичных свойств хранить диазометан, несмотря на его стабильность в эфире, не рекомендуется.

При комнатной температуре диазометан разлагается со взрывом. Так же разлагается при соприкосновении со сколами, шероховатыми поверхностями. В лабораториях при работе с диазометаном недопустимо использование лабораторной посуды со шлифами, также рекомендуется использовать СИЗ и защитный экран.

Лучшим способом получения диазометана считают метод обработки различных производных N-метил-N-нитрозамина концентрированным раствором щелочи. Впервые метод был разработан в 1930 году Ф. Арндтом на основе N-нитрозо-N-метилмочевины [8].

Различные производные N-метил-N-нитрозамина могут служить в качестве прекурсора диазометана, но для производства диазометана рассматривают три соединения. Этого связано с их доступностью, простотой синтеза и возможностью долго хранить. В качестве реагентов в производстве диазометана рассматривают N-нитрозо-N-метилмочевину (NMU), Диазальд (N-метил-N-нитрозо-пара-толуолсульфонамид), N-метил-N'-нитро-N-нитрозогуанидин (MNNG). На рисунке 1 представлены структурные формулы диазометана.

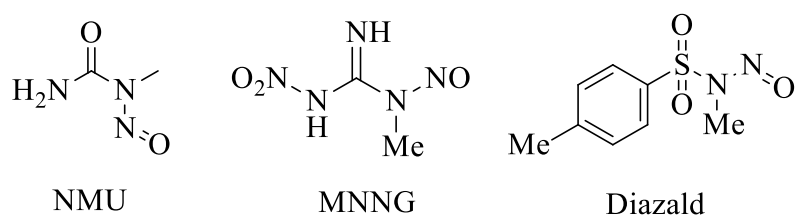


Рисунок 1 – Прекурсоры диазометана

Механизм реакции получения диазометана можно разделить на 2 стадии [13]:

– первая стадия, присоединение гидроксид-иона к карбонильной группе;



– вторая стадия, отщепление от образовавшегося интермедиата диазогидроксида с его дальнейшей дегидратацией.

Так как прекурсоры, обладающие более низкой молекулярной массой, имеют более высокие значения выхода, N-нитрозо-N-метилмочевину чаще рассматривают в качестве основного реагента в технологическом процессе производства. За счет быстрого образования диазометана при достаточно низких температурах реакции делает N-нитрозо-N-метилмочевину подходящим реагентом для непрерывного процесса, который наиболее предпочтителен в технологическом процессе, так как считается более безопасным [11], [12]. На рисунке 2 представлены этапы разложения N-нитрозо-N-метилмочевны.

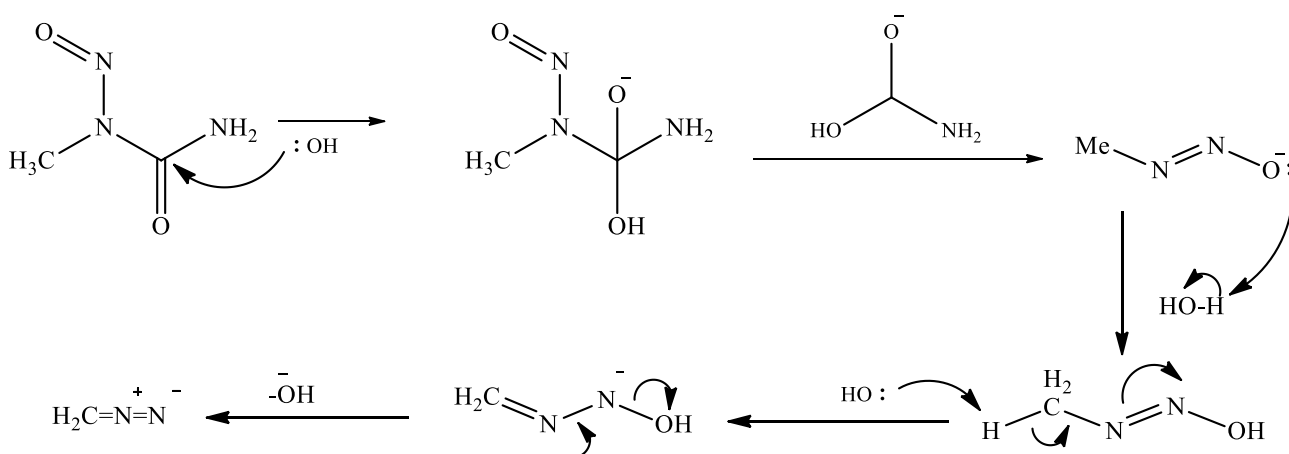


Рисунок 2 – Разложение N-нитрозо-N-метилмочевны

Однако молекула NMU сама по себе нестабильна при температуре выше 20°C и высокотоксична. Кроме того, NMU классифицируется как канцероген, мутаген и тератоген. Метилизоцианат может выступать в качестве побочного продукта разложения [9].

Все вышесказанное делает практически невозможной транспортировку данного продукта в производственных количествах и при разработке получения диазометана с использованием NMU следует учитывать, что

нитрозование самой N-нитрозо-N-метилмочевины будет входить в производственный синтез. Производство N-нитрозо-N-метилмочевины

Диазальд демонстрирует лучшую термическую стабильность и меньшую токсичность по сравнению с NMU и MNNG и применяется в качестве прекурсора диазометана в коммерческом производстве [3].

На рисунке 3 представлена схема разложения диазальда.

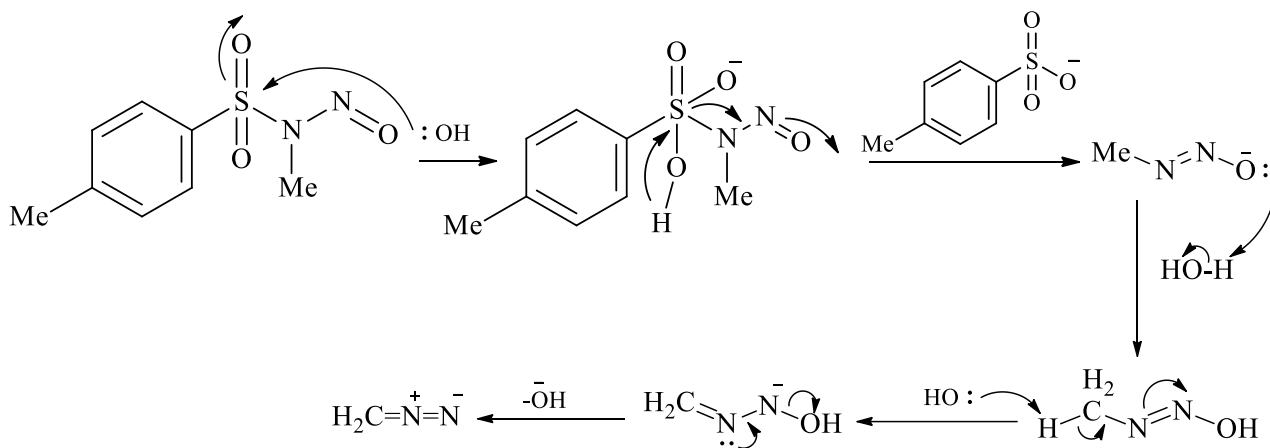


Рисунок 3 – Разложение диазальда

Однако для превращения диазальда в диазометан обычно требуется более высокая температура, чем требуется для NMU, что является нежелательным, так как с увеличением температуры снижается растворимость диазометана.

Используют диазальд только в тех случаях, где диазометан впоследствии перерабатывается в форме газа, что, в свою очередь, так же нежелательно, так как повышается риск детонации, что мешает последующему масштабированию.

N-метил-N'-нитро-N-нитрозогуанидин в качестве производственного сырья практически не рассматривают из-за его крайне высокой токсичности.

## 1.2 Свойства диазометана

Как говорилось ранее, диазометан имеет отрицательный заряд на концевом атоме углерода, поэтому является нуклеофилом. Из-за высокой реакционной способности может метилировать при достаточно мягких условиях карбоновые кислоты, фенолы и енолы, реагируя с их карбоксильной группой [1]. Со спиртами диазометан так же вступает в реакцию, но при катализе с использованием эфирата трехфтористого бора из-за недостаточной кислотности спирта. При этом образуются соответствующие эфиры [14]. Реакции метилирования с диазометаном представлены на рисунке 4.

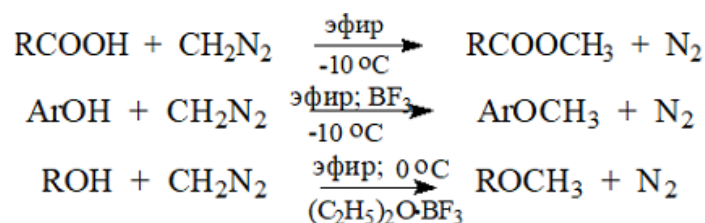


Рисунок 4 – Реакции метилирования с диазометаном

Помимо алкилирования кислотных групп, диазометан выступает в качестве нуклеофила в реакциях с кетонами и альдегидами. Используется в качестве метода удлинения цепи этих групп [15].

На первой стадии механизма происходит нуклеофильное присоединение диазометана к карбонильным группам с образованием бетаинов в качестве интермедиатов. Далее механизм может идти двумя путями:

- первый путь, это замыкание трехчленного цикла с выделением азота по  $S_N2$ -механизму;
- второй путь, это перегруппировка. Миграция радикала к группе –  $\text{CH}_2$  с последующим образованием карбонильного соединения.

Реакция алкилирования альдегидов и кетонов представлена на рисунке 5.

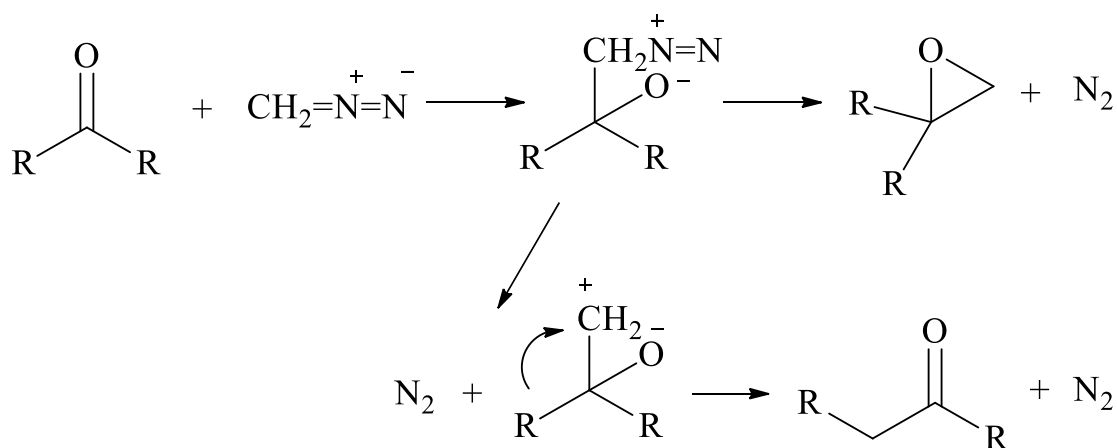


Рисунок 5 – Реакция алкилирования альдегидов и кетонов

При циклоприсоединения в качестве 1,3-диполя образуются N-гетероциклы [16], [18], данный процесс представлен на рисунке 6.

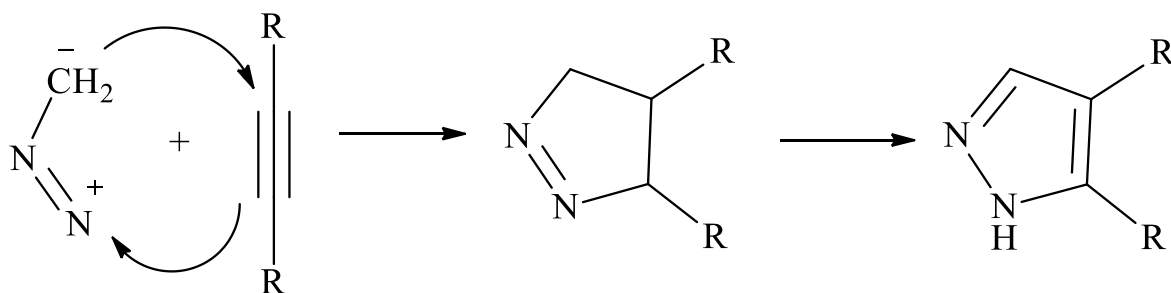


Рисунок 6 – Циклоприсоединение алкина

Из-за своей резонансной структуры диазометан выступает в качестве 1,3-диполя и присоединяется по тройной связи или активной двойной связи углерода. Далее аддукт присоединения перегруппировывается в более устойчивые формы (в данном случае – пиразол).

Диазометан часто используют для получения карбенов фотолизом, данный процесс представлен на рисунке 7.

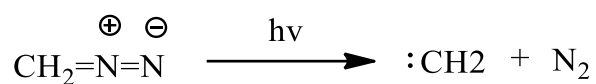


Рисунок 7 – Получение карбена

Карбены используют для их дальнейшего синхронного присоединения к двойной связи с сохранением геометрии структуры ([2+1]-циклоприсоединение, образование производных циклопропана), для превращения радикалов с отщеплением водорода, присоединение по  $\sigma$ -связям [6].

### 1.3 Енины

Енины – органические соединения, содержащие двойную и тройную углерод-углеродные связи. Строение енинов может быть выражено общей формулой:  $\text{R}^1\text{C} \equiv \text{CCH} = \text{CHR}^2$ . Разделяют на сопряженные и изолированные связи [5].

При взаимодействии с озоном енин расщепляется по двойной связи, а при взаимодействии с перманганатом калия расщепляется по двум связям с образованием соответствующих карбоновых кислот. Данная реакция часто используется для подтверждения структуры енина.

Енины являются полифункциональными веществами и участвуют в 1,3-циклоприсоединении. Однако была выявлена проблема позиционной селективности. Она зависит от заместителя. Енины, как правило, присоединяются с diazometаном по тройной связи, образуя производные N-гетерециклов. Но бывают случаи, когда это правило не работает. Например, с производными кислоты Мельдрума присоединение идет по двойной связи с карбеном, образуя циклопропан. Данный способ можно считать новой модификацией в синтезе спироциклических соединений.

Наиболее простой способ получения таких енинов – это конденсация Кневенагеля.

В случае взаимодействия  $\alpha$ -ацетиленовых альдегидов в взаимодействии с СН-кислотами, которой является кислота Мельдрума, механизм реакции представлен на рисунке 8.

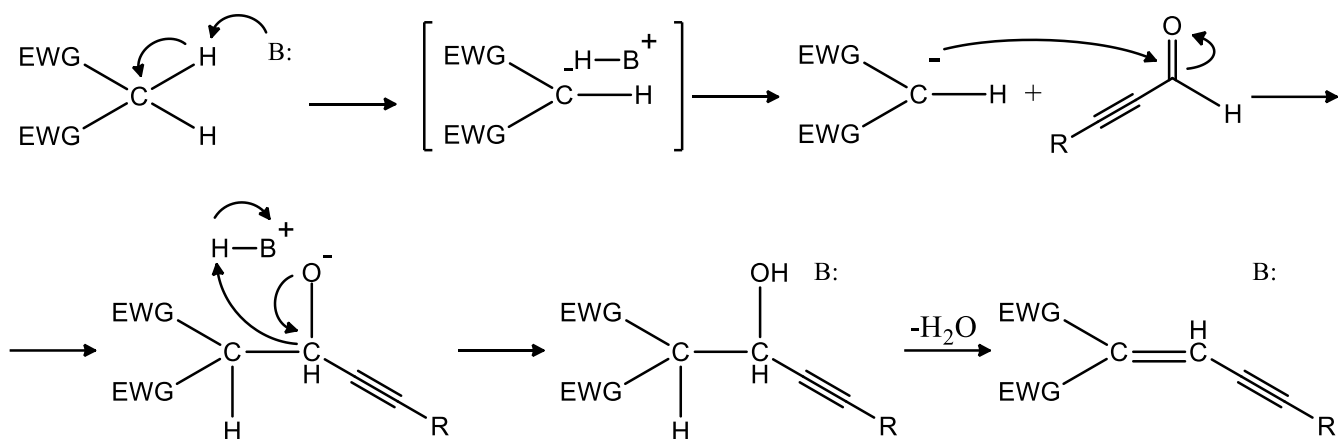


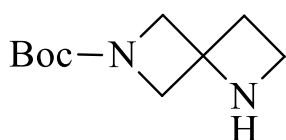
Рисунок 8 – Механизм получения ениновых производных СН-кислот

Механизм реакции протекает по нуклеофильному присоединению, отщепляя протон основанием от метиленовой группы. Эти группы обладают –I и –M эффектами, чем обусловлена их высокая СН-кислотность, поэтому легко образуют карбанионы (нуклеофилы). Они, в свою очередь, реагируют с карбонильной группой альдегида. В результате этого отщепляется вода [26,27].

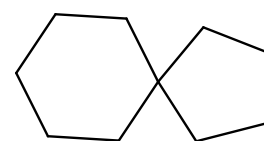
Катализаторами данной реакции выступают амины и их смеси. Они необходимы для активации метиленовой группы и исключения самоконденсации исходных веществ. Самоконденсация исключается за счет основных свойств самих аминов, которые создают равновесную стационарную концентрацию анионов при депротонировании. За счет катализа альдегиды могут вступать в реакцию с различными группами соединений, содержащие метиленовую группу. Эта особенность конденсации Кневенагеля, которая отличает ее от альдольной конденсации [7].

## 1.4 Spirocyclic compounds

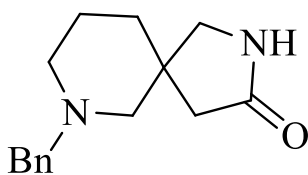
Spirocyclic compounds represent a class of bicyclic organic molecules connected by a single carbon atom. They possess photochromic properties, which leads to their wide application in various fields. Due to the unique structural features, it is possible to vary the fragments of the molecules, allowing for changes in their spectral properties [17]. Examples of spirocyclic compounds are shown in Figure 9.



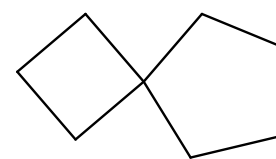
*tert*-butyl 1,6-diazaspiro[3.3]heptane-6-carboxylate



spiro[4.5]decane



7-benzyl-2,7-diazaspiro[4.5]decan-3-one



spiro[3.4]octane

Рисунок 9 – Примеры спироциклических соединений

They are used as sensors for determining the content of metals in the environment, and their chelate complexes with metals allow to obtain thermally stable photo-switches, sensors, which are capable to detect light or change in light intensity. These compounds can switch between two and more thermally stable forms under the influence of external factors. Photo-switches are used in DLP technology, and in photopharmacology these compounds can be used as drugs with control of biological activity.

Создание новых и модификация спироциклических соединений для получения новых свойств, и улучшения характеристик имеет большой научный интерес в области органического синтеза.

Основной особенностью спироциклических соединений производных кислоты Мельдрума является реакция раскрытия циклопропанового кольца с азидом натрия. В результате реакции получают органические азиды соответствующих структур. Азиды широко используются в фармацевтической промышленности.

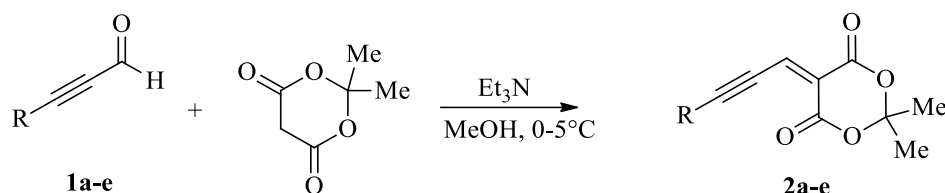
Вывод по разделу: ениновые структуры до конца не изучены, но имеют химический потенциал из-за наличия нескольких реакционных центров, так как возможна реакция по двойной и тройной связям. Синтезы, связанные с диазосоединениями, так же находят широкое применение, поэтому на данный момент рассматривается его получение в рамках производства. Spiroциклические соединения и их модификации представляет огромный потенциал в использовании в разных областях науки.



## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Общая методика получения

Вводная часть - в качестве исходных реагентов для реакции с диазометаном были выбраны ениновые производные кислоты Мельдрума 1a-e, которые синтезированы д.х.н. А.А. Головановым в Тольяттинском Государственном Университете. На рисунке 10 представлен процесс синтеза 2,2-диметил-5-(2-ин-1-илиден)-1,3-диоксан-4,6-дионов.



R= Ph (a), 4OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S (d), TMS (e)

Рисунок 10 – Синтез 2,2-диметил-5-(2-ин-1-илиден)-1,3-диоксан-4,6-дионов [20]

Синтез 2,2-диметил-5-(2-ин-1-илиден)-1,3-диоксан-4,6-дионов (общая методика) [20]: смесь из 5 ммоль соответствующего  $\alpha$ -ацетиленового альдегида и 5 ммоль 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона в 1,6 мл MeOH предварительно отстаивали в ледяной бане до 0-5°C при интенсивном перемешивании. После этого добавляли 5 капель Et<sub>3</sub>N (~0,8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут, далее образовавшийся осадок быстро фильтровали и промывали небольшим количеством холодным MeOH. Маточный раствор после фильтрации выдерживают 3-4 часов при -10°C, так как выпадает дополнительно небольшое количество целевого продукта. Фильтруют аналогично. Выходы составили 71-96%.

На рисунке 11 представлено уравнение реакции синтеза диазометана:

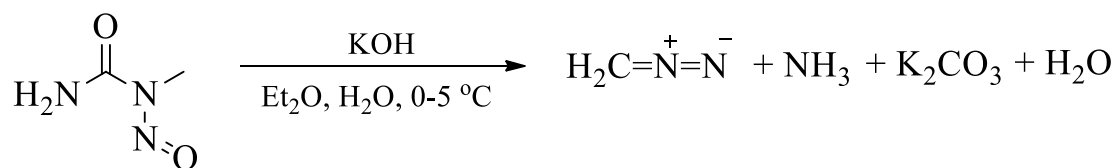
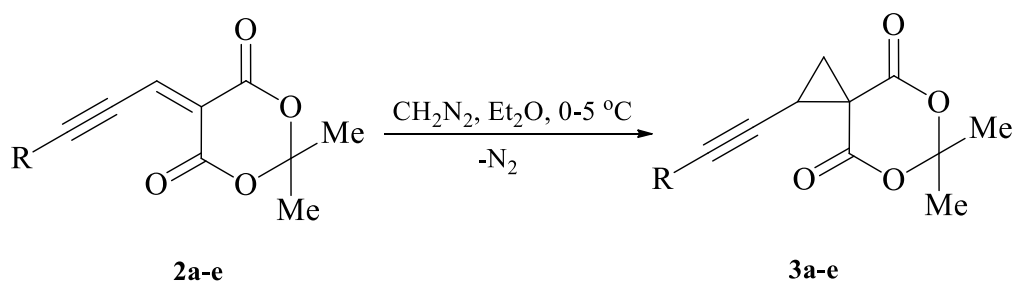


Рисунок 11 – Синтез диазометана из N-нитрозо-N-метилмочевины [21]

Диазометан (общая методика) [21]: в колбу без шлифов и сколов, погруженную в ледяную баню (0-5°C), добавляется 10 г KOH (0,18 моль) и 10 г воды. Так как реакция происходит с большим выделением тепла, смесь выдерживается до ее охлаждения. После этого добавляется перегнанный над щелочью диэтиловый эфир 50 мл. В охлажденную смесь добавляется N-нитрозо-N-метилмочевина таким образом, чтобы каждая порция успела прореагировать. Затем эфирный раствор декантируют в колбу без сколов и шлифов и тут же вводят в реакцию. Использованную посуду после синтеза нейтрализуют уксусной кислотой.

На рисунке 12 представлена реакция получения спироциклических соединений с участием диазометана:



R= Ph (a), 4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S (d), TMS (e)

Рисунок 12 – Синтез спироциклических соединений [19]

Спироциклические соединения (6,6-диметил-1-(алкенил)-5,7-диоксоспиро [2,5] октан-4,8-дионов) (общая методика) [19]. В ениновое производное кислоты Мельдрума добавляют эфирный раствор диазометана.

Раствор диазометана переносится пластиковой пипеткой. Ениновое производное должно быть предварительно охлаждено, как и диазометан, причем диазометан берется в 3-5 кратном избытке. После загрузки реагентов наблюдается бурное выделение азота. После этого реакцию смесь оставляют в холодильнике при 0-5 °С на несколько суток с контролем реакции по ТСХ. По окончании реакции избыток диазометана и основная часть эфира удаляются продувкой аргоном. Остаток разбавляли пентаном при этом наблюдалось выпадение кристаллического осадка, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из пентана.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были зарегистрированы на спектрометре «Bruker AVANCE III 400» (рабочие частоты 400,13 МГц для  $^1\text{H}$  и 101,61 МГц для  $^{13}\text{C}$ ) в  $\text{DMCO-d}_6$  или  $\text{CDCl}_3$ . В качестве внутреннего стандарта –  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

За протеканием реакции и исключением примесей следили по методу ТСХ. В качестве элюента была использована система EtOAc-петролейный эфир в разных соотношениях.

## 2.2 Результаты исследования

Объектами исследования выступают спироциклические соединения ениновых производных Кислоты Мельдрума, полученные путем синтеза енинов и диазометана.

Все исследуемые вещества приведены в таблице 2. Каждая структура была подтверждена элементным и спектроскопическим анализами.

В таблице 3 приведены результаты элементного анализа, а в таблице 4 приведены – ЯМР-спектроскопии. Спектры обрабатывались в программе MestReNova.

На рисунках 13 и 14 представлены ЯМР-спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения 3а соответственно.

Таблица 2 – Объекты исследования

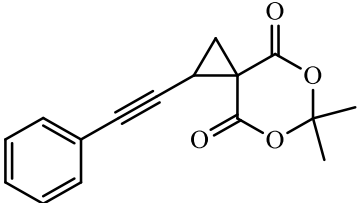
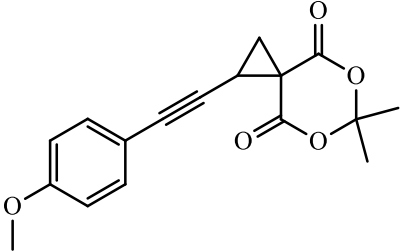
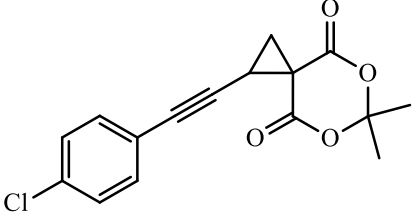
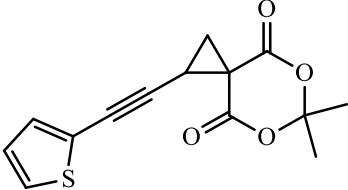
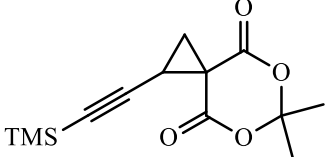
Соединение	Структурная формула название	Название
3a		6,6-диметил-1-(фенилэтинил)-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-дион
3b		1-((4-метоксифенил)этинил)-6,6-диметил-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-дион
3c		1-((4-хлорфенил)этинил)-6,6-диметил-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-дион
3d		6,6-диметил-1-(теофен-2-илэтинил)-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-дион
3e		6,6-диметил-1-((триметилсилил)этинил)-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-дион

Таблица 3 – Характеристика соединений

Соединение	Брутто формула	Элементный состав				Т.пл., °С	Выход, %
		Вычислено, %		Найдено, %			
		С	Н	С	Н		
3a	$C_{16}H_{14}O_4$	71.10	5.22	71.11	5.12	83–84	81
3b	$C_{17}H_{16}O_5$	67.99	5.37	67,87	5,41	98	75
3c	$C_{16}H_{13}ClO_4$	63.06	4.30	63.26	4.45	120-121	81
3d	$C_{14}H_{12}O_4S$	60.86	4.38	60.99	4.58	110	95
3e	$C_{13}H_{18}O_4Si$	58.62	6.81	58.41	6.95	98	68

Таблица 4 – ЯМР-спектры

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , ppm	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ , ppm
3a	$\delta$ 7.48 – 7.40 (m, 2H), 7.39 – 7.26 (m, 3H), 2.87 (t, J = 8.8 Hz, 1H), 2.46 – 2.37 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.83 (s, 3H).	$\delta$ 166.61, 163.54, 131.98, 128.81, 128.28, 121.82, 105.35, 84.17, 82.16, 31.67, 28.01, 24.86.
3b	$\delta$ 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 2.87 (t, J = 8.8 Hz, 1H), 2.45 – 2.38 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 1.83 (s, 3H).	$\delta$ 166.71, 163.60, 139.07, 131.91, 129.06, 118.75, 105.36, 84.43, 81.43, 77.36, 77.04, 76.72, 31.75, 28.28, 27.69, 27.50, 24.87, 21.53.
3c	$\delta$ 166.54, 163.59, 134.95, 133.24, 128.69, 120.33, 105.43, 83.24, 83.07, 31.59, 27.73, 27.61, 27.50, 25.00.	$\delta$ 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 2.86 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 2.47 – 2.36 (m, 2H), 1.89 (s, 3H), 1.83 (s, 3H).
3d	$\delta$ 166.53, 163.51, 133.14, 127.82, 126.98, 121.75, 105.44, 86.04, 77.36, 77.04, 76.72, 31.67, 28.02, 27.63, 24.92.	$\delta$ 7.24 (d, J = 1.1 Hz, 1H), 7.01 – 6.94 (m, 1H), 2.90 (t, 1H), 2.47 – 2.37 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.83 (s, 3H).
3e	$\delta$ 166.57, 163.21, 105.28, 98.04, 90.13, 77.35, 77.03, 76.71, 31.69, 27.83, 27.67, 27.35, 24.44.	$\delta$ 2.64 (t, J = 8.8 Hz, 1H), 2.30 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 1.86 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 0.17 (s, 9H).

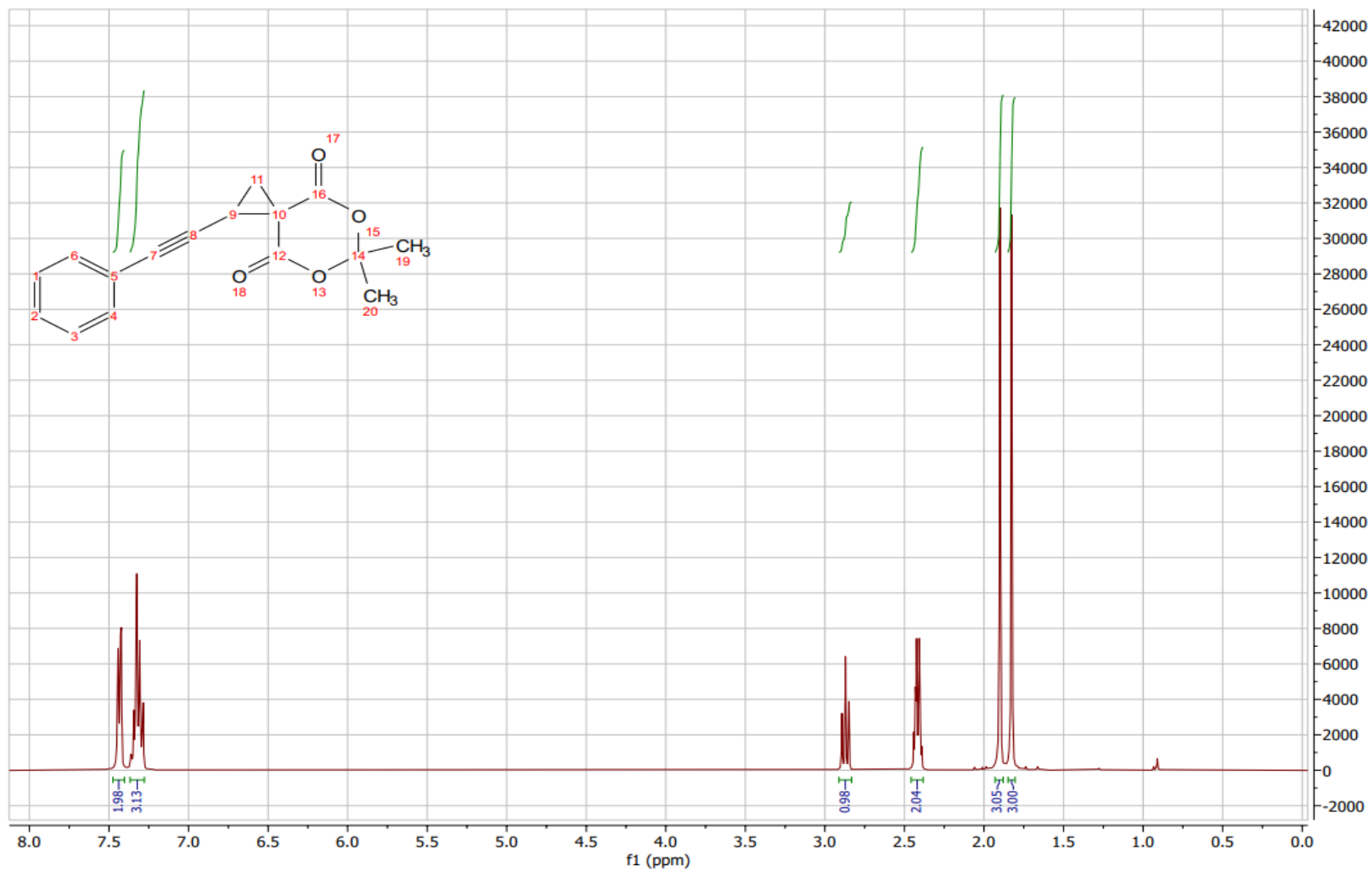


Рисунок 13 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  6,6-диметил-1-(фенилэтинил)-5,7-диоксоспиро [2,5] октан-4,8-диона

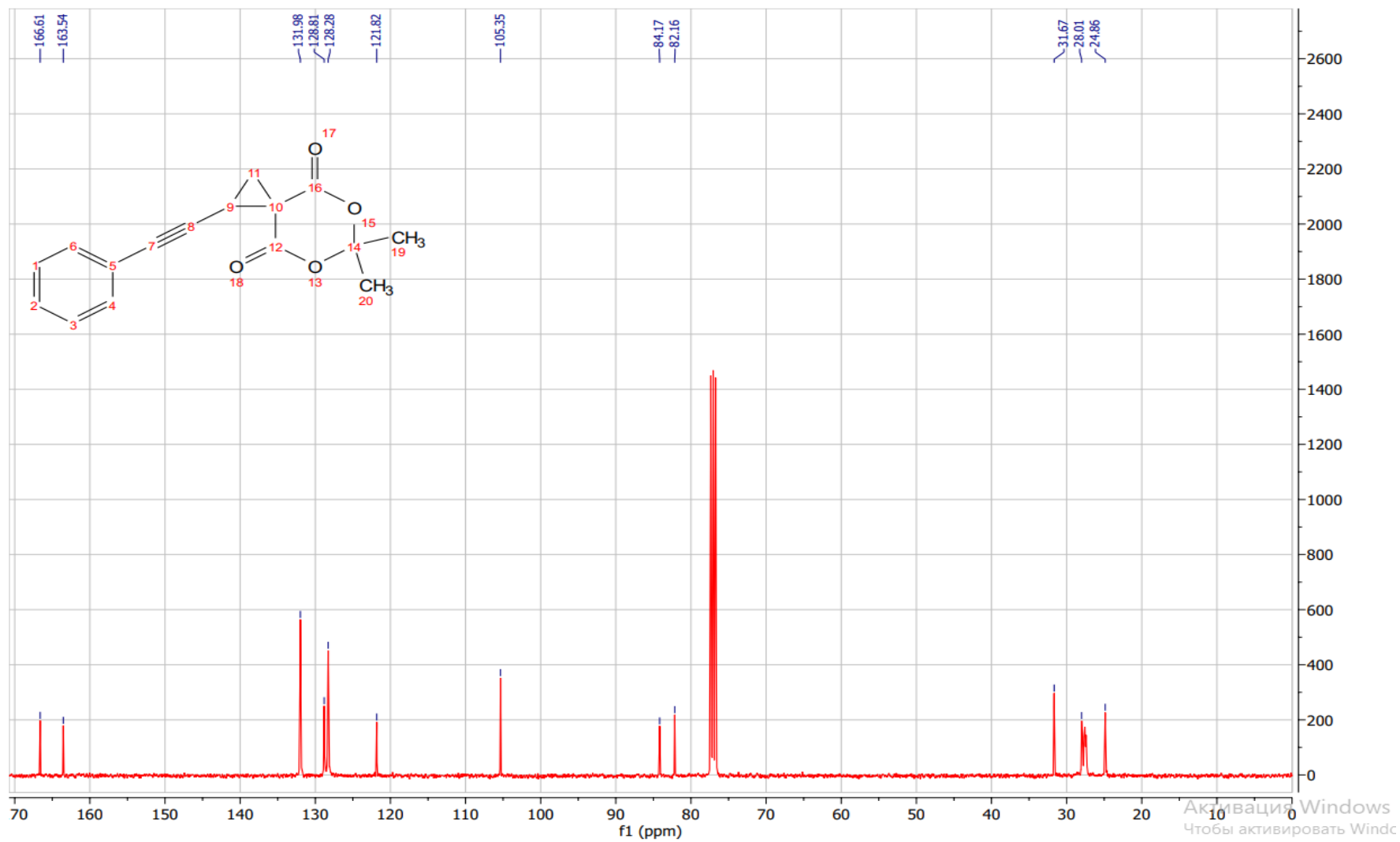


Рисунок 14 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  6,6-диметил-1-(фенилэтинил)-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-диона



По приведенным спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  для соединений 2a-c можно отметить, что карбонильные атомы углерода имеют магнитную неэквивалентность, в результате чего наблюдается расщепление сигнала в районе 160-170 ppm. Это может быть объяснено влиянием остатка кислоты Мельдрума и тонкими электронными эффектами. Селективность реакции по двойной связи может быть доказана тем, что сохраняется  $\text{C}\equiv\text{C}$  связь – наблюдаются сигналы в районе 80-90 ppm.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полностью соответствуют представленным структурам, наблюдается набор характерных сигналов для данных соединений.

Чтобы подтвердить структуру циклопропана был проведен элементный анализ, который исключил пиразолин в структуре.

Выводы по разделу: в ходе экспериментальной части были получены соединения 3a-e, которые раньше не были описаны в литературе.

### 3 Технологическая часть

#### 3.1 Блок-схема синтеза спироциклических соединений

На рисунке 15 представлена блок-схема синтеза спироциклического соединения

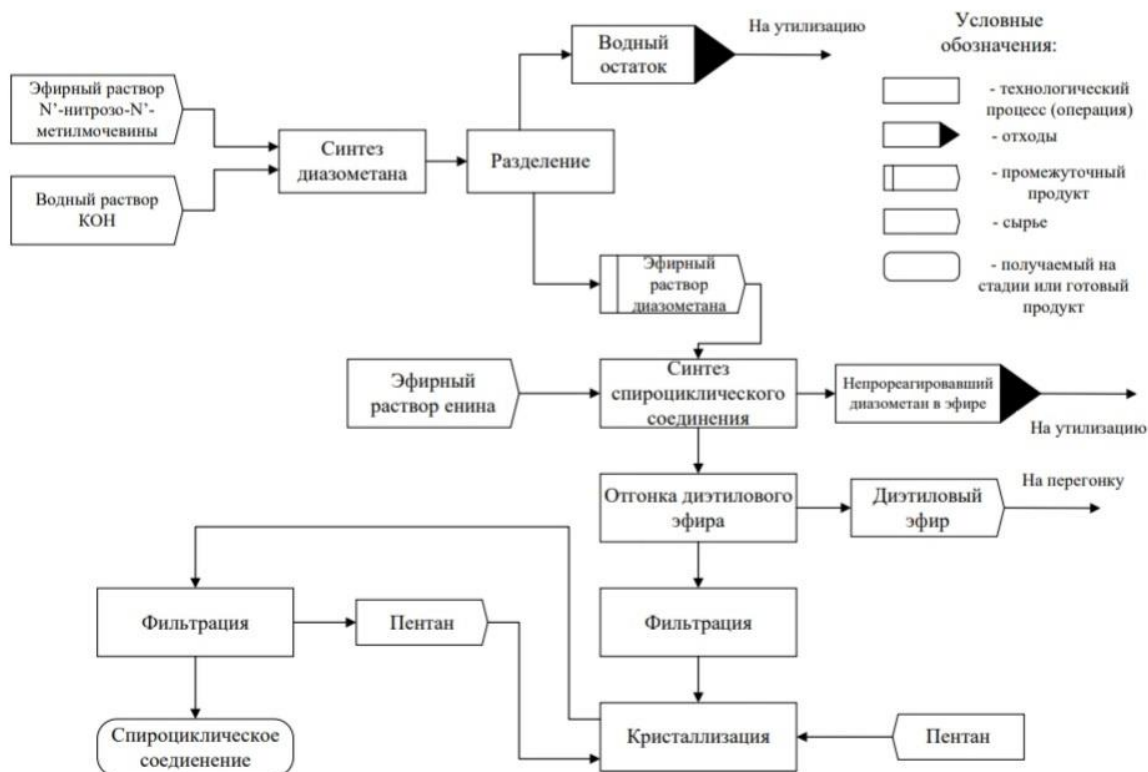


Рисунок 15 – Блок-схема синтеза спироциклического соединения

Описание блок-схемы заключается в следующем:

Диазометан получают щелочным разложением N-нитрозо-N-метилмочевины. Исходный реагент находится в диэтиловом эфире. После реакции идет разделение на водный и органические слои, откуда водный остаток уходит на линию утилизации, а органический на линию синтеза.

Енин с диазометаном реагирует медленно, а сама технология непрерывна, поэтому в технологический процесс необходимо включить линию отстойников. За ходом реакции наблюдают методом аналитического контроля. После реакции полученное спироциклическое соединение отгнют от диэтилового эфира, а не прореагировавший эфирный раствор диазометана отправляют на утилизацию, так как отгонка из-за температурного режима невозможна. Диэтиловый эфир уходит на линию перегонки. После отгонки его фильтруют и перекристаллизовывают пентаном. Затем полученный очищенный целевой продукт собирают на фильтре, а пентан возвращается на линию кристаллизации.

### **3.2 Анализ рисков производства**

Главной опасностью во всей линии производства с участием диазометана является производство самого диазосоединения.

Диазометан является нестабильным веществом способным разлагаться при нормальной температуре со взрывом. В смеси с инертным газом или в растворе диэтилового эфира проявляет стабильность, поэтому в производстве диазометана следует исключить накопления данного соединения в чистом виде.

Так как прекурсоры, обладающие более низкой молекулярной массой, имеют более высокие значения выхода, N-нитрозо-N-метилмочевину чаще рассматривают в качестве основного реагента в технологическом процессе производства диазометана. Так как начальная температура разложения 20 °C у N-нитрозо-N-метилмочевины реакцию получения диазометана при пониженных температурах [25]. Так как нитрозометилмочевину используют в качестве лекарственного препарата, то данное производство хорошо изучено. Помимо этого, NMU является более доступным и дешевым сырьем, чем другие производные нитрозометиамин, но из-за высокой токсичности и

низкой температуры разложения имеется ряд ограничений в транспортировке данного соединения.

Поэтому для того, чтобы минимизировать риски при работе с диазометаном и успешно его масштабировать в рамках производства необходимо непрерывная система реакции «прекурсор-диазометан-целевой продукт». Тем самым можно исключить риски с детонацией при хранении [24].

Для того, чтобы исключить накопления диазометана в чистом в виде в аппаратах реакциях рассматривается непрерывный процесс производства является более предпочтительным, так как в значительной степени уменьшает возможность накопления диазометана в аппаратах в чистом виде. Отсутствие свободного пространства в условиях непрерывного потока устраняет риск образования взрывоопасной атмосферы [23].

Реакторы типа РИС-Н демонстрируют высокое отношение поверхности к объему и короткий путь диффузии, что приводит к высокой теплоотдаче и эффективности при перемешивании. При этом упрощает контроль над теплом, что, в свою очередь, позволяет работать с взрывоопасными и высокотоксичными веществами.

Из-за бурного разложения диазометана при контакте с железом исключены реакторы, материал которых содержит данный материал. Материал аппарата должен быть инертен к диазометану.

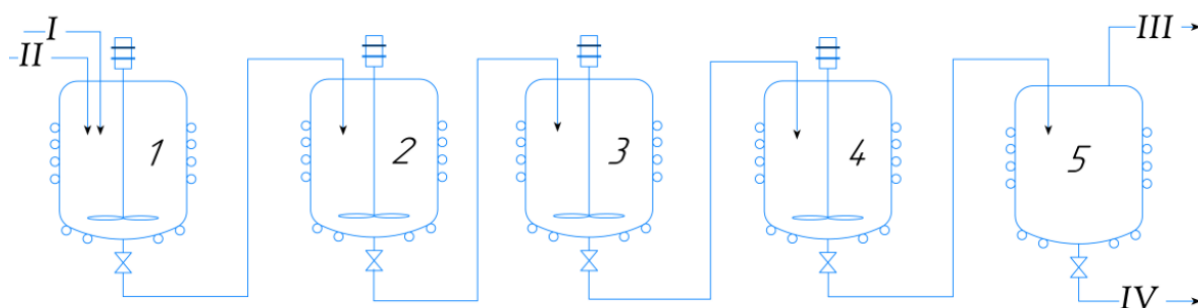
Из всего вышесказанного, предлагается ряд следующих технологических решений по минимизации рисков:

- в качестве материала для основного аппарата использовать боросиликатное стекло из-за доступности и удобства использования в малотоннажном производстве;
- выбрать непрерывный процесс производства с целью исключения накопления диазометана в чистом виде;

– использовать каскад реакторов типа РИС-Н, так как это в значительной степени уменьшит реакционный объем в аппарате, что так же уменьшит объем накопления диазометана в чистом виде.

### 3.3 Производство диазометана

На рисунке 16 и рисунке А.1 из приложения А представлена схема реакционного узла непрерывного процесса получения диазометана на основе N-нитрозо-N-метилмочевины.



1,2,3,4 – реакторы РИС-Н, 5 – отстойник; поток 1 – нитрометилмочевина в диэтиловом эфире, поток 2 – водный раствор щелочи; поток 3 – эфирный раствор диазометана; поток 4 – водный остаток

Рисунок 16 – Реакционный узел непрерывного процесса получения диазометана на основе N-нитрозо-N-метилмочевины

AMPAC Fine Chemicals была первой компанией, которая запатентовала крупномасштабное производство диазометана, предложив непрерывный узел линии производства диазометана, состоящий из каскада реакторов [22]. Было экспериментально доказано, что наличие двух реакторов для малотоннажного производства с производительностью диазометана до 3 м<sup>3</sup>/ч более чем достаточные, чтобы вести безопасный технологический процесс. Для нашей

заданной загрузки (5,3 м<sup>3</sup>/ч) необходимо каскад реакторов из 4 реакторов. Наличие 4 реакторов обусловлено тем, что диазометан может накапливаться в аппарате, а он, в свою очередь, является взрывоопасным веществом в чистом виде. Для снижения объема диазометана в аппарате при той же загрузке было предложено поделить реакционный объем на 4 аппарата. Поэтому реакционный узел был представлен каскадом из четырех реакторов и 1 отстойника [30].

Технологическая схема непрерывного процесса получения диазаметана на основе N-нитрозо-N-метилмочевины довольно проста. Технологическая схема представлена каскадом реакторов типа РИС-Н. Два реактора, где происходит непосредственно сама реакция, используются для большего масштабирования процесса.

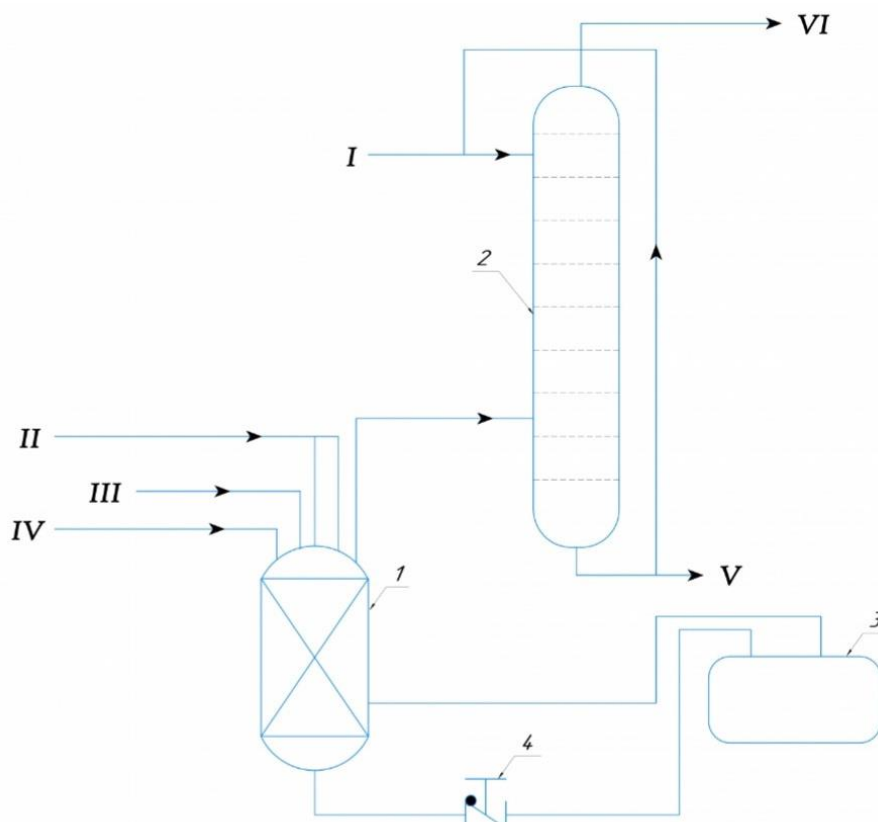
Непрерывным потоком на вход реактора 1 подается два потока: 1 – смесь N-нитрозо-N-метилмочевины в диэтиловом эфире, 2 – водный раствор щелочи. При постоянном перемешивании и охлаждении в течение 6-7 минут при температуре 0-5 °С из реактора 1 смесь поступает в реактор 2 при тех же условиях. Данный температурный режим и выбор данного прекурсора сводит к минимуму испарение диазометана в ходе реакции.

Затем двухфазная смесь поступает в реактор 3, где происходит разделение целевого продукта – диазометана в диэтиловом эфире по 3 потоку и водного остатка с побочными продуктами и щелочью (поток 4).

Помимо производства диазометана с использованием NMU, широко применяется производство диазометана с диазальдом.

Технологическая схема непрерывного процесса получения диазаметана на основе диазальда с использованием ректификационной колонной представлена на рисунке 17 и рисунке Б.1 из приложения Б. Выбор ректификационной колонны обусловлен тем, что в данном случае диазометан получают в смеси инертного газа, в данном случае азота. Это связано с тем, что диазальд в условиях непрерывного потока в реакции приводил к образованию твердых частиц, что способствовало засорению аппарата [31].

ДМСО был выбран в качестве растворителя для растворения диазальда, и, таким образом, что риск взрыва был уменьшен из-за его негорючести. Кроме того, во время образования диазометана по реакции гидролиза с водным КОН. Высокая растворимость ДМСО в воде привела к низкой неоднородности смеси, поэтому реакция шла значительно быстрее.



1 – реактор, 2 ректификационная колонна, 3 – охлаждающая емкость, 4 мембранный предохранитель

Рисунок 17 – Технологическая схема непрерывного процесса получения диазометана на основе диазальда

В реактор 1 поступает 3 потока – азот, диазальд в ДМСО и водный раствор КОН при температуре 55-60 °С при постоянном перемешивании.

Поверхностные потоки азота переводят диазометан в газовую фазу, куда он попадает в ректификационный колон 2 для инициации реакции диазометана с субстратом, который рециркулируется в колонне. Затем диазометан выводится из зоны реакции для дальнейшего использования. Часть

диазометана возвращается в колонну потоком 1, а через поток 4 – абсорбат с уксусной кислотой служит для необходимой нейтрализации.

Помимо этого, в технологической схеме была предусмотрена охлаждающая емкость 3 с мембранным предохранителем 4 для сбора смеси в случае аварийной ситуации, куда будет поступать диазометан для охлаждения и снижения риска детонации.

На рисунке 17 представлена технологическая схема непрерывного процесса получения диазометана на основе диазальда.

### 3.4 Материальный баланс получения диазометана

Реакция разложения NMU представлена на рисунке 18.

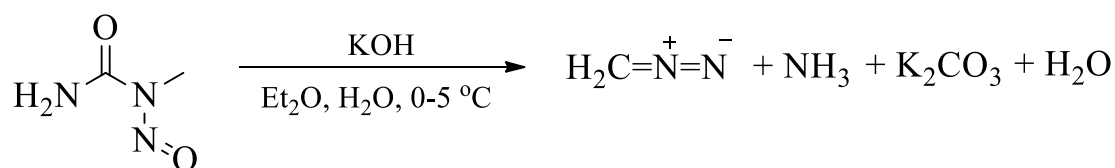


Рисунок 18- Реакция разложения NMU

Исходные данные:

$$G_{\text{CH}_2\text{N}_2} = 10 \text{ кг/ч}$$

Растворимость диэтилового эфира в воде – 6,5%

Потеря по диазометану – 5%

Лабораторные данные для расчёта материального баланса представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Лабораторные данные для расчёта материального баланса

Исходная смесь	Масса компонента, г	Количество вещества, моль
N-нитрозо-N-метилмочевина (NMU)	5	0,049



Продолжение таблицы 5

Исходная смесь	Масса компонента, г	Количество вещества, моль
Диэтиловый эфир	70,12	0,95
КОН	10	0,18
Вода	10	0,56
Итого:	95,12	–

Так как производство диазометана находится на стадии разработки и нет производственных данных, возьмем соотношения компонентов из лабораторного синтеза и масштабируем их до необходимой производительности.

Реакция разложения N-нитрозо-N-метилмочевины является эквимольной, поэтому из данной загрузки получится 0,049 моль диазометана.

На рисунке 19 представлена схема материальных потоков.

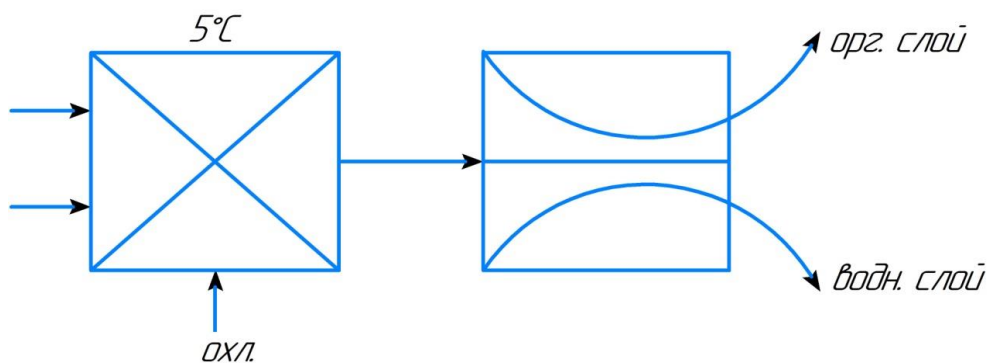


Рисунок 19– Схема материальных потоков

– Вычислим количество вещества диазометана по формуле 1.

$$n_i = \frac{G_i}{MM_i} \quad (1)$$

Подставим в формулу 1 наши значения:

$$n_{CH_2N_2} = \frac{10 \text{ кг/ч}}{42,04 \text{ кг/кмоль}} = 0,238 \text{ кмоль/ч}$$

– С учетом потерь в 5% вычислим загрузку и количество диазометана по формуле 2.

$$G'_{CH_2N_2} = G_{CH_2N_2} + 0,05 \cdot G_{CH_2N_2} \quad (2)$$

Подставим в формулу 2 наши значения:

$$G'_{CH_2N_2} = 10 \text{ кг/ч} + 0,05 \cdot 10 \text{ кг/ч} = 10,5 \text{ кг/ч}$$

– Рассчитаем количество диазометана с учетом потерь, воспользуемся формулой 1:

$$n'_{CH_2N_2} = \frac{10,5 \text{ кг/ч}}{42,04 \text{ кг/кмоль}} = 0,250 \text{ кмоль/ч}$$

– Для масштабирования процесса найдем коэффициент подобия по формуле 3:

$$k = \frac{n'_{CH_2N_2}}{n_{CH_2N_2, \text{лаб.}}} \quad (3)$$

Подставим в формулу 3 наши значения:

$$k = \frac{250 \text{ моль}}{0,049 \text{ моль}} = 5102,04$$

– Рассчитаем количество вещества для остальных компонентов по формуле 4:

$$n_{\text{произв.}} = n_{\text{лаб.}} \cdot k \quad (4)$$

Подставляем в формулу 4 наши значения:

$$n_{\text{эфира,общ}} = 0,00095 \text{ кмоль/ч} \cdot 5102,04 = 4,846 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{KOH}} = 0,00018 \text{ кмоль/ч} \cdot 5102,04 = 0,918 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,00056 \text{ кмоль/ч} \cdot 5102,04 = 2,857 \text{ кмоль/ч}$$

Так как часть диэтилового эфира растворяется в воде (растворимость составит 6,5%), то количество вещества в водном и органическом слоях будет рассчитываться по формулам 5 и 6:

$$n_i^B = n_i \cdot 0,065, \quad (5)$$

$$n_i^O = n_i - n_i^B. \quad (6)$$

Подставляем в формулы наши значения:

$$n_{\text{эфира}}^B = n_{\text{эфира}} \cdot 0,065 = 4,846 \text{ кмоль/ч} \cdot 0,065 = 0,315 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{эфира}}^O = n_{\text{эфира}} - n_{\text{эфира}}^B = 4,846 \text{ кмоль/ч} - 0,315 \text{ кмоль/ч} = 4,531 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{CH}_2\text{N}_2}^B = n_{\text{CH}_2\text{N}_2} \cdot 0,065 = 0,250 \text{ кмоль/ч} \cdot 0,065 = 0,016 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{CH}_2\text{N}_2}^O = n_{\text{CH}_2\text{N}_2} - n_{\text{CH}_2\text{N}_2}^B = 0,25 \text{ кмоль/ч} - 0,016 \text{ кмоль/ч} = 0,234 \text{ кмоль/ч}$$

Из-за того, что КОН был взят в избытке, прореагировала лишь часть. Исходя из стехиометрического соотношения, в ходе реакции прореагировало 0,5 кмоль КОН. Тогда количество непрореагировавшей щелочи равно:

$$n_{\text{KOH,непр.}} = 0,918 \text{ кмоль/ч} - 0,5 \text{ кмоль/ч} = 0,418 \text{ кмоль/ч}$$

– Из полученных данных рассчитаем загрузку остальных компонентов по формуле 7:

$$G = n \cdot MM \quad (7)$$

Подставляем наши данные в формулу 7:

$$G_{\text{NMU}} = 0,250 \text{ кмоль/ч} \cdot 103,08 \text{ кг/кмоль} = 25,770 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{NH}_3} = 0,250 \text{ кмоль/ч} \cdot 17,03 \text{ кг/кмоль} = 4,257 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,250 \text{ кмоль/ч} \cdot 138,21 \text{ кг/кмоль} = 34,552 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{эфира}} = 4,846 \text{ кмоль/ч} \cdot 74,12 \text{ кг/кмоль} = 359,186 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{эфира,орг}} = 4,531 \text{ кмоль/ч} \cdot 74,12 \text{ кг/кмоль} = 335,838 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{эфира,вод}} = 0,315 \text{ кмоль/ч} \cdot 74,12 \text{ кг/кмоль} = 23,348 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CH}_2\text{N}_2,\text{орг}} = 0,234 \text{ кмоль/ч} \cdot 42,04 \text{ кг/кмоль} = 9,830 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CH}_2\text{N}_2,\text{вод}} = 0,016 \text{ кмоль/ч} \cdot 42,04 \text{ кг/кмоль} = 0,670 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 2,857 \text{ кмоль/ч} \cdot 18,01 \text{ кг/кмоль} = 51,454 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O,обр}} = 0,250 \text{ кмоль/ч} \cdot 18,01 \text{ кг/кмоль} = 4,503 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{KOH}} = 0,918 \text{ кмоль/ч} \cdot 56,01 \text{ кг/кмоль} = 51,417 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{KOH,непр.}} = 0,418 \text{ кмоль/ч} \cdot 56,01 \text{ кг/кмоль} = 22,981 \text{ кг/ч}$$

– Определим содержание компонентов в смеси по формуле 8:

$$\omega_i = \frac{m_i \cdot 100\%}{m_{\text{смеси}}} \quad (8)$$

Подставляем в формулу 8 наши значения:

$$\omega_{NMU} = \frac{25,770 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 5,3 \%$$

$$\omega_{\text{эфира}} = \frac{359,186 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 73,6 \%$$

$$\omega_{\text{эфира,орг}} = \frac{335,838 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 68,8 \%$$

$$\omega_{\text{эфира,вод}} = \frac{23,348 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 4,8 \%$$

$$\omega_{H_2O} = \frac{51,454 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 10,5 \%$$

$$\omega_{H_2O,обр} = \frac{4,503 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 0,9 \%$$

$$\omega_{KOH} = \frac{51,417 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 10,5 \%$$

$$\omega_{KOH,непр.} = \frac{22,981 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 4,7 \%$$

$$\omega_{NH_3} = \frac{4,257 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 0,9 \%$$

$$\omega_{K_2CO_3} = \frac{34,552 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 7,1 \%$$

$$\omega_{CH_2N_2,орг} = \frac{9,830 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 2 \%$$

$$\omega_{CH_2N_2,вод} = \frac{0,670 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 0,2 \%$$

$$\omega_{\text{потерь}} = \frac{0,5 \text{ кг} \cdot 100\%}{487,918 \text{ кг}} = 0,1 \%$$

Сведем полученные значения в таблицу 6.

Таблица 6 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Компонент	G, кг/ч	ω, %	Компонент	G, кг/ч	ω, %
N-нитрозо-N-метилмочевина	25,770	5,4	Диазометан (CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ), орг.	9,830	2
Диэтиловый эфир	359,186	73,6	Аммиак	4,258	0,9
КОН	51,417	10,5	Карбонат калия	34,553	7,1
Вода	51,454	10,5	Диэтиловый эфир, органический слой	335,858	68,8
Диазометан (CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ), орг.	–	–	Диэтиловый эфир, водный слой	23,348	4,8
Аммиак	–	–	Диазометан (CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ), вод.	0,670	0,2
Карбонат калия	–	–	КОН, непр.	22,981	4,7
Диазометан (CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ), вод	–	–	Вода	51,417	10,5
Вода, обр.	–	–	Вода, обр.	4,503	0,9
Потеря	–	–	Потеря	0,5	0,1
–	–	–	N-нитрозо-N-метилмочевина	–	–
Итого	487,918	100	Итого	487,918	100

### 3.5 Тепловой баланс

Температура исходных компонентов на входе в реактор – 293 К

Температура продуктов на выходе из реактора – 278 К

Так как процесс производства диазометана изотермический, то уравнение теплового баланса, будет выглядеть следующим образом (уравнение 9):

$$Q_{\text{вх}} + Q_{\text{р}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{тепл}} + Q_{\text{потерь}} \quad (9)$$

где:  $Q_{\text{вх}}$  – количество тепла, поступившего в реактор;

$Q_p$  – количество тепла, которое выделилось в ходе реакции;

$Q_{\text{вых}}$  – количество тепла, выходящее из реактора с продуктами процесса;

$Q_{\text{тепл}}$  – количество тепла, необходимое для охлаждения;

$Q_{\text{потерь}}$  – количество тепла, уходящее в окружающую среду.

Данные удельной теплоемкости при данной температуре и стандартной энтальпии приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Данные удельной молярной теплоемкости при данной температуре и стандартной энтальпии [28]

Компонент	Стандартная энтальпия, кДж/моль, $\Delta H_{298}$	Удельная молярная теплоемкость при 278 К, кДж/(моль·К), $C_p$
N-нитрозо-N-метилмочевина (NMU)	192	0,104
$K_2CO_3$	-1146,1	0,125
$NH_3$	-46,19	0,035
Диэтиловый эфир	–	0,065
$KOH_{(p-ра, 50\%)}$	425,8	0,157
Вода	-285,8	0,076
$CH_2N_2$	192	0,052

– Рассчитаем количество тепла, поступающего на входе в реактор согласно формулам 10 и 11:

$$Q_{\text{вх}} = \sum Q_i = Q_{NMU} + Q_{\text{эфира}} + Q_{KOH} + Q_{H_2O} \quad (10)$$

$$Q_i = G_i \cdot C_{pi} \cdot T_i \quad (11)$$

Подставляем наши данные в формулу 11:

$$Q_{NMU} = 250 \text{ моль/ч} \cdot 0,104 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 7228 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{эфира}} = 4846 \text{ моль/ч} \cdot 0,065 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 87567 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{КОН}} = 918 \text{ моль/ч} \cdot 0,157 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 40067 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 2857 \text{ моль/ч} \cdot 0,076 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 60362 \text{ кДж/ч}$$

Полученные расчеты по формуле 11, представляем в формулу 10:

$$Q_{\text{вх}} = 7228 \text{ кДж/ч} + 87567 \text{ кДж/ч} + 40067 \text{ кДж/ч} + 60362 \text{ кДж/ч} = \\ = 195224 \text{ кДж/ч}$$

– Рассчитаем количество тепла, которое выделяется или поглощается по уравнению 12, согласно формуле 13:

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{CH}_2\text{N}_2} + \Delta H_{\text{KCO}_2} + \Delta H_{\text{NH}_3} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{NMU}} - \Delta H_{\text{KOH}} \quad (12)$$

$$Q_p = -\Delta H_{T_p} \cdot G_{\text{смеси}} \quad (13)$$

Подставляем в формулу 13 наши значения:

$$\Delta H_{298} = 192 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} + \left( -1146,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) + \left( -46,19 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) + \left( -285,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) \\ - \left( -333,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) - \left( -425,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -527,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{298} = -527,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \text{ реакция экзотермическая}$$



– Воспользуемся уравнением Кирхгофа (уравнение 14) для пересчета энтальпии реакции на 278 К:

$$\Delta H_{278} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{278} C_p dT \quad (14)$$

Подставляем в уравнение 12 наши значения:

$$\begin{aligned} \Delta H_{278, CH_2N_2} &= 192 + 0,052 \cdot (278 - 298) = 190,96 \\ \Delta H_{278, K_2CO_3} &= -1146,1 + 0,125 \cdot (278 - 298) = -1148,6 \\ \Delta H_{278, NH_3} &= -46,19 + 0,035 \cdot (278 - 298) = -46,89 \\ \Delta H_{278, NMU} &= -333,1 + 0,104 \cdot (278 - 298) = -335,18 \\ \Delta H_{278, H_2O} &= -285,8 + 0,076 \cdot (278 - 298) = -287,32 \\ \Delta H_{278, KOH} &= -425,8 + 0,157 \cdot (278 - 298) = -428,94 \end{aligned}$$

Подставим в формулу 12 пересчитанные значения согласно уравнению 14:

$$\begin{aligned} \Delta H_{278} &= 190,96 + (-1148,6) + (-46,89) + (-287,32) - (-335,18) \\ &\quad - (-428,94) = -527,77 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Подставим в формулу 13 пересчитанные значения согласно уравнению 14:

$$Q_p = 527,77 \cdot 250 = 131942,5 \text{ кДж/ч}$$

– Вычислим количество тепла, поступающего в реактор из формулы 9:

$$Q_{\text{вх}} + Q_p = 195224 \text{ кДж/ч} + 131942,5 \text{ кДж/ч} = 327166,5 \text{ кДж/ч}$$

– Рассчитаем количество тепла на выходе из реактора по формуле 15, а для каждого компонента рассчитаем теплоту по формуле 11:

$$Q_{\text{вых}} = \sum Q_i, \quad (15)$$

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{CH}_2\text{N}_2, \text{орг}} + Q_{\text{CH}_2\text{N}_2, \text{вод}} + Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{K}_2\text{CO}_3} + Q_{\text{эфира, орг}} + \quad (16)$$

$$+ Q_{\text{эфира, вод}} + Q_{\text{потерь}} + Q_{\text{KOH, непр.}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{H}_2\text{O, обр.}}$$

$$Q_{\text{CH}_2\text{N}_2, \text{орг}} = 234 \text{ моль/ч} \cdot 0,052 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 3382 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{CH}_2\text{N}_2, \text{вод}} = 16 \text{ моль/ч} \cdot 0,052 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 231 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{потерь}} = 12 \text{ моль/ч} \cdot 0,052 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 173 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{NH}_3} = 250 \text{ моль/ч} \cdot 0,035 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 2388 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 250 \text{ моль/ч} \cdot 0,125 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 8688 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{эфира, орг}} = 4531 \text{ моль/ч} \cdot 0,065 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 81875 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{эфира, вод}} = 315 \text{ моль/ч} \cdot 0,065 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 5692 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{KOH, непр.}} = 418 \text{ моль/ч} \cdot 0,157 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 18244 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 2857 \text{ моль/ч} \cdot 0,076 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 60362 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O, обр.}} = 250 \text{ моль/ч} \cdot 0,076 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} = 5282 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{вх}} = 186317 \text{ кДж/ч}$$

Данные по значениям физического тепла всех компонентов представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Физическое тепло всех компонентов

Приход		Расход	
Компонент	$Q_i$ , кДж/ч	Компонент	$Q_i$ , кДж/ч
N-нитрозо-N-метилмочевина (NMU)	32387	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , орг.	3382
Диэтиловый эфир	87567	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , неорг.	231
КОН	136789	NH <sub>3</sub>	2388
Вода	60362	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8688
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , орг.	–	Диэтиловый эфир, орг.	81875
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , неорг.	–	Диэтиловый эфир, вод.	5692
NH <sub>3</sub>	–	КОН	18244
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	Вода	60362
Вода,обр.	–	Потери	173
Потери	–	Вода,обр.	5282
–	–	N-нитрозо-N-метилмочевина (NMU)	–
Итого:	327166,5	Итого:	186317

– Рассчитаем количество тепла, приходящееся на тепло потери, в процентах данное значение принимаем за 3% по формуле 17:

$$Q_{\text{теплопотери}} = \frac{0,03 \cdot (Q_{\text{продуктов}} + Q_p)}{1 - 0,03} \quad (17)$$

Подставляем вы формулу 17 наши значения:

$$Q_{\text{теплопотери}} = \frac{0,03 \cdot (327166,5 \text{ кДж/ч})}{0,97} = 10118,55 \text{ кДж/ч}$$

– Рассчитаем количество тепла для теплоносителя по формуле 18:

$$Q_{\text{тепл}} = Q_{\text{прихода}} - (Q_{\text{вых}} + Q_{\text{теплопотери}}) \quad (18)$$

Подставляем в формулу 18 наши значения:

$$Q_{\text{тепл}} = 327166,5 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} - (186317 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} + 10118,55 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}) = 130660,95 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

– Найдем количество хладагента по формуле 19:

$$g_{\text{тепл}} = \frac{Q_{\text{тепл}}}{\Delta T \cdot C_{\text{CaCl}_2}} \quad (19)$$

Подставляем в формулу 19 наши значения:

$$g_{\text{тепл}} = \frac{130660,95 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}}{15 \text{ К} \cdot 70,7 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}} = 123,2 \text{ кмоль}$$

Получившиеся значения теплового баланса сведем в таблицу 9.

Таблица 9 – Тепловой баланс

Тепловой поток	Приход		Расход		
	кДж/ч	%	Тепловой поток	кДж/ч	%
$Q_{\text{вх}}$	195224	59,7	$Q_{\text{вых}}$	186317	57,1
$Q_{\text{р}}$	131942,5	40,3	$Q_{\text{тепл}}$	130730,95	39,9
–	–	–	$Q_{\text{теплопотери}}$	10118,55	3,0
Итого	327166,5	100	Итого	327166,5	100

Произведем перерасчет теплового баланса в энергетический (из кДж/ч в кВт), взяв в расчет соотношение  $1 \text{ кДж/ч} = 2,778 \cdot 10^{-4} \text{ кВт}$ . Данные перенесем в таблицу 10.

Таблица 10 – Энергетический баланс

Приход			Расход		
Тепловой поток	кВт	%	Тепловой поток	кВт	%
$Q_{\text{вх}}$	54,2	59,7	$Q_{\text{вых}}$	51,7	57,1
$Q_{\text{р}}$	36,6	40,3	$Q_{\text{тепл}}$	36,3	39,9
–	–	–	$Q_{\text{теплопотери}}$	2,8	3,0
Итого	90,8	100	Итого	90,8	100

### 3.6 Расчёт основного аппарата

Для производства диазометана используется каскад реакторов идеального смешения непрерывного действия типа РИС-Н. Для упрощения задачи представим каскад одним реактором и будем вести по нему расчет.

– Найдем объем реакционной зоны аппарата по формуле 20:

$$V_p = V_t \cdot \tau \quad (20)$$

где  $V_p$  – объем реакционной зоны,  $\text{м}^3$ ,

$V_t$  – объемный расход реагентов,  $\text{м}^3/\text{с}$ ,

$\tau$  – время пребывания реагентов в аппарате, с.

В реактор идеального смешения подаются N-нитрозо-N-метилмочевина, диэтиловый эфир, едкий калий и вода:

$$G_{\text{NMU}} = 25,770 \text{ кг/ч} = 7,15 \text{ г/с}$$

$$G_{\text{эфира}} = 359,186 \text{ кг/ч} = 99,77 \text{ г/с}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 51,454 \text{ кг/ч} = 14,29 \text{ г/с}$$

$$G_{\text{КОН}} = 51,417 \text{ кг/ч} = 14,28 \text{ г/с}$$

– Найдем суммарный объем реакционной смеси по формуле 21:

$$V_{\text{смеси}} = \sum \frac{G_i}{\rho_i} \quad (21)$$

Подставим в формулу 21 наши значения:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{7,15 \text{ г/с}}{1,7 \text{ г/см}^3} + \frac{99,77 \text{ г/с}}{0,713 \text{ г/см}^3} + \frac{14,29 \text{ г/с}}{1 \text{ г/см}^3} + \frac{14,28 \text{ г/с}}{2,12 \text{ г/см}^3} = 165,13 \text{ см}^3/\text{с}$$
$$V_{\text{смеси}} = 165,13 \text{ см}^3/\text{с} = 165,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$$

Найдем плотность смеси по формуле 22:

$$\rho = \frac{m_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}} \quad (22)$$

Подставим в формулу 22 наши значения:

$$\rho = \frac{7,15 \text{ г/с} + 99,77 \text{ г/с} + 14,29 \text{ г/с} + 14,28 \text{ г/с}}{165,13 \text{ см}^3/\text{с}} = 0,821 \text{ г/см}^3$$

Время пребывания в аппарате составляет 7 минут, рассчитываем объем реакционной зоны аппарата по формуле 20:

$$V_p = 165,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с} \cdot 420 \text{ с} = 0,069 \text{ м}^3$$

– Найдем площадь поперечного сечения аппарата по формуле 23:

$$S = V_{\tau}/w \quad (23)$$

где  $S$  – площадь сечения аппарата,  $\text{м}^2$ ,

$w$  – линейная скорость потока в аппарате,  $\text{м/с}$  [29].

$$S = \frac{165,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}}{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}} = 0,11 \text{ м}^2$$

– Диаметр аппарата цилиндрической формы с учетом внутреннего и внешнего диаметра рассчитывается по формуле 24:

$$D = 1,13\sqrt{S} \quad (24)$$

Подставим в формулу 24 наши значения:

$$D = 1,13\sqrt{0,11 \text{ м}^2} = 0,37 \text{ м}$$

– Высота реакционной зоны аппарата вычисляется по формуле 25:

$$H = V_p/S \quad (25)$$

Подставим в формулу 25 наши значения:

$$H = 0,069 \text{ м}^3 / 0,11 \text{ м}^2 = 0,63 \text{ м}$$

– Реакционный объём аппарата вычисляется по формуле 26:

$$V_p = \frac{V_{\text{сут}} \cdot \tau}{24 \cdot \varphi_{\text{зап}}} \quad (26)$$

где  $V_{\text{сут}}$  - суточный объём перерабатываемых веществ,  $\text{м}^3$ ;

$\Phi_{\text{зап}}$  – степень заполнения аппарата.

Подставляем в формулу 26 наши значения:

$$V_p = \frac{165,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с} \cdot 86400\text{с}}{24 \cdot 0,6} = 0,99 \text{ м}^3$$

– Исходя из полученных данных был подобран стандартный аппарат со следующими характеристиками:

- Объем одного реактора в каскаде – 100л;
  - Материал: боросиликатное стекло 3.3, светонепроницаемое;
  - Давление: 0,096 МПа;
  - Диапазон температур -60 до +250 °С.
- Определим диаметр лопастной мешалки по формуле 27:

$$d_m = 0,7 \cdot D \quad (27)$$

Подставим в формулу 27 наши значения:

$$d_m = 0,7 \cdot 0,37 \text{ м} = 0,259 \text{ м}$$

Берем за стандартный размер мешалки 280 мм по АТК 24.201.17-90 [2].

– Рассчитаем ширину лопастей мешалки по формуле 28:

$$b = 0,2 \cdot d_m \quad (28)$$

Подставляем в формулу 28 наши значения:

$$b = 0,2 \cdot 280 = 56\text{мм}$$



- Определяем центробежное число Рейнольдса по формуле 29:

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d_M^2}{\mu} \quad (29)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $\text{кг/м}^3$ ,

$n$  – частота вращения мешалки,  $\text{с}^{-1}$ ,

$d_M$  – диаметр мешалки, м,  $\mu$  – вязкость,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ .

Подставляем наши значения в формулу 29:

$$Re_{\text{ц}} = \frac{821 \text{кг/м}^3 \cdot 4,5 \text{с}^{-1} \cdot (0,280 \text{м})^2}{278 \text{Па} \cdot \text{с}} = 1,04$$

Исходя из графиков зависимости числа Рейнольдса от критерия мощности с лопастным типом мешалки  $k_N=55$ .

- Рассчитаем номинальную мощность, потребляемой мешалкой по формуле 30:

$$N_M = k_N \cdot \rho \cdot d_M^5 \cdot n^3 \quad (30)$$

Подставляем в формулу 30 наши значения:

$$N_M = 55 \cdot 821 \text{кг/м}^3 \cdot (0,280 \text{м})^5 \cdot (4,5 \text{с}^{-1})^3 = 7081 \text{Вт} = 7,081 \text{кВт}$$

- Определим мощность, затрачиваемую на трение, по формуле 31:

$$N_T = 0,18 \cdot N_M \quad (31)$$

Подставляем в формулу 31 наши значения:

$$N_T = 0,18 \cdot 7,081 = 1,27 \text{ кВт}$$

– Рассчитаем номинальную мощность электродвигателя по формуле 32:

$$N_{\text{Э}} = \frac{N_M \cdot N_T}{\eta_{\text{П}}} \quad (32)$$

где  $\eta_{\text{П}} = 0,90-0,96$  – КПД привода.

Подставляем в формулу 32 наши значения:

$$N_{\text{Э}} = \frac{7,081 \text{ кВт} \cdot 1,27 \text{ кВт}}{0,96} = 9,37 \text{ кВт}$$

Исходя из расчетных данных, при стандартной мощности в 10 кВт и частоты вращения 270 оборотов в минуту подходит мотор-редуктор типа ВОМ-II [10].

– Определим крутящийся момент вала мешалки по формуле 33:

$$M_{\text{кр}} = 976000 \cdot \frac{N_{\text{Э}}}{n} \quad (33)$$

где  $n$  – частота оборотов в минуту.

$$M_{\text{кр}} = 976000 \cdot \frac{10 \text{ кВт}}{270 \text{ мин}^{-1}} = 36148,15 \text{ Н} \cdot \text{мм}$$

– Рассчитаем радиус лопасти по формуле 34:

$$R = 1/2 \cdot d_m \quad (34)$$

$$R = 1/2 \cdot 280 \text{ мм} = 140 \text{ мм}$$

Радиус ступицы для данного диаметра 45 мм по АТК 24.201.17-90.

– Определим радиус приложения равнодействующей силы по формуле 35:

$$r_0 = \frac{3}{4} \cdot \frac{R^4 - r^4}{R^3 - r^3} \quad (35)$$

где  $R$  – радиус лопасти,

$r$  – радиус ступицы.

Подставим в формулу 35 наши значения:

$$r_0 = \frac{3}{4} \cdot \frac{(140 \text{ мм})^4 - (45 \text{ мм})^4}{(140 \text{ мм})^3 - (45 \text{ мм})^3} = 107,45 \text{ мм}$$

– Рассчитаем величину равнодействующей силы по формуле 36:

$$P = \frac{M_{кр}}{r_0 \cdot z} \quad (36)$$

где  $z$  – число лопастей.

$$P = \frac{36148,15 \text{ Н} \cdot \text{мм}}{107,45 \text{ мм} \cdot 3} = 112,14 \text{ Н}$$

– Определим величину изгибающегося момента у основания лопасти по формуле 37:

$$M_{\text{изг}} = P \cdot (r - r_0) \quad (37)$$

Подставим в формулу 37 наши значения:

$$M_{\text{изг}} = 112,14 \text{ Н} \cdot (140 \text{ мм} - 107,45 \text{ мм}) = 3650,16 \text{ Н} \cdot \text{мм}$$

– Рассчитаем момент сопротивления лопасти по формуле 38:

$$w = \frac{M_{\text{изг}}}{[\sigma]} \quad (38)$$

где  $[\sigma]$  – допустимое напряжение материала мешалки, МПа.

Материал – фторопласт-4 (Teflon), так как данный материал инертен к диазометану.

Подставим в формулу 38 наши значения

$$w = \frac{3650,16 \text{ Н} \cdot \text{мм}}{35 \text{ МПа}} = 104,29 \text{ мм}^3$$

– Определим толщину лопасти по формуле 39:

$$s = \sqrt{\frac{6 \cdot w}{b}} \quad (39)$$

Подставим в формулу 39 наши значения:

$$s = \sqrt{\frac{6 \cdot 104,29 \text{ мм}^3}{56 \text{ мм}}} = 3,34 \text{ мм}$$

Принятая толщина мешалки по АТК 24.201.17-90 соответствует 4мм. Полученная толщина мешалки меньше принятой, следовательно, мешалка удовлетворяет условию прочности.

### 3.7 Материальный баланс спироциклических соединений

Получение спироциклического соединения проходит по следующей реакции, представленной на рисунке 20:

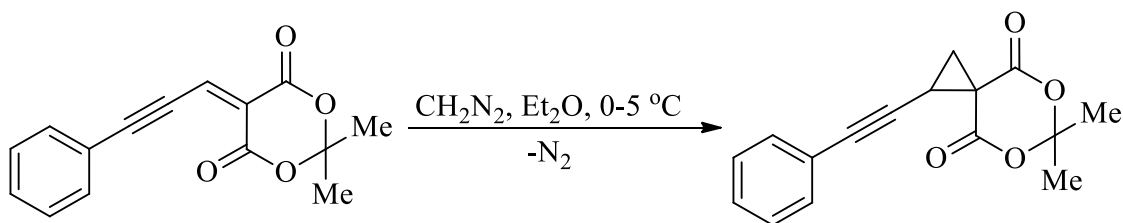


Рисунок 20 – получение спироциклического соединения

– Из пункта 3.4 известно, что на вход в ректор поступает 9,830кг/ч (0,236кмоль/ч) диазометана и 335,858кг/ч (4,531кмоль/ч) диэтилового эфира. С учетом стандартных потерь диазометана вычислим загрузку по формуле (40):

$$G_{CH_2N_2} = G'_{CH_2N_2} - 0,05 \cdot G_{CH_2N_2} \quad (40)$$

Подставим в формулу 40 наши значения:

$$G_{CH_2N_2} = 9,830 \text{ кг/ч} - 0,05 \cdot 9,830 \text{ кг/ч} = 9,34 \text{ кг/ч}$$

– Тогда количество диазометана по формуле (41) составит:

$$n_i = \frac{G_i}{MM_i} \quad (41)$$

Подставим в формулу 41 наши значения:

$$n_{CH_2N_2} = \frac{9,34 \text{ кг/ч}}{42,04 \text{ кг/кмоль}} = 0,222 \text{ кмоль/ч}$$

– Так как в синтезе спироциклических соединений diazometan реагирует в 3-5 кратном избытке, тогда количество енина рассчитаем по формуле 42:

$$n_{\text{енин}} = \frac{n_{CH_2N_2}}{3} \quad (42)$$

Подставим в формулу 42 наши значения:

$$n_{\text{енин}} = \frac{0,222 \text{ кмоль/ч}}{3} = 0,074 \text{ кмоль/ч}$$

– Тогда загрузка по остальным компонентам по формуле (43) составит:

$$G = n * MM \quad (43)$$

Подставим в формулу 43 наши значения:

$$G_{\text{енин}} = 0,074 \text{ кмоль/ч} \cdot 256 \text{ кг/кмоль} = 18,944 \text{ кг/ч}$$

$$G_{N_2} = 0,074 \text{ кмоль/ч} \cdot 28 \text{ кг/кмоль} = 2,072 \text{ кг/ч}$$

$$G_{CC} = 0,074 \text{ кмоль/ч} \cdot 270 \text{ кг/кмоль} = 19,988 \text{ кг/ч}$$

– Берем в расчет, что енин поступает в эфирном растворе, поток которого составит 20 кг/ч, тогда загрузка по диэтиловому эфиру по формуле 44 составит:

$$G_{\text{эфир}} = G_{\text{эфира,CH}_2\text{N}_2} + G_{\text{эфира,енин}} \quad (44)$$

Подставим в формулу 44 наши значения:

$$G_{\text{эфир}} = 335,858 \text{ кг/ч} + 20 \text{ кг/ч} = 355,858 \text{ кг/ч}$$

– По формуле 41 рассчитаем количество диэтилового эфира:

$$n_{\text{CH}_2\text{N}_2} = \frac{355,858 \text{ кг/ч}}{74,12 \text{ кг/кмоль}} = 4,801 \text{ кмоль/ч}$$

– Из-за того, что diazometan был взят в избытке, прореагировала лишь часть. В ходе реакции прореагировало 0,074 кмоль diazometana. Тогда количество непрореагировавшего diazometana равно:

$$n_{\text{CH}_2\text{N}_2, \text{непр.}} = 0,222 \text{ кмоль/ч} - 0,074 \text{ кмоль/ч} = 0,148 \text{ кмоль/ч}$$

– Тогда по формуле 43 загрузка непрореагировавшего diazometana составит:

$$G_{\text{CH}_2\text{N}_2, \text{непр.}} = 0,148 \text{ кмоль/ч} \cdot 42,04 \text{ кг/кмоль} = 6,220 \text{ кг/ч}$$

– Рассчитаем загрузку и количество вещества по потерям diazometana по формулам 41 и 45 соответственно:

$$G_{\text{потери}} = G'_{\text{CH}_2\text{N}_2} - G_{\text{CH}_2\text{N}_2} \quad (43)$$

Подставляем в формулу 43 наши значения:

$$G_{\text{потери}} = 9,830 \text{ кг/ч} - 9,34 \text{ кг/ч} = 0,490 \text{ кг/ч}$$

$$n_{\text{потери}} = \frac{0,49 \text{ кг/ч}}{42,04 \text{ кг/кмоль}} = 0,012 \text{ кмоль}$$

– Определим содержание компонентов в смеси по формуле 46:

$$\omega_i = \frac{m_i \cdot 100\%}{m_{\text{смеси}}} \quad (46)$$

Подставим в формулу 46:

$$\omega_{\text{енин}} = \frac{18,944 \text{ кг} \cdot 100\%}{384,632 \text{ кг}} = 4,92 \%$$

$$\omega_{\text{эфир}} = \frac{355,858 \text{ кг} \cdot 100\%}{384,632 \text{ кг}} = 92,52 \%$$

$$\omega_{\text{CH}_2\text{N}_2} = \frac{9,830 \text{ кг} \cdot 100\%}{384,632 \text{ кг}} = 2,56 \%$$

$$\omega_{\text{CH}_2\text{N}_2, \text{непр}} = \frac{6,220 \text{ кг} \cdot 100\%}{384,632 \text{ кг}} = 1,61 \%$$

$$\omega_{\text{N}_2} = \frac{2,072 \text{ кг} \cdot 100\%}{384,632 \text{ кг}} = 0,54 \%$$

$$\omega_{\text{СС}} = \frac{19,988 \text{ кг} \cdot 100\%}{384,632 \text{ кг}} = 5,20 \%$$

$$\omega_{\text{потери}} = \frac{0,49 \text{ кг} \cdot 100\%}{384,632 \text{ кг}} = 0,13 \%$$



Расчет материального баланса спироциклических соединений представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Компонент	G, кг/ч	ω, %	Компонент	G, кг/ч	ω, %
Диазометан	9,830	2,56	Диазометан, непрореагировавший	6,220	1,61
Диэтиловый эфир	355,858	92,52	Диэтиловый эфир	355,858	92,52
Енин (2,2-диметил-5-(3-фенилпроп-2-ин-1-илиден)-1,3-диоксан-4,6_дион)	18,944	4,92	Азот	2,072	0,54
Азот	–	–	Спироциклическое соединение (6,6-диметил-1-(фенилэтинил)-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-дион)	19,988	5,20
Потери	–	–	Потери	0,490	0,13
Спироциклическое соединение (6,6-диметил-1-(фенилэтинил)-5,7-диоксоспиро[2,5]октан-4,8-дион)	–	–	Енин (2,2-диметил-5-(3-фенилпроп-2-ин-1-илиден)-1,3-диоксан-4,6_дион)	–	–
Итого	384,632	100	Итого	384,632	100

Вывод по разделу: были рассчитаны материальные балансы для диазометана и спироциклического соединения. Был выполнен расчет теплового баланса для синтеза диазометана, а также рассчитан основной аппарат с перемешивающим устройством.

## Заключение

Диазометан представляет собой соединение, которое находит множество применений в органическом синтезе, но его применение несколько затруднено из-за опасностей работы с ним.

Разработка производства безопасного производства диазометана происходит по сей день, но уже есть результаты успешного внедрения диазометана в производство, но в небольших объемах. Исследования о внедрении непрерывного процесса производства принесли положительные результаты, а риски подобного производства значительно снизились.

Последние достижения в технологиях непрерывного потока открыли новые возможности для использования этого универсального реагента с более повышенной безопасностью по сравнению с традиционными периодическими процессами.

Низкие объемы удержания диазометана в реакционной зоне, удобная система контроля тепла создают благоприятные условия для получения диазометана. А новые системы дистанционного управления процессом позволяют минимизировать риск, связанный с токсичностью диазометана и его прекурсорами.

Данные технологии допускают несколько стадий процесса, что, в свою очередь, позволяют получить желаемый целевой продукт при меньших затратах.

В ходе выпускной квалификационной работы был проанализирован процесс производства диазометана, разработан реакционный узел, посчитан материальный и тепловой баланс реакции, а также рассчитан реактор типа РИС-Н и основные его габариты.

В экспериментальной части работы были получены ениновые производные кислоты Мельдрума, полученные в синтезе енинов с диазометаном, ранее не описанные в литературе. Их структура была подтверждена спектральным анализом.

## Список используемой литературы

1. Алкилирующие агенты [Электронный ресурс] URL: [https://zinref.ru/000\\_uchebniki/02800\\_logika/011\\_lekcii\\_raznie\\_31/2262.htm](https://zinref.ru/000_uchebniki/02800_logika/011_lekcii_raznie_31/2262.htm) (дата обращения: 26.04.2022).
2. АТК 24.201.17-90 [Электронный ресурс] URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293831/4293831993.htm> (дата обращения: 26.04.2022).
3. Диазальд [Электронный ресурс] URL: <https://360wiki.ru/wiki/Diazald> (дата обращения: 26.04.2022).
4. Диазометан [Электронный ресурс] URL: [http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=1256&p\\_version=2&p\\_lang=ru](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1256&p_version=2&p_lang=ru) (дата обращения: 12.04.2022).
5. Енины [Электронный ресурс] URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/1505.html> (дата обращения: 12.05.2022).
6. Карбены и карбиноиды [Электронный ресурс] URL: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/alken2/alken2\(4\).html](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/alken2/alken2(4).html) (дата обращения: 26.12.2021).
7. Кривенко А.П., Василькова Н.О. Реакции конденсации ароматических альдегидов и кетонов: учеб. пособие для студентов химических специальностей. Саратов: Изд-во Саратов.ун-та, 2021. С.23-27.
8. Лапытова Д.Р., Докичев В.А., Злотский С.С. Успехи химии diazosоединений. Методы получения, реакции, свойства. Саарбрюккен: LAB Lambert Publishing. 2012. С 7-30.
9. N-нитрозо-N-метилмочевина [Электронный ресурс] URL: <https://360wiki.ru/wiki/N-Nitroso-N-methylurea> (дата обращения: 26.04.2022).
10. Островская Э.Н., Полякова Т.В. Расчеты и конструирование химических аппаратов с мешалками. Учебное пособие. 2006 г. С. 8-47.

11. Получение диазометана [Электронный ресурс] URL: [https://ozlib.com/826189/himiya/poluchenie\\_diazometana](https://ozlib.com/826189/himiya/poluchenie_diazometana) (дата обращения: 26.04.2022).

12. Получение diaзосоединений [Электронный ресурс] URL: [http://www.chimfak.sfedu.ru/images/files/Organic\\_Chemistry/diazo/diazo-1.htm](http://www.chimfak.sfedu.ru/images/files/Organic_Chemistry/diazo/diazo-1.htm) (дата обращения: 26.04.2022).

13. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4 томах Ч.3. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2015. С 394-400.

14. Свойства diaзоалканов [Электронный ресурс] URL: [https://studme.org/311843/matematika\\_himiya\\_fizik/svoystva\\_diazoalkanov](https://studme.org/311843/matematika_himiya_fizik/svoystva_diazoalkanov) (дата обращения: 26.12.2021).

15. Серрей А. Справочник по органическим реакциям. М.: ГХИ, 1962. С. 13-16.

16. Сидоркина Н.Е., Климочкин Ю.Н. Diaзо- и азосоединения: практикум. Самара. Самар. гос.техн.ун-т. 2009. С. 5-18.

17. Синтез, строение и физико-химические свойства spироциклических соединений [Электронный ресурс] URL: <https://fizmathim.com/sintez-stroenie-i-fiziko-himicheskie-svoystva-fotohromnyh-spirotsiklicheskih-prostranstvenno-zatrudnennyh-tsiklogeksadien> (дата обращения: 26.04.2022).

18. Синтез пиразола из ацетиленa и diaзометана [Электронный ресурс] URL: <https://studepedia.org/index.php?vol=2&post=8309> (дата обращения: 26.04.2022).

19. Соков С. А., Один И. С., Злотский С. С., Денисова А. Г., Голованов А. А. Реакции активированных енинов с diaзометаном // Журнал органической химии. 2021. Том 57. № 10. С. 1371-1381.

20. Соков С. А., Один И. С., Гусев Д. М., Кунавин Ю.А., Вологжанина А.В., Воронова Е.Д., Голованов А. А. Ениновые производные кислоты Мельдрума: синтез и реакции Михаэля с аминами и тиолами // Известия академии наук. Серия химическая. 2020. № 2. С. 305-312.

21. Шулишов Е.В., Клименко И.П., Томилов Ю.В. Синтезы органических соединений. М.: Макс Пресс. 2008. С. 23-34.
22. Arcibald T.G., // Continuous process for diazomethane from N-methyl-n-nitrosoamine and methylurea through N-methyl-n-nitrosourea. U.S. Patent 5,854,405. 1998.
23. Bizozowski, M., O'Brien, M., Ley, S. V., Polyzos, A. Flow chemistry: Intelligent processing of gas-liquid transformations using a tube-in-tube reactor // Acc. Chem. Res. 2015. № 48, P. 349
24. Deadman, B. J., Collins, S. G., Maguire, A. R Taming hazardous chemistry in flow: The continuous processing of diazo and diazonium compounds // Chem. - Eur. J. 2015. № 21, P. 2298.
25. Lehmann, H. A scalable and safe continuous flow procedure for in-line generation of diazomethane and its precursor NMU // Green Chem. 2017. № 19. P. 1449.
26. Little, R. D., Masjedizadeh, M. R., Wallquist, O., McLoughlin, J. I. The Intramolecular Michael Reaction // Org. React. 1995. № 47. P. 315–552.
27. Pair E. et al. Meldrum's Acid: A Useful Platform in Asymmetric Organocatalysis // ChemCatChem. 2016. Vol.8, №11. P. 1882-1890
28. Perry J.H. Chemical Engineers' Handbook. 1963. P 99-103.
29. Proctor, L. D., Warr, A. Development of a Continuous Process for the Industrial Generation of Diazomethane // Org. Process Res. Dev. 2002. № 6. P. 884-892.
30. Struempel, M., Ondruschka, B., Stark, A Making diazomethane accessible for R&D and industry: generation and direct conversion in a continuous micro-reactor set-up Org. Process Res. Dev. 2009. № 13. P. 1014-1016.
31. Yang H, Martin B, Schenkel B. On-Demand Generation and Consumption of Diazomethane in Multistep Continuous Flow Systems // Org. Process Res. Dev. 2018. P. 446-456

## Приложение А Технологическая схема

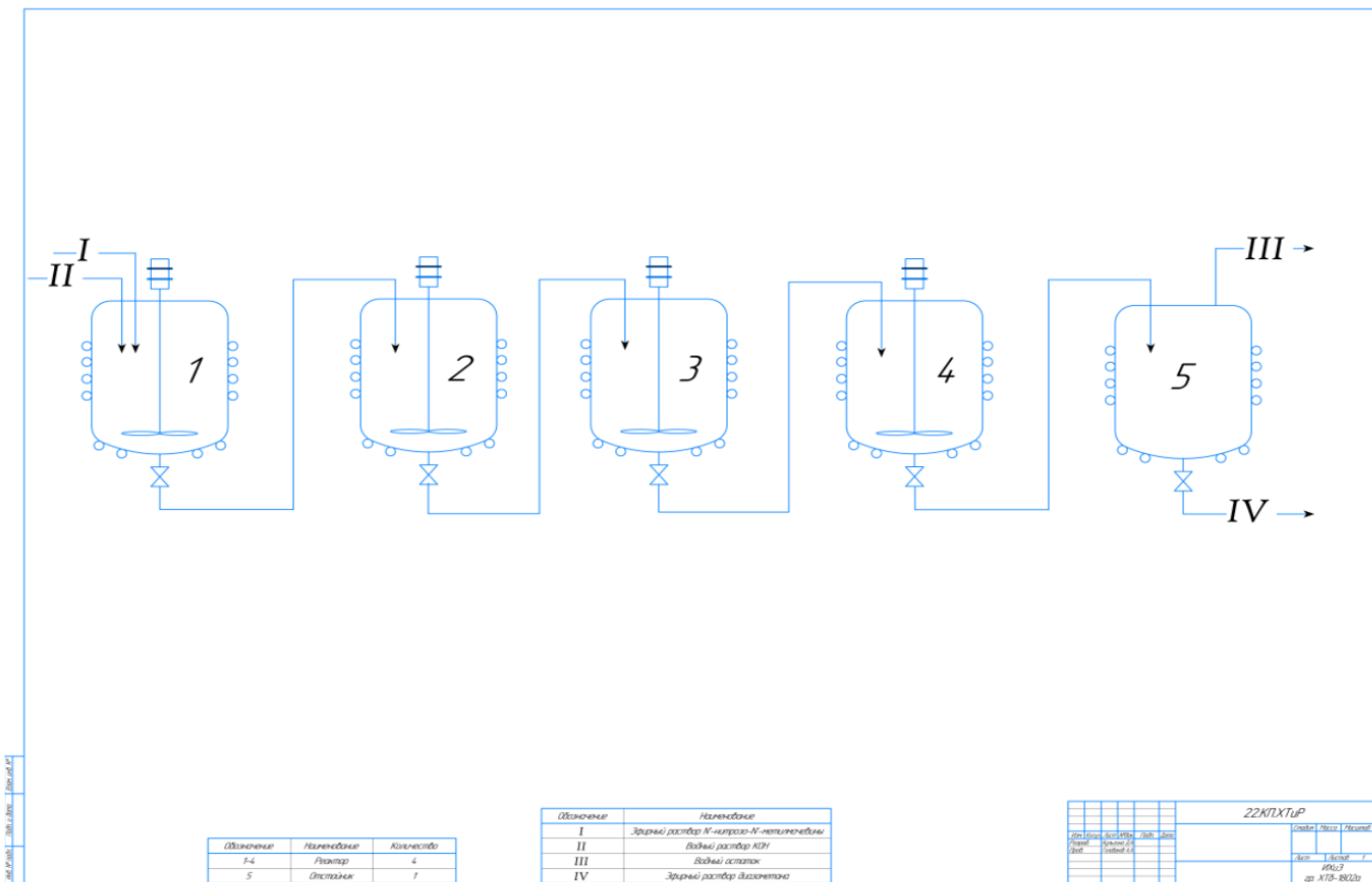


Рисунок А.1 – Технологическая схема получения диазометана на основе NMU

Приложение Б  
Технологическая схема

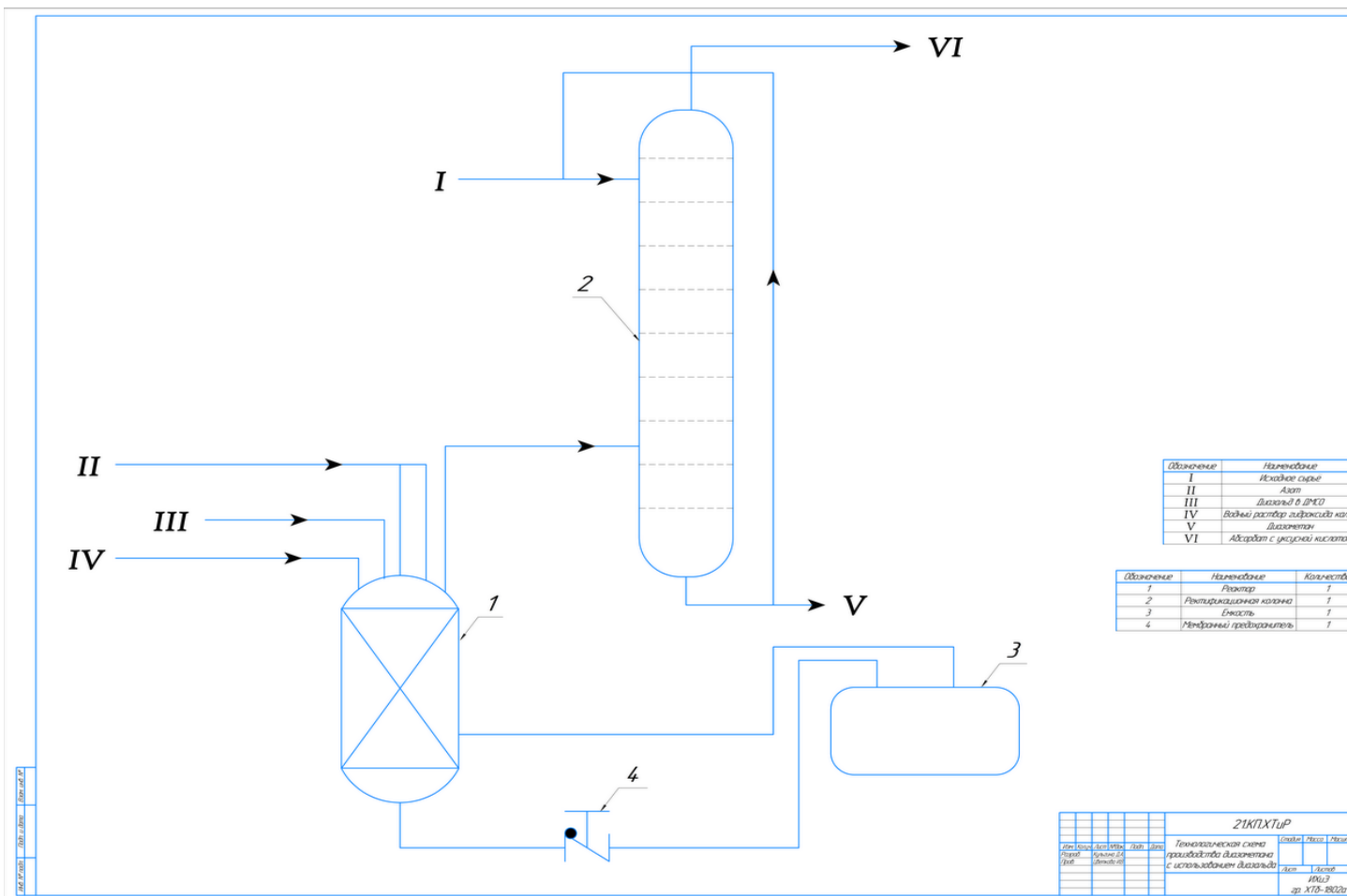


Рисунок Б.1 – Технологическая схема на основе диазальда