

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

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

(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Интенсификация процесса автоконденсации циклогексанона
под воздействием микроволнового излучения**

Студент(ка)

Т.П. Кузнецова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение»

к.п.н., М.В.Кравцова

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2016

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой «РПиР»
_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на бакалаврскую работу

Студент: Кузнецова Татьяна Петровна

1. Тема: Интенсификация процесса автоконденсации циклогексанона под воздействием микроволнового излучения
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 10.06.2016 г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
 - 3.1 Методика получения продуктов автоконденсации циклогексанона.
 - 3.2 Данные по составу продуктов автоконденсации циклогексанона.
4. Содержание бакалаврской работы:
 - 4.1 Строение, свойства и методы получения изомеров дианона.
 - 4.2 Методика проведения экспериментальных исследований.
 - 4.3 Расчет продукта реакции в промышленных масштабах.
 - 4.4 Анализ воздействия на окружающую среду.
5. Дата выдачи задания « 16 » марта 2016 г.

Руководитель бакалаврской работы	_____	<u>П.А. Глухов</u>
	(подпись)	(И.О. Фамилия)
Задание принял к исполнению	_____	<u>Т.П. Кузнецова</u>
	(подпись)	(И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой «РПиР»
_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Кузнецовой Татьяны Петровны

по теме: Интенсификация процесса автоконденсации циклогексанона под воздействием микроволнового излучения

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	19.03.2016			
Строение, свойства и методы получения изомеров дианона	27.03.2016			
Методики проведения экспериментальных исследований	2.04.2016			
Расчет характеристик	15.04.2016			

продуктов реакции				
Анализ воздействия на окружающую среду	25.04.2016			
Заключение	27.05.2016			

Руководитель бакалаврской работы

П.А. Глухов

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

Т. П. Кузнецова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Кузнецова Т.П.

Тема работы: Интенсификация процесса автоконденсации циклогексанона под воздействием микроволнового излучения.

Научный руководитель: Глухов П.А.

Цель бакалаврской работы: повышение эффективности получения дианона путем воздействия микроволнового излучения с традиционным методом – термическим нагреванием.

Пояснительная записка работы состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников.

Объектом исследования является процесс автоконденсации циклогексанона с образованием димерных продуктов (изомеров под общим тривиальным названием «дианон»).

В теоретической части рассмотрены методы получения дианона, влияние микроволнового излучения на реакции интенсификации. Приведены сравнения синтезов под влиянием термического нагрева и микроволновой энергии.

Проведены расчеты материальных и энергетических балансов при получении 1 тонны продукции – дианона.

Объем пояснительной записки к бакалаврской работе включает: 61 страница (5 рисунков, 17 таблиц, 67 источника использованной литературы).

СОДЕРЖАНИЕ

ВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ДИАНОНА	10
1.1 Микроволновое излучение в химии	10
1.2 Объект исследования	12
1.3 Способы получения изомеров дианола	15
1.3.1 Неорганические сильные кислоты и основания	15
1.3.2 Органические кислоты	16
1.3.3 Твердые катализаторы по типу анионитов	16
1.3.4 Твердые катализаторы по типу кислот Льюиса (непротонные кислоты)	17
1.3.5 Примеры синтезов получения дианола	18
1.4 Методы аналитического контроля процесса конденсации циклогексанона	20
1.4.1 Высокоэффективная жидкостная хроматография	20
1.4.2 Метод газовой хроматографии.	22
1.5 Реакции под МВИ	25
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	27
2.1 Стратегия синтеза. Выбор растворителей	27
2.2 Выбор катализатора	29
2.2.1 Термическое нагревание	29
2.2.2 Микроволновое нагревание	30
2.3 Выбор метода анализа	31
2.3.1 Анализ образцов на газовом хроматографе	32

2.3.2 Анализ образцов на жидкостном хроматографе	32
2.4 Синтезы с хроматографическим контролем	34
2.4.1 Синтез дианона при нагревании на электрической плитке	34
2.4.2 Синтез дианона при нагревании в СВЧ-печи	35
2.5 Выводы экспериментальной части	37
ГЛАВА 3. РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ	38
3.1 Материальный баланс для микроволновой энергии	38
3.2 Материальный баланс для термического нагрева	42
3.3 Расчет энергетических затрат	43
3.4 Материальный баланс на 1000 кг дианона	45
3.5 Экономический расчет	47
3.6 Полные экономические затраты	48
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	49
4.1 Расчет парниковых газов	49
4.2 Меры обращения с циклогексаноном	52
4.3 Меры защиты от СВЧ излучений	53
4.3.1 Организационные мероприятия	53
4.3.2 Технические мероприятия	53
4.3.3 Санитарно-профилактические мероприятия	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	57
ПРИЛОЖЕНИЕ	62

ВВЕДЕНИЕ

По литературным данным известно, что использование микроволновой энергии по сравнению с традиционными (термическими) методами нагрева является выгодным в экономическом и экологическом плане, поэтому общий и классифицированный материал будет полезен при разработке новых перспективных процессов и аппаратов химии и химической технологии, основанных на использовании микроволнового излучения в качестве источника энергии.

Известно, что использование энергии микроволнового излучения позволяет значительно интенсифицировать множество химических и физико-химических процессов, таких как сушка, синтез органических и неорганических соединений, пробоподготовка и т. д. Установлено, что КПД микроволновых промышленных установок в среднем в 1,5 – 2 раза превышает КПД установок, в которых используются традиционные теплоносители.

Так же известно, что высокая скорость микроволнового воздействия, отсутствие температурных градиентов при микроволновом нагреве уменьшают распад термолабильных соединений и снижают смолообразование в процессе нагрева реакционных смесей.

По известным данным установлено, что использование микроволновой энергии в реакциях сокращает продолжительность синтеза в 2 – 2,5 раза [43].

Целью работы является повышение характеристик дианона путем воздействия микроволнового излучения и традиционного метода – термического нагревания.

С учетом поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Сравнить известные методы получения дианона и выбрать базовый метод для возможности использования СВЧ;

2. Сравнить СВЧ и традиционный метод по длительности процесса конденсации;
3. Сравнить энергозатраты традиционного и СВЧ-методов получения дианона;
4. Рассчитать экономические затраты на проведение синтеза.

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ДИАНОНА

1.1 Микроволновое излучение в химии

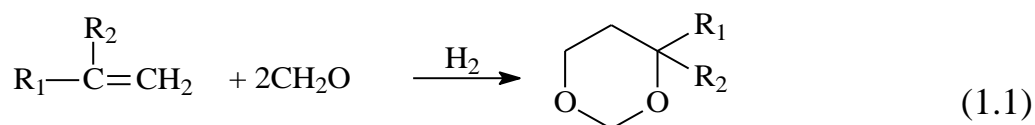
Микроволновое излучение (МВИ) измеряется в диапазоне частот от 300 МГц до 300 ГГц и применяется в органическом синтезе с 1986 года [47,48]. В настоящее время в области микроволновой химии опубликовано более 3500 работ [46, 49, 51].

Микроволновое излучение имеет ряд достоинств перед традиционным термическим нагревом: равномерность нагрева реакционной смеси по всему объему, не зависимо от ее теплопроводности; безынерционность нагрева; отсутствие теплоносителя [41].

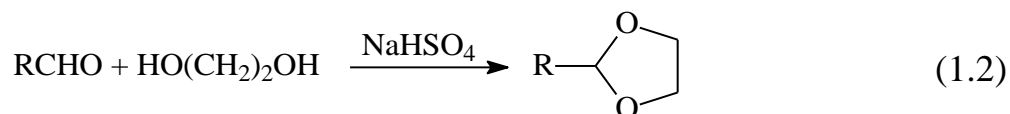
Микроволновое излучение применяется как для физических процессов (сушка, нагрев), так и для химических. Среди химических процессов наиболее распространенные: синтез полимеров, усиление свойств катализаторов, процессы конденсации, изомеризации, циклизации. Так, например, микроволновые печи использовались исследователями для получения полимеров еще до 1986 года – официальной даты рождения микроволновой химии. Так, еще в 1979 г. A. Gourdenne, A.H. Maassarani, P. Monchaux, S. Aussudre, L. Thourel опубликовали результаты исследований действия различной мощности микроволнового излучения 2450 МГц на процесс сшивания молекул эпоксидной смолы. Затем было изучено микроволновое воздействие на полиуретановые, стекловолоконные системы и различные композиции с эпоксидными смолами [33].

Далее приведены достаточно хорошо изученные примеры влияния МВИ на реакции конденсации органических соединений.

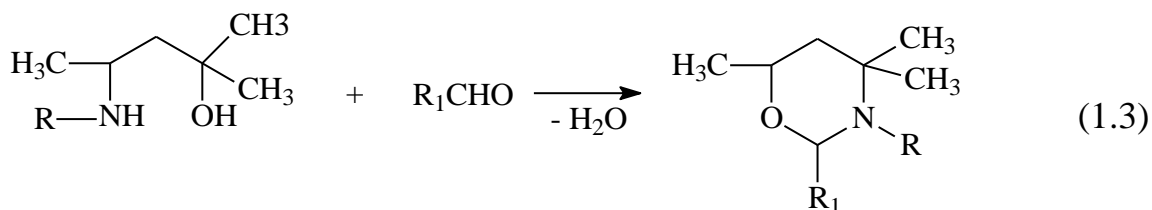
При изучении влияния МВИ на конденсацию различных олефинов с формальдегидом (реакция Принса) было получено, что образование 2-замещенных 1,3-диоксанов (1.1) идет в 2–6 раз быстрее по сравнению с реакцией при термическом нагревании [19, 37].



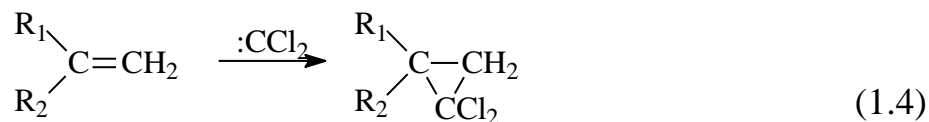
Ацетализацию (1.2) в органическом синтезе часто используют для защиты альдегидных групп. Авторами [62] предложен эффективный метод защиты альдегидных групп действием этиленгликоля в условиях МВИ без растворителя с использованием в качестве катализатора сульфатов, нанесенных на силикагель. Выход продуктов составил 85–90 %.



Авторами [35] найдено, что циклизация γ -аминоспиртов с альдегидами в микроволновом поле идет в 2–10 раз быстрее в зависимости от вида заместителя при сравнимых выходах целевых продуктов (1.3).

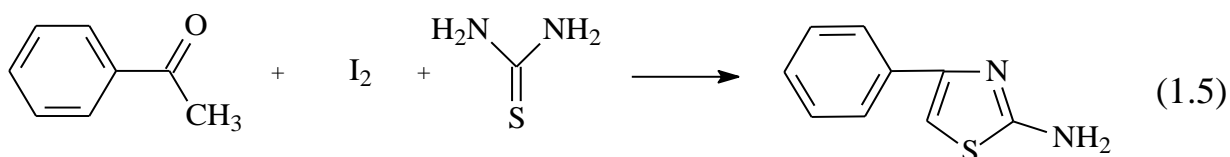


Найдено [2], что МВИ является эффективным стимулом дихлоркарбенирования непредельных углеводородов в межфазной системе, поскольку позволяет сократить продолжительность реакций до 10–15 мин с количественным выходом целевых продуктов. Реакция представлена в формуле 1.4.



Применение МВИ в реакции конденсации (1.5) ацетофенона с тиомочевинной в присутствии йода способствовало сокращению продолжительности процесса в 280 раз по сравнению с обычным нагревом

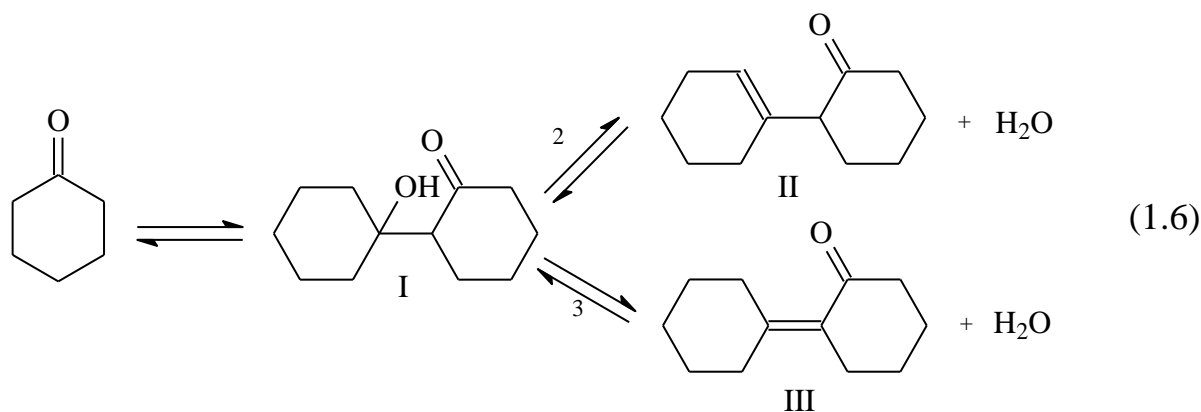
при сравнимых выходах целевого 2-амино-4-фенилтиазола – более 90 % [39,42].



Стоит отметить, что в настоящее время экспериментально-практическое применение МВИ существенно опережает работы, направленные на изучение механизмов и фундаментальных проблем воздействия МВИ на органические молекулы. Далеко не полным представляется перечень реакций, в которых МВИ принципиально меняет регио- и стереоселективность процесса, приводит к образованию новых соединений, недоступных иными методами. В то же время именно это направление представляется наиболее важным и перспективным [34].

1.2 Объект исследования

На основании проведенного обзора наиболее актуальных реакций с точки зрения МВИ, объектом исследования данной работы выбран процесс конденсации (кратоновой автоконденсации) циклогексанона с получением так называемых изомеров дианона: 2-(циклогексилиден)-циклогексанона (I) и 2-(1-циклогексенил)-циклогексанона (II). Стадии реакции представлены формулой 1.6.



Среди получаемых изомеров, как правило, преобладает 2-(1-циклогексенил)-циклогексанон (II).

Дианон является важным, широко используемым химическим продуктом. В дополнение к этому, его используют в качестве модифицирующего агента для эпоксидных смол, пластификатора, и сшивающего агента для полимеров [56]. Другое практическое применение димеров циклогексанона находят при получении орто-фенилфенола, в свою очередь, который используется в качестве консерванта и в качестве носителя для окрашивания синтетических волокон [55]. Орто-фенилфенол может быть широко использован в синтезе красителей, поверхностно-активных веществ, антипиренов, пластиковых стабилизирующих агентов, фармацевтических препаратов и т.д., и рыночный спрос на орто-фенилфенол также непрерывно увеличивается, поскольку потенциал данного вещества не раскрыт до конца.

В синтезе капролактама путем окисления в качестве побочного продукта образуется X-масло: 100-150 кг на 1 т капролактама. Основным компонентом X-масла является дианон [26].

Вместе с тем димеры дианона, которые образуют состав X-масла, могут быть исходным материалом для производства органических циклических соединений с высокой добавочной стоимостью, что позволяет возместить инвестиции в их производство [61].

Так же дианон используют при получении жидких смол, которые используются в качестве ингибиторов кислотной коррозии [8].

Впервые в лабораторных условиях описывает конденсацию циклогексанона Отто Валлах в 1886 г. В присутствии соляной кислоты сначала формируется хлорциклогексилциклогексанон, который затем во второй стадии процесса преобразуется в 2-(1-циклогексенил)-циклогексанон. В этом процессе также образуется большое количество продуктов с более высокой молекулярной массой [54].

На практике, в процессе конденсации циклогексанона как правило, используют ряд растворителей, например, толуол, циклогексан и т.д.

Характеристика исходных и вспомогательных веществ.

Циклогексанон является органическим соединением, химическая формула которого $(\text{CH}_2)_5\text{CO}$. Так же его еще называют анон. Циклическая молекула состоит из шести углеродов и карбонильной функциональной группы. Это бесцветная маслянистая жидкость имеет запах, напоминающий мяту и ацетон [16]. Со временем, пробы циклогексанона приобретают желтый цвет из-за окисления кислородом. Циклогексанон смешивается с органическими соединениями, но плохо растворяется в воде. Циклогексанон по химическим свойствам схож с кетонами. Циклогексанон не является канцерогенным, но отчасти он является токсичным. Он оказывает раздражающее воздействие.

Молярная масса = 98 г/моль

Температура кипения = 155 °С [20].

Толуол, так же еще его называют метилбензолом, является органическим соединением, химическая формула которого $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Толуол бесцветен, но имеет ярко выраженный запах, напоминающий бензол. Толуол является горючей жидкостью. Толуол не растворим в воде, но хорошо смешивается со спиртами и эфирами.

Молярная масса = 92 г/моль

Температура кипения = 110 °С [10].

Циклогексан прозрачная жидкость, имеющая характерный запах органических соединений. Эмпирическая формула C_6H_{12} . При смешивании с водой или бензолом образует азеотропы. Хорошо растворим в спиртах, аминах и эфирах.

Молярная масса = 84 г/моль

Температура кипения = 80 °С [30].

Изопропиловый спирт, так же его называют изопропанол. Органическая бесцветная жидкость с горьковатым запахом фруктов. При смешивании с воздухом пары изопропилового спирта взрывоопасны. Хорошо смешивается во всех растворителях, включая воду, ацетон и бензол.

Молярная масса = 60 г/моль

Температура кипения = 82 °С [31].

1.3 Способы получения изомеров дианона

Далее подробно рассмотрим способы и особенности получения изомеров дианона из циклогексанона.

Способы получения, в зависимости от применяемого катализатора, можно подразделить на следующие категории:

- неорганические сильные кислоты/основания,
- органические кислоты
- твердые катализаторы по типу анионитов
- твердые катализаторы по типу кислот Льюиса (непротонные кислоты)

Рассмотрим данные методы подробнее.

1.3.1 Неорганические сильные кислоты и основания

В американском патенте №4002693 [49] используют серную кислоту в качестве катализатора, и выход 2-(1-циклогексенил)-циклогексанона составляет около 37 %. Тем не менее, использование серной кислоты в качестве катализатора имеет много недостатков. Во-первых, инвестиции в оборудование реактора выше из-за сильного коррозионного свойства серной кислоты. Во-вторых, если концентрированную серную кислоту используют в качестве катализатора, сильное свойство окисления и сильное свойство дегидратации кислоты приведет к увеличению побочных продуктов реакции; с другой стороны, использование разбавленной серной кислоты может снизить возникновение побочных реакций, но вызовет избыток воды, остающейся в реакционной системе, которая позволит снизить обратимость реакции. В-третьих, катализатор серной кислоты не может быть повторно использован, стоимость процесса высока, и загрязненные воды в результате процесса приведут к проблемам окружающей среды.

1.3.2 Органические кислоты

В качестве органических кислот для получения дианона используются в основном HSO_3^- -бензолсульфоновая кислота и паратолуолсульфо кислота.

В американском патенте №3980716 раскрывается, что соединение, образующееся из алифатической карбоновой кислоты, нафтеновой кислоты, гетерополикислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты [48].

1.3.3 Твердые катализаторы по типу анионитов

Неожиданно было обнаружено, что 2-(1-циклогексенил)-циклогексанон может быть получен путем конденсации циклогексанона в присутствии кислотных ионообменников или сульфокислот, простым способом с очень хорошим выходом, если реакция будет протекать при пониженном давлении.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, циклогексанон нагревают до кипения с катализатором, равным примерно 4 % по массе и при пониженном давлении. Воду, образующуюся в азеотропной смеси отгоняют от циклогексанона. После отделения воды циклогексанон возвращается в реакционный сосуд. Степенью конверсии циклогексанона можно управлять объемом отделенной воды.

В способе получения 2-(1-циклогексенил)-циклогексанона за счет конденсации циклогексанона в присутствии катализатора, имеющего высокую кислотность, и при повышенной температуре, указанное в способе усовершенствование включает нагрев циклогексанона и, по меньшей мере, одного катализатора по типу HSO_3^- при температуре около 80 – 110 °С, при давлении около 60 - 200 миллиметров ртутного столба, и при нагревании с обратным холодильником удаляется вода путем перегонки, образующейся во время вышеупомянутой стадии нагревания. Типичные катализаторы представляют собой катионообменные смолы по типу HSO_3^- , бензолсульфоновая кислота и паратолуолсульфо кислота.

Согласно спецификации немецкого патента № 857,960 дианон может быть получен путем пропускания циклогексанона через анионит при 90 °С и

перегонки полученной жидкости при пониженном давлении. С помощью этой процедуры выход составляет лишь 80% от теоретически возможного выхода, в то же время необходимо довольно большое количество ионообменной колонки [50].

В своих трудах 236, 1571 (1953) Дюрр утверждает, что конденсация циклогексанона в дианон при температуре 130-140 °С имеет место только с очень низким выходом, который составляет 20 %, если используется коммерчески доступный ионообменник, известный как Amberlite IR-120. Согласно противоречащему публикации Дюрра японскому патенту №70-41,377 для соответствующего превращения с использованием той же ионообменной смолы Amberlite IR-120 при температуре от 130 до 135 °С, выход составил 97,5 %.

Французский патент №2186456, в свою очередь, приводит в качестве существенного недостатка соответствующего способа японского патента то, что оптимальный диапазон температур от 130 до 135 °С, упомянутого в этой публикации, на самом деле, выше, чем максимально допустимая рабочая температура большинства катионообменников, что на практике приводит к высоким производственным затратам. Согласно этой публикации французского патента нужное преобразование лучше достигнуто, при использовании более низкой температуры от 80 до 110 °С, давления 60 - 200-миллиметров ртутного столба и, во время преобразования, при помощи отделения воды, полученной путем испарения [51].

1.3.4 Твердые катализаторы по типу кислот Льюиса (непротонные кислоты)

В американском патенте №3980716 раскрывается, что соединение, образующееся из алифатической карбоновой кислоты, нафтеновой кислоты, гетерополикислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты и ацетилацетонат с металлом, таким как Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Cd, Sn и W, или их алкоксиды, могут быть использованы в качестве катализатора в автоконденсации циклогексанона с образованием димеров, в которых

используется стеарат ванадия, который в качестве катализатора имеет более высокую производительность, а также превращение циклогексанона и селективность димера составляет 71 % и 89 %, соответственно. Тем не менее, реакция должна быть проведена в отсутствие воздуха и для высокой конверсии требуется температура реакции выше, чем 190 °С [52].

Исследование, проведенное институтом углекислотной химии при Китайской академии наук, показывает, что конверсия циклогексанона составляет 52,4 %, а селективность димера составляет 99,2 % при том, что димеризацию циклогексанона проводят в реакторе с уплотненным слоем при 350 °С в присутствии 5 % NaNO_2 -катализатора редкоземельного элемента/ γ - Al_2O_3 . Так как конверсия низкая, температура реакции слишком высокая, а потребление энергии высоко, из чего следует, что процесс не имеет никакого преимущества.

1.3.5 Примеры синтезов получения дианона

Данное изобретение обеспечивает наиболее подходящий процесс для получения дианона. Согласно данному изобретению процесс для подготовки CHNA конденсацией циклогексанона сильным катализатором анионита и удалением воды, образованной дистилляцией полученной реакционной смеси, характеризуется тем, что конденсация циклогексанона выполняется, при использовании макропористого ионообменника при атмосферном давлении и температуре между 50 °С и 125 °С. Превращение циклогексана не превышает 50 %. Затем полученную реакционную смесь дистиллируют без применения ионообменника.

Циклогексанон (600 г) и сухой Amberlite-200 в (20 г) в виде H^+ были переведены в колбу, снабженную мешалкой и холодильником с обратным водоотделителем; содержимое колбы нагревали при перемешивании. При температуре 95 °С азеотроп циклогексанона и воды начал кипеть. Затем нагревание продолжали более часа, в течение которого температура реакционной смеси колбы выросла до 142 °С. Во время кипения с возвращением циклогексанона 46.5 г воды собралось в водном сепараторе.

Затем катализатор отфильтровывали и фильтрат подвергали фракционной перегонке при пониженном давлении. Были получены 214 г циклогексанона, 246 г 2-(1-циклогексенил)-циклогексанона и 93 г высококипящих продуктов. Преобразование циклогексанона составило 64,3 %, а выход 2-(1-циклогексил)-циклогексанона составил 70,2 %.

Твердые катализаторы — высокопористые соединения с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других технологических характеристик [5].

Большинство катализаторов, используемых в промышленности, является кристаллическими веществами, средний размер этих кристаллов обычно легко поддается измерению. Реакционная способность поверхности твердых кристаллических катализаторов достаточно велика, чтобы объяснить их каталитическое действие [27]. Адсорбционные исследования свидетельствуют, что поверхность каталитических металлов, окислов и других соединений обладает значительной химической активностью; она с большой скоростью и значительным выделением тепла связывает молекулы многих газов. Высокая химическая активность поверхности кристаллических веществ подтверждается также данными по скорости изотопного обмена поверхностных атомов с различными газами [36].

Существует большое количество различных катализаторов, но мы выбрали катализаторы, которые были в доступе в лаборатории. Это были цеолит и катализатор КУ-2ФПП.

Для сравнения катализаторов были проведены эксперименты. По полученным результатам сделали вывод, что наиболее подходящим для проведения конденсации оказался цеолит. В процессе реакции цеолит показал себя как термически стабильный катализатор, в отличие от КУ-2ФПП. А так же он не распадался на более маленькие части, что усложнило бы отделение реакционной смеси от катализатора.

1.4 Методы аналитического контроля процесса конденсации циклогексанона

1.4.1 Высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография с высокими давлениями, обуславливающими высокие скорости разделения, и сорбентами высокой степени однородности.

Положительные стороны ВЭЖХ.

- большой диапазон молекулярных масс веществ, с которыми можно работать,
- мягкость условий,
- высокая эффективность разделения (до 150000 т.т. на 1 м),
- высокая скорость анализа,
- количественная точность,
- высокая чувствительность.

Обращено-фазовая хроматография – вариант ВЭЖХ, когда на неполярном сорбенте используют полярный элюент, а время удерживание определяется непосредственным контактом молекул сорбата с поверхностью или объемом сорбента [38].

Основным адсорбентом для молекулярной ВЭЖХ является силикагель. Большинство фирм используют множество различных типов силикагелей. Форма частиц сферическая. Такая форма обуславливает меньшее гидравлическое сопротивление сорбента и способствует оптимизации структуры слоя, кроме того, освоённая технология сферических силикагелей обеспечивает получение более однородных по размерам частиц сорбента, что увеличивает выход целевой фракции.

Успех ВЭЖХ обусловлен не только созданием универсальных и специфических сорбентов для ВЭЖХ, но и созданием специальных колонок, в полной мере учитывающих все особенности реализации процесса хроматографического разделения в ВЭЖХ.

В аналитической практике нашли применение в основном колонки двух типов: микроколонки диаметром 0,5 – 1 мм, длиной 5 – 10 см и обычные аналитические колонки диаметром 3 – 5 мм, длиной 5 – 25 см. Набор последних типов колонок очень разнообразен.

Для создания потока чистого растворителя или смеси растворителей (элюента) используют насосы, входящие в гидравлическую схему хроматографа.

С помощью насосов могут быть созданы два принципиально различных режима работы: изократический, характеризующийся постоянством состава ПФ во время анализа, и градиентный, в котором состав ПФ (элюента) меняется во время анализа, но заданной программе данный вид хроматографа настроен на изократический режим.

Имеются два принципиально различных типа насосов: постоянного давления и постоянного расхода. Насосы первого типа поддерживают установленное постоянное давление на входе в колонку, а расход определяется ее сопротивлением. Насосы второго типа поддерживают постоянный расход элюента, а давление на входе в колонку определяется ее сопротивлением.

Основными характеристиками насосов являются максимальное давление, диапазон расходов, стабильность поддержания расхода или давления, инертность по отношению к элюенту и пробе, простота сборки и разборки.

Для работы на современных аналитических колонках длиной 50 – 250 мм и внутренним диаметром 2 – 10 мм, заполненных сорбентом с диаметром частиц 5 – 15 мкм, при применении растворителей средней вязкости и при комнатной температуре требуется давление элюента от 0,5 до 30 МПа.

Системы ввода проб.

Системы для ввода пробы для ЖХ можно разделить на ручные и автоматические. Среди ручных наиболее распространен кран-дозатор, в состав которого входят сменные петли из химически стойкого материала

(легированной стали) с определенными объемами. Для аналитической жидкостной хроматографии объем петли соответствует 10-100 мкл. Такой метод ввода пробы обеспечивает хорошую воспроизводимость анализа и недорог. Конструкции некоторых кранов позволяют работать с переменными объемами вводимых проб без замены петли. Это бесспорное удобство, однако, наличие «мертвого объема» не всегда обеспечивает надежные результаты анализа [1].

1.4.2 Метод газовой хроматографии

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. Подвижной фазой здесь служит инертный газ (газ-носитель), который проходит через неподвижную фазу. Подвижной фазой могут быть водород, гелий, аргон, азот – эти газы-носители не взаимодействуют с разделяемыми веществами и неподвижной фазой [7,14].

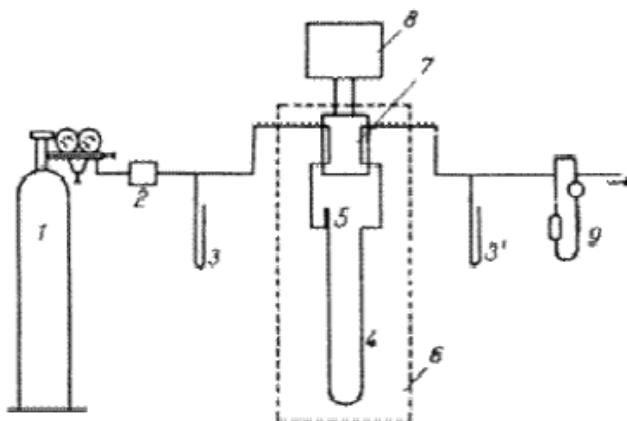
В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают:

- газо-твердофазную (газо-адсорбционную) хроматографию (неподвижная фаза – силикагель, алюминия оксид, уголь, пористое стекло);
- газожидкостную хроматографию (неподвижная фаза – жидкость, нанесенная на твердый носитель).

Процесс разделения основан на различиях в летучести, растворимости (или абсорбируемости) разделяемых компонентов. Через хроматографическую колонку быстрее движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть (упругость пара) при данной температуре выше.

На рисунке 1.1 представлена принципиальная схема газового хроматографа. Подвижная фаза (газ-носитель) непрерывно подается из баллона 1 через блок подготовки газов 2, в котором происходит осушение газа-носителя и стабилизация потока, в хроматографическую колонку 4 в термостате 6. Давление газа-носителя измеряется манометрами 3 и 3', скорость потока – расходомером 9.

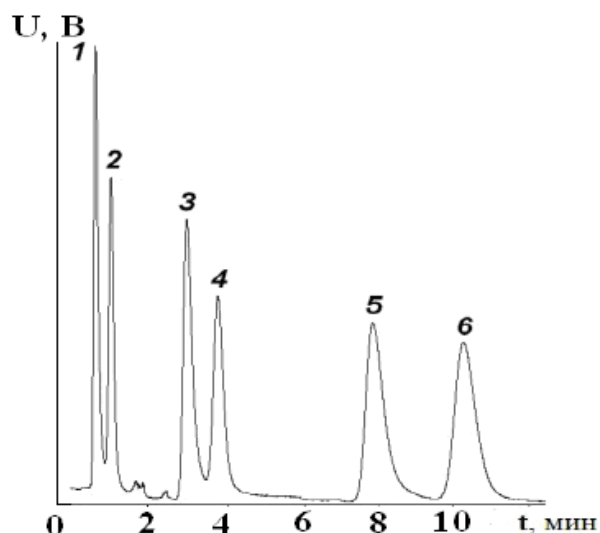
Газообразную анализируемую пробу вводят дозатором в поток газа-носителя, жидкую – шприцем через резиновую мембрану в испаритель 5. Из испарителя проба переносится газовым потоком в хроматографическую колонку 4.



- 1 – баллон высокого давления с газом-носителем; 2 – стабилизатор потока; 3 и 3' – манометры; 4 – хроматографическая колонка;
 5 – испаритель; 6 – термостат; 7 – детектор;
 8 – самописец; 9 – расходомер

Рисунок 1.1 - Принципиальная схема газового хроматографа

Вследствие специфических различий в сорбции или растворимости при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны, отделенные друг от друга газом-носителем. Изменение состава выходящей из колонки смеси фиксируется детектором 7 и записывается на ленте регистратора (самописца) 8, т. е. получается дифференциальная хроматограмма – зависимость величины сигнала детектора U , от времени выхода компонента t , мин. Пример хроматограммы представлен на рисунке 1.2.



1- бензол, 2 – гексан, 3– толуол,
4 –гептан, 5 – этилбензол, 6 – октан

Рисунок 1.2 – Дифференциальная хроматограмма смеси насыщенных и ароматических углеводородов $C_6 - C_8$

Детектор. В практике газовой хроматографии широко применяют детектор, основанный на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности газа (катарометр), и детектор по ионизации в пламени (ДИП).

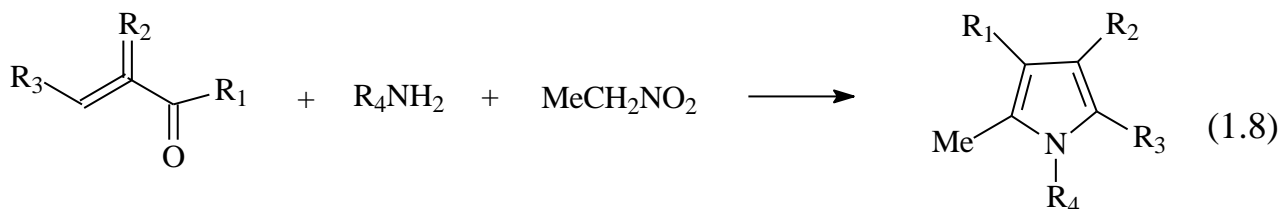
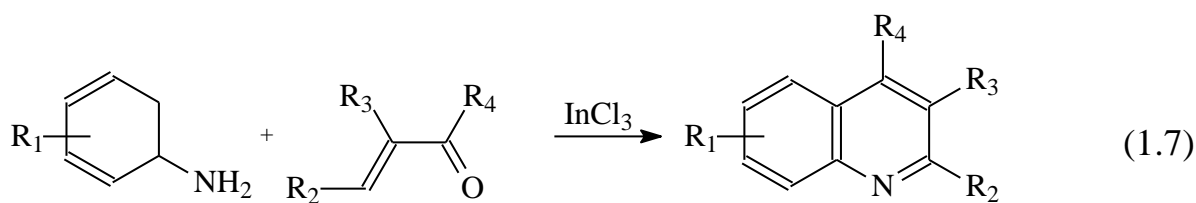
Принцип действия данного детектора основан на измерении тока ионизации, образующегося при сгорании компонентов смеси, выходящих из хроматографической колонки, в пламени водородной горелки. Горение происходит между электродами (одним из которых может служить сопло горелки), на которые подается напряжение 90-300 В. Ток ионизации, пропорциональный количеству вещества, усиливается и подается на регистратор.

Жидкие пробы обычно вводят через изолированно обогреваемый испаритель 5, имеющий минимальный объем, чтобы мгновенно испарить образец и ввести его в колонку. Температура испарителя, которая обычно гораздо выше температуры колонки, должна быть оптимальной, чтобы проба испарялась полностью, но вместе с тем не подвергалась разложению. Обычно

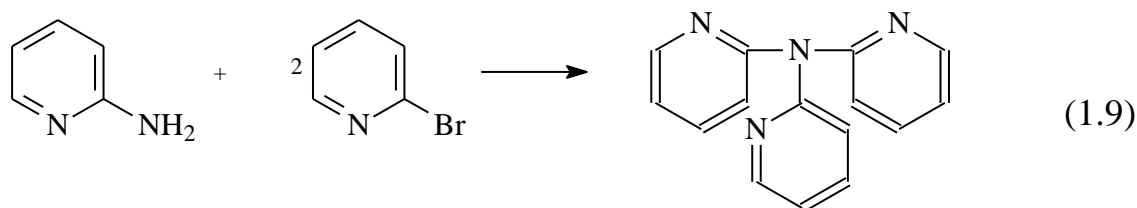
температура испарителя выбирается равной или на 30-50 °С выше температуры кипения наиболее высококипящих компонентов смеси. В испаритель жидкие пробы вводят специальным микрошприцем, позволяющим вводить пробы объемом от 0,1 до 50 мкл [3].

1.5 Реакции под воздействием МВИ

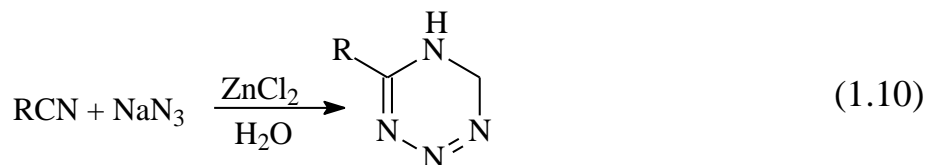
В работе [9] предложены одностадийные методы синтеза хинолинов (1.7) из анилинов и алкилвинилкетонов с использованием МВИ и InCl_3 на поверхности силикагеля и полизамещенных пирролов (1.8) взаимодействием α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с нитроалканами и аминами. При использовании МВИ выходы продуктов были значительно выше, а продолжительность реакций – ниже [62].



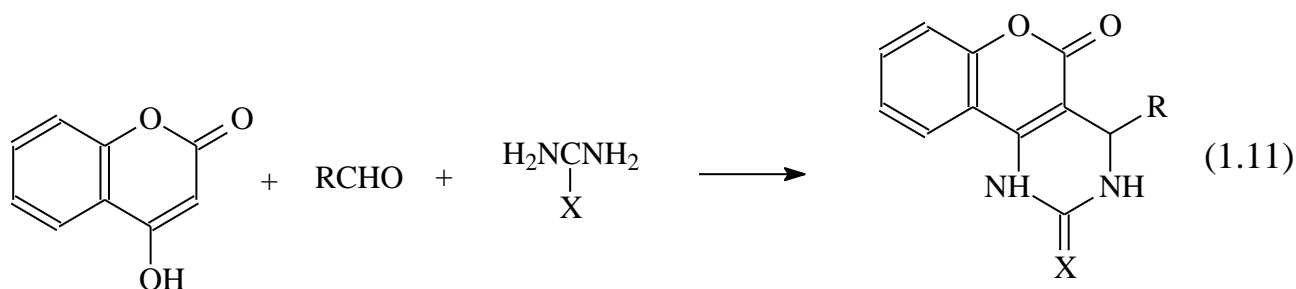
Реакция получения 3-(2-пиридиламина) (1.9) исследована при термическом и микроволновом нагреве реакционной смеси в этаноле (15–20%). При термическом нагреве время реакции составляет 16 ч, при использовании МВИ – 6 мин при сравнимых выходах целевого продукта 8 [61].



В работе [44] установлено, что применение МВИ позволяет в 2–3 раза сократить продолжительность синтеза 5-замещенных тетразолов (1.10) при взаимодействии нитрилов различного строения с азидом натрия в воде в присутствии $ZnCl_2$. Реакция представлена формулой 1.10.



Под воздействием МВИ разработан эффективный метод синтеза бензопиранопиримидинов (1.11). Привлекает внимание тот факт, что наилучшие выходы целевых продуктов (более 90%) были получены в реакциях под воздействием МВИ без растворителя и катализатора.



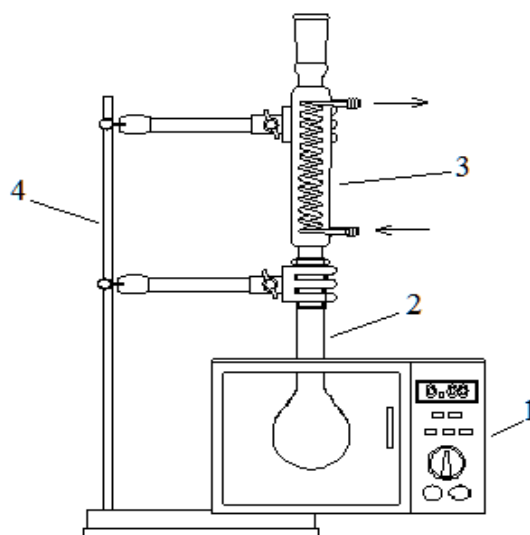
$R = \text{Ph}$, 1,3-2H-бензодиоксол-5-ил, 3-индолил, 2-хлорхинолин-3-ил; $X = \text{O}, \text{S}$.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Стратегия синтеза. Выбор растворителей

Введение в реакционную систему растворителя способствует понижению температуры её кипения. Выбор растворителей производился сравнением их поведения при нагревании в СВЧ-печи.

В круглодонную колбу на 150 мл загружают 100 мл дистиллированной воды. Колбу помещают в микроволновую печь таким образом, чтобы основной объем находился в пространстве печи, а горлышко находилось над верхним отверстием печи. Установка снабжена обратным холодильником. Данная установка изображена на рисунке 2.1. Далее выставляем максимальную мощность печи и включаем печь на 1 минуту. Наблюдаем за проведением реакции. После чего снова включаем на 1 минуту, и так до тех пор, пока вода не закипит. Такой эксперимент проделываем со всеми растворителями.



1 –микроволновая печь; 2 – круглодонная колба;
3- обратный холодильник; 4- штатив

Рисунок 2.1 – установка для синтеза при микроволновом излучении

Для сравнения эффективности использования микроволнового нагрева приведены данные по времени протекания реакций. В таблице 2.1 приводятся примеры микроволновых экспериментов.

Таблица 2.1 – Поведение растворителей при воздействии СВЧ

Растворитель, мл (г)	Мощность, Вт	Время, мин	Наблюдения за реакцией
Вода (100мл)	макс.	4	Кипение воды
Изопропиловый спирт (100 мл)	макс.	10	Реакционная смесь не закипела, но быстрое выделение конденсата означает приближение к температуре кипения.
Циклогексан (100мл)	макс.	20	Данная жидкость является неполярной, из-за этого закипания реакционной смеси не происходит.
Толуол (100мл)	макс.	10	Увеличение температуры реакционной колбы
Циклогексанон (20г)	макс.	10	Выделение конденсата
Циклогексанон (20г) и изопропиловый спирт (20г)	макс.	10	Выделение конденсата
Циклогексанон (20г) и циклогенсан (20г)	макс.	10	Выделение большого количества конденсата

После проведения экспериментов, делаем вывод, что наиболее подходящим растворителем является циклогексанон, так как его температура кипения соответствует температуре микроволнового излучения. Температуры кипения представлены в таблице 2.2.

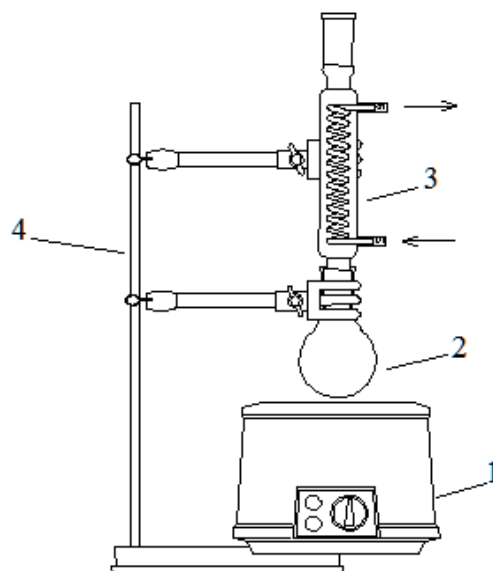
Таблица 2.2 – Температуры кипения растворителей

Растворитель	Формула	Температура кипения, °С
Вода	H_2O	99,9
Изопропиловый спирт	C_3H_8O	82,4
Циклогексан	C_6H_{12}	80,7
Толуол	C_7H_8	110,6
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	155,7

2.2 Выбор катализатора

2.2.1 Термическое нагревание

1) В круглодонную колбу на 150 мл загружают 20 г циклогексанона и 0,782 г катализатора. В качестве катализатора используем КУ-2ФПП. Колбу закрепляют штативом, таким образом, чтобы дно колбы находилось в 1 см от нагревательной поверхности. Установка снабжена обратным холодильником. Данная установка изображена на рисунке 2.2.



1 – электрическая плитка, 2 – круглодонная колба, 3 – обратный холодильник, 4 – штатив

Рисунок 2.2– Установка для синтеза при термическом нагревании

2) В круглодонную колбу на 150 мл загружают 20 г циклогексанона и 0,728 г катализатора. В качестве катализатора используем цеолит. Колбу

закрепляют штативом, таким образом, чтобы дно колбы находилось в 1 см от нагревательной поверхности. Установка снабжена обратным холодильником.

Для сравнения эффективности использования микроволнового нагрева приведены данные по времени протекания реакций для микроволнового и термического нагрева. В таблице 2.3 приводятся примеры микроволновых экспериментов.

2.2.2 Микроволновое нагревание

1) В круглодонную колбу на 150 мл загружают 20 г циклогексанона и 0,782 г катализатора. В качестве катализатора используем КУ-2ФПП. Колбу помещают в микроволновую печь таким образом, чтобы основной объем находился в пространстве печи, а горлышко находилось над верхним отверстием печи. Установка снабжена обратным холодильником.

2) В круглодонную колбу на 150 мл загружают 20 г циклогексанона и 0,728 г катализатора. В качестве катализатора используем цеолит. Колбу помещают в микроволновую печь таким образом, чтобы основной объем находился в пространстве печи, а горлышко находилось над верхним отверстием печи. Установка снабжена обратным холодильником. Наблюдения за протеканием реакций записаны в таблице 2.3

Таблица 2.3 – Сравнение термического и микроволнового нагрева

Растворитель, мл (г)	Время термичес- кого нагрева, (мин)	Время микровол- нового нагрева, (мин)	Мощность, Вт	Наблюдения за реакцией	
				Плитка	СВЧ-печь
Циклогексанон (20 г) и катализатор КУ- 2ФПП (0,782 г)	15	5	макс.	Цвет реакционно й смеси зеленовато- желтый	Выделение пузырьков. Реакционна я смесь приобрела зеленовато- желтый оттенок
Циклогексанон (20 г) и катализатор цеолит (0,728 г)	18	15	макс.	Бурное выделение газа. После выключени я смесь приобрела еле заметный желтый оттенок	Большое количество конденсата и бурый оттенок смеси

По результатам проведения представленных экспериментов, очевидно, что наиболее подходящим катализатором для реализации данного процесса является цеолит, так как он не разрушается во время реакции.

2.3 Выбор метода анализа

Исходя из литературного обзора, были выбраны для сравнения два метода хроматографического анализа: газовая хроматография и высокоэффективная жидкостная хроматография.

2.3.1 Анализ образцов на газовом хроматографе

В данной работе был проведен анализ на газовом хроматографе фирмы «Кристаллюкс 4000 М» с пламенно-ионизационным детектором.

Температура колонки = 50 °С.

Температура испарителя = 319,9 °С.

Объем пробы = 0,2 мкл.

Все полученные результаты представлены в таблицах 2.4 и 2.5.

Таблица 2.4 - Анализ на газовом хроматографе образцов термического нагрева

Вещества		Время синтеза, мин	Время удерживания, мин	Площадь, %
Циклогексанон		30	11,94	99,1443
		60	11,97	98,3184
Дианон	Изомер 1	30	24,19	0,5643
		60	24,27	1,0682
	Изомер 2	30	24,69	0,1356
		60	24,77	0,3122

Таблица 2.5 – Анализ на газовом хроматографе образцов СВЧ

Вещества		Время синтеза, мин	Время удерживания, мин	Площадь, %
Циклогексанон		30	11,94	96,5652
		60	11,97	90,1274
Дианон	Изомер 1	30	24,43	2,7642
		60	24,32	7,8201
	Изомер 2	30	24,71	0,5191
		60	24,77	1,2522

2.3.2 Анализ образцов на жидкостном хроматографе

В данной работе был проведен анализ на жидкостном хроматографе обращено-фазного варианта «Agilent-1220» со спектрофотометрическим детектором. В качестве элюента используется ацетонитрил и вода в соотношении 8:2 по объему. В качестве неподвижной фазы используется ZORBAX Eclipse Plus C₁₈. Диаметр частиц равен d = 5мкм, размер колонки

4,6 * 100 мм . Расход элюента 0,6 мл/мин. В данном анализе проба вводилась кран – дозатором с объемом петли 20 мкл.

Все полученные результаты представлены в таблицах 2.6 и 2.7.

Таблица 2.6 - Анализ на жидкостном хроматографе образцов термического нагрева

Вещества		Время синтеза, мин	Время удерживания, мин	Площадь, %
Циклогексанон		30	1,943	84,9158
		60	1,961	78,5962
Дианон	Изомер 1	30	3,348	5,7231
		60	3,252	9,6794
	Изомер 2	30	3,671	1,7807
		60	3,439	6,3539

Таблица 2.7 – Анализ на жидкостном хроматографе образцов СВЧ

Вещества		Время синтеза, мин	Время удерживания, мин	Площадь, %
Циклогексанон		30	1,957	74,1077
		60	1,992	58,1608
Дианон	Изомер 1	30	3,544	3,0114
		60	3,675	4,3031
	Изомер 2	30	3,029	12,9639
		60	3,544	35,0796

В результате полученных данных, мы видим, что значения, полученные на газовом хроматографе, отличаются от значений, полученных на жидкостном хроматографе. Данное явление объясняется тем, что при данном режиме газового хроматографа реакция идет на самом адсорбенте колонки, соответственно начальная концентрация подаваемой пробы изменяется, в связи с чем изменяется и выходы веществ.

2.4 Синтезы с хроматографическим контролем

2.4.1 Синтез дианона при нагревании на электрической плитке

В круглодонную колбу на 150 мл загружают 30 г циклогексанона и 1,15 г катализатора. В качестве катализатора используем цеолит. Колбу закрепляют штативом, таким образом, чтобы дно колбы находилось в 1 см от нагревательной поверхности. Установка снабжена обратным холодильником. Синтез проводится в течение 3 часов при мощности 350 Вт. В процессе синтеза производят отбор проб объемом 1 мл. Пробы реакционной смеси отбираются в промежутки 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100; 120; 150 и 180 минут. По мере проведения синтеза реакционная смесь приобретает желтый оттенок. С увеличением времени цвет становится более насыщенным.

Анализ проб осуществляется непосредственно после их отбора без временных задержек.

Анализ состава проводился на жидкостном хроматографе марки Agilent Technologies модель 1220 Infinity LC System, с выбранной длиной волны $\lambda=318$ нм и расходом элюента 0,6 мл в минуту. В качестве элюента был использован ацетонитрил.

Аналитическим сигналом является площадь хроматографического пика, соответствующая массовому содержанию искомого компонента.

Данные полученные в результате анализа представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Хроматографические данные образцов, полученных на электрической плитке

N/N	Площадь, %			
	Циклогексанон	Дианон		Дианон, сумма изомеров
		изомер I	изомер II	
1	2	3	4	5
1	97,81	0,95	0,00	0,95
2	97,77	1,53	0,00	1,53
3	98,42	0,50	0,34	0,84
4	98,20	0,24	0,91	1,16

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5
5	93,31	0,68	2,62	3,31
6	91,46	1,84	5,64	7,48
7	77,38	1,02	6,32	7,35
8	69,79	1,61	7,86	9,47
9	64,05	2,32	11,07	13,38
10	54,66	1,46	12,66	14,12
11	51,89	3,52	15,37	18,90
12	50,17	9,67	15,27	24,94
13	48,44	6,51	19,55	26,06

Время удерживания циклогексанона $t_R=2,25$ мин; изомера I $t_{RI}=3,44$ мин; изомера II $t_{RII}=3,51$ мин.

2.4.2 Синтез дианона при нагревании в СВЧ-печи

В круглодонную колбу погружаем 30 г циклогексанона и 1,15 г катализатора. В качестве катализатора используем цеолит. Колбу помещают в микроволновую печь таким образом, что горлышко находится в верхнем отверстии печи. Затем обратный холодильник присоединяется к колбе. Синтез проводим в течение 2 часов при мощности 350 Вт. Спустя 5 минут отбираем первую пробу в объеме 1 мл. Далее проделываем тоже самое через 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100 и 120 минут. При проведении синтеза наблюдаем, что раствор приобретает желтый цвет. С увеличением времени цвет становится более насыщенным.

Далее проводим анализ полученного дианона.

Анализ проводим на хроматографе марки Agilent Technologies модель 1220 Infinity LC System с длиной волны $\lambda=318$ нм и расходом 0,6 мл в минуту. В качестве элюента используем ацетонитрил.

Данные полученные в результате анализа представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Хроматографические данные СВЧ образцов

N/N	Площадь, %			
	Циклогексанон	Дианон		Дианон, сумма изомеров
		изомер I	изомер II	
1	82,32	1,63	10,60	12,23
2	84,73	1,96	12,76	14,72
3	77,77	1,88	18,11	19,99
4	77,48	2,42	19,37	21,79
5	70,65	3,12	25,57	28,70
6	67,35	2,22	29,27	31,49
7	62,21	2,47	33,18	35,65
8	56,92	6,35	34,85	41,20
9	47,84	8,71	42,42	51,13
10	41,08	12,93	44,97	57,90
11	35,77	14,27	48,59	62,86

Время удерживания циклогексанона $t_R = 1,93$ мин; изомера I $t_{RI} = 2,89$ мин; изомера II $t_{RII} = 3,38$ мин.

2.5 Выводы экспериментальной части

Полученные данные в пунктах 2.4.1 и 2.4.2 были преобразованы в рисунок 2.3.

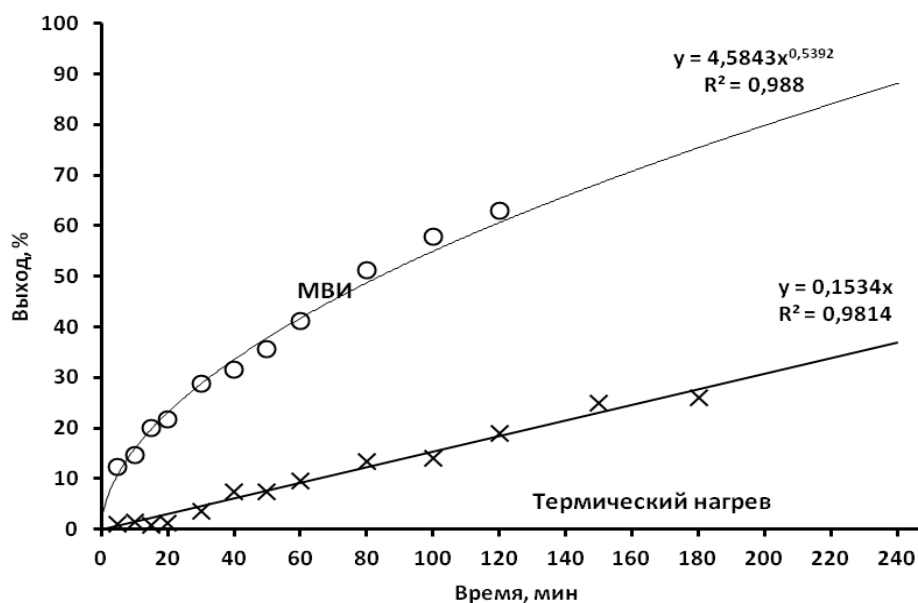
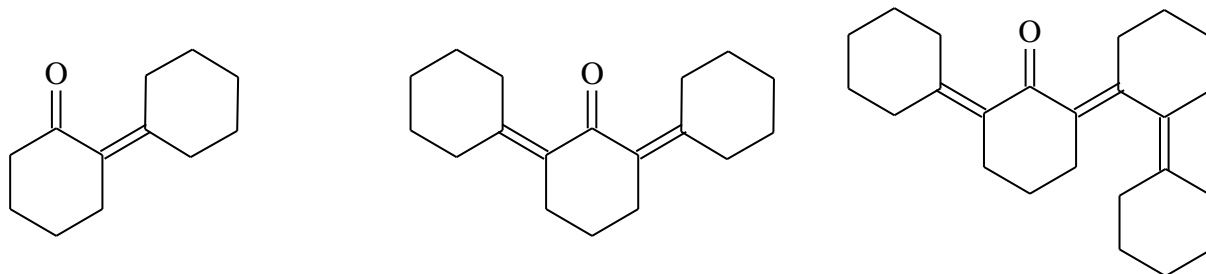


Рисунок 2.3 – Сравнительные графики МВИ и термического нагрева

Таким образом, мы видим, что при автоконденсации циклогексанона под воздействием микроволновой энергии увеличивается выход необходимых нам веществ, то есть изомеров дианона. Еще одним из положительных сторон микроволнового излучения является уменьшение времени синтеза. А так же использование СВЧ-печи уменьшает мощность, необходимую для проведения синтеза, что ведет к уменьшению энергетических затрат.

ГЛАВА 3. РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

3.1 Материальный баланс для микроволновой энергии

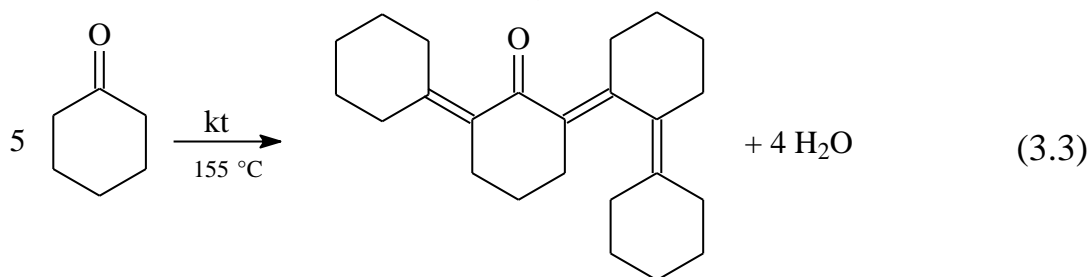
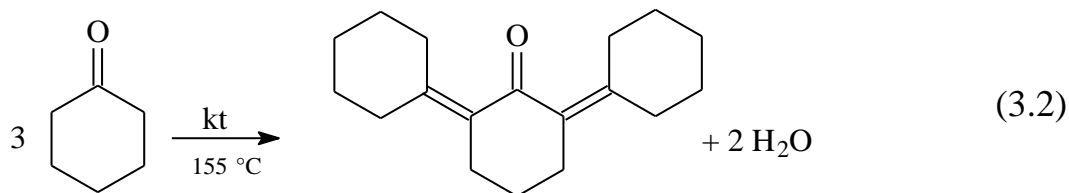
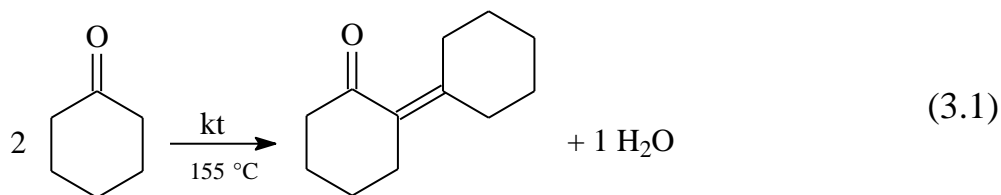


Дианон
($M=178$ г/моль)

«Олигомеры»
($M=258$ г/моль)

«Тяжелые олигомеры»
($M=338$ г/моль)

Реакции получения дианона, олигомеров и тяжелых олигомеров представлены формулами 3.1, 3.2, 3.3 соответственно.



Исходные данные для расчёта:

$$\omega_{\text{анон}} = 35,774 \text{ \%};$$

$$\omega_{\text{дианон}} = 62,861 \text{ \%};$$

$$\omega_{\text{олиг.}} = 0,273 \text{ \%};$$

$$\omega_{\text{тяж.олиг.}} = 1,092 \text{ \%};$$

$$M_{\text{анон}} = 98 \text{ г/моль};$$

$M_{\text{дианон}} = 178 \text{ г/моль};$

$M_{\text{олиг.}} = 258 \text{ г/моль};$

$M_{\text{тяж. олиг.}} = 338 \text{ г/моль}.$

Далее необходимо сделать следующее допущение. Выход по хроматографической диаграмме определен в массовых процентах, поэтому для упрощения расчётов, принимаем массу реакционной смеси условно за 100 грамм, соответственно выход численно будет равен массе продуктов в граммах.

Используя данные значения, мы можем рассчитать количество циклогексанона и выделившейся воды.

1. Находим количество образовавшегося дианона по формуле [14]:

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.4)$$

где n – количество вещества, моль;

m – масса вещества, г;

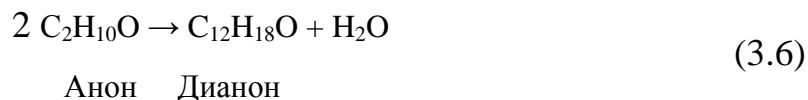
M – молярная масса вещества, г/моль.

$$n = \frac{62,861 \text{ г}}{178 \text{ моль / г}} = 0,353 \text{ моль}$$

2. Рассчитаем, какое количество циклогексанона получилось, исходя из стехиометрических коэффициентов, запишем уравнение в общем виде:

$$\nu_A * A + \nu_B * B = \nu_C * C + \nu_D * D \quad (3.5)$$

где $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ – стехиометрические коэффициенты уравнения



Исходя из уравнения 3.2, выразим:

$$nA = \frac{\nu_A}{\nu_C} * nC \quad (3.7)$$

$$n_{\text{Анон}} = \frac{2}{1} * n_{\text{Дианон}} = 2 * 0,353 \text{ моль} = 0,706 \text{ моль}$$

3. Найдем массу прореагировавшего циклогексанона, которая пошла на образование дианона:

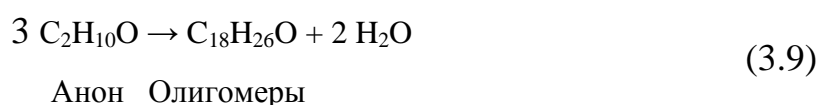
$$m = n * M \quad (3.8)$$

$$m_1 = 0,706 \text{ моль} * 98 \text{ г / моль} = 69,2 \text{ г}$$

4. Находим количество образовавшихся олигомеров по формуле 3.4:

$$n = \frac{0,273 \text{ г}}{258 \text{ моль / г}} = 0,001 \text{ моль}$$

5. Рассчитаем, какое количество циклогексанона получилось, исходя из стехиометрических коэффициентов, запишем уравнение:



Исходя из уравнения 3.2, выразим:

$$n_{\text{Анон}} = \frac{3}{1} * n_{\text{Олигомеры}} = 3 * 0,001 \text{ моль} = 0,003 \text{ моль}$$

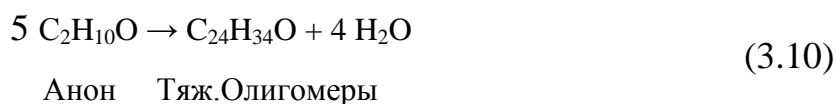
6. Найдем массу прореагировавшего циклогексанона, которая пошла на образование олигомеров по формуле 3.8:

$$m_2 = 0,003 \text{ моль} * 98 \text{ г / моль} = 0,294 \text{ г}$$

7. Находим количество образовавшихся тяжелых олигомеров по формуле 3.4:

$$n = \frac{1,092 \text{ г}}{338 \text{ моль / г}} = 0,003 \text{ моль}$$

8. Рассчитаем, какое количество циклогексанона получилось, исходя из стехиометрических коэффициентов, запишем уравнение:



Исходя из уравнения 3.3, выразим:

$$n_{\text{Анон}} = \frac{5}{1} * n_{\text{Тяж.Олигомеры}} = 5 * 0,003 \text{ моль} = 0,015 \text{ моль}$$

9. Найдем массу прореагировавшего циклогексанона, которая пошла на образование олигомеров по формуле 3.8:

$$m_3 = 0,015 \text{ моль} * 98 \text{ г / моль} = 1,47 \text{ г}$$

10. Масса непрореагировавшего циклогексанона соответствует массовым процентам (см. допущение выше) и равняется $m_4=35,774$ г.

11. Найдем массу исходного циклогексанона:

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 \quad (3.11)$$

$$m = 69,200г + 0,294г + 1,470г + 35,774г = 106,738г$$

12. Так как при первоначальном синтез с загрузкой циклогексанона равным 30 г цеолитом равным 1,15 г можно найти их массовые проценты через пропорции.

Найдем общую массу реакционной смеси:

$$m_{об} = m_a + m_{ц} \quad (3.12)$$

где m_a – масса аннона, г;

$m_{ц}$ – масса цеолита, г.

$$m_{об} = 30г + 1,15г = 31,15г$$

$$31,15 \text{ г} - 100 \%$$

$$1,15 \text{ г} - x \%$$

$$x = 3,7 \%$$

$$31,15 \text{ г} - 100 \%$$

$$30 \text{ г} - y \%$$

$$y = 96,3 \%$$

13. Найдем массу воды, образовавшейся путем автоконденсации циклогексанона:

Вода не учитывается в хроматографических данных и условно взятые 100 г реакционной смеси воду не содержат. Массу воды можно найти либо стехиометрическим расчетом, либо по разнице начального количества циклогексанона и получившейся реакционной смеси, которая уменьшается как раз на массу выделившейся воды (так как отсутствуют другие продукты).

Для простоты выбираем второй способ.

Отсюда следует, что масса воды равняется:

$$m_{воды} = m_{об} - 100г \quad (3.13)$$

$$m_{\text{воды}} = 106,738\text{г} - 100\text{г} = 6,738\text{г}$$

14. Найдем массу цеолита через пропорцию:

$$106,738\text{ г} - 96,3\%$$

$$x\text{ г} - 3,7\%$$

$$x = 4,1\text{ г}$$

15. Найдем исходную массу реакционной смеси:

$$m_{\text{р.с.}} = m_{\text{ц}} + m_{\text{анона}} \quad (3.14)$$

$$m_{\text{р.с.}} = 106,738\text{г} + 4,100\text{г} = 110,838\text{г}$$

Полученные значения представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Материальный баланс установки с СВЧ-печью

Приход			Расход		
Вещество	Масса, г	ω , %	Вещество	Масса, г	ω , %
Анон	106,738	96,3	Анон	35,774	32,2
Цеолит	4,100	3,7	Дианон	62,861	56,7
			Олигомеры	0,273	0,2
			Тяжелые олигомеры	1,092	1
			Вода	6,738	6,2
			Цеолит	4,100	3,7
Итого	110,838	100	Итого	110,838	100

3.2 Материальный баланс для термического нагрева

Аналогично алгоритму для материального баланса микроволновой энергии, найдем значения для материального баланса термического нагрева.

Исходные данные для расчета:

$$\omega_{\text{анон}} = 51,888\%;$$

$$\omega_{\text{дианон}} = 18,896\%;$$

$$\omega_{\text{олиг.}} = 0,874\%;$$

$$\omega_{\text{тяж.олиг.}} = 22,917\%;$$

Полученные значения представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Материальный баланс установки с электрической плиткой

Приход			Расход		
Вещество	Масса, г	ω, %	Вещество	Масса, г	ω, %
Анон	106,856	96,3	Анон	51,888	46,8
Цеолит	4,096	3,7	Дианон	18,896	17
			Олигомеры	0,874	0,7
			Тяжелые олигомеры	22,917	20,7
			Вода	12,281	11,1
			Цеолит	4,096	3,7
Итого	110,952	100	Итого	110,952	100

3.3 Расчет энергетических затрат

Для расчета энергетических затрат

Синтез в микроволновой печи и на электрической плите выполнялся при режиме в 350 Вт.

Мощность электрического тока рассчитывается по формуле [10]:

$$P = \frac{W}{t} \quad (3.15)$$

где P - мощность электрического тока, Вт;

W - работа электрического тока, Дж = Вт·с;

t - время протекания тока, с.

Для сравнения энергозатрат при эксперименте в СВЧ-печи и на электрической плите нужно преобразовать формулу:

$$W = P * t \quad (3.16)$$

Так как синтезы на электрической плите и в СВЧ-печи проводились при одинаковой мощности в 350 Вт, проведем расчеты:

60 минут = 3600 секунд

$$W = 350 \text{Вт} * 3600 \text{с} = 1260000 \text{Вт} \cdot \text{с} = 21000 \text{Вт} \cdot \text{мин} = 350 \text{Вт} \cdot \text{ч}$$

Так как синтез при микроволновой энергии выполнялся 2 часа, расчеты будем проводить исходя из синтеза 2 часов.

Расчеты для 31,15 грамм реакционной смеси при выходе дианона в 62,86 % в СВЧ-печи. Составим пропорцию:

$$31,15 \text{ г} - 100 \%$$

$$x \text{ г} - 62,86 \%$$

$$x = 19,58 \text{ г дианона}$$

Для расчета энергии для получения 62,86 % дианона вводим коэффициент К.

$$K = 1000 \text{ кг} = 1000000 \text{ г}$$

$$K_1 = \frac{1000000 \text{г}}{19,58 \text{г}} = 51072,52$$

Расчеты для 31,15 грамм реакционной смеси при выходе дианона в 18,90 % на электрической плите. Составим пропорцию:

$$31,15 \text{ г} - 100 \%$$

$$x \text{ г} - 18,90 \%$$

$$x = 5,88 \text{ г дианона}$$

Для расчета энергии для получения 18,90 % дианона вводим коэффициент К.

$$K = 1000 \text{ кг} = 1000000 \text{ г}$$

$$K_2 = \frac{1000000 \text{г}}{5,88 \text{г}} = 170068,03$$

Для расчетов необходимы следующие преобразования:

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Вт} \cdot \text{с}$$

Отсюда можно вычислить работу электрического тока, необходимую для двухчасового синтеза:

$$W = P * t \tag{3.17}$$

$$W = 350 \text{Вт} * 7200 \text{с} = 2520000 \text{Вт} \cdot \text{с} = 2520000 \text{Дж}$$

Проведем масштабирование затрат энергии для проведение реакции от величины реакционной массы до промышленных условий (1000 кг).

Для СВЧ-печи:

$$Q_1 = W * K_1 \quad (3.18)$$

$$Q_1 = 2520000 \text{Дж} * 51072,52 = 128702750400 \text{Дж} = 128,7 \text{ГДж}$$

Для электрической плиты

$$Q_2 = W * K_2 \quad (3.19)$$

$$Q_2 = 2520000 \text{Дж} * 170068,03 = 428571436000 \text{Дж} = 428,7 \text{ГДж}$$

Найдем разницу между затраченной энергией для СВЧ-печи и электрической плиты:

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 \quad (3.20)$$

$$\Delta Q = 428,7 \text{ГДж} - 128,7 \text{ГДж} = 300 \text{ГДж}$$

3.4 Материальный баланс на 1000 кг дианона

Рассчитаем материальный баланс с учетом промышленных затрат, единственным условием возьмем получение 1000 кг дианона.

1) СВЧ печь

Полученные значения представлены в таблице 3.3

Таблица 3.3 – Материальный баланс в расчете на 1000 кг продукта

Приход			Расход		
Вещество	Масса, кг	ω , %	Вещество	Масса, кг	ω , %
Анон	1701,04	96,3	Анон	570,47	32,2
Цеолит	65,16	3,7	Дианон	1000	56,7
			Олигомеры	4,34	0,2
			Тяжелые олигомеры	17,37	1
			Вода	109,036	6,2
			Цеолит	65,16	3,7
Итого	1766,4	100	Итого	1766,4	100

Стоимость технического циклогексанона и синтетического цеолита на Российском химическом рынке равна 120 рублей за 1 килограмм и 135 рублей за 1 килограмм соответственно [65].

Рассчитаем стоимость реакционной смеси для синтезов в микроволновой печи и на электрической плите по формуле:

$$C = m_1 * c_1 + m_2 * c_2 \quad (3.21)$$

где c – стоимость реакционной смеси;

m_1 – масса анона, кг;

m_2 – масса цеолита, кг;

c_1 – стоимость технического анона, р;

c_2 – стоимость синтетического цеолита, р.

$$C_1 = 1702\text{кг} * 120\text{р} / \text{кг} + 66\text{кг} * 135\text{р} / \text{кг} = 213150\text{р}$$

2) Электрическая плита

Полученные значения представлены в таблице 3.4

Таблица 3.4 – Материальный баланс в расчете на 1000 кг продукта

Приход			Расход		
Вещество	Масса, кг	ω , %	Вещество	Масса, кг	ω , %
Анон	5654,49	96,3	Анон	2745,5	46,8
Цеолит	216,93	3,7	Дианон	1000	17
			Олигомеры	41,27	0,7
			Тяжелые олигомеры	1212,69	20,7
			Вода	655,03	11,1
			Цеолит	216,93	3,7
Итого	5871,42	100	Итого	5871,42	100

Рассчитаем стоимость реакционной смеси для синтеза на электрической плите по формуле 4.1:

$$C_2 = 5655\text{кг} * 120\text{р} / \text{кг} + 217\text{кг} * 135\text{р} / \text{кг} = 707895\text{р}$$

Найдем разницу ΔC между затратами для СВЧ-печи и электрической плиты:

$$\Delta C = C_2 - C_1 \quad (3.22)$$

$$\Delta = 707895p - 213150p = 494745p$$

3.5 Экономический расчет

В Российской Федерации 1 Гкал пара в 2007 году стоил 676 рублей [66]. Учитывая инфляцию с 2010 по 2015 годы, стоимость 1 Гкал пара стала стоить 1141 рублей [67].

$$4,3 \text{ Дж} = 1 \text{ кал}$$

Найдем сколько калорий необходимо для синтеза в СВЧ-печи. Для этого составим пропорцию:

$$128,7 \text{ ГДж} - x \text{ кал}$$

$$4,3 \text{ Дж} - 1 \text{ кал}$$

$$x = 30 \text{ Гкал} = Q_{m1}$$

Найдем сколько калорий необходимо для синтеза на электрической плите. Для этого составим пропорцию:

$$428,7 \text{ ГДж} - y \text{ кал}$$

$$4,3 \text{ Дж} - 1 \text{ кал}$$

$$y = 100 \text{ Гкал} = Q_{m2}$$

Для расчета экономических затрат на энергию введем формулу:

$$S = Q_m * 1141p / \text{Гкал} \quad (3.23)$$

где Q_m - тепловая энергия, Гкал

Для СВЧ-печи:

$$S_1 = 30 \text{ Гкал} * 1141p / \text{Гкал} = 34230p$$

Для электрической плиты:

$$S_2 = 100 \text{ Гкал} * 1141p / \text{Гкал} = 114100p$$

Найдем разницу ΔS между затратами для СВЧ-печи и электрической плиты:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (3.24)$$

$$\Delta S = 114100p - 34230p = 79870p$$

3.6 Полные экономические затраты

Для расчета полных затрат необходимо записать данные полученные в предыдущих пунктах.

$$S_1 = 34230p$$

$$S_2 = 114100p$$

$$\Delta S = 79870p$$

$$C_1 = 213150p$$

$$C_2 = 707895p$$

$$\Delta C_2 = 540385p$$

Рассчитаем полные затраты:

$$A = S + C \quad (3.25)$$

$$A_1 = S_1 + C_1 = 34230p + 213150p = 247380p$$

$$A_2 = S_2 + C_2 = 114100p + 707895p = 787765p$$

Найдем разницу ΔA между затратами для СВЧ-печи и электрической плиты:

$$\Delta A = A_2 - A_1 \quad (3.26)$$

$$\Delta A = 787765p - 247380p = 540385p$$

Полученные значения представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Полные затраты для синтезов с разным методом нагрева

Метод	Реагент	Масса, кг	Стоимость реагентов S, р	Стоимость энергии С, р	Полные затраты А, р
МВИ	Анон	1701,04	204240	34230	247380
	Цеолит	65,16	8910		
Терм. нагрев	Анон	5654,49	678600	114100	787765
	Цеолит	216,93	29295		
Δ		2342,62	494745	79870	540385

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

4.1 Расчет парниковых газов

Основными традиционными источниками энергии в настоящее время являются нефть, газ и уголь, так как более 80 % энергии в мире вырабатывается на тепловых электростанциях. Традиционные методы получения тепло- и электроэнергии в котельных и на ТЭС основываются на сжигании добываемого топлива, а также использование органического топлива в технологических установках сопряжены с разносторонним локальным и глобальным воздействием на окружающую среду [29].

- выбросы вредных веществ в атмосферу;
- сброс минерализованных и нагретых вод;
- потребление в значительных количествах кислорода и воды;
- изъятие больших площадей земли для захоронения отходов (шлака, золы) и др.

Это воздействие способствует возникновению парникового эффекта, вызывающего повышение температуры планеты, является причиной окисления почвы и воды, вызывает многие необратимые процессы. Кроме этого, органическое топливо – невозобновляемые источники энергии, потому что скорость их применения в настоящее время в большей мере превышает скорость образования (возобновления)[59].

Парниковый эффект – это свойство атмосферы пропускать солнечную радиацию (ультрафиолетовое излучение) и частично задерживать земное (инфракрасное) излучение, тем самым, способствуя аккумуляции тепла Землей, средняя температура поверхности которой в настоящее время составляет около 15 °С. При данной температуре поверхность планеты и атмосфера находятся в тепловом равновесии. До вмешательства человека в глобальные процессы Земли изменения, происходящие на её поверхности и в атмосфере, были связаны с содержанием в природе газов, которые и были

названы «парниковыми». К парниковым газам (ПГ) принято относить такие компоненты атмосферы естественного и антропогенного происхождения, которые поглощают и излучают радиацию в том же инфракрасном диапазоне, что и поверхность Земли, атмосфера и облака. К ним относятся: водяной пар (H_2O), диоксид углерода (CO_2), метан (CH_4), закись азота (N_2O), тропосферный озон (O_3) и некоторые другие, например, антропогенные хлорфторуглероды (ХФУ), гидрофторуглероды (ГФУ), перфторуглероды (ПФУ), шестифтористая сера (SF_6), которые под воздействием солнечного излучения распадаются, поставляя активные радикалы хлора, разрушающие озоновый слой. Без такого газового «покрывала», окутывающего Землю, температура 8 на её поверхности была бы ниже на 30-40 °С [22], что обусловило бы трудности существования живых организмов в таких условиях [16, 19].

Для того чтобы рассчитать количество выбросов с ТЭЦ составим таблицу 4.1 [24].

Таблица 4.1 – Сводная таблица по выбросам парниковых газов для мини-ТЭЦ с газотурбинным двигателем

Энергия, МВт*ч	Эмиссия парниковых газов, кг/ч		
	CO_2	NO_x	CH_4
1 МВт*ч	1,2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Преобразуем полученные значения в главе выше:

Для СВЧ-печи

$$K_1 = 51072,52 \text{ (см. пункт 3.3)}$$

$$350 \text{ Вт} \cdot \text{ч} * K_1 = 350 \text{ Вт} \cdot \text{ч} * 51072,52 = 17,875 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$$

Составим пропорцию для CO_2 :

$$1,2 \text{ кг/ч} - 1 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$$

$$x \text{ кг/ч} - 17,875 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$$

$$x = 21,45 \text{ кг/ч}$$

Составим пропорцию для NO_x :

$$2,1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/ч} - 1 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$$

x кг/ч – 17,875 МВт·ч

$x = 0,04$ кг/ч

Составим пропорцию для CH_4 :

$1,1 \cdot 10^{-4}$ кг/ч – 1 МВт·ч

x кг/ч – 17,875 МВт·ч

$x = 0,002$ кг/ч

Для электрической плиты

$K_2 = 170068$ (см. пункт 3.3)

$$350 \text{Вт} \cdot \text{ч} * K_2 = 350 \text{Вт} \cdot \text{ч} * 170068 = 59,524 \text{МВт} \cdot \text{ч}$$

Составим пропорцию для CO_2 :

1,2 кг/ч – 1 МВт·ч

x кг/ч – 59,524 МВт·ч

$x = 71,43$ кг/ч

Составим пропорцию для NO_x :

$2,1 \cdot 10^{-4}$ кг/ч – 1 МВт·ч

x кг/ч – 59,524 МВт·ч

$x = 0,13$ кг/ч

Составим пропорцию для CH_4 :

$1,1 \cdot 10^{-4}$ кг/ч – 1 МВт·ч

x кг/ч – 59,524 МВт·ч

$x = 0,007$ кг/ч

Полученные значения представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Сравнения результатов

Метод синтеза	Количество выбросов, кг/ч		
	CO_2	NO_x	CH_4
СВЧ-печь	21,45	0,04	0,002
Электр. плита	71,43	0,13	0,007
Δ	49,98	0,09	0,005

4.2 Меры обращения с циклогексаноном

Циклогексанон не является канцерогенным, но отчасти он является токсичным. Он оказывает раздражающее воздействие. Недавнее исследование пластиковых труб, используемых в медицинских процедурах, которые распространяют кровь вне тела, предполагают связь между этим соединением и сниженной функцией сердца, отеками, потерей вкуса и кратковременной потерей памяти [25].

Вдыхание паров может вызвать раздражение слизистых оболочек. Смертельная доза циклогексанона при приёме внутрь составляет 50 г. Концентрация паров циклогексанона в атмосфере выше 300 мг/м³ вызывает раздражение слизистых оболочек. Контакт жидкости может вызвать дерматит у чувствительных людей [48].

При разливе циклогексанона удалите все источники воспламенения. Проветрите зону разлива или утечки. Для обработки пролитых небольших количеств жидкости, содержащей циклогексанон, пропитанные бумажные полотенца поместите в безопасные контейнеры. Положите полотенца в безопасное место (например, в вытяжной шкаф) для испарения. Подождите достаточное количество времени для испарения паров так, чтобы воздуховод освободился от паров циклогексанона. Сожгите бумагу в подходящем месте, вдали от горючих материалов. Большие количества жидкости, содержащей циклогексанон, могут быть поглощены вермикулитом, сухим песком, землей, или подобным материалом и помещены в безопасный контейнер. Циклогексанон нельзя использовать в замкнутом пространстве, например, в канализационном коллекторе, из-за возможности взрыва. Циклогексанон может быть собран путем вакуумирования соответствующей системой. Если используется вакуумная система, вблизи устройств не должно быть никаких источников воспламенения для предотвращения разливов. Циклогексанон, абсорбированный на бумаге, испаряется на стекле или в железном блюде. После чего бумагу сжигают [18, 30].

4.3 Меры защиты от СВЧ излучений

Мероприятия защиты от СВЧ излучений можно разделить на три большие группы:

- Организационные;
- Технические;
- Санитарно-профилактические.

4.3.1 Организационные мероприятия

Перечислим основные возможные организационные мероприятия, целью которых является ослабление воздействия СВЧ излучений на персонал лабораторий и испытательных участков:

- ограничение времени работы СВЧ установок, создающих потоки электромагнитной энергии значительной интенсивности;
- защита расстоянием (удаление излучающих источников от мест расположения людей);
- проведение настроечных работ в те часы, когда на участке присутствует минимальное количество людей, непосредственно не связанных с данными работами;
- по возможности частая смена персонала, непосредственно обслуживающих работу СВЧ устройств;
- проведение инструктажа о правилах техники безопасности в поле СВЧ (не реже одного раза в квартал);
- широкое применение средств наглядного предупреждения (плакаты, инструкции на стенах и т.п.).

4.3.2 Технические мероприятия

Целью технических мероприятий является разработка новых и использование уже существующих средств защиты от воздействий СВЧ излучений.

Различают коллективные, локальные и индивидуальные средства защиты.

Коллективные средства защиты призваны обеспечить безопасность больших групп людей при работе мощных радиотехнических систем.

В лабораторных условиях широко применяются локальные средства защиты, которые представляют собой различного вида экраны.

Основная задача защитных экранов — существенно ослабить интенсивность излучения, особенно в направлении нахождения людей. Применяют экраны, изготовленные из радиопоглощающих и радиоотражающих материалов.

Наибольшее ослабление СВЧ излучений дают сплошные металлические экраны. Сетчатые экраны дают меньшее ослабление, но они дешевле, легче, удобнее в работе. Через сетчатый экран можно наблюдать за работой расположенных за ним устройств [4].

Распространяющееся по всему помещению и выходящее за его пределы электромагнитное излучение можно считать фактором, ухудшающим состояние окружающей среды. При таком подходе к вопросам защитных мероприятий ограничения, направленные на снижение интенсивности СВЧ излучений, можно считать мероприятиями по охране окружающей среды [13].

К средствам индивидуальной защиты от электромагнитного излучения относятся очки, халаты, комбинезоны. Комбинезоны и халаты изготавливаются из трёх слоёв ткани. Наружный и внутренний слои делают из хлопчатобумажной ткани. Средний, защитный, слой изготавливается из радиотехнической ткани, имеющей проводящую металлическую сетку. Защита глаз от вредного воздействия СВЧ излучения осуществляется применением очков, вмонтированных в капюшон комбинезона или используемых отдельно. Стекла очков покрыты двуокисью свинца PbO_2 , что позволяет ослабить мощность излучения на 22 дБ (т.е. более чем в 100 раз) при сохранении прозрачности стекла [6, 12, 23].

4.3.3 Санитарно-профилактические мероприятия

С целью предупреждения, а также раннего выявления и своевременного лечения профессиональных заболеваний проводят предварительные (при приёме на работу) и периодические медицинские осмотры работающих с источниками СВЧ излучений. В процессе осмотра обязательно участие невролога, терапевта и окулиста. Периодические осмотры необходимо производить не реже одного раза в год [26,33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы были проведены сравнения способов получения изомеров дианона с использованием микроволновой энергии и термического нагревания.

Можно делать следующие выводы:

1. Микроволновое излучение значительно ускоряет конденсацию циклогексанона;
2. Использование микроволнового излучения позволяет проводить конденсацию циклогексанона при меньшей мощности;
3. Микроволновое излучение увеличивает выход продукта при одинаковой продолжительности синтеза и существенно сокращает энергетические затраты;
4. Экономический эффект использования микроволнового излучения составляет 540385 рублей на проведение одного синтеза.
5. Использование микроволновой энергии позволяет сократить выбросы CO₂ на 50 кг за один синтез.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. - М.: Высшая школа, 1968. - 280 с.
2. Арбузова Т.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. / Башкирский химический журнал. 2005. Т. 12, № 2. - 19 с.
3. Баффингтон Р., Уилсон М. Детекторы для газовой хроматографии: Пер с англ./ Под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1993. - 80 с.
4. Беляков, Г.И. Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда: Учебник для бакалавров / Г.И. Беляков. - М.: Юрайт, 2012. - 572 с.
5. Бесков В. С. Общая химическая технология. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.
6. Влияние электромагнитных излучений на биологический организм. 2010.-175 с.
7. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии /Под ред. И.В. Березина. М.: Мир, 1988. - 688 с.
8. Глухов П.А., Электрохимические аспекты адсорбции дианона и его производных на стальном электроде. - 2012. - 47 с.
9. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. -М: Химия, 1990. - 352 с.
10. Гольдштейн Е. И., Сулайманов А. О., Гурин Т. С. Мощностные характеристики электрических цепей при несинусоидальных токах и напряжениях. ТПУ, - Томск, 2009, Деп. в ВИНТИ, 06.04.09, № 193 - 2009. - 146 с.
11. ГОСТ 14710-78. Тoluол нефтяной. Технические условия.
12. Григорьев А. Д. Электродинамика и техника СВЧ: Учеб. для вузов по спец. «Электронные приборы и устройства». М.: Высш. шк., 1990. - 335 с.
13. Данишевский С. Л. Применение органических растворителей с

точки зрения гигиены труда. Труды ЛСГМИ, Л.: 1951. Т. X. - 113-116 с.

14. Деньгуб В. М., Смирнов В. Г. Единицы величин. Словарь-справочник. - М.: Издательство стандартов, 1990. – 85с.

15. Дмитриевич И.Н., Пругло Г.Ф. Фёдорова О.В., Комиссаренков А.А. Физико-химические методы анализа. Хроматографические методы анализа Учебное пособие для студентов заочной формы обучения Санкт-Петербург 2014.

16. Замолодчиков Д.Г. Леса и климат. Изменение климата. – Архангельск, 2013.

17. Зефирова Н.С. и др. т.5 Три-Ятр / Химическая энциклопедия. - М.: «Советская энциклопедия», 1988. - 563с.

18. Зефирова Н.С. и др. т.5 Три-Ятр / Химическая энциклопедия. - М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. - 783 с.

19. Зозуля, П.В. Охрана окружающей среды: Учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / Я.Д. Вишняков, П.В. Зозуля, А.В. Зозуля; Под ред. Я.Д. Вишняков. - М.: ИЦ Академия, 2013. - 288 с.

20. Зорин В.В., Масленников С.И., Шавшукова С.Ю., Шахова Ф.А., Рахманкулов Д. Л. / ЖОрХ. 1998. Т. 34, вып. 5. - 768 с.

21. Краткий справочник физико-химических величин/ под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Л.: Химия, 1974. - 67 с.

22. Круглик В.М., Сычев Н.Г. Основы энергосбережения: учебное пособие для студентов экономических специальностей. - Минск: ИПД, 2010. - 138 с.

23. Крылов В., Юрченкова Т. Защита от электромагнитных излучений. –М.: 1972.

24. Маслеева О.В., Пачурин Г.В., Соснина Е.Н., Шалухо А.В. Оценка эмиссии парниковых газов при использовании биотоплива / Экология и промышленность России. – 2012. – № 9. - 36–40 с.

25. Маслеева О.В., Петров А.А., Пачурин Г.В. Оценка парникового эффекта мини-ТЭЦ с различными двигателями / Современные проблемы науки и образования. - 2009. - № 6.
26. Минин Б. СВЧ и безопасность человека. - М.: Советское радио, 1972.
27. Моисеева Л.С., Березницкий З.С., Федоров Ю.В. Исследование состава масла X - отхода производства капролактама методом УФ- и ИК-спектроскопии / Деп. в УкрНииНТИ 14 апреля 1987, №1237.
28. Музыкантов В.С, Поповский В.В., Боресков Г.К. / Кинетика и катализ. - 1964. - Т. 5, № 4. - 624 - 629 с.
29. Мызников Л.В., Roh J., Артамонова Т.В. и др. / ЖОрХ. 2007. Т. 43, вып. 5. - 767 с.
30. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Редкол.: Москвин А. В. и др.. - СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. - 1142 с.
31. Петров А. А., Химия нафтенов, М., 1971. - 27-29 с.
32. Полякова З. П., в кн.: Химическая промышленность за рубежом, в. 4. М., 1980. - 54-68 с.
33. Применение энергии сверхвысоких частот в промышленности / под ред. Э.Окресса. М.: Мир, 1971. Т.2.
34. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Исторические аспекты применения микроволнового излучения в науке и промышленности. / Тез. докл. II междун. науч.-практ. конф. «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». – Уфа: Изд-во «Реактив», 2001. - 94 с.
35. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003. - 220 с.
36. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н. / Химия

гетероциклических соединений. 2005. № 8. - 1123 с.

37. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н. Применение микроволнового излучения в синтезе некоторых ацеталей и их гетероаналогов. Новые направления в химии циклических ацеталей: Обзорные статьи. Уфа: Реактив, 2002. - 177 с.

38. Рогинский С.З. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1970. - 5-9 с.

39. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическая хроматография. - 1993. - С 225 - 264.

40. Хрусталева Д.П., Сулейменова А.А., Фазылов С.Д. / ЖПХ. 2008. Т. 81, вып. 5. - 863 с.

41. Целинский И.В., Брыков А.С., Астратъев А.А.. Журнал общей химии. 1996. Т. 66. Вып. 10. - 1696- 1697 с.

42. Шавшукова С. Ю. / Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения. Уфа, 2003. – с 5.

43. Шавшукова С., Злотский С. Использование микроволнового излучения в органическом синтезе. Berlin: Lambert Academic Publishing, 2011. - 85 с.

44. Ali M., Bond S.P., Mbogo S.A., McWhinnie W.R., Watts P.M. / J. Organomet. Chem. 1989. № 371. P. 11.

45. Developments in Microwave Chemistry. Evaluserve http://www.rsc.org/images/evaluserve_tcm18-16758.pdf

46. Gedye R.N., Smith F.E., Westway K.C., Ali H. et al. / Tetrahedron lett.1986. V. 27. P. 279.

47. Giguere R.J., Bray T.L. et al. / Tetr. lett. 1986. V. 27, N 41. P. 4945.

48. Мировые тенденции в потреблении энергии. <http://www.econews.uz>.

49. Kappe C.O., Dallinger D., Murphree S.S. Practical Microwave

Synthesis for Organic Chemists. Weinheim: WILEYVCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2009.

50. Kidwai M., Saxena S., Mohan R. / ЖОрХ. 2006. Т. 42, вып. 1. С. 60.
51. Microwaves in organic synthesis / Ed. by A. Loupy. - Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA. 2006. P. 135.
52. Ranu B.C., Hajra A., Jana U. / Synlett. 2000. P. 75.
53. Ranu B.C., Hajra A., Jana U. / Tetr. lett. 2000. V. 41. P. 531.
54. Treatment of X-Oil Waste of Caprolactam Manufacture by Catalytic Hydrogenation V. A. Pozdeev, S. V. Levanova, and E. L. Krasnykh Samara State Technical University, Samara, Russia Received July 5, 2010.
55. Yadav J.S., Subba Reddy B.V., Srinivas R., Ramalingam T. / Synlett. 2000. P. 701.
56. <http://www.freepatentsonline.com/3980716.html>.
57. <http://www.freepatentsonline.com/4002693.html>.
58. <http://www.google.at/patents/DE857960C.html>.
59. <http://www.google.ru/patents/CA2186456C.html>.
60. <http://www.google.ru/patents/US4596348.html>.
61. http://www.guidechem.com/reference/dic-2108.html#id_1248482158.
62. <https://www.google.com.ar/patents/US38589732>.
63. <https://www.google.com.ar/patents/US3880930>.
64. <https://www.google.com.ar/patents/US8519192>.
65. http://tolyatty.pulscen.ru/products/tsiklogexanon_29538442.
66. <http://bvf.ru/forum/archive/index.php/t-525740.html>.
67. Уровень инфляции в Российской Федерации. уровень-инфляции.рф.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Хроматографические спектры образцов, полученных при
микроволновом излучении

Прибор: LC1220

Образец: 5 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

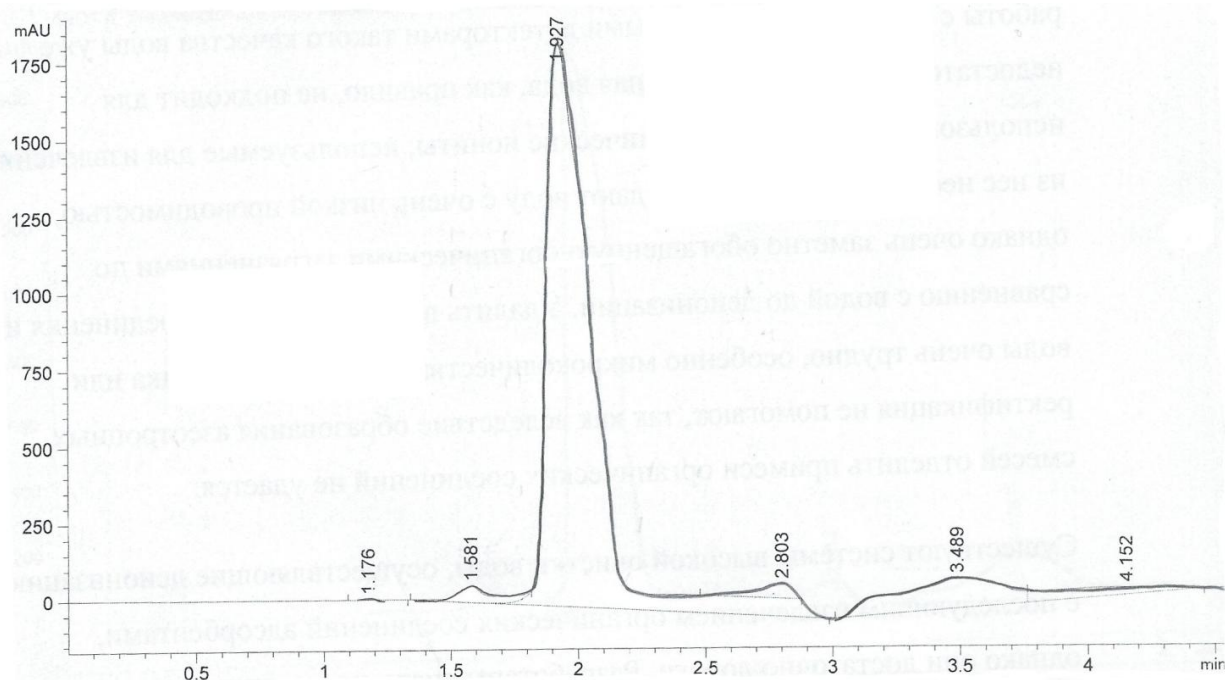


Рисунок А.1 – Хроматограмма образца спустя 5 минут СВЧ

Таблица А.2 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,176	0,0654	8,94208	2,03141	0,0322
2	1,581	0,1350	542,80609	54,14875	1,9548
3	1,927	0,1713	2,28586	1835,10645	82,3217
4	2,803	0,1477	453,41272	47,76936	1,6329
5	3,489	0,3884	2943,20337	98,82700	10,5995
6	4,125	0,5884	960,43066	24,28726	3,4588

Прибор: LC1220

Образец: 10 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

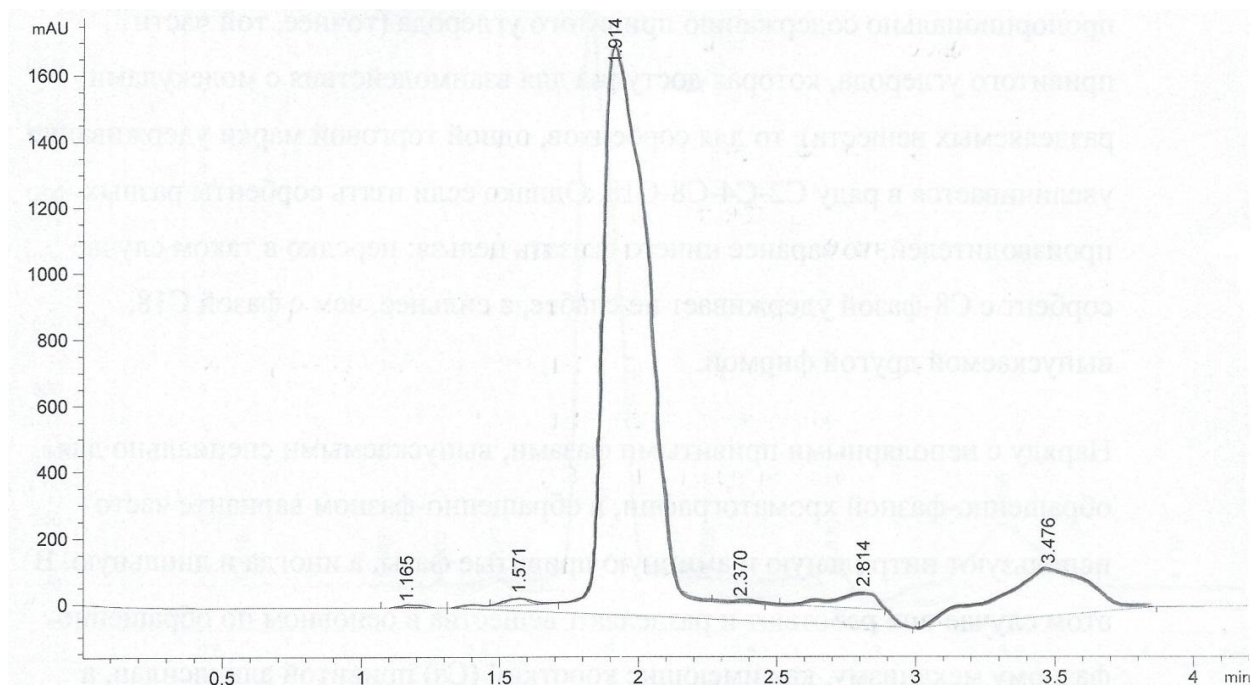


Рисунок А.2 – Хроматограмма образца спустя 10 минут СВЧ

Таблица А.2 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,165	0,0960	13,43454	2,27230	0,0533
2	1,571	0,0836	105,90928	19,42650	0,4203
3	1,914	0,1687	2,123498	1721,34021	84,7315
4	2,370	0,0996	19,72451	3,08496	0,0783
5	2,814	0,1512	492,83884	49,49531	1,9559
6	3,476	0,3015	3215,30029	141,82367	12,7607

Прибор: LC1220

Образец: 15 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

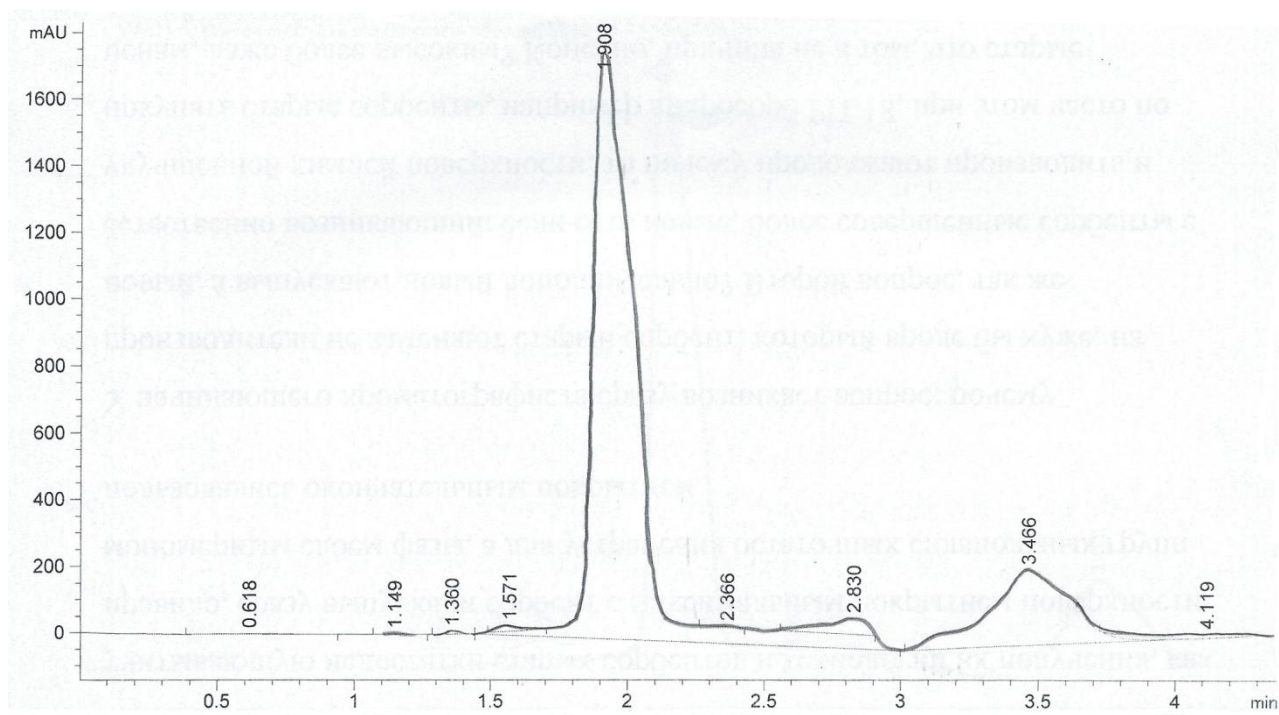


Рисунок А.3 – Хроматограмма образца спустя 15 минут СВЧ

Таблица А.3 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,618	0,2644	32,18133	2,03610	0,1261
2	1,149	0,0787	10,87810	2,23845	0,0426
3	1,036	0,0581	32,21460	8,71085	0,1262
4	1,571	0,0868	98,98829	18,11004	0,3878
5	1,908	0,1525	1,98510	1716,72156	77,7667
6	2,366	0,0860	17,17436	3,33727	0,0673
7	2,830	0,1476	479,04532	48,75011	1,8767
8	3,466	0,2722	4622,53271	226,37239	18,1088
9	4,119	0,4985	382,34769	11,02776	1,4979

Прибор: LC1220

Образец: 20 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

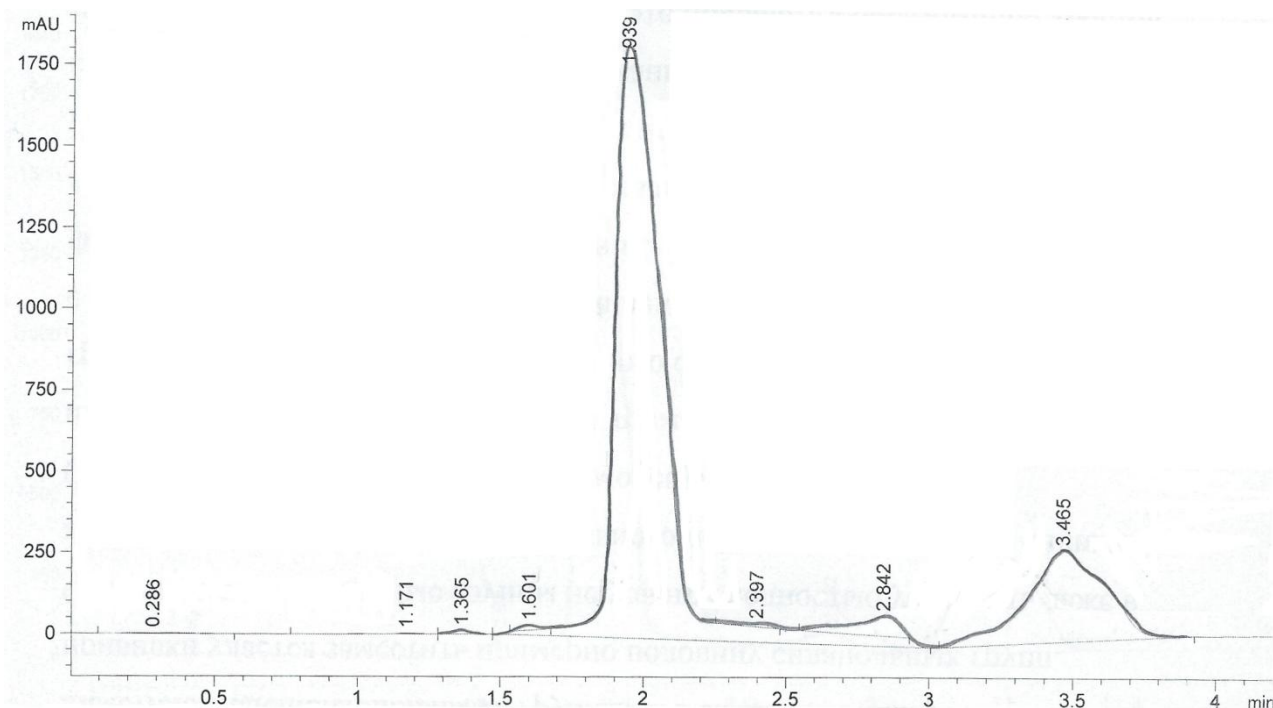


Рисунок А.4 – Хроматограмма образца спустя 20 минут СВЧ

Таблица А.4 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,286	0,2609	29,99853	1,93452	0,1093
2	1,171	0,0947	17,91098	2,65348	0,0652
3	1,365	0,0668	44,25854	10,15882	0,1612
4	1,601	0,0701	60,31800	14,33049	0,2197
5	1,939	0,1762	2,12730	1821,80713	77,4763
6	2,397	0,1002	48,97750	7,70497	0,1784
7	2,842	0,1637	665,39105	59,84187	2,4234
8	3,465	0,2586	5317,55322	280,01154	19,3666

Прибор: LC1220

Образец: 30 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

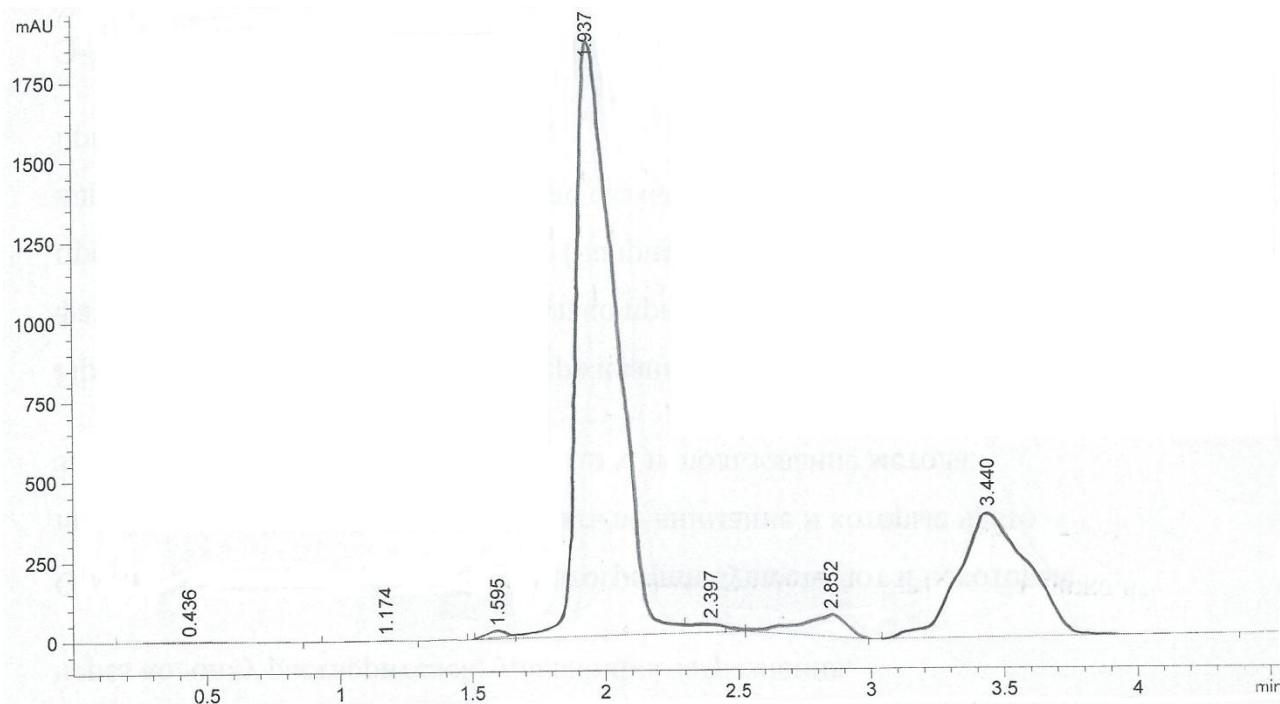


Рисунок А.5 – Хроматограмма образца спустя 30 минут СВЧ

Таблица А.5 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,436	0,3043	49,80393	2,67426	0,1824
2	1,174	0,0812	12,77384	2,32251	0,0468
3	1,539	0,0737	84,35123	17,99096	0,3089
4	1,937	0,1466	1,92947	1866,77576	70,6538
5	2,397	0,0817	30,69667	6,55145	0,1124
6	2,852	0,1729	853,17926	69,63248	3,1242
7	3440	0,2467	6983,28564	390,36249	25,5716

Прибор: LC1220

Образец: 40 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

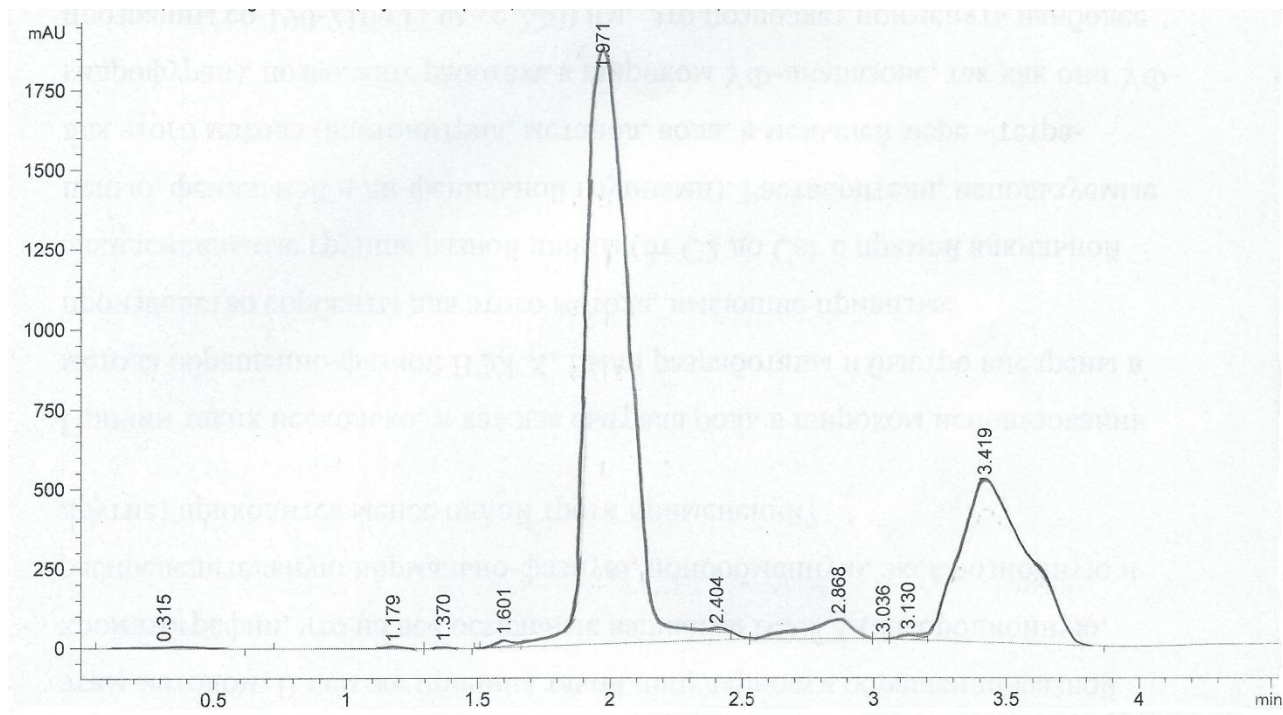


Рисунок А.6 – Хроматограмма образца спустя 40 минут СВЧ

Таблица А.6 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,315	0,2813	90,17425	5,44308	0,2943
2	1,179	0,1477	40,62090	3,59778	0,1326
3	1,370	0,0784	27,53051	5,31520	0,0899
4	1,601	0,0773	85,91014	18,11067	0,2804
5	1,971	0,1772	2,06343	1863,04590	67,3468
6	2,404	0,0814	38,18568	8,04608	0,1246
7	2,868	01600	680,54907	60,59762	2,2212
8	3,036	0,0430	6,78018	2,47559	0,0221
9	3,130	0,0777	67,66492	13,21330	0,2208
10	3,419	0,2453	8967,16797	509,46689	29,2672

Прибор: LC1220

Образец: 50 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

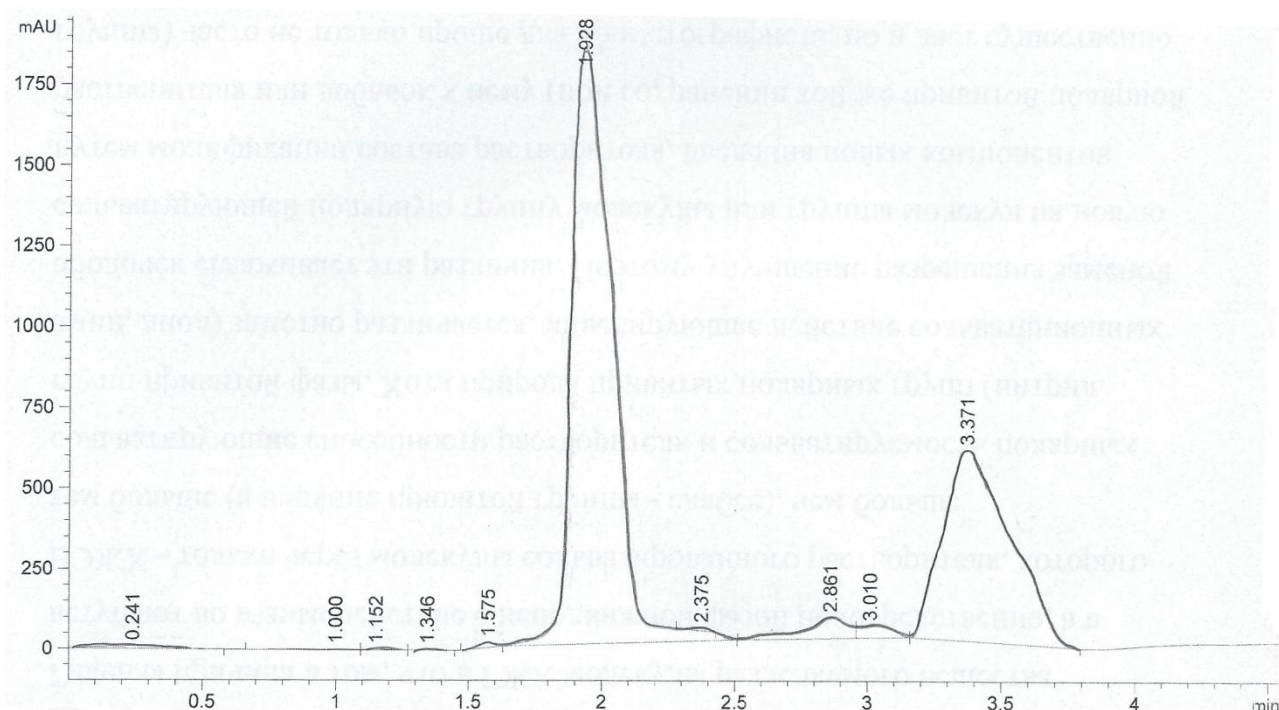


Рисунок А.7 – Хроматограмма образца спустя 50 минут СВЧ

Таблица А.7 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,241	0,2744	141,42444	8,07171	0,4528
2	1,000	0,2210	29,99782	1,79503	0,0961
3	1,152	0,0848	18,62093	3,20272	0,0596
4	1,346	0,0738	17,87250	3,80496	0,0572
5	1,575	0,0745	78,77135	17,17134	0,2522
6	1,928	0,1515	1,94280	1850,15051	62,2092
7	2,375	0,0801	42,88933	9,24628	0,1373
8	2,861	0,1624	772,24182	67,01479	2,4728
9	3,010	0,1167	337,99124	38,01441	1,0823
10	3,371	0,2432	1,03623	594,85376	33,1805

Прибор: LC1220

Образец: 60 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

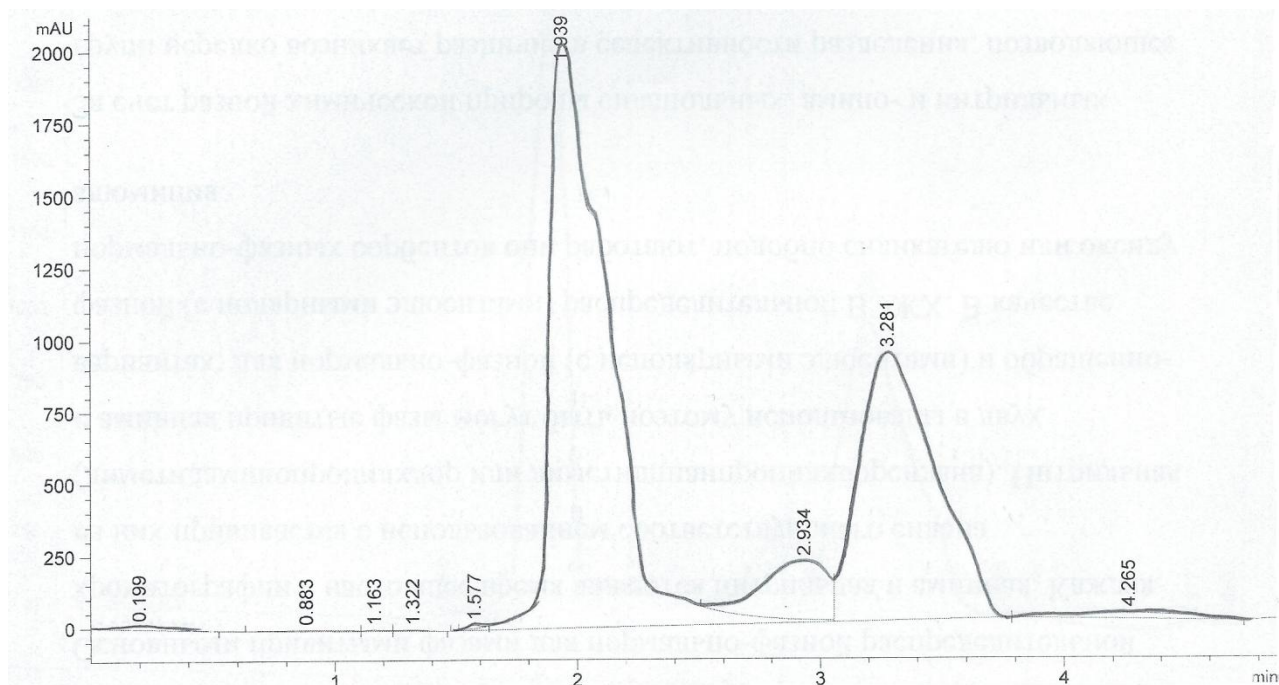


Рисунок А.8 – Хроматограмма образца спустя 60 минут СВЧ

Таблица А.8 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,199	0,2832	183,18822	11,23539	0,3118
2	0,883	0,3488	52,34234	2,46465	0,0891
3	1,163	0,0854	20,96994	3,52344	0,0357
4	1,322	0,1133	28,02560	3,74421	0,0477
5	1,577	0,0641	46,51347	11,76307	0,0792
6	1,939	0,2262	3,34441	2029,59763	56,9243
7	2,934	0,2873	3729,67236	203,02524	6,3482
8	3,281	0,3262	2,04724	932,19226	34,8456
9	4,265	0,4737	774,63898	21,48181	1,3185

Прибор: LC1220

Образец: 80 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

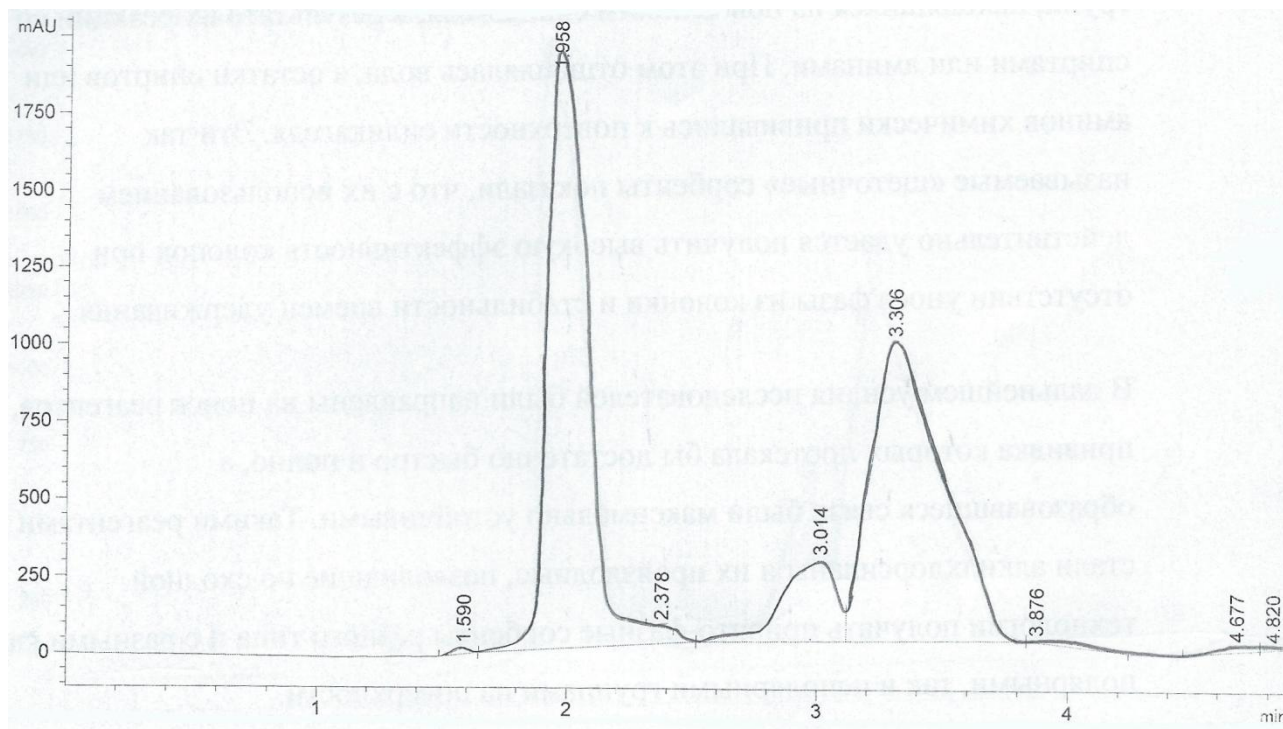


Рисунок А.9 – Хроматограмма образца спустя 80 минут СВЧ

Таблица А.9 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,590	0,0733	82,47015	18,38421	0,1817
2	1,958	0,1875	2,17193	1942,37500	47,8426
3	2,378	0,0725	20,08293	4,93329	0,0442
4	3,014	0,2099	3953,18774	262,21274	8,7080
5	3,306	0,2761	1,92565	972,13379	42,4176
6	3,876	0,4868	141,23961	4,03099	0,3111
7	4,677	0,1730	181,09996	16,25527	0,3989
8	4,820	0,0966	43,54216	7,51090	0,0959

Прибор: LC1220

Образец: 100 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

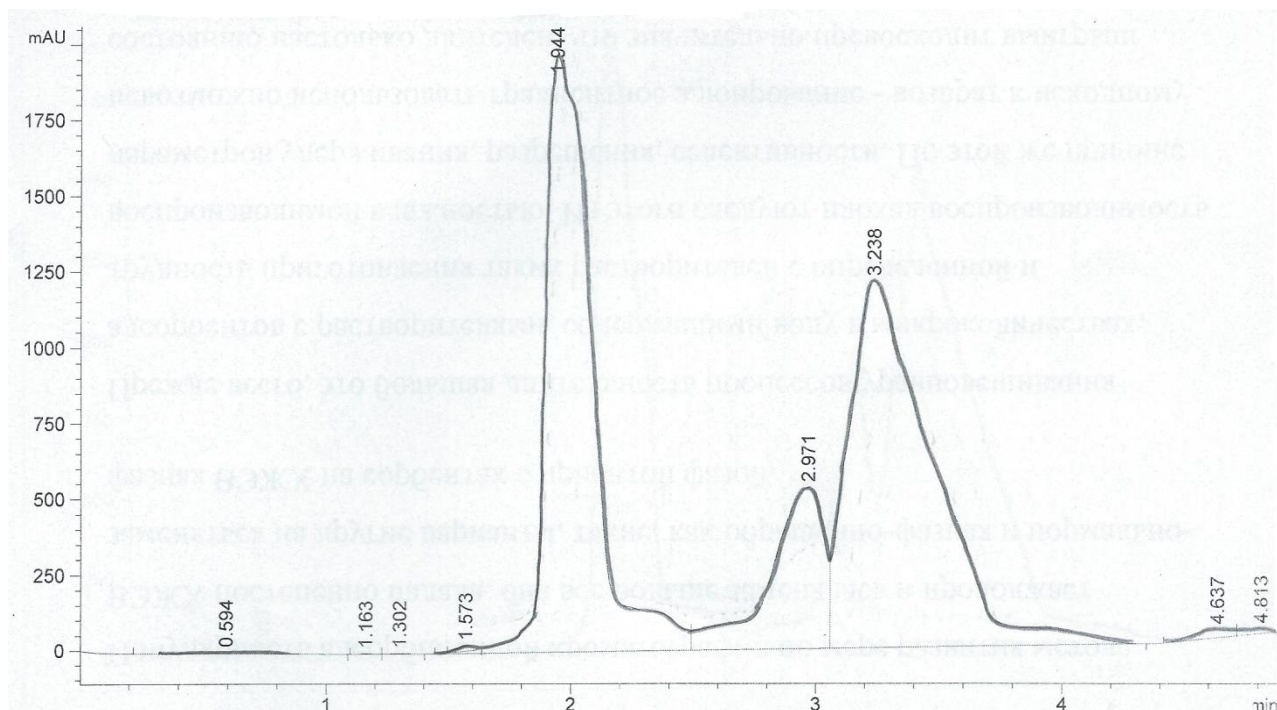


Рисунок А.10 – Хроматограмма образца спустя 100 минут СВЧ

Таблица А.10 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,594	0,4122	112,14421	4,57068	0,1786
2	1,163	0,0643	8,31094	2,00783	0,0132
3	1,302	0,0779	10,24992	1,99677	0,0163
4	1,573	0,0696	77,80833	17,92901	0,1239
5	1,944	0,1757	2,57866	1969,75476	41,0772
6	2,971	0,2387	8117,17871	533,01422	12,9304
7	3,238	0,3173	2,82277	1211,37195	44,9658
8	4,637	0,1799	302,82407	26,38879	0,4824
9	4,813	0,1320	133,11076	15,22680	0,2120

Прибор: LC1220

Образец: 120 минут СВЧ

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

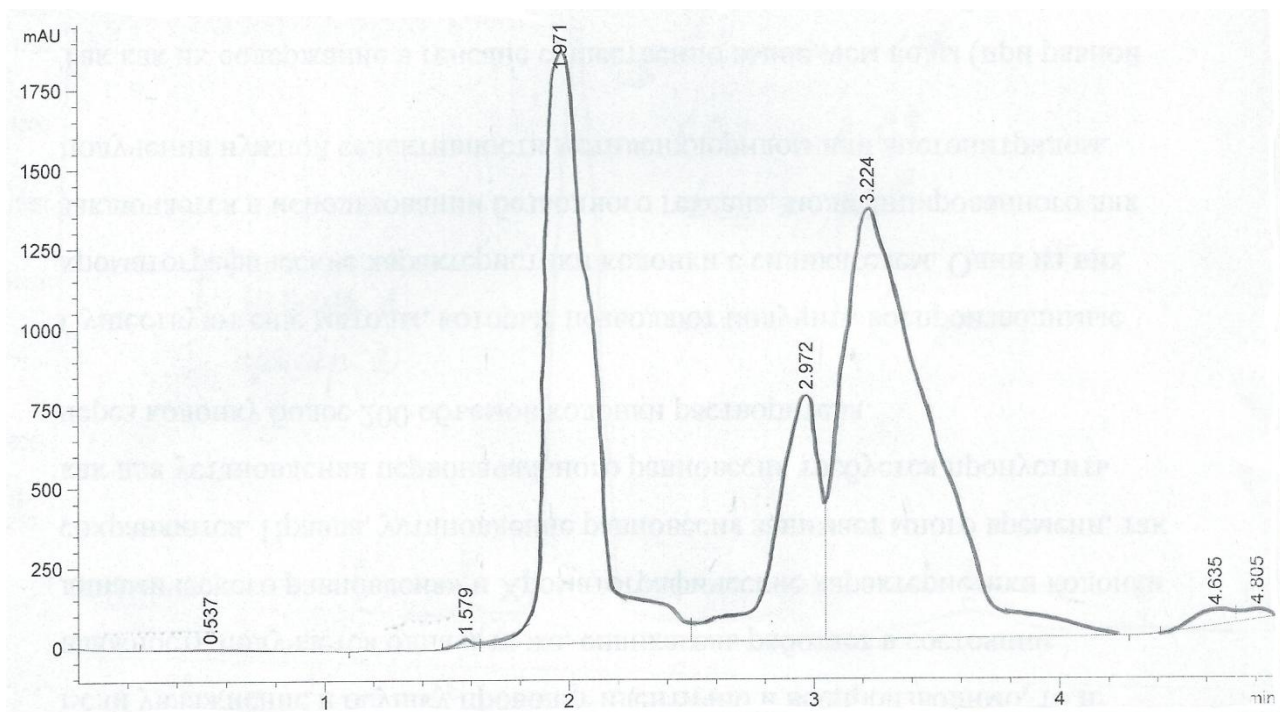


Рисунок А.11 – Хроматограмма образца спустя 120 минут СВЧ

Таблица А.11 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,537	0,3796	99,23389	4,09727	0,1473
2	1,579	0,0697	84,65652	19,49532	0,1257
3	1,971	0,1892	2,40995	1859,67603	35,7744
4	2,972	0,1945	9613,10156	770,76221	14,2701
5	3,224	0,3299	3,27333	1349,95447	48,5908
6	4,635	0,1806	515,54523	44,69203	0,7653
7	4,805	0,1265	219,90799	26,87590	0,3264

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Хроматографические спектры образцов, полученных при термическом нагревании

Прибор: LC1220

Образец: 5 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

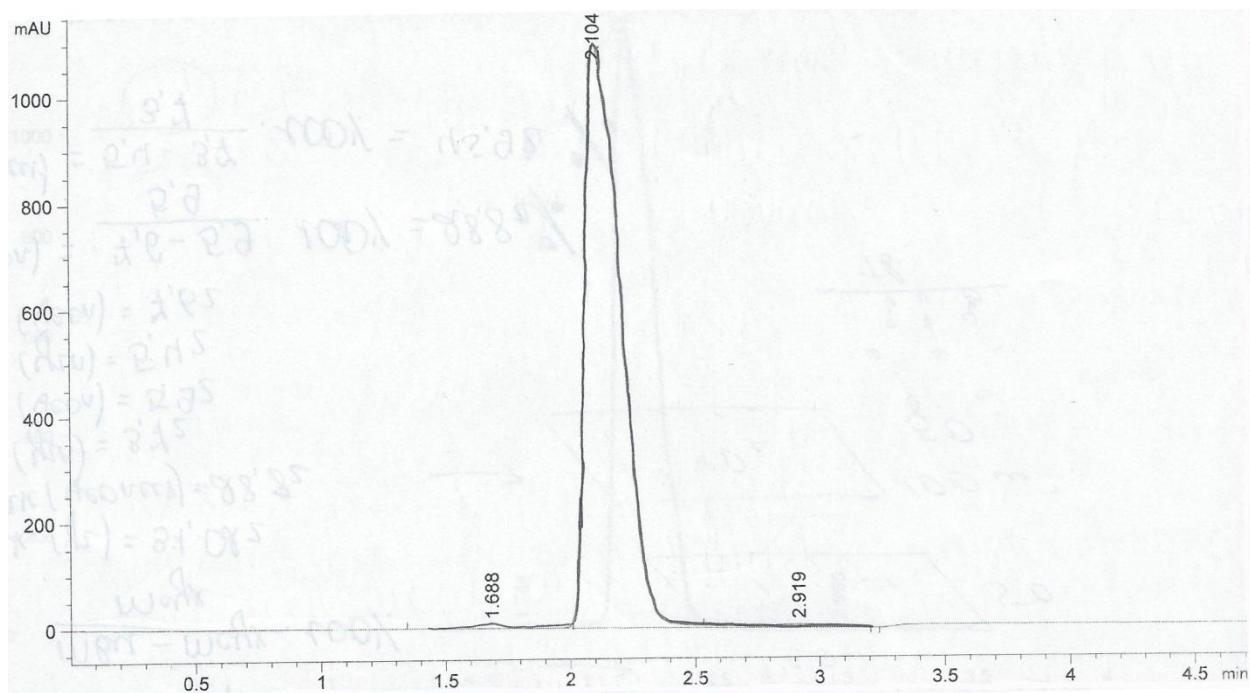


Рисунок Б.1 – Хроматограмма образца спустя 5 минут нагрева

Таблица Б.1 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,688	0,2334	138,71648	7,54774	1,2361
2	2,104	0,1348	1,09764*10 ⁴	1106,14783	97,8145
3	2,919	0,3042	106,52921	4,74010	0,9493

Прибор: LC1220

Образец: 10 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

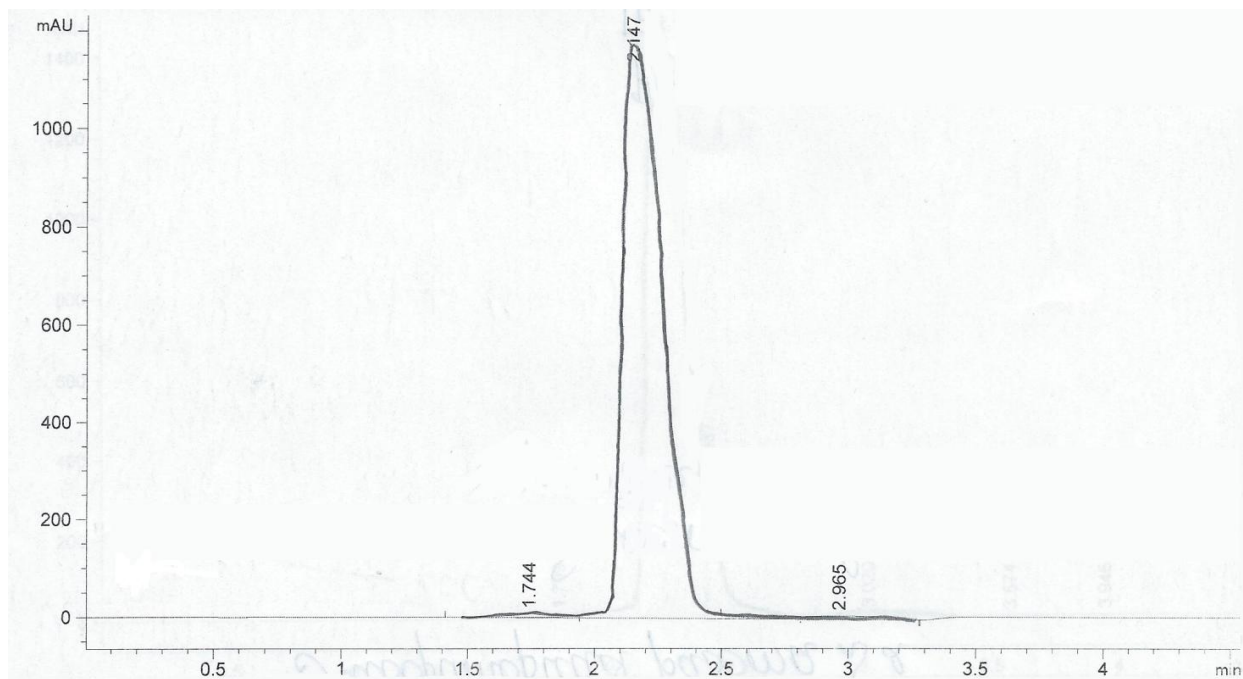


Рисунок Б.2 – Хроматограмма образца спустя 10 минут нагрева

Таблица Б.2 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,744	0,1591	93,15923	7,64941	0,7003
2	2,147	0,1800	1,30058*10 ⁴	1176,36963	97,7668
3	2,965	0,9739	203,92328	7,32166	1,5329

Прибор: LC1220

Образец: 15 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

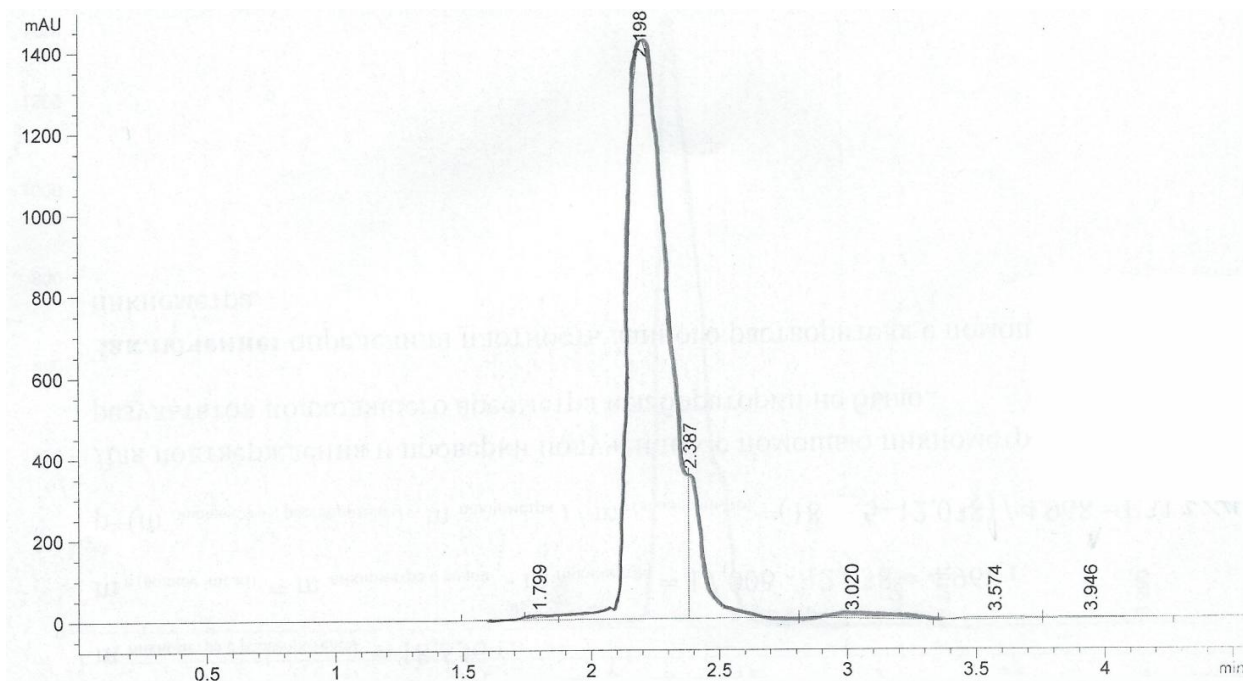


Рисунок Б.3 – Хроматограмма образца спустя 15 минут нагрева

Таблица Б.3 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,799	0,0574	12,30668	3,38233	0,0736
2	2,198	0,1668	$1,50000 \cdot 10^4$	1425,65234	89,7372
3	2,387	0,0682	1450,69763	354,53278	8,6787
4	3,020	0,2928	112,23410	5,52899	0,6714
5	3,574	0,2948	83,24812	4,47973	0,4980
6	3,946	0,3054	57,00008	2,70970	0,3410

Прибор: LC1220

Образец: 20 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

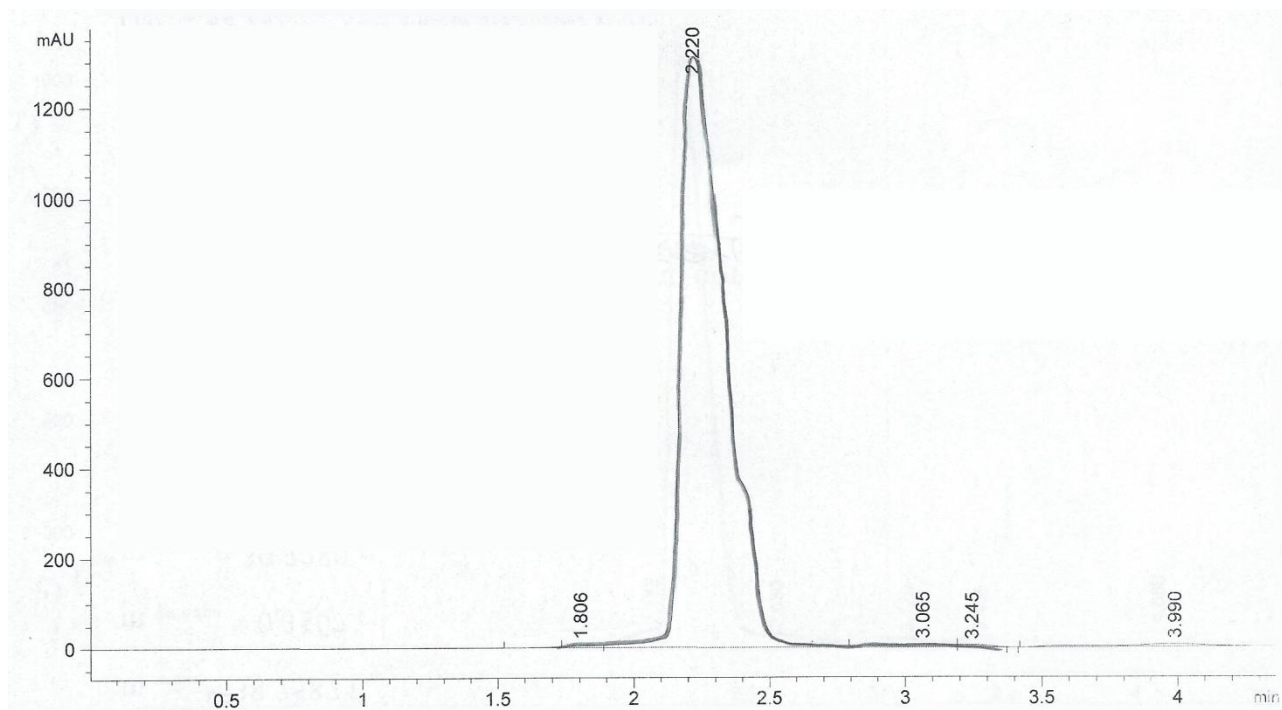


Рисунок Б.4 – Хроматограмма образца спустя 20 минут нагрева

Таблица Б.4 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,806	0,0638	13,18205	3,21642	0,0863
2	2,220	0,1654	$1,50091 \cdot 10^4$	1313,06372	98,2042
3	3,065	0,2175	84,43950	6,02658	0,5525
4	3,245	0,1131	37,17812	5,08767	0,2433
5	3,990	0,3511	139,65721	5,61589	0,9138

Прибор: LC1220

Образец: 30 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

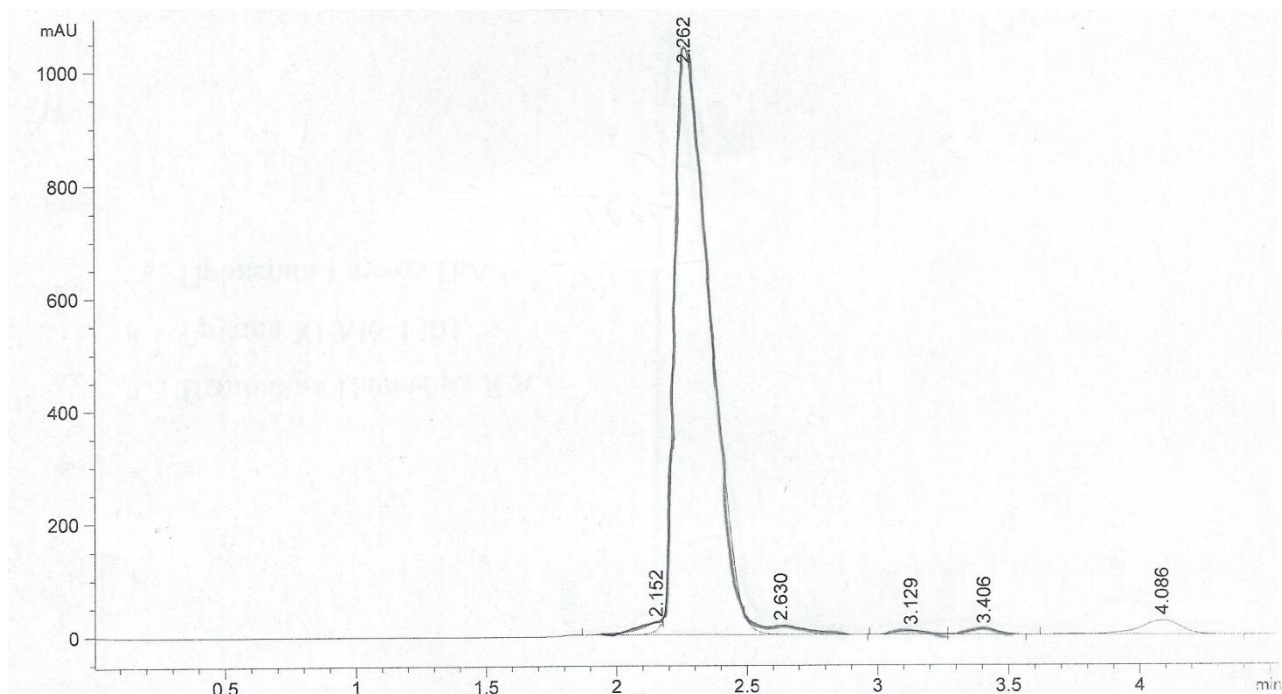


Рисунок Б.5 – Хроматограмма образца спустя 30 минут нагрева

Таблица Б.5 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	2,152	0,0980	106,07320	14,22196	1,0011
2	2,262	0,1505	9887,18164	1043,55359	93,3141
3	2,630	0,1776	192,82191	15,34960	1,8198
4	3,129	0,1433	59,31434	6,70073	0,5598
5	3,406	0,1326	72,51236	8,75360	0,6844
6	4,086	0,1722	277,69235	24,69831	2,6208

Прибор: LC1220

Образец: 40 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

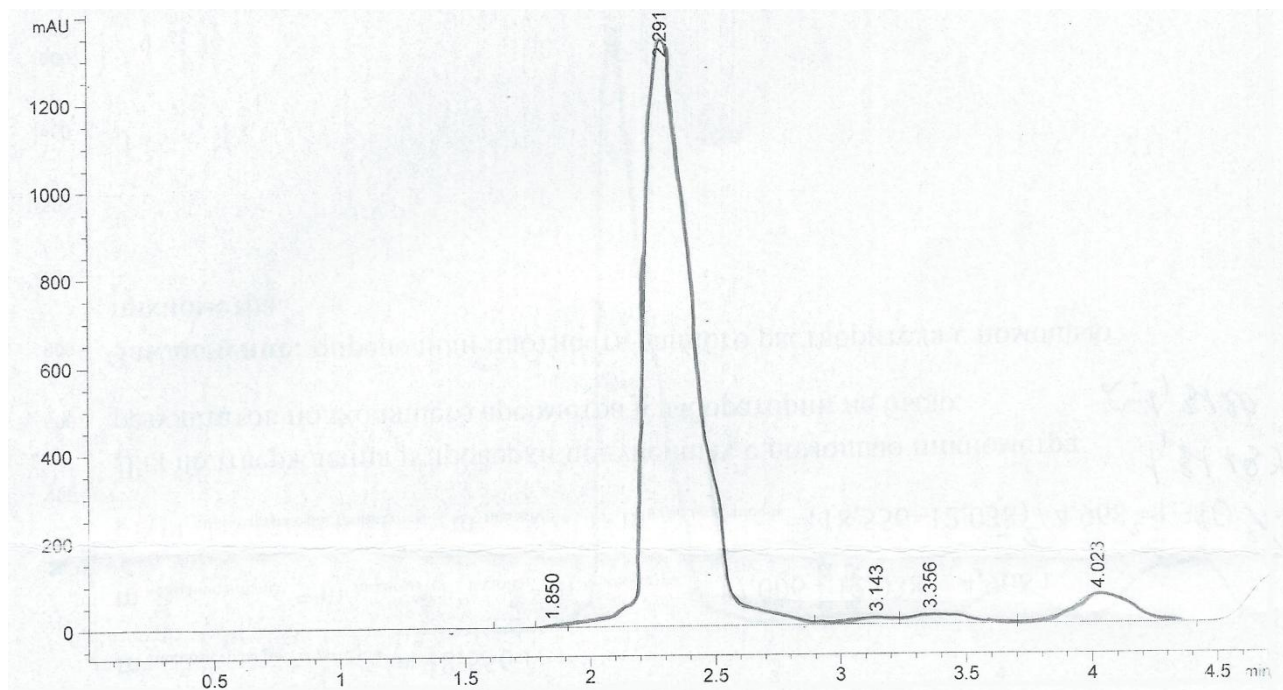


Рисунок Б.6 – Хроматограмма образца спустя 40 минут нагрева

Таблица Б.6 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	1,850	0,0602	8,92469	2,30551	0,0457
2	2,291	0,2083	$1,78594 \cdot 10^4$	1341,67188	91,4584
3	3,143	0,2151	197,82161	14,60242	1,0130
4	3,356	0,2280	358,92905	21,15328	1,8381
5	4,023	0,2686	1102,28064	65,07533	5,6448

Прибор: LC1220

Образец: 50 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

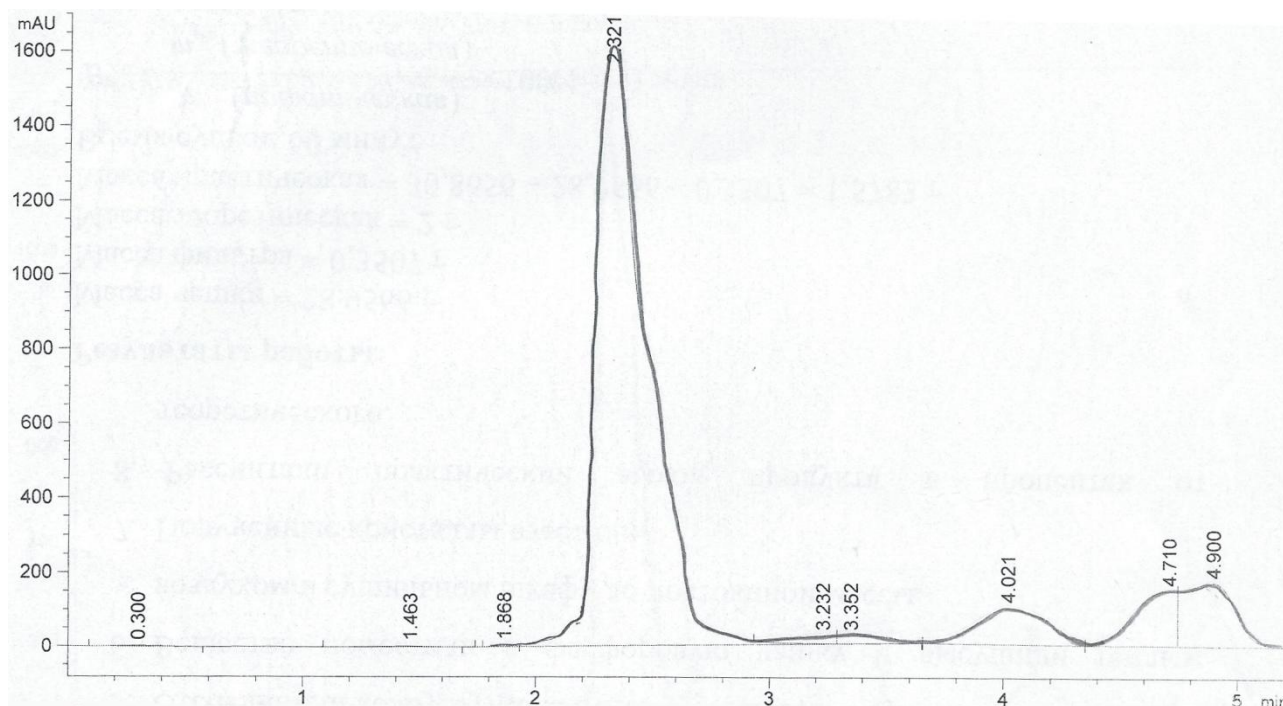


Рисунок Б.7 – Хроматограмма образца спустя 50 минут нагрева

Таблица Б.7 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,300	0,2388	29,05643	1,99668	0,0924
2	1,463	0,3264	36,43772	1,87734	0,1159
3	1,868	0,0676	12,55776	2,83701	0,0399
4	2,321	0,2196	2,43331*10 ⁴	1617,02002	77,3795
5	3,232	0,1863	277,19144	21,3703	0,8815
6	3,352	0,2038	321,65152	21,11134	1,0229
7	4,021	0,2834	1988,92017	98,55882	6,3248
8	4,710	0,2025	1877,29321	148,44307	5,9698
9	4,900	0,2150	2570,21533	171,30986	8,1733

Прибор: LC1220

Образец: 60 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

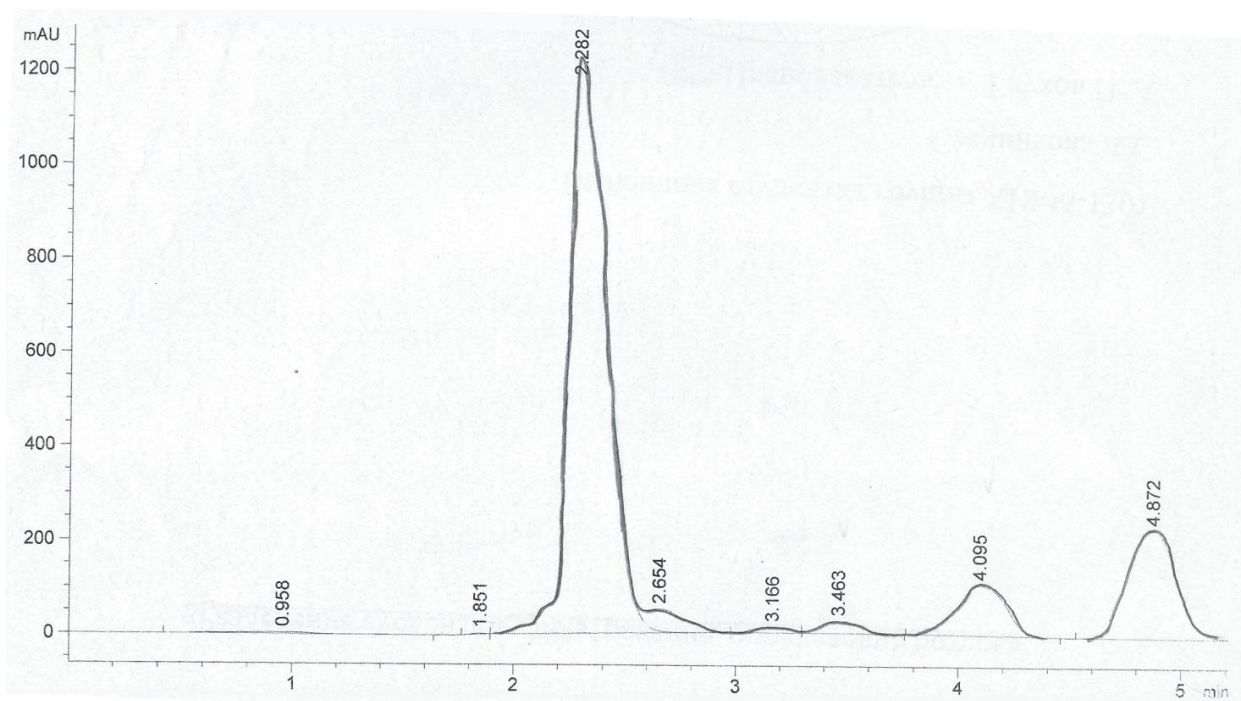


Рисунок Б.8 – Хроматограмма образца спустя 60 минут нагрева

Таблица Б.8 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,958	0,3497	88,63453	3,52094	0,4245
2	1,851	0,0603	7,91461	2,08283	0,0379
3	2,282	0,1605	$1,45736 \cdot 10^4$	1227,31091	69,7939
4	2,654	0,1824	608,84937	46,91463	2,9158
5	3,166	0,1770	140,77185	12,73425	0,6742
6	3,463	0,1997	336,06073	26,91813	1,6094
7	4,095	0,2370	1641,61853	108,19845	7,8618
8	4,872	0,2456	3483,48438	231,39682	16,6826

Прибор: LC1220

Образец: 80 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

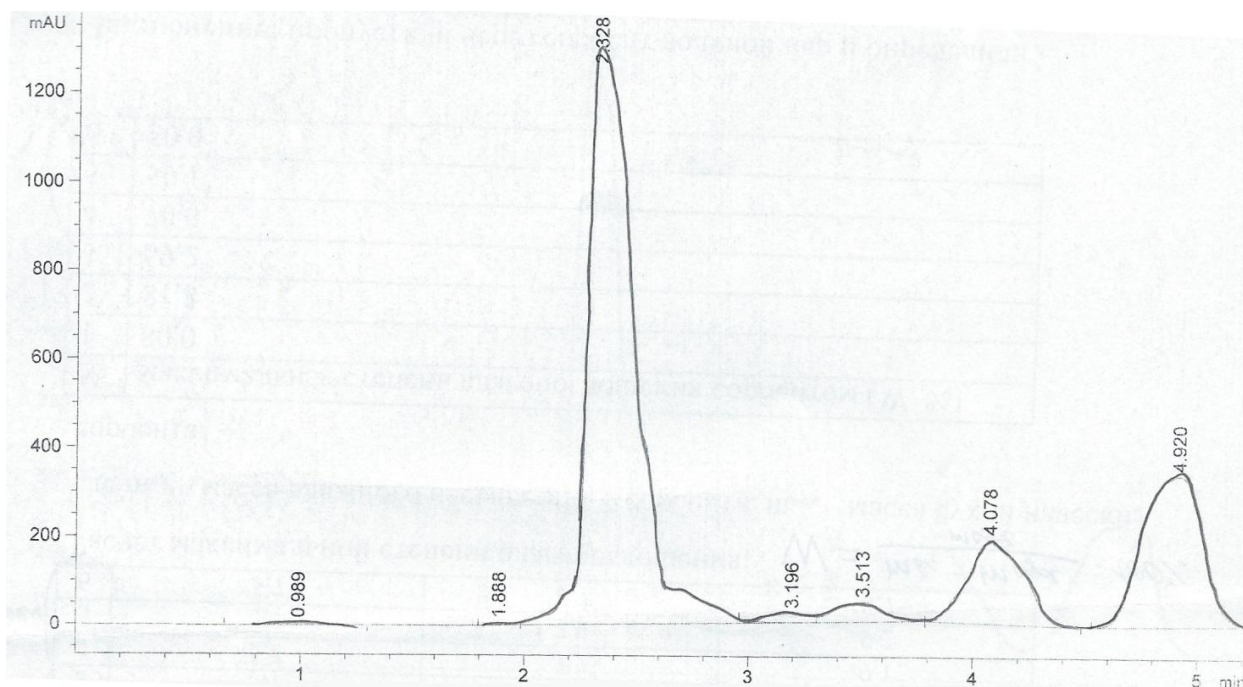


Рисунок Б.9 – Хроматограмма образца спустя 80 минут нагрева

Таблица Б.9 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,989	0,2775	64,42338	3,67559	0,2199
2	1,888	0,0684	14,81256	3,29971	0,0506
3	2,328	0,1926	1,87650*10 ⁴	1306,09521	64,0464
4	3,196	0,2124	265,57574	19,81475	0,9064
5	3,513	0,2394	678,95324	44,65173	2,3173
6	4,078	0,2401	3242,69409	190,04401	11,0676
7	4,920	0,3074	6267,59033	341,10953	21,3918

Прибор: LC1220

Образец: 100 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

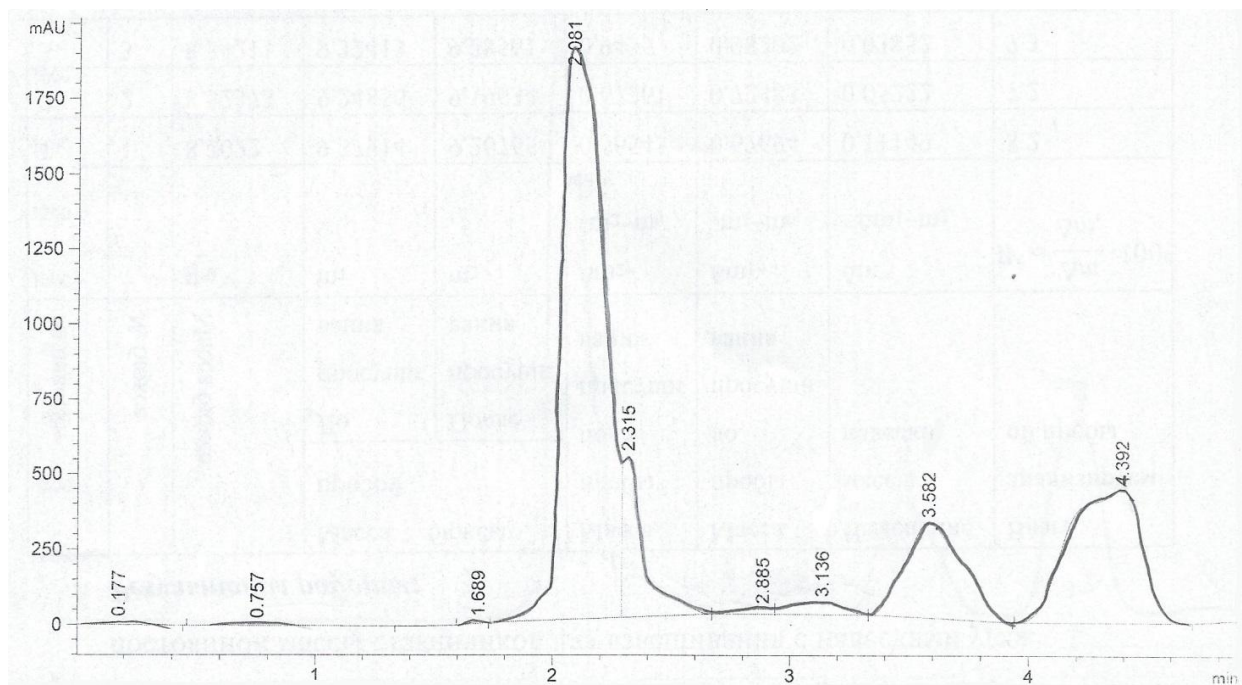


Рисунок Б.10 – Хроматограмма образца спустя 100 минут нагрева

Таблица Б.10 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,177	0,2406	131,29276	9,41823	0,3124
2	0,757	0,3258	112,08283	5,69061	0,2667
3	1,689	0,0652	18,80107	4,54951	0,0447
4	2,081	0,1647	2,29705*10 ⁴	1904,53174	54,6601
5	2,315	0,0874	3274,23926	535,09375	7,7913
6	2,885	0,1752	190,03383	18,14713	0,4522
7	3,136	0,2329	611,73383	41,51832	1,4557
8	3,582	0,2379	5320,21973	316,91425	12,6599
9	4,392	0,2857	9395,40430	440,73044	22,3571

Прибор: LC1220

Образец: 120 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

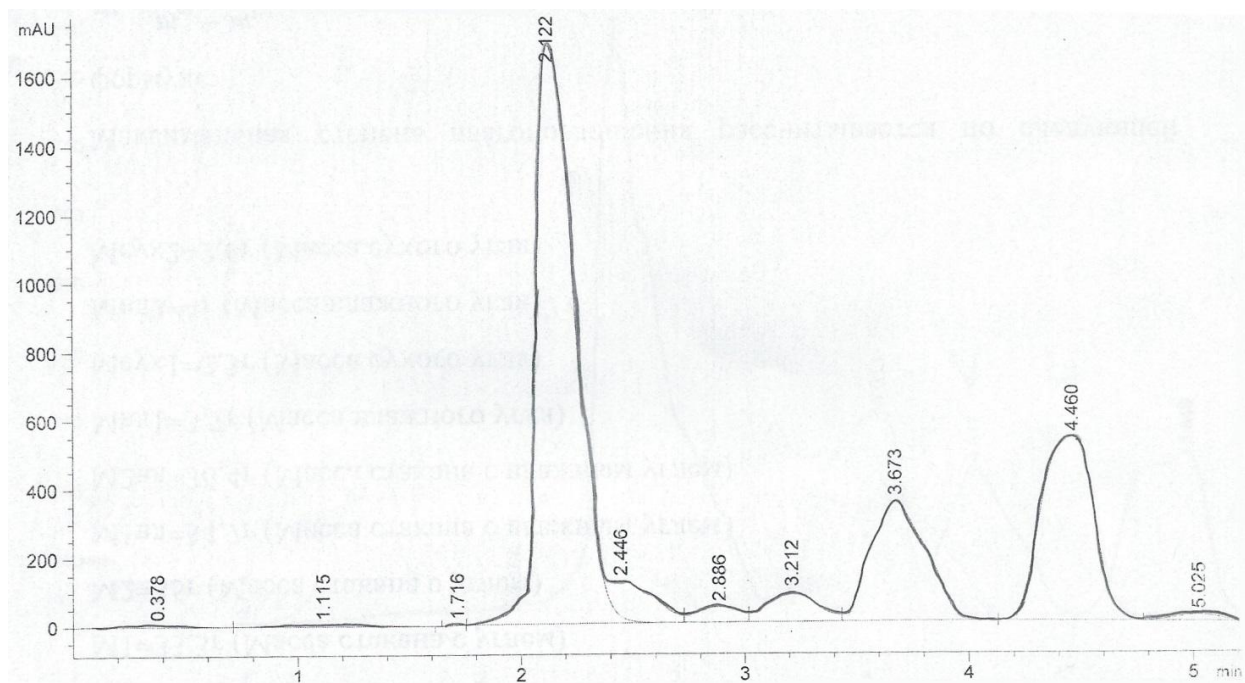


Рисунок Б.11 – Хроматограмма образца спустя 120 минут нагрева

Таблица Б.11 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,378	0,3279	133,92178	5,87617	0,3437
2	1,115	0,4752	160,96478	5,19890	0,4131
3	1,716	0,0558	8,31720	2,37682	0,0213
4	2,122	0,1868	2,02182*10 ⁴	1687,08032	51,8881
5	2,446	0,1960	1519,26758	104,23528	3,8991
6	2,886	0,2048	631,66858	46,11224	1,6211
7	3,212	0,2483	1372,10779	87,82237	3,5214
8	3,673	0,2378	5990,85254	349,79681	15,3749
9	4,460	0,2649	8681,80664	536,12860	22,2810
10	5,025	0,2113	247,91837	18,62039	0,6363

Прибор: LC1220

Образец: 150 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

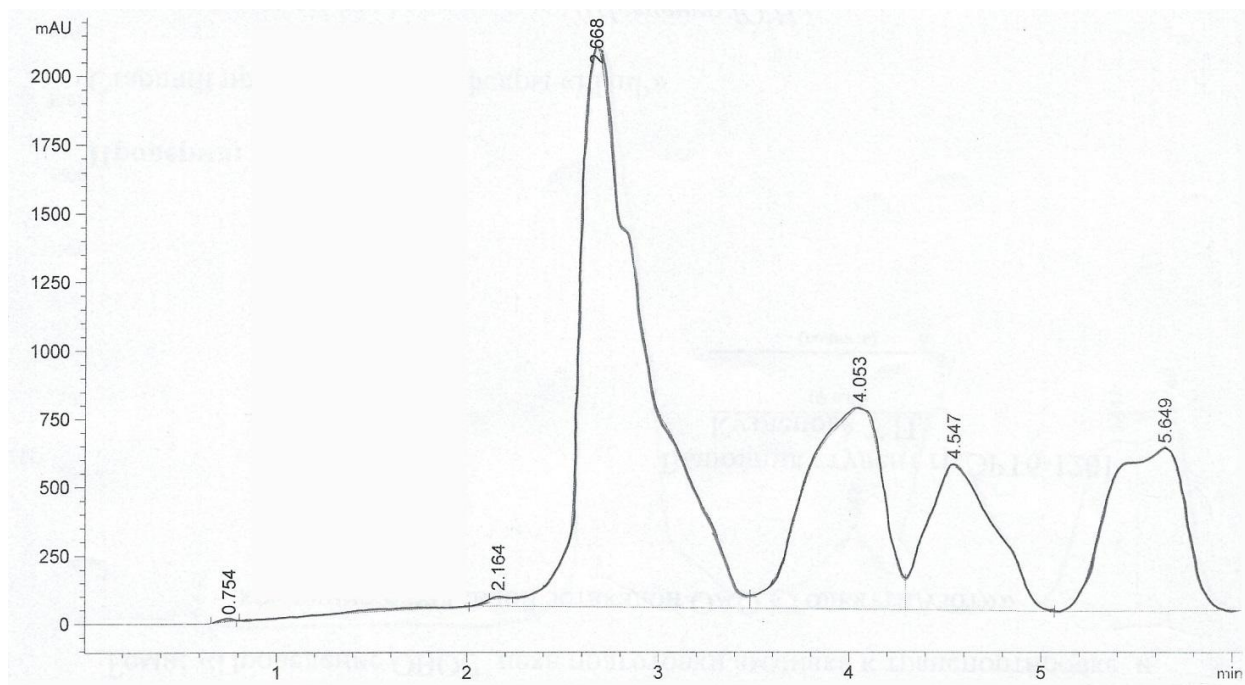


Рисунок Б.12 – Хроматограмма образца спустя 150 минут нагрева

Таблица Б.12 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь %
1	0,754	0,0741	19,30519	4,16691	0,0144
2	2,164	0,0656	34,77539	9,52700	0,0260
3	2,668	0,3349	4,97110*10 ⁴	2049,94141	62,63080
4	4,053	0,3789	2,03994*10 ⁴	741,69794	15,2676
5	4,457	0,3352	1,29199*10 ⁴	536,00360	9,6697
6	5,649	0,3686	1,65563*10 ⁴	596,95270	12,3914

Прибор: LC1220

Образец: 180 минут нагрева

Объем: 15 мкл

Комментарий: длина волны 318 нм; расход 0,6 мл/мин.

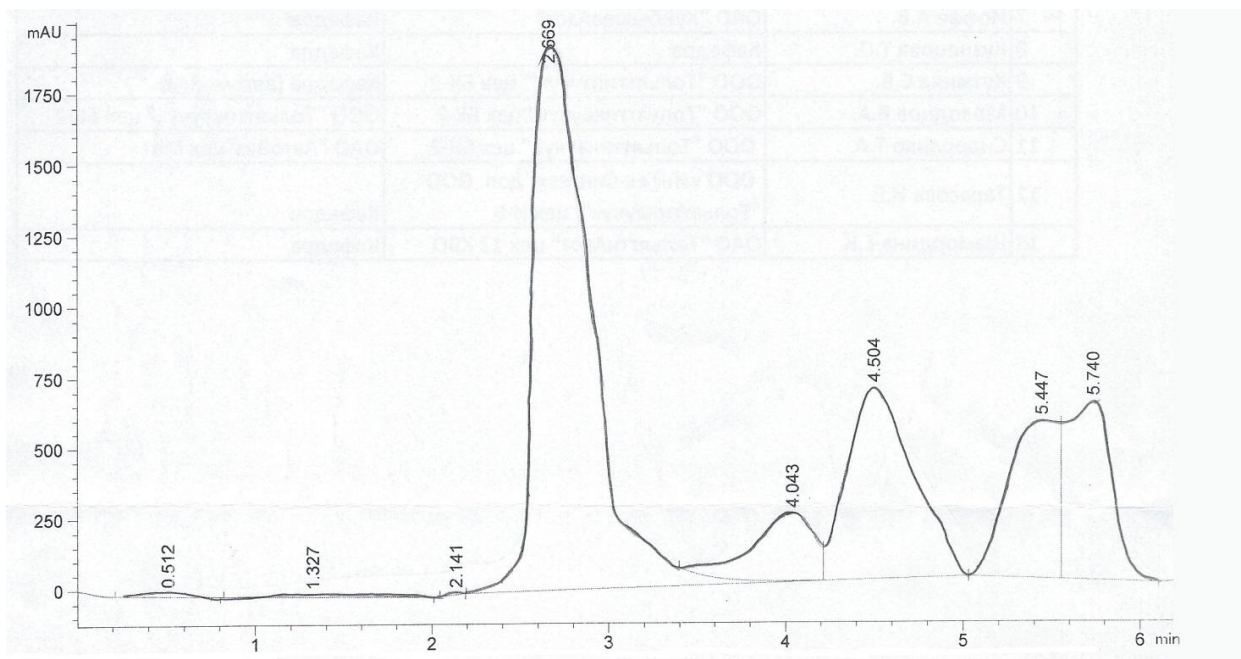


Рисунок Б.13 – Хроматограмма образца спустя 180 минут нагрева

Таблица Б.13 – Результаты хроматографического анализа

Пик	Время, min	Ширина, min	Площадь, mAU*s	Высота, mAU	Площадь, %
1	0,512	0,3199	269,72635	14,24261	0,2998
2	1,327	0,4936	308,44791	8,22358	0,3429
3	2,141	0,0707	29,78614	6,72221	0,0331
4	2,669	0,3248	4,35707*10 ⁴	1919,77161	48,4351
5	4,043	0,3723	5857,17920 ⁴	238,66185	6,5111
6	4,504	0,3729	1,75822*10 ⁴	679,46912	19,5451
7	5,447	0,3016	1,11276*10 ⁴	560,54779	12,3699
8	5,740	0,2497	1,12113*10 ⁴	635,89050	12,4630