

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Научные основы технологии пиролиза солей адипиновой кислоты в присутствии катализаторов

Обучающийся

А.А. Кондратьева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный

руководитель

канд. хим. наук, доцент И.В. Цветкова

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

Тольятти 2023

Содержание

Введение.....	4
1 Литературный обзор	9
1.1 Пиролиз солей дикарбоновых кислот.....	9
1.2 Катализаторы процесса дегидрирования.....	11
1.3 Обоснования выбора катализаторов дегидрирования	14
1.4 Практическая значимость исследования.....	15
1.5 Методы определения и анализа соединений.....	17
1.5.1 Хромато-масс-спектрометрия.....	17
1.5.2 Удельная поверхность катализатора.....	19
1.5.3 Гранулометрический состав катализатора.....	20
1.6 Выводы по разделу.....	23
2 Экспериментальная часть.....	25
2.1 Анализ исходного сырья	25
2.1.1 Синтез диметиладипинатов реакцией метилирования с диазометаном.....	25
2.2 Получение кальциевой соли адипиновой кислоты	28
2.3 Исследование адипината кальция методами дериватографии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии	29
2.4 Пиролиз адипината кальция в отсутствие катализатора	30
2.5 Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов на основе солей металлов	33
2.5.1 Методика эксперимента	33
2.6 Приготовление катализаторов на основе алюмината хрома и исследование их структуры	36
2.7 Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов на основе алюмината хрома.....	38
2.8 Определение гранулометрического (фракционного) состава катализаторов на основе алюмината хрома	42

2.9 Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов дегидрирования	45
2.10 Исследование зависимости выхода циклопентанона от количества катализатора «К-16у»	49
2.11 Анализ состава катализатора марки «К-16у»	52
2.11.1 Качественный анализ состава катализатора	52
2.11.2 Количественный анализ состава катализатора	54
2.11.3 Исследование катализатора методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.....	57
2.11.4 Определение гранулометрического (фракционного) состава катализатора	57
2.12 Пиролиз адипината кальция в атмосфере азота.....	59
2.13 Анализ продуктов пиролиза.....	61
2.14 Выводы по разделу	64
Заключение	66
Список используемой литературы	67

Введение

Циклизация Ружички является основным способом получения циклических соединений пиролизом солей двухосновных карбоновых кислот, существующим на сегодняшний день. В зависимости от выбора исходных продуктов и условий проведения реакции различаются конечные продукты пиролиза и их выходы. Адипиновая кислота является перспективным сырьем для синтеза циклопентанона и других циклических соединений. Получение циклопентанона из адипиновой кислоты основано на ее пиролитическом разложении в присутствии солей бария или кальция. В основе данного исследования лежит вопрос разработки квалифицированного способа получения циклопентанона путем расширения возможностей реакции Ружички. Использование в синтезе Ружички различных металлов позволяет повысить селективности процесса за счет использования катализаторов на основе оксидов металлов, в том числе катализаторов процесса дегидрирования, проявляющих активность при температурах, соответствующих температурам пиролиза.

Актуальность настоящего исследования заключается в разработке способа получения циклопентанона пиролитическим разложением кальциевых солей адипиновой кислоты, полученной из водно-кислого стока производства капролактама.

Кроме того, исследуется возможность использования в процессе пиролиза приготовленных катализаторов на основе алюмината хрома и оксидных катализаторов процессов дегидрирования, а также возможность выделения в ходе пиролиза следующих соединений: циклопентанона, циклопентена и циклопентанола.

Проблема исследования заключается в разработке способа получения циклических соединений в ходе пиролиза солей двухосновных карбоновых кислот.

Объектом исследования является кальциевая соль адипиновой кислоты.

Предмет исследования: процесс пиролиза адипината кальция, катализаторы на основе солей металлов, катализаторы на основе алюмината хрома, катализаторы процессов дегидрирования, получаемые продукты: циклопентанон, циклопентен, циклопентанол.

Цель исследования: разработка способа получения циклопентанона пиролизом кальциевых солей адипиновой кислоты в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов.

Гипотеза исследования состоит в возможности повышения селективности процесса пиролиза адипината кальция в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- приготовить кальциевую соль адипиновой кислоты;
- провести анализ полученной соли адипиновой кислоты методами дериватографии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии;
- провести процесс пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты в отсутствие катализаторов;
- приготовить катализаторы на основе алюмината хрома различного состава и провести их анализ с использованием микроскопического анализа и метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии;
- провести процесс пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты в присутствии приготовленных катализаторов на основе алюмината хрома. Выбрать наиболее эффективный образец катализатора;
- провести процесс пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты в присутствии оксидных катализаторов процесса дегидрирования и выбрать наиболее эффективный катализатор процесса;
- провести гранулометрический анализ катализаторов, используемых в процессе пиролиза;

- провести процесс пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты в атмосфере инертного газа (азот);
- провести анализ полученных в процессе пиролиза жидких продуктов методами хроматографического анализа, ИК-, ЯМР- и хромато-масс-спектрометрии;
- предложить механизм реакции пиролиза.

Методы исследования. При выполнении магистерской диссертации использовались следующие физико-химические методы исследования:

- дериватографический анализ адипината кальция;
- метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии;
- хроматографический-, ИК-спектральный-, хромато-масс-спектральный- и ЯМР-анализ продуктов процесса пиролиза;
- микроскопический анализ катализаторов;
- анализ гранулометрического (фракционного) состава катализаторов;
- потенциометрическое титрование.

Научная новизна исследования заключается в исследовании возможности использования в процессе пиролиза адипината кальция катализаторов на основе алюмината хрома, катализаторов дегидрирования, а также выделения в процессе пиролиза нескольких соединений: циклопентанона, циклопентена и циклопентанола и доказательства их структуры с использованием методов хроматографического анализа, ИК-, ЯМР- и хромато-масс-спектрологии.

Практическая значимость исследования заключается в возможности использования утилизируемых водно-кислых стоков производства капролактама, содержащих адипиновую кислоту, для получения ценного продукта – циклопентанона.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в проведении работ по поиску и анализу литературных данных по теме исследования. Представленные в работе данные получены непосредственно автором диссертации или совместно с соавтором

опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в разработке и проведении лабораторных экспериментов, анализировал полученные результаты и подводил итоги проделанной работы.

Апробация и внедрение результатов велись в течение всего исследования и оформлены в виде научных статей и тезисов:

- Кондратьева, А. А. Исследование процесса пиролиза адипината кальция при разных температурах / А. А. Кондратьева, А. А. Голованов, И. В. Цветкова // *Globus*. – 2021. – Т. 7, № 4(61). – С. 32-35.

- Tsvetkova I.V., Golovanov A.A., Kondrateva A.A., Chirkunova N.V. Obtaining cyclopentanone in the presence of metal oxides // *Chimica Techno Acta* 2021, vol. 8(4), № 20218410

- Цветкова И.В., Кондратьева А.А. Исследование пиролиза адипината кальция при разных температурах // «Студенческие Дни науки в ТГУ»: научно-практическая конференция (Тольятти, 5-30 апреля 2021 года): сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2021. С. 768-770.

- Цветкова И.В., Голованов А.А., Кондратьева А.А. Obtaining cyclopentanone in the presence of metal oxides // MOSM2021 V Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов»: научно-практическая конференция (Екатеринбург, 8-12 ноября, 2021 года): сборник тезисов. Екатеринбург, 2021.

- Кондратьева, А. А. Получение циклопентанона в присутствии оксидов металлов / А. А. Кондратьева // Молодежь. Наука. Общество - 2021 : Сборник студенческих работ Всероссийской студенческой научно-практической междисциплинарной конференции, Тольятти, 20–24 декабря 2021 года / Отв. за выпуск С.Х. Петерайтис. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2023. – С. 843-848.

- Цветкова И.В., Кондратьева А.А., Лезина Е.Ю. Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов дегидрирования «Химия и химическая

технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера». В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.). / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. С. 351-352.

- Цветкова И.В., Голованов А.А., Кондратьева А.А. Study of the process of pyrolysis calcium adipate in a nitrogen atmosphere// MOSM2021 VI Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов»: научно-практическая конференция (Екатеринбург, 7-11 ноября, 2022 года): сборник тезисов. Екатеринбург, 2022.

- Golovanov A.A., Tsvetkova I.V, Kondrateva A.A., Orlova D.D. Pyrolyse von Calciumadipat in Gegenwart von Katalysatoren auf Basis von Chromaluminaten // DEUTSCHE internationale Zeitschrift für zeitgenössische Wissenschaft №41, 2022. P.7-11.

На защиту выносятся:

– способ получения циклопентанона пиролитическим разложением кальциевых солей адипиновой кислоты, полученной из водно-кислого стока производства капролактама;

– использование в процессе пиролиза приготовленных катализаторов на основе алюмината хрома и оксидных катализаторов процессов дегидрирования;

– получение в ходе пиролиза следующих соединений: циклопентанона, циклопентена и циклопентанола.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 2 разделов, заключения, содержит 54 рисунка, 21 таблицу, список использованной литературы (43 источника). Основной текст работы изложен на 72 страницах.

1 Литературный обзор

1.1 Пиролиз солей дикарбоновых кислот

Метод получения циклических кетонов пиролизом солей дикарбоновых кислот впервые был предложен химиком Л.Ружичкой в 1926 году.

«Циклизация Ружички представляет собой получение многозвенных циклических кетонов в ходе пиролитического разложения при температуре 350-400 °С в вакууме ториевых, иттриевых или цериевых солей алифатических дикарбоновых кислот. Выход циклического кетона существенно зависит от используемого металла. Схема циклизации Ружички представлена на рисунке 1» [40].

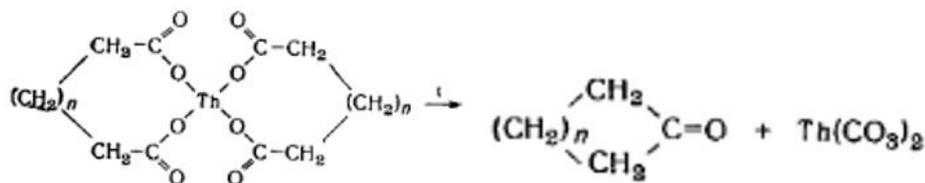


Рисунок 1 – Схема циклизации Ружички

До открытия Ружички был известен способ получения 5-,6- и 7-членных кетонов при сухой перегонке кальциевых и бариевых солей соответствующих дикарбоновых кислот. Выходы кетонов при пиролизе двухосновных карбоновых кислот с различными катионами представлены в таблице 1 [31].

При сухой перегонке ториевых солей дикарбоновых кислот помимо циклический монокетонов образуется некоторое количество циклических дикетонов (Рисунок 2). Например, при пиролизе азелаиновой кислоты был получен кетон с 16-членным циклом, при пиролизе себаценовой кислоты - кетон с 18-членным циклом.

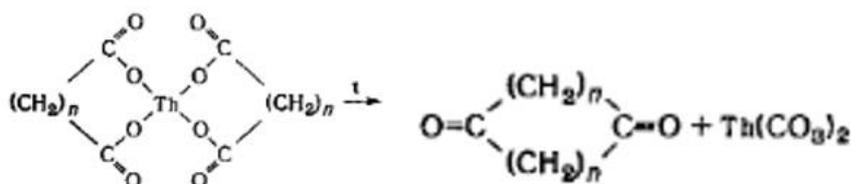


Рисунок 2 – Образование циклических diketонов

Таблица 1 – Выходы кетонов в ходе циклизации Ружички [31]

Дикарбоновая кислота	Выход циклического кетона, %				
	Ca	Th	Ce	Zr	Pb
Адипиновая	45	15	-	-	35
Пимелиновая	40-50	70	-	-	-
Корковая	35	50	45	-	2-3
Азелаиновая	5	20	10	2	2

Циклический кетон также можно получить циклизацией дикарбоновой кислоты при высокой температуре и в присутствии катализатора – диоксида тория. Схема процесса представлена на рисунке 3.

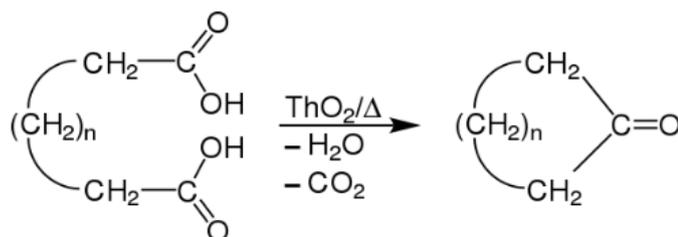


Рисунок 3 – Циклизация Ружички в присутствии диоксида тория

Примером циклизации Ружички является пиролиз кальциевой соли адипиновой кислоты получением циклопентанона, схема которого изображена на рисунке 4. Циклопентанон образуется в ходе внутримолекулярной конденсации адипиновой кислоты с последующим декарбоксилированием.

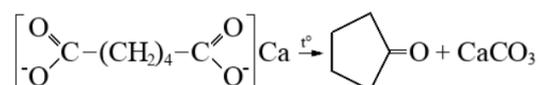


Рисунок 4 – Разложение адипината кальция в процессе пиролиза

Если при получении кальциевой соли адипиновой кислоты отсутствуют стадии очистки или сушки, процесс пиролиза протекает при более высоких температурах 400-600 °С. Схема существующих процессов пиролиза адипиновой кислоты и ее солей представлена на рисунке 5.

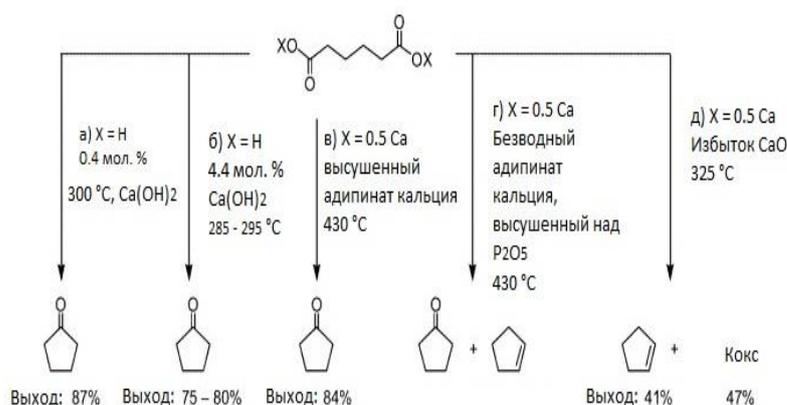


Рисунок 5 – Схемы пиролиза адипиновой кислоты и ее солей

Из схемы видно, что в зависимости от выбора исходного продукта, а также условий проведения процесса пиролиза, различаются конечные продукты пиролиза и их выходы. В ходе пиролиза возможно образование циклопентанона, циклопентена, а также кокса.

1.2 Катализаторы процесса дегидрирования

Промышленные катализаторы процесса дегидрирования представляют собой различные твердые вещества, которые ускоряют процесс отщепления водорода от органических соединений и обладают высокой механической

прочностью, термостойкостью, активностью и селективностью в условиях высоких температур, а также возможностью регенерации.

«При классификации катализаторов дегидрирования по химическому составу разделяют металлооксидные и оксидные катализаторы, использующиеся в процессах дегидрирования низших парафинов, а также дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов соответственно» [7].

Из металлооксидных катализаторов в процессе дегидрирования парафинов наиболее эффективными являются алюмохромовые катализаторы, т.е. катализаторы, содержащие в составе оксид хрома с примесью шестивалентного хрома. Содержание в составе катализатора оксида алюминия позволяет стабилизировать шестивалентный хром и замедлить процесс кристаллизации, ввиду образования в ходе процесса хроматов алюминия. Достоинством алюмохромовых катализаторов является высокий срок службы, что доказывается завершением эксплуатации в ходе механического разрушения. Недостаток – невозможность использования в среде водяного пара из-за неустойчивости катализатора при взаимодействии с влагой [25].

«Различают три основных метода приготовления алюмохромовых катализаторов, каждый из которых завершается термической обработкой:

- пропитка гранул оксида алюминия растворами, содержащими соединения хрома;
- механическое смешивание высокодисперсных кристаллических соединений оксида хрома и алюминия;
- соосаждение гидроксидов хрома и алюминия из растворов солей при взаимодействии с аммиаком [7]».

В таблице 2 [7] представлена характеристика промышленного металлооксидного алюмохромового катализатора марки «ИМ-2201».

«По химическому составу алюмохромовый катализатор «ИМ-2201» представляет собой окислы металлов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$). Он применяется в

процессах дегидрирования бутана, изопентана и изобутана в кипящем слое циркулирующего катализатора на установках непрерывного действия [2]».

Таблица 2 – Характеристика катализатора «ИМ-2201»

Показатель		Катализатор «ИМ-2201»
Состав		$Al_2O_3 \times Cr_2O_3$
Метод приготовления		Формование распылением суспензии с последующим прокаливанием
Тип реактора		Взвешенный слой микросферического катализатора
Температура, °С	реакции	570-590
	регенерации	640-650
Продолжительность, ч	реакции	0,2-0,5
	регенерации	0,2-0,5
Объемная скорость, ч ⁻¹		200-250
Селективность, % масс.		85
Срок службы, ч		> 4000

К первому отечественному промышленному оксидному катализатору, который использовался в процессах дегидрирования бутиленов, относится железосодержащий катализатор марки «К-1бу».

В состав железоксидных катализаторов входит активный компонент с высокой начальной активностью – оксид железа. Стабилизатором оксида железа является оксид хрома [8].

Для приготовления оксидов железа получают гидратированные соединения солей трехвалентного железа. При использовании других солей, полученные катализаторы содержат поры малого радиуса и обладают низкой селективностью [26].

«Способ и условия приготовления оказывают непосредственное влияние на пористость и удельную поверхность получаемых катализаторов. Железоксидные катализаторы могут быть получены осаждением гидроксида железа и последующим введением промоторов, формовкой и термообработкой. Промоторы могут быть введены как на стадии осаждения, так и на стадии формовки катализатора введением соответствующих растворов или порошков» [26].

Для приготовления оксидов железа получают гидратированные соединения солей трехвалентного железа. При использовании других солей, полученные катализаторы содержат поры малого радиуса и обладают низкой селективностью.

«Железохромцинковый катализатор «К-16у» используется в процессах дегидрирования бутиленов и изоамиленов. Он обладает способностью к работе в длительных циклах дегидрирования или в непрерывных режимах без регенерации. В состав катализатора входят окислы железа, хрома и цинка ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZnO}$), находящиеся в высокодисперсном состоянии, а хромиты железа и цинка имеют структуру шпинелей. Частицы катализатора представлены цилиндрами диаметром 3-5 мм и длиной до 10 мм» [7].

Физико-химические свойства катализаторов «К-16у» и «ИМ-2201» представлены в таблице 3 [9].

Таблица 3 – Физико-химические свойства катализатора «К-16у» [9]

Показатель	«К-16у»		«ИМ-2201»	
Насыпная плотность, г/см ³	1,4		1,1	
Удельная поверхность, м ² /г	20		48,1	
Механическая прочность, %	45,4		41,2	
Содержание, % масс.	Cr ₂ O ₃	0,5	Cr ₂ O ₃	13,1
	Cr ⁺⁶	5,6	Cr ⁺⁶	1,2
	ZnO	2-4	SiO ₂	11,0
	Fe ₂ O ₃	15-17	Al ₂ O ₃	72,5
	ZnCr ₂ O ₄	45-50	K ₂ O	2,8
	FeCr ₂ O ₄	20-25	-	-

Катализатор «К-16у» работает в областях температур 500-630 °С. К недостаткам катализатора относятся сложная технология его приготовления и продолжительность эксплуатации не более 2500-3500 часов.

1.3 Обоснования выбора катализаторов дегидрирования

При получении циклических кетонов по реакции Ружички предполагается использование таких металлов, как торий, цезий, иттрий,

церий, циркон. Использование представленных металлов в качестве катализаторов процесса пиролиза невозможно из-за их малодоступности и дороговизны.

Состав кальциевой соли адипиновой кислоты позволяет предположить использование в качестве катализаторов процесса – кальция и цинка, а литературные данные показывают, что активностью в реакциях дегидрирования и пиролиза обладают оксиды хрома и алюминия [2].

Однако использование в процессе пиролиза катализаторов на основе алюмината хрома требует затрат на их приготовление, а цинк, хоть и проявляет активность при температурах пиролиза 400-600 °С, не обеспечивает необходимый выход циклопентанона.

Эти данные позволили предположить, что возможно использование катализаторов дегидрирования, представляющих собой двух- и трехкомпонентную смесь оксидов металлов. В качестве таковых были исследованы катализаторы марки «К-16у» и «ИМ-2201».

Выбранные катализаторы обладают высокой активностью и устойчивостью при высоких температурах, что позволяет использовать их в процессе пиролиза при температурах от 400 до 700 °С. Кроме того, существует возможность повторного использования отработанных катализаторов.

1.4 Практическая значимость исследования

«В зависимости от способа проведения отмывки оксидата в процессе производства капролактама получают различные стоки. В первом способе вывод побочных продуктов осуществляют в виде щелочного стока производства капролактама (ЩСПК) в ходе нейтрализации реакционной массы раствором щелочи. Второй способ состоит в водной отмывке реакционной массы с получением водно-кислого стока (ВКС), содержащего смесь моно- и дикарбоновых кислот» [6].

Водно-кислый сток, выделяемый в процессе производства капролактама, представлен в виде светло-желтой жидкости.

«Для определения состава водно-кислого стока проводят качественный и количественный анализ, состоящий из двух этапов. Первый этап – химическое превращение, заключается в переводе двухосновных кислот, входящих в состав стока, в легко анализируемые соединения – сложные эфиры. Органические дикарбоновые кислоты обладают высокими температурами кипения и малой летучестью, поэтому их анализ методом газо-жидкостной хроматографии является затруднительным. Второй этап – хроматографический анализ полученных эфиров. Количественный состав компонентов определяют методом внутреннего стандарта (дибутилфталат) качественный состав – методом прямого ввода индивидуальных компонентов» [33].

На основе экспериментальных данных рассчитывают состав ВКС. Сравнительная характеристика состава водно-кислых стоков основных производителей капролактама в России представлена в таблице 4 [39].

Таблица 4 – Состав водно-кислых стоков производства капролактама

Соединение	Состав стока, % масс.		
	«КуйбышевАзот»	«Щекино-Азот»	«Азот»
Вода	86,40	65,50	75,90
Синтетические смолы	10,30	5,30	7,11
Гександиовая кислота (адипиновая кислота)	1,85	18,20	8,19
Пентандиовая кислота (глутаровая кислота)	0,94	8,50	6,20
Бутандиовая кислота (янтарная кислота)	0,11	1,80	2,10
Оксикапроновая кислота	0,40	0,70	0,50
Сумма	100	100	100

Из таблицы 4 видно, что содержание адипиновой кислоты в стоке по отношению к сумме органических кислот составляет более 70%.

Наибольшее содержание адипиновой кислоты представлено в водно-кислом стоке производства «ЩекиноАзот». Объект исследования – адипинат кальция, синтезирован из адипиновой кислоты, полученной декантированием стока производства капролактама данного предприятия.

1.5 Методы определения и анализа соединений

1.5.1 Хромато-масс-спектрометрия

«Хромато-масс-спектрометрия представляет собой гибридный метод аналитического контроля, использующийся для анализа смесей органических веществ и определения следовых количеств веществ в объеме жидкости, т.е. для качественного и количественного определения отдельных компонентов в сложных смесях. Метод основан на сочетании двух самостоятельных методов – хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью хроматографии осуществляется разделение смеси на компоненты, с помощью масс-спектрометрии идентификация, определение строения вещества и количественный анализ [10]».

Данная совместимость позволяет усилить возможности обоих методов анализа. Она обусловлена тем, что в обоих случаях анализируемое вещество находится в газовой фазе с одинаковыми рабочими температурными интервалами, при этом пределы чувствительности близки.

Детектор МСД позволяет идентифицировать соединения не только по временам удерживания, но и при сравнении масс-спектр пика определяемого вещества с известным библиотечным значением. Библиотеки насчитывают сотни тысяч различных соединений, а программное обеспечение проводит поиск в считанные секунды. Масс-спектрометр благодаря хроматографу сканирует индивидуальные соединения, таким образом, возможна работа с чистыми масс-спектрами. Без хроматографии даже при сканировании чистых веществ, спектр включает все спектры примесей, входящих в исследуемое вещество соединений.

«Прибор для проведения хромато-масс спектрометрии называют хромато-масс спектрометр или ХМС. Исследуемая смесь вводится в испаритель хроматографа, где испаряется и смешивается с инертным газом-носителем, после чего под давлением подается в колонку. Проходя через колонку, анализируемая смесь разделяется на компоненты, которые затем переходят в масс-спектрометр и спектрометрическую составляющую прибора соответственно» [21].

Молекулы компонентов смеси ионизируются, а изменение ионного тока считывается специальным датчиком. Пики на полученной хроматограмме сверяются с зарегистрированными ранее значениями, тем самым проводится качественное и количественное определение анализируемой смеси. Одновременно делается снимок масс-спектра, которые показывает строение известных компонентов, а также компонентов, не идентифицированных ранее [41].

На качество получаемого результата влияет скорость записи масс-спектра, которая должна быть выше скорости построения хроматографического пика. При снижении скорости возможно появление пиковых наложений, что приводит к искажению результата анализа.

«В ходе анализа могут быть проанализированы только те смеси веществ, которые достаточно хорошо разделяются на подходящих колонках. Иногда, получается исследовать и неразрешенные хроматографические пики. Анализируемые вещества должны быть термически стабильны, хроматографически подвижны в интервале рабочих температур колонки, легко переводиться в паровую фазу при температуре испарителя. Не удовлетворяющие эти требованиям вещества химически модифицируют. Чувствительность хромато-масс-спектрометрии (10^{-6} - 10^{-9} г) определяется чувствительностью детектора масс-спектрометра» [4].

1.5.2 Удельная поверхность катализатора

«Удельная поверхность представляет собой усредненную характеристику размеров частиц измельченного дисперсного или пористого материала, т.е. отношение суммарной поверхности всех частиц раздробленной фазы дисперсной системы к массе изучаемого материала. Удельная поверхность широко применяется в различных областях промышленности для определения характеристики степени измельчения веществ, показывая сумму площадей поверхности их зерен» [13].

Преимущество удельной поверхности состоит в том, что ее величина характеризует степень дисперсности веществ более подробно, чем гранулометрический (фракционный) состав. Величина удельной поверхности выражается одним численным значением, а не функцией распределения фракций, как при гранулометрическом составе.

«По показателю величины удельной поверхности ($\text{см}^2/\text{г}$ или $\text{см}^2/\text{см}^3$) рассматривают физические свойства полученного измельченного материала. Например, производительность катализатора в кинетической области протекания реакции находится в прямой зависимости от его удельной поверхности, в то время как в диффузионной области дополнительное влияние оказывает его пористая структура. Химическая природа поверхности имеет определяющее значение для катализа, поэтому определение величины удельной поверхности катализаторов является важным анализом» [11].

Определение удельной поверхности осуществляется различными способами, такими как визуальные методы, геометрических измерения (электронная или оптическая микроскопия), методы газопроницаемости (в пуазейлевском и кнудсеновском режимах течения газа), а также седиментационный, кинетический, адсорбционный, кондуктометрический методы. На рисунке 6 представлена классификация существующих методов измерения удельной поверхности.



Рисунок 6 – Методы измерения удельной поверхности

«К самому простому способу определения удельной поверхности относится визуальный метод. Он основан на вычислении удельной поверхности по гистограмме распределения частиц измельченных материалов, полученных с использованием светового или электронного микроскопа» [24].

Визуальный метод определения обладает низкой точностью при исследовании пористых и шероховатых частиц со сложной топологией. Однако в современных лабораториях используются автоматические методы получения гистограмм распределения частиц, что облегчает работу по измерению поверхности [24].

1.5.3 Гранулометрический состав катализатора

Размер частиц, входящих в состав катализатора, определяет его физические свойства и эффективность, а также влияет на качество. Под гранулометрическим составом катализаторов обычно подразумевают содержание частиц различных размеров в исследуемой пробе.

«Определение гранулометрического состава представляет собой нахождение функции распределения дисперсной фазы по размерам частиц, представляемой в виде дифференциальной или интегральной зависимости. Гранулометрический анализ является наиболее общим методом определения

частиц по размерам и одной из важнейших составляющих современных производств и лабораторий» [22].

Диапазон размеров частиц, встречающихся при анализе гранулометрического состава (распределения частиц по размерам) включает более пяти порядков – от материалов с крупными размерами зерен до коллоидных частиц. При гранулометрическом анализе существуют две задачи: определение размеров частиц исследуемого образца и определение доли частиц различных фракций. Наиболее распространенные методы определения гранулометрического состава включают ситовый или дисперсионный анализ, микроскопический метод, седиментационный анализ и лазерную дифракцию [20].

Принцип ситового анализа заключается в последовательном пропускании пробы катализатора через сита с уменьшением размеров отверстий и последующем определении массы вещества, проходящего через каждое сито (определение количественного содержания различных фракций). Ситовый анализ позволяет определить размер частиц до 40 мкм (минимальный размер отверстий сита), т.е. подходит для анализа только крупнодисперсных порошков. Для ситового анализа катализаторов используют сита из штампованных сеток с круглыми или щелевидными отверстиями, так называемые средние сита.

«На рисунке 7 представлен пример ситового анализатора ВП-30Т. Навеска анализируемого вещества помещается на верхнее сито комплекта, после чего весь набор сит встряхивается на механическом вибраторе в течении 10-30 минут. Рассев считается законченным, если при контрольном просеивании материала за 1 минуту через сито проходит не более 1% вещества, находящегося на сите. Затем рассчитывают выход каждой фракции в процентах от общей массы пробы» [30].



Рисунок 7 – Ситовый анализатор ВП-30Т

Микроскопический анализ гранулометрического состава основан на прямом определении размеров частиц с использованием различных микроскопов. Равномерно распределенную в вязкой среде среднюю пробу порошка подвергают сканированию с использованием микроскопа, затем с целью подсчета числа частиц различного размера на полученную микрофотографию наносят масштабированную сетку.

Седиментационный анализ основан на законе Стокса, который справедлив только для частиц сферической (шарообразной) формы. По данному закону скорость оседания частиц в вязкой среде под действием силы тяжести находится в зависимости от размера частиц и вязкости среды. В ходе эксперимента находят кривую зависимости количества осевших частиц от времени и устанавливают функцию распределения частиц по размерам.

Наибольшее распространение в последнее время получил метод лазерной дифракции, который применим к широкому кругу объектов в различных областях анализа. Метод основан на измерении интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через образец. Рассеяние света от больших частиц происходит во фронтальном направлении, но с

уменьшением размера частиц свет начинает рассеиваться в боковом и обратном направлениях [32].

В таблице 5 перечислены основные методы определения размеров частиц и диапазон измерения.

Таблица 5 – Методы определения размеров частиц

Метод определения	Диапазон измеряемых частиц
Ситовый анализ	> 50 мкм
Мокрый ситовый анализ	> 5 мкм
Седиментационный анализ в гравитационном поле	1-100 мкм
Седиментационный анализ в центробежном поле	0,1-10 мкм 5-100 нм
Оптическая микроскопия	1-100 мкм
Электронная просвечивающая микроскопия	5 нм-5 мкм
Электронная сканирующая микроскопия	5 нм-5 мкм
Лазерная дифракция	0,5 нм-3мм

Лазерная дифракция позволяет работать с образцами от 0,5 нм до 3 мм и является наиболее эффективным методом гранулометрического анализа.

1.6 Выводы по разделу

В разделе Литературный обзор представлены существующие методы получения циклических кетонов пиролизическим разложением солей алифатических дикарбоновых кислот (циклизация Ружички). Отдельное внимание уделено способам получения циклопентанона в ходе пиролиза адипиновой кислоты и ее солей.

Подробно рассмотрены катализаторы, использующиеся в процессе пиролиза, а именно промышленные катализаторы процесса дегидрирования, включающие металлооксидные и оксидные катализаторы, а также способы приготовления.

Показано, что использование в качестве катализаторов пиролиза тория, цезия, итрия и других металлов невозможно из-за их дороговизны и малодоступности.

Рассмотрены катализаторы, проявляющие активность при температурах пиролиза и обоснован выбор соответствующих катализаторов дегидрирования.

Показана практическая значимость исследования и дана сравнительная характеристика составов водно-кислых стоков капролактама в зависимости от производителя.

Рассмотрены методы определения и анализа продуктов пиролиза и используемых катализаторов, включающие методы хромато-масс-спектрологии, удельной поверхности, а также гранулометрического (фракционного) состава катализаторов или распределения частиц по размерам.

2 Экспериментальная часть

2.1 Анализ исходного сырья

В качестве сырья для эксперимента используется чистая адипиновая кислота и технический водно-кислый сток, содержащий кристаллы адипиновой кислоты. Для определения содержания адипиновой кислоты и наличия в ней примесей был проведен синтез диметиладипинатов реакцией метилирования с диазометаном и последующий хроматографический анализ полученных эфиров [27].

Ежегодно на предприятиях нефтехимического кластера образуются миллионы тонн отходов, которые зачастую не подвергаются дальнейшей переработке.

«В процессе производства капролактама после выделения целевого продукта при водной отмывке реакционной массы образуются водно-кислые стоки, которые в дальнейшем подвергаются утилизации сжиганием. В таких стоках скапливается большое количество побочных кислородсодержащих продуктов, многие из которых не находят практического применения» [14].

К одному из таких продуктов относится адипиновая кислота – перспективное сырье для получения циклопентанона. Водно-кислый сток производства капролактама предприятия «ЩекиноАзот» содержит 18,20 % адипиновой кислоты, которая утилизируется без возможности переработки.

Из водно-кислых стоков производства капролактама можно получить 250-400 т/год адипиновой кислоты при мощности производства товарного капролактама 100 тыс. т/год [18].

2.1.1 Синтез диметиладипинатов реакцией метилирования с диазометаном

«Навески исследуемого кристаллического вещества из водно-кислого стока, и смеси химически чистых себациновой и адипиновой кислот массой 24,7 и 58 мг соответственно растворили в 3 мл диэтилового эфира. Раствор

диазометана приготовили в круглодонной колбе емкостью 500 мл, для этого в колбу поместили 60 мл 50% водного раствора КОН и 200 мл диэтилового эфира. Смесь охладили до 5 °С, прибавили 20,6 г (0,2 моль) нитрозометилмочевины при взбалтывании. Колбу присоединили к обращенному вниз холодильнику, нижний конец которого снабжен аллонжем, приходящим через резиновую пробку с двумя отверстиями и погруженным в 40 мл эфира, находящимся в колбе с охлаждающей смесью. Отходящие газы проходили через ловушку с 40 мл эфира, охлаждаемую до температуры, ниже 0 °С» [23].

Эфир в реакционной колбе довели до кипения при периодическом взбалтывании на водяной бане с температурой 50 °С. Отгонку эфира прекратили при образовании бесцветного дистиллята. В обоих приемниках образовалось от 5,4 до 5,8 г диазометана. Реакция получения диазометана представлена на рисунке 8 [28].

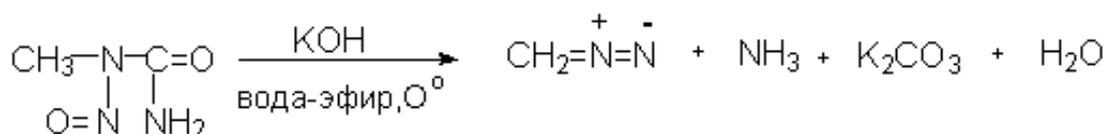


Рисунок 8 – Получение диазометана

Исследуемую смесь с адипиновой кислотой и приготовленную смесь адипиновой и себациновой кислот перевели в диметиловые эфиры путем реакции метилирования. В пенициллиновые флаконы с обеими смесями добавили по 1 мл раствора диазометана 3 раза. Метилирование продолжали до прекращения выделения азота. Реакции метилирования карбоновых кислот диазометаном представлены на рисунке 9.

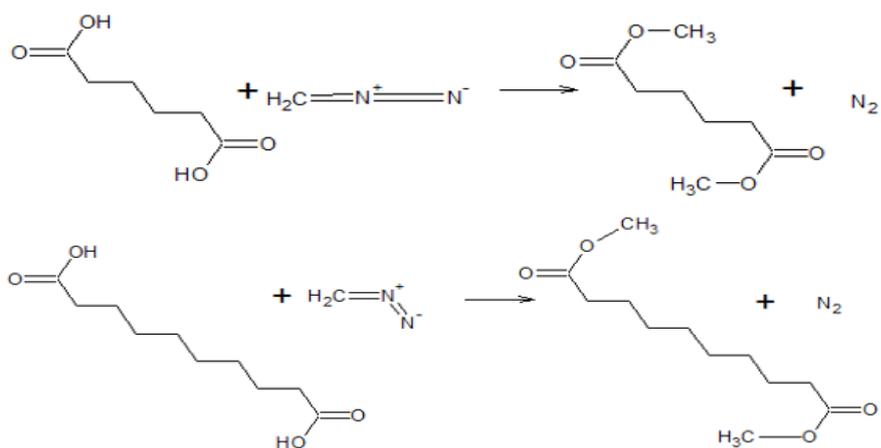


Рисунок 9 – Реакции метилирования карбоновых кислот диазометаном

«Содержание адипиновой кислоты в исследуемой смеси, и наличие примесей определили в ходе хроматографии методом внутреннего стандарта с использованием газового хроматографа Кристаллюкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка, газ - носитель - гелий, кварц, DB-WAX (ПЭГ), 30 м/0,32 мм/0,5 мкм, максимальная температура термостата 240 °С). Полученная хроматограмма представлена на рисунке 10» [43].

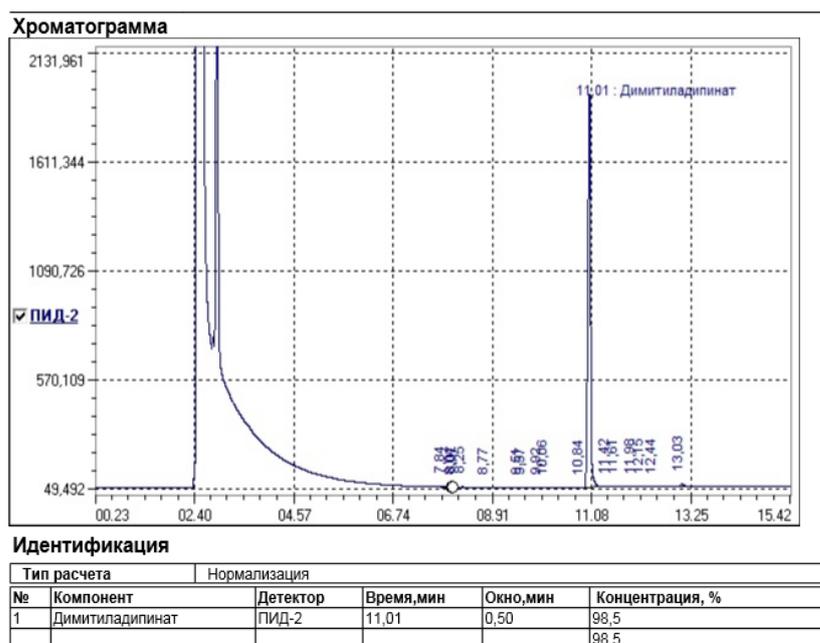


Рисунок 10 – Хроматограмма определения содержания диметиладипината

В ходе исследования было установлено, что содержание адипиновой кислоты в исследуемой смеси, полученной из водно-кислого стока производства капролактама, составляет не менее 98,5 %. Содержание других кислот составляет не более 1,5 %.

2.2 Получение кальциевой соли адипиновой кислоты

Для исследования была выбрана кальциевая соль адипиновой кислоты – адипинат кальция.

Предлагаемый способ получения адипината кальция состоит в декантировании твердого осадка водно-кислого стока производства капролактама. Далее осадок растворяют в воде при 80 °С и добавляют растворы гидроксида натрия и хлорида кальция (2:1). Полученный раствор перемешивают при 70 °С в течение 2 часов. При охлаждении раствора выделяется осадок, который фильтруют под вакуумом и подвергают сушке в сушильном шкафу при 100 °С [37].

Реакция получения кальциевой соли адипиновой кислоты представлена на рисунке 11.

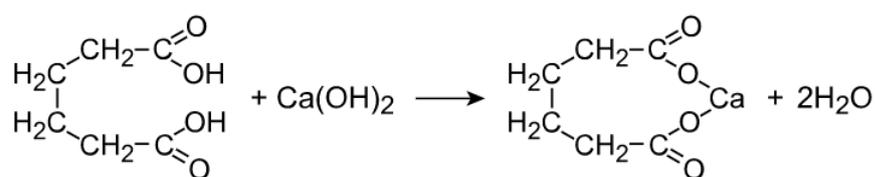


Рисунок 11 – Реакция получения кальциевой соли адипиновой кислоты

«Предварительно 100 г (1,25 мол.) адипиновой кислоты растворили в 513,7 мл воды при температуре 90 °С, рН раствора составил 2,0. Полученный раствор отфильтровали для удаления примесей. Затем в раствор добавили порциями 54,4 г (2,5 мол.) гидроксида натрия (рН 7,0) и перемешивали в течение 30 минут при постоянной температуре 70 °С. Далее в реакционную

массу добавили раствор 75,47 г (1,25 мол.) хлорида кальция в 340 мл воды. Полученную смесь выдержали 40 минут при 70 °С. Наблюдалось выпадение белого осадка адипината кальция. Выпавшие кристаллы охладили до 50 °С, промыли холодной дистиллированной водой, фильтровали и сушили в сушильном шкафу до постоянной массы. Масса полученного сухого адипината кальция моногидрата составила 70,20 г» [5].

2.3 Исследование адипината кальция методами дериватографии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии

В ходе работы был проведен дериватографический анализ адипината кальция и было доказано, что температура его разложения составляет 400 °С. Эксперимент проводили на дериватографе Shimadzu DTG-60/60H с использованием алюминиевых кювет. Полученная дериватограмма представлена на рисунке 12 [43].

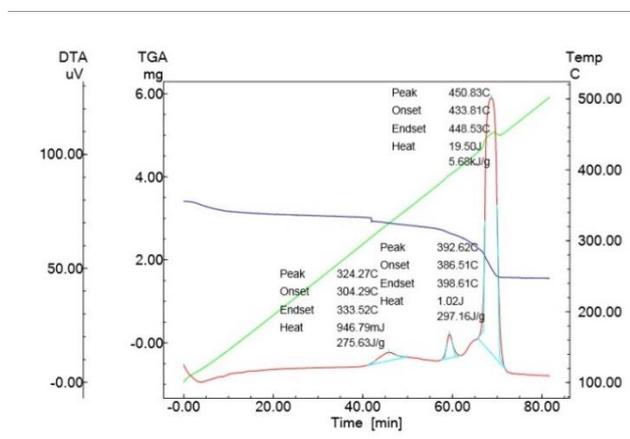


Рисунок 12 – Дериватограмма разложения адипината кальция

В ходе эксперимента был проведен качественный анализ адипината кальция методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Таблица 6) [14].

Таблица 6 - Результат рентгенофлуоресцентного анализа [14]

Analyte	Ca	Mg	Na	S	K	Zn	Cu	Cl
Result, %	48,60	0,20	8,10	0,10	0,10	0,05	0,02	<0,01

Анализ проводился с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000 (рентгеновская трубка – анод Rh, кремниевый дрейфовый детектор) [15].

2.4 Пиролиз адипината кальция в отсутствие катализатора

В работе был проведен ряд экспериментов пиролиза в отсутствие катализатора при различных условиях: температуре и времени процесса.

В ходе пиролиза при температуре 400 °С не удалось получить жидкий продукт из-за низкой скорости процесса. По результатам пиролиза при температурах 500 °С и 600 °С и времени контакта 2 часа (Рисунок 13) наблюдалось увеличение выхода циклопентанона с температурой. Поэтому пиролиз при 600 °С повторили с сокращением времени до 1 часа. Хроматограмма продукта представлена на рисунке 14. Сравнение результатов пиролиза без использования катализатора представлены в таблице 7 [14].

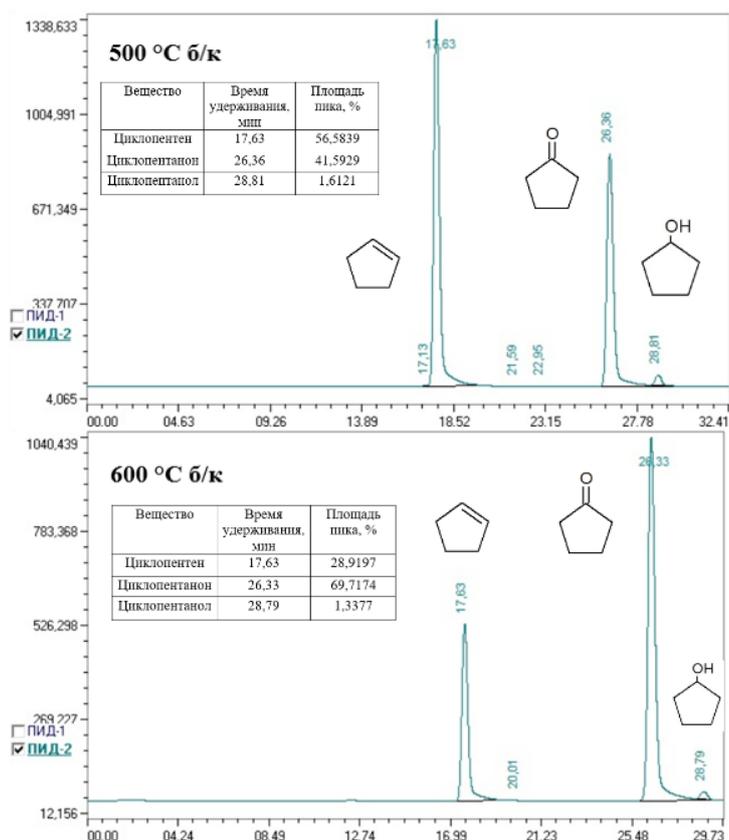


Рисунок 13 – Хроматограммы продуктов, полученных при 500 и 600 °C

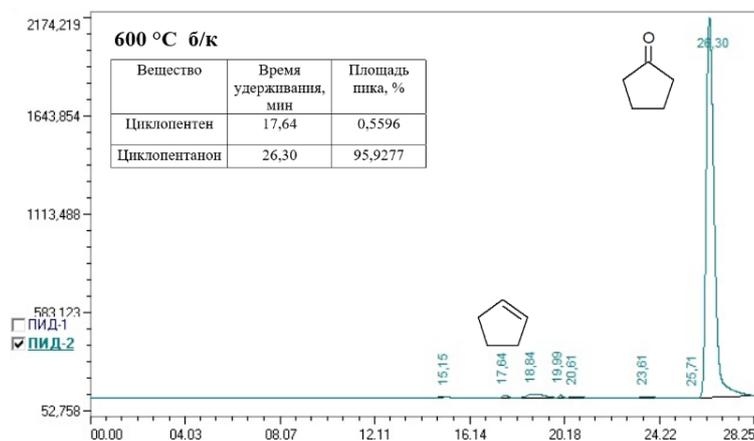


Рисунок 14 – Хроматограмма продукта, полученного при 600 °C

«Для идентификации времен удерживания в хроматограф вводят стандартный циклопентанон, а также циклопентен, полученный в ходе трехстадийного синтеза. Хроматограммы циклопентанона и циклопентена

представлены на рисунке 15. Разница между временами удерживания веществ обусловлена наличием примесей в технических продуктах» [14].

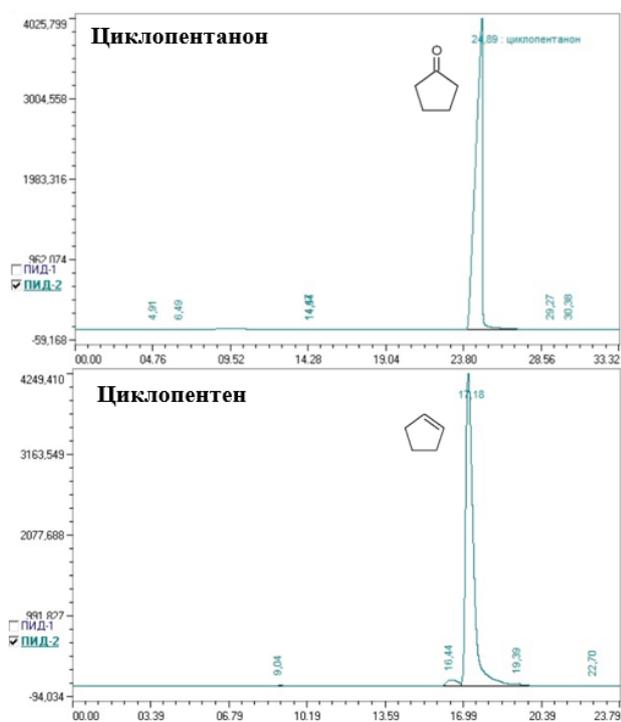


Рисунок 15 – Хроматограммы циклопентанона и циклопентена

Циклопентен получали в ходе трехстадийного синтеза, для которого сначала в ходе реакции Ружички из адипиновой кислоты был получен циклопентанон, из которого восстановлением боргидридом натрия получили циклопентанол, последний подвергали кислотной дегидратации с образованием циклопентена (Рисунок 16) [12].

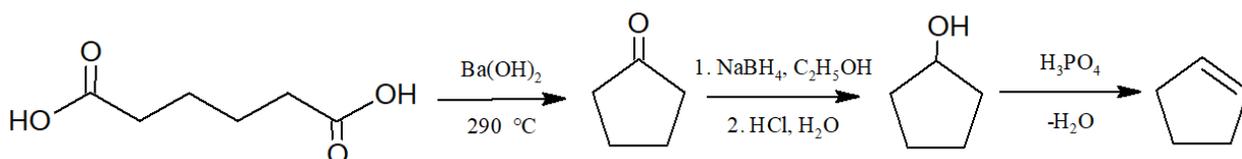


Рисунок 16 – Трехстадийный синтез циклопентена

Таблица 7 – Сравнение результатов пиролиза в отсутствие катализатора

Температура процесса, °С	Время процесса, ч	Масса полученного жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор.,%
500	2	0,10	6,07
600	2	0,10	10,18
600	1	0,16	16,81

Экспериментально доказано, что наибольший выход циклопентанона в отсутствие катализатора достигается при температуре 600 °С и времени контакта 1 час. Протекание пиролиза проходит по нескольким направлениям – с образованием циклопентанона и циклопентена, их структуры доказаны в ходе хроматографического анализа.

2.5 Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов на основе солей металлов

Получение циклических кетонов происходит в ходе циклизации дикарбоновых кислот, так называемой, циклизации Ружички. Данная реакция проводится при высокой температуре и в присутствии катализатора – диоксида тория. Образование циклических кетонов может происходить в ходе пиролиза солей дикарбоновых кислот. В таком процессе могут быть использованы соли Ca, Th, Ce, V, Zr, Pb и Ba [17].

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа для проведения процесса пиролиза адипината кальция с солями металлов, были выбраны фосфат кальция и хлорид цинка (Таблица 8).

2.5.1 Методика эксперимента

Эксперимент проводили с использованием реактора в виде полый цилиндрической емкости с полной загрузкой 7,0 г. Пиролиз проходил в электрической печи при одинаковой загрузке соли 3,0 г, в течение 2 часов при разных температурах в присутствии различных солей в количестве

0,03 г. (1 % масс. от загрузки адипината кальция) в атмосфере воздуха. Установка представлена на рисунке 17 [15].

«Анализ состава полученных жидкостей проводился на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка, газ - носитель - гелий, кварц, DB-WAX (ПЭГ), 30 м/0,32 мм/0,5 μ м, максимальная температура термостата 240 $^{\circ}$ С)» [16].

Хроматограммы полученных продуктов представлены на рисунках 18-20 соответственно.

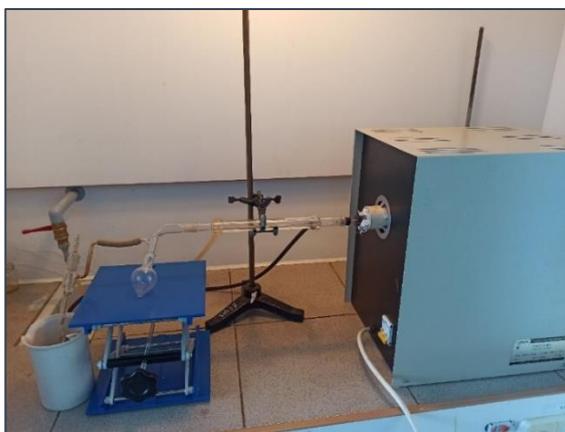


Рисунок 17 – Установка процесса пиролиза

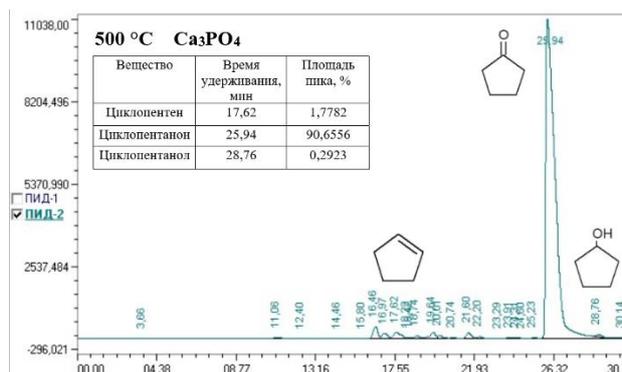


Рисунок 18 - Хроматограмма продукта, полученного при 500 $^{\circ}$ С в присутствии фосфата кальция

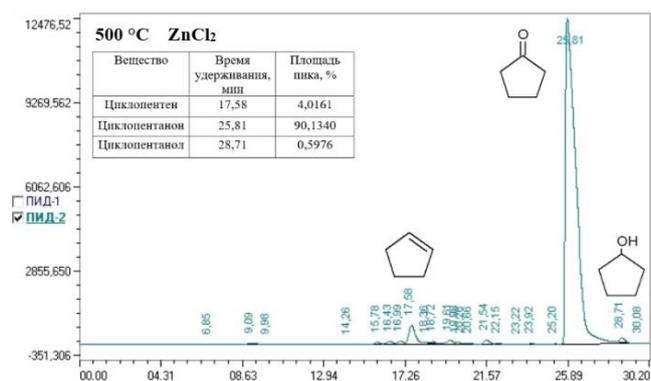


Рисунок 19 - Хроматограмма продукта, полученного при 500 °С в присутствии хлорида цинка

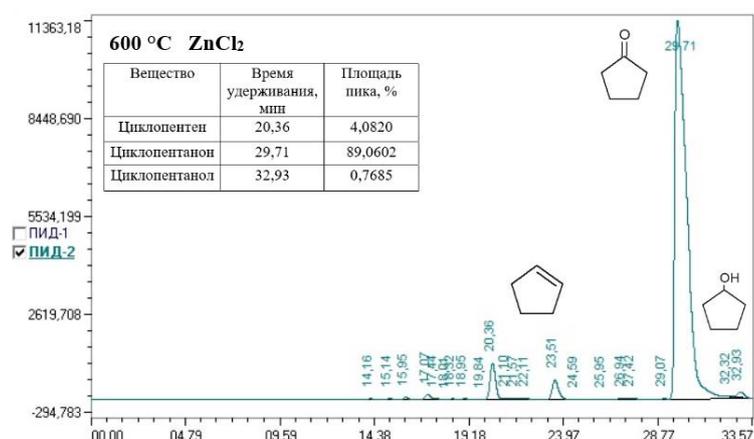


Рисунок 20 - Хроматограмма продукта, полученного при 600 °С в присутствии хлорида цинка

Таблица 8– Результаты пиролиза в присутствии солей металлов

Катализатор	Температура процесса, °С	Масса полученного жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор., %
б/к	500	0,10	6,07
	600	0,16	16,81
Ca ₃ PO ₄	500	0,27	17,87
ZnCl ₂	500	0,36	23,68
	600	0,45	29,25

Наибольший выход циклопентанона достигается с использованием в качестве катализатора – хлорида цинка и составляет 29,25%.

2.6 Приготовление катализаторов на основе алюмината хрома и исследование их структуры

Наибольший выход циклопентанона в ходе пиролиза адипината кальция в присутствии солей металлов был достигнут с использованием катализатора на основе хлорида цинка.

Исходя из литературных данных активностью в реакциях дегидрирования и пиролиза обладают оксиды хрома и алюминия [3].

Поэтому было предложено приготовить катализаторы на основе алюмината хрома, исследовать их структуры, а также влияние на выход циклопентанона в процессе пиролиза.

В ходе эксперимента при различной длительности контакта получили различные образцы алюминатов хрома, а также исследованы их структуры.

«Первый образец подвергался обработке при 1400-1500 °С в индукционной печи в течение 25 минут, второй образец нагревался в дуговой печи при температуре более 2000 °С, третий образец был приготовлен в муфельной печи при 900 °С в течение 9 часов при использовании избытка оксида алюминия и четвертый образец подвергался нагреву до температуры 900-1000 °С в муфельной печи» [15].

Описание полученных образцов катализаторов и способы их приготовления представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Образцы катализаторов и способ их приготовления

Соотношение Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃	Температура спекания, °С	Тип и время нагрева	Цвет полученного образца
1:1	1400-1500	Индукционная печь, 25 минут	Темно-зеленый
1:1	>2000	Дуга, быстро	Черный сплав
3:1	900	Муфельная печь, 9 часов	Сиреневый
1:1	900-1000	Муфельная печь, 9 часов	Темно-зеленый

«Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000 (рентгеновская трубка - Rh-анод, кремниевый дрейфовый детектор) проведен качественный анализ образцов используемых катализаторов (Таблица 10)» [15].

Таблица 10 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов [15]

Образец катализатора	Состав катализатора, %					
	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	V ₂ O ₅	SiO ₂
1/1400°С (ИП)	53,23	46,61	0,02	-	0,14	
2/2000°С (Дуга)	53,38	39,75	0,07	0,03	-	6,76
3/900°С (МП, 3:1)	22,30	77,62	0,02	0,03	-	-

Исследование структуры катализаторов проводилось на электронном микроскопе марки JOEL 6000. Размеры зерен катализатора образцов № 1 и 3 в среднем составляют 50 микрон и обладают слоистой структурой. Кристаллы образца №2 имеют гладкую совершенно непористую поверхность и наибольший размер. Однако размеры частиц образца №2 неоднородны, присутствуют фракции, размер которых превышает 1 мм.

В таблице 11 указан размер частиц разных образцов. В ходе исследования выявлена зависимость структуры катализаторов от температуры и продолжительности нагревания.

Таблица 11 – Размер частиц разных образцов

№ измерения	Размер зерен катализатора			
	Образец 1, мк	Образец 2, мк	Образец 2, мм	Образец 3, мк
1	68,4	57,5	1,29	66,4
2	74,7	62,8	1,66	73,8
3	61,7	109,0	1,20	71,1
4	38,8	52,5	1,14	76,7
5	51,1	108,0	1,00	46,5
6	15,7	62,7	-	81,5
7	12,8	76,7	-	73,8
8	15,9	18,4	-	78,8
9	9,23	-	-	47,7
10	84,2	-	-	35,4
11	61,7	-	-	45,7
12	77,6	-	-	37,2
13	45,7	-	-	27,8
14	87,1	-	-	63,5
15	-	-	-	52,7
16	-	-	-	39,3
17	-	-	-	24,6
18	-	-	-	35,5
Среднее значение	50,33	68,45	1,26	54,33

Приготовлены образцы с разным размером частиц. Предполагается проведение исследований данных образцов в качестве катализатора в реакциях органического синтеза, а именно пиролизе адипината кальция с получением циклопентанона.

2.7 Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов на основе алюмината хрома

В ходе работы проводили исследование выхода целевого продукта от вида и количества добавленного катализатора при разных температурах.

Процесс пиролиза проводили в условиях, аналогичным предыдущим экспериментам. Пиролиз проходил в электрической печи при одинаковой загрузке соли 3,0 г, в течение 2 часов при температуре 500 °С в присутствии образцов катализатора (1-4) на основе алюмината хрома [14].

После проведения пиролиза адипината кальция полученные продукты хроматографировали. Хроматограммы полученных продуктов представлены на рисунках 21-24. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 12.

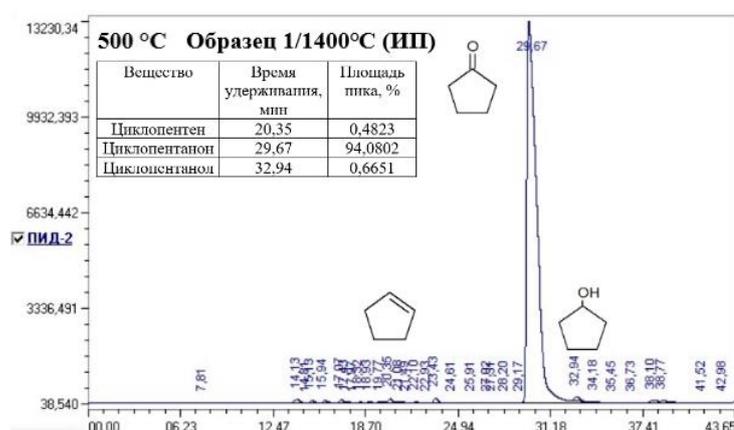


Рисунок 21 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии образца катализатора 1/1400 °С (ИП) при 500 °С

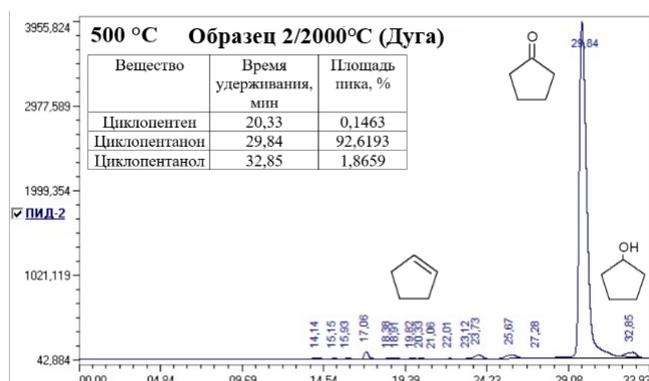


Рисунок 22 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии образца катализатора 2/2000 °С (Дуга) при 500 °С

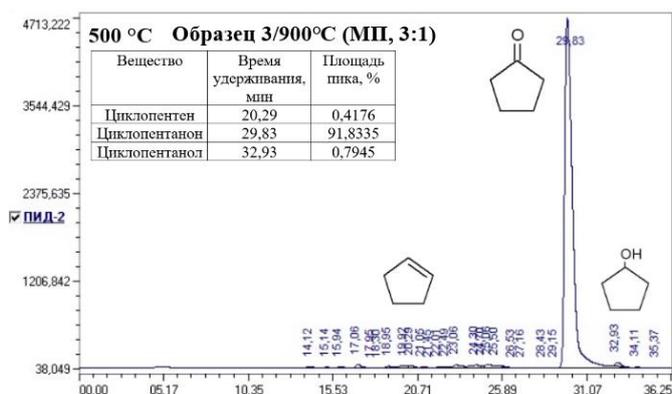


Рисунок 23 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии образца катализатора 3/900 °С (МП, 3:1) при 500 °С

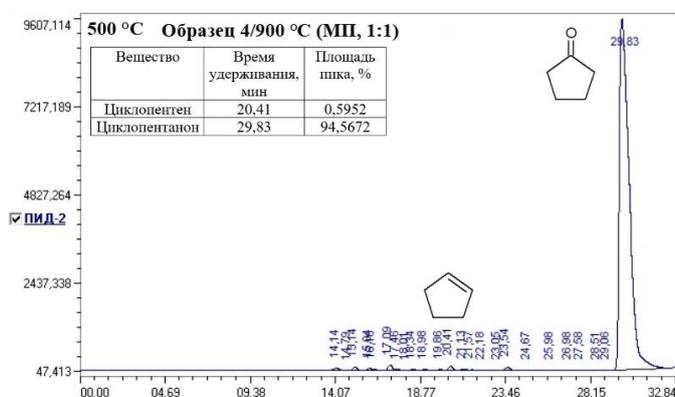


Рисунок 24 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии образца катализатора 4/900 °С (МП, 1:1) при 500 °С

Таблица 12 – Исследования выхода циклопентанона в присутствии различных образцов катализатора на основе алюмината хрома

Условия процесса		Масса жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор., %
Образец катализатора	T, °C		
б/к	500	0,10	6,07
	600	0,16	16,81
1/1400 °C (ИП)	500	0,46	31,60
2/2000 °C (Дуга)	500	0,56	37,87
3/900 °C (МП, 3:1)	400	0,19	13,89
	500	0,62	41,57
	600	0,65	46,33
4/900 °C (МП, 1:1)	500	0,44	30,38

Из таблицы 12 видно, наибольший выход продукта достигается при использовании образца катализатора 3. Поэтому были проведены дополнительные эксперименты пиролиза с использованием данного катализатора при температурах 400 и 600 °С, соответствующие хроматограммы представлены на рисунках 25 и 26. Исходя из полученных данных, построен график зависимости выхода циклопентанона от температуры пиролиза в присутствии образца катализатора 3 (Рисунок 27).

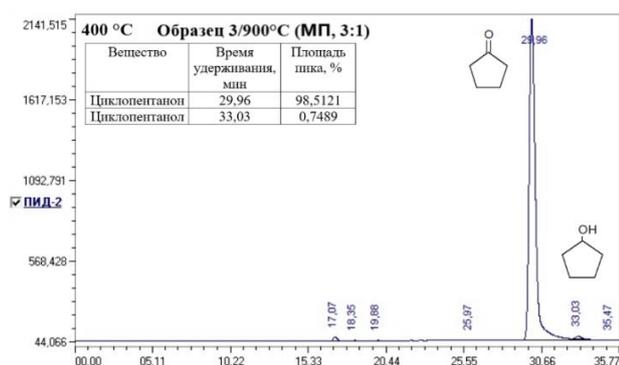


Рисунок 25 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии образца катализатора 3/900 °С (МП, 3:1) при 400 °С

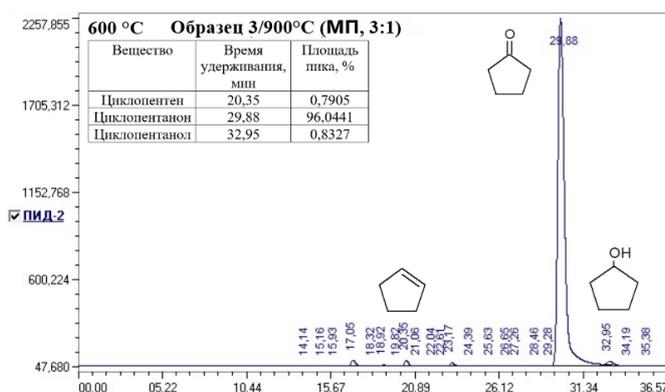


Рисунок 26 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии образца катализатора 3/900 °С (МП, 3:1) при 600 °С

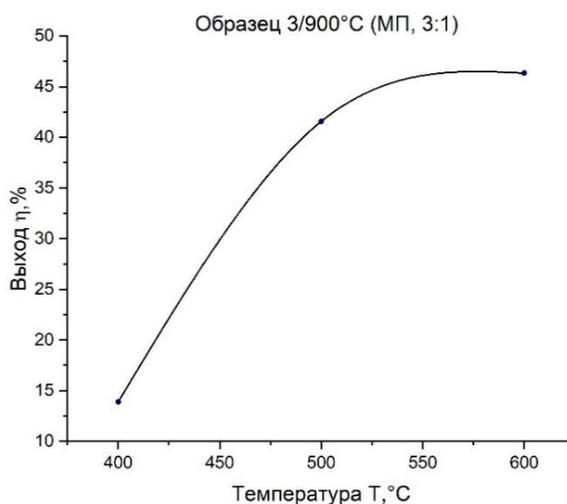


Рисунок 27 – График зависимости выхода циклопентанона от температуры пиролиза

При пиролизе адипината кальция в присутствии катализаторов на основе алюмината хрома наибольший выход циклопентанона достигается при использовании образца катализатора 3. Использование катализаторов привело к снижению температуры процесса и увеличению выхода циклопентанона ~2,8 раза.

2.8 Определение гранулометрического (фракционного) состава катализаторов на основе алюмината хрома

Измерения гранулометрического (фракционного) состава проводили на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-2000 (Shimadzu, Япония). По каждому образцу серия измерений составила от 5 до 7 замеров.

Гистограммы распределения частиц по размерам (первый замер) и кумулятивные кривые гранулометрического состава для катализаторов на основе алюмината хрома (образцы 1 и 3) представлены на рисунках 28-31 соответственно. Образец 2 не подвергался анализу этим методом из-за его плотной структуры.

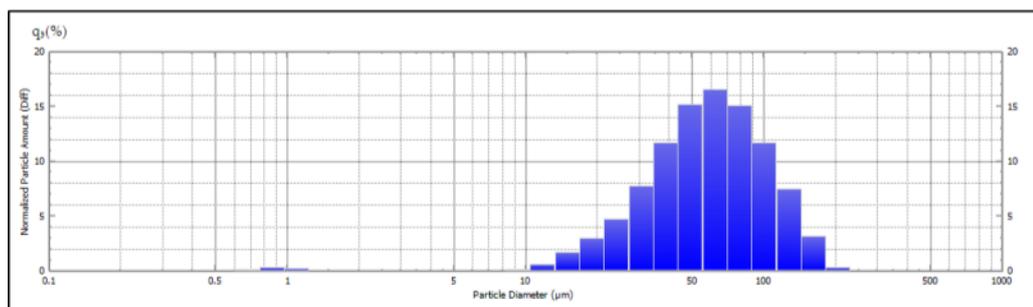


Рисунок 28 – Гистограмма распределения частиц по размерам образца 1/1400 °С (ИП)

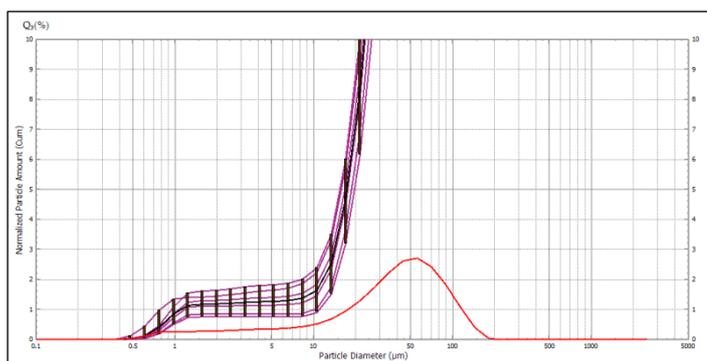


Рисунок 29 – Кумулятивная кривая гранулометрического состава образца 1/1400 °С (ИП)

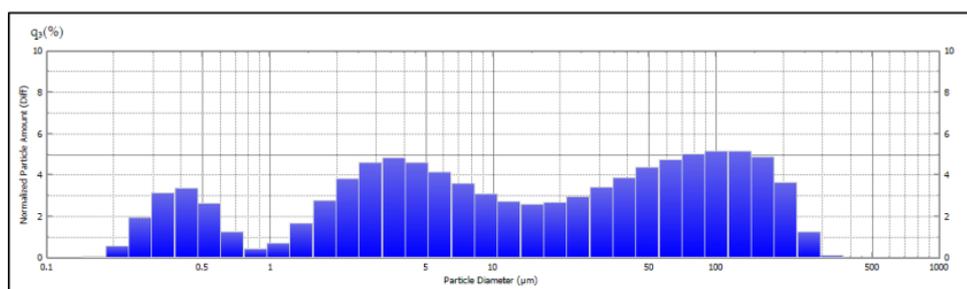


Рисунок 30 – Гистограмма распределения частиц по размерам образца 3/900 °С (МП, 3:1)

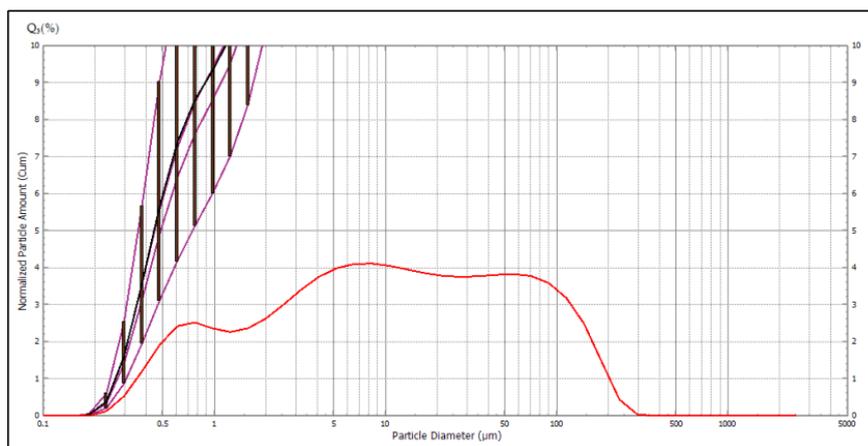


Рисунок 31 – Кумулятивная кривая гранулометрического состава образца 3/900 °С (МП, 3:1)

«Обычно для распределения частиц по размерам указываются проценти́ли $d_{10}/d_{50}/d_{90}$. Это позволяет легко охарактеризовать среднюю или центральную точку распределения, а также верхний и нижний концы с тремя значениями). Проценти́ли обозначаются буквой d , за которой следует значение «%». Таким образом, $d_{10} = 2,979$ мкм, $d_{50} = 44,586$ мкм и $d_{90} = 203,152$ мкм означает, что 10 % образца меньше 2,979 мкм, 50 % меньше 44,586 мкм и 90 % меньше 203,152 мкм» [1].

В таблице 13 представлен гранулометрический состав образцов катализаторов.

Таблица 13 – Гранулометрический состав образцов катализаторов

Катализатор	№ зам.	Диаметр частиц, мкм			
		d_{10}	d_{50}	d_{90}	Средний диаметр частиц
Образец 1	1	26,006	59,113	116,826	55,551
	2	24,709	57,182	113,101	53,582
	3	23,303	55,204	110,718	51,208
	4	22,471	54,150	109,822	49,832
	5	21,710	52,974	108,223	48,212
	6	21,368	52,068	105,960	47,276
	7	23,069	55,116	110,756	50,862
Среднее значение		23,233	55,115	110,772	50,932

Продолжение таблицы 13

Катализатор	№ зам.	Диаметр частиц, мкм			
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	Средний диаметр частиц
Образец 3	1	1,891	34,803	179,850	22,945
	2	1,336	25,459	162,424	17,915
	3	1,128	22,379	157,475	16,410
	4	0,519	13,262	143,298	12,089
	5	1,155	23,195	162,601	16,899
Среднее значение		1,2058	23,8196	161,130	17,252

Наибольший выход циклопентанона достигается при использовании образца катализатора 3. В ходе измерения фракционного состава было доказано, что этот катализатор обладает более широким распределением частиц по размерам.

2.9 Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов дегидрирования

В ходе работы изучен процесс термического разложения кальциевой соли адипиновой кислоты при разных температурах в присутствии катализаторов дегидрирования.

Хроматограммы жидких продуктов, полученных с использованием катализатора «К-16у» и «ИМ-2201» представлены на рисунках 32-37 соответственно. Результаты проведенных исследований с использованием катализаторов на основе оксидов металлов представлены в таблице 14.

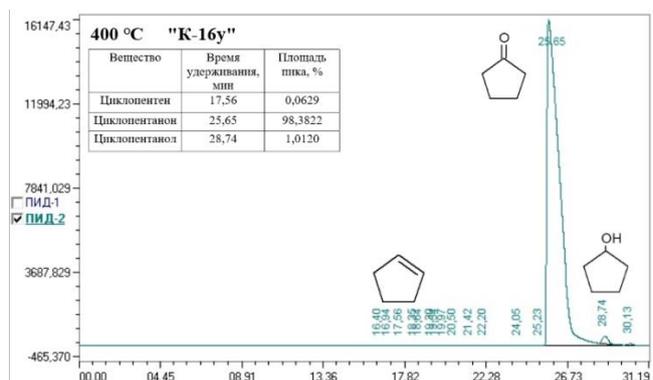


Рисунок 32 - Хроматограмма продукта, полученного при 400 °C в присутствии катализатора «К-16у»

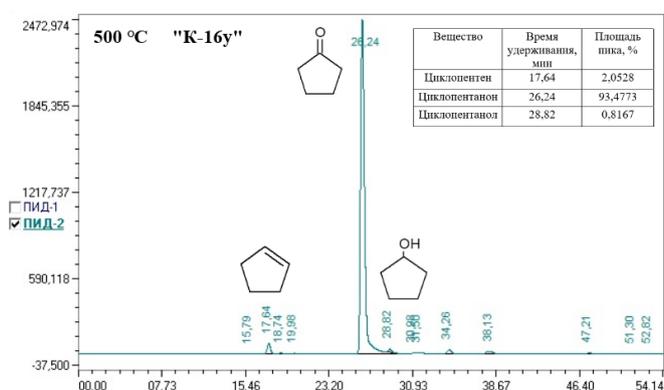


Рисунок 33 - Хроматограмма продукта, полученного при 500 °C в присутствии катализатора «К-16у»

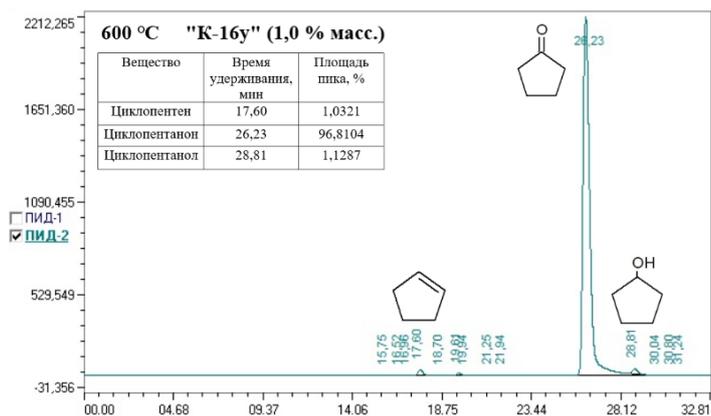


Рисунок 34 - Хроматограмма продукта, полученного при 600 °C в присутствии катализатора «К-16у»

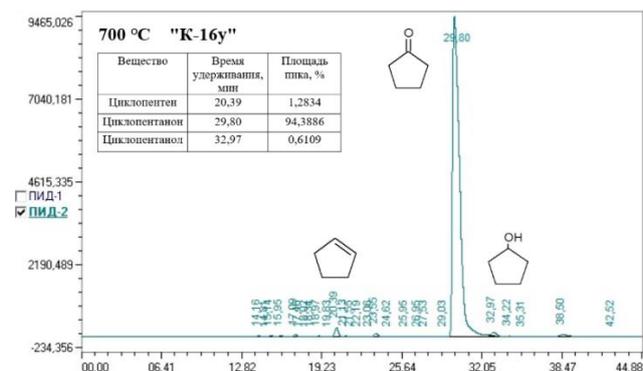


Рисунок 35 - Хроматограмма продукта, полученного при 700 °C в присутствии катализатора «К-16у»

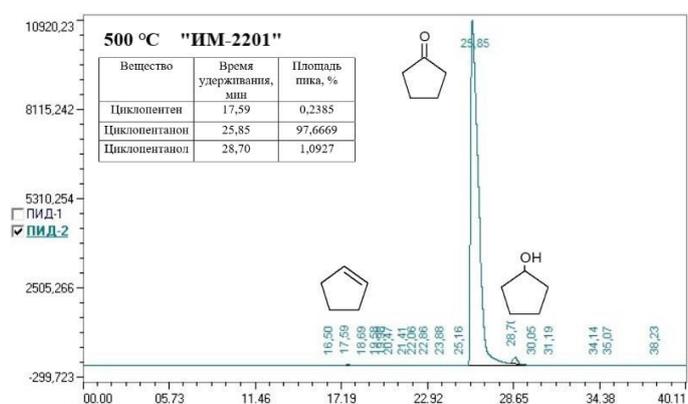


Рисунок 36 - Хроматограмма продукта, полученного при 500 °C в присутствии катализатора «ИМ-2201»

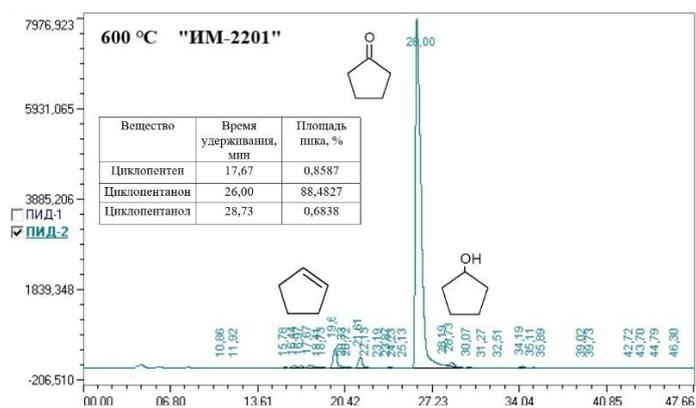


Рисунок 37 - Хроматограмма продукта, полученного при 600 °C в присутствии катализатора «ИМ-2201»

Таблица 14 – Результаты проведенных исследований с использованием катализаторов дегидрирования

Катализатор	Температура процесса, °С	Масса жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор., %
б/к	500	0,10	6,07
	600	0,16	16,81
«К-16у»	400	0,09	6,47
	500	0,50	34,14
	600	0,73	51,61
	700	0,61	42,05
«ИМ-2201»	500	0,07	4,99
	600	0,38	24,56

По табличным данным построена зависимость выхода циклопентанона от катализатора (Рисунок 38) и график зависимости выхода циклопентанона от температуры процесса в присутствии катализатора марки «К-16у» (Рисунок 39) [42].

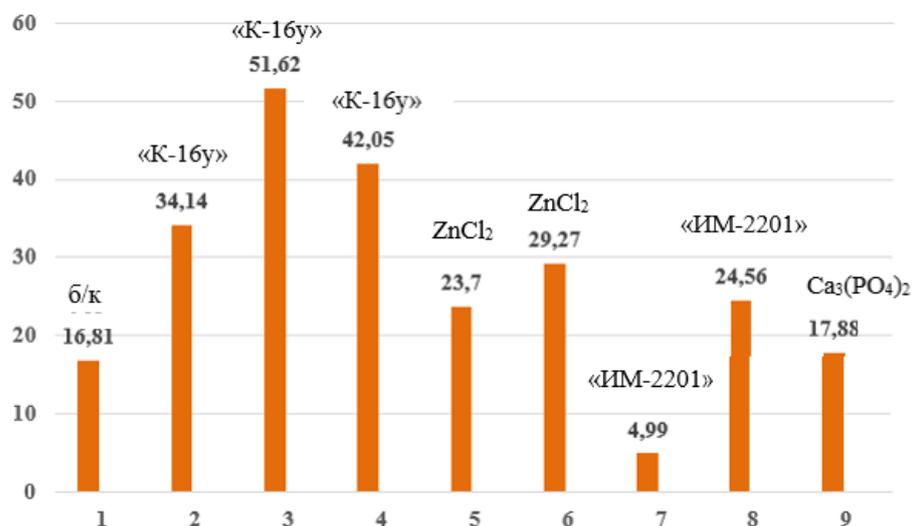


Рисунок 38 – Зависимость выхода циклопентанона от катализатора [42]

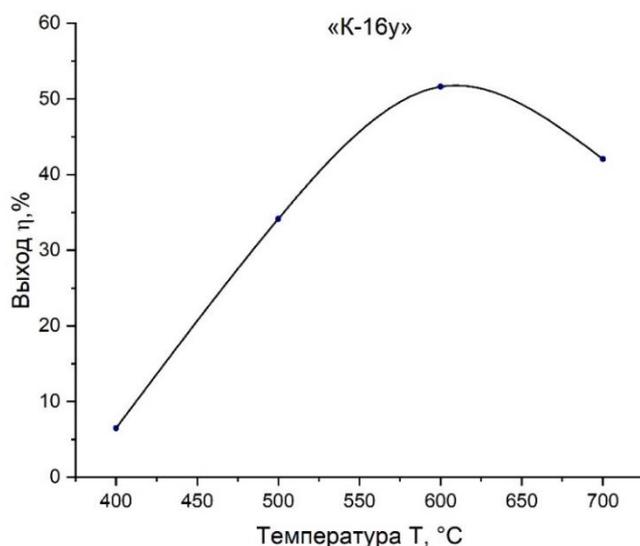


Рисунок 39 – График зависимости выхода циклопентанона от температуры пиролиза в присутствии катализатора «К-16у»

Таким образом, при проведении пиролиза в присутствии оксидов и солей металлов было выявлено, что наибольший выход циклопентанона достигается при использовании катализатора процесса дегидрирования «К-16у».

2.10 Исследование зависимости выхода циклопентанона от количества катализатора «К-16у»

Ранее было выявлено, что наибольший выход циклопентанона достигается при 600 °C в присутствии катализатора марки «К-16у» в количестве 0,03 г (1% от загрузки адипината кальция). Поэтому в ходе работы проводили исследование зависимости выхода целевого продукта от количества добавленного катализатора.

Эксперимент проводили при температуре 600 °C в присутствии катализатора марки «К-16у» в количествах 0,015 г (0,5%), 0,021 г (0,7%), 0,045 г (1,5%) и 0,06 г (2,0%).

После проведения пиролиза адипината кальция полученные продукты хроматографировали.

Хроматограммы полученных продуктов представлены на рисунках 40-43. Результаты проведенных экспериментов зависимости выхода циклопентанона от количества катализатора «К-16у» представлены в таблице 15. По табличным данным построен график зависимости выхода циклопентанона от количества катализатора марки «К-16у» (Рисунок 44).

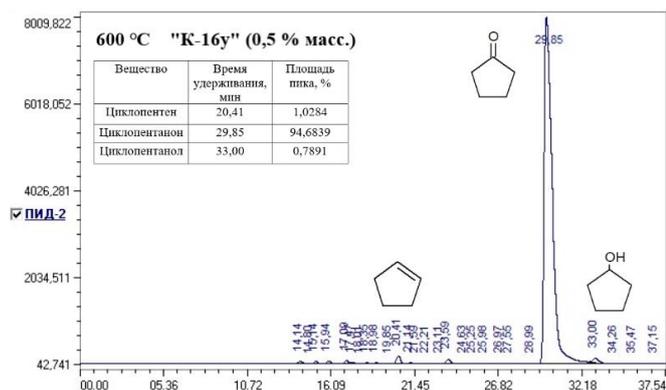


Рисунок 40 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии катализатора «К-16у» (0,5 %)

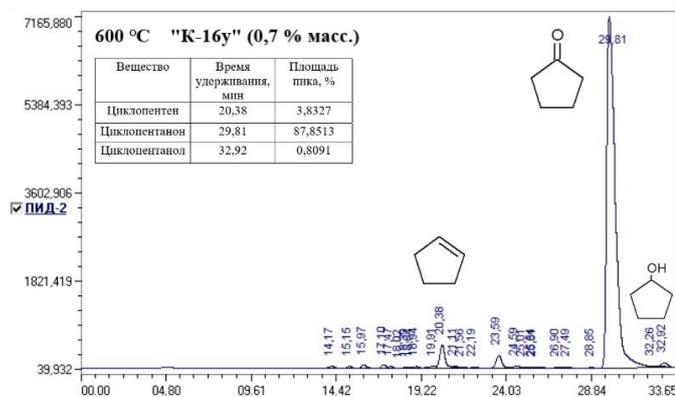


Рисунок 41 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии катализатора «К-16у» (0,7 %)

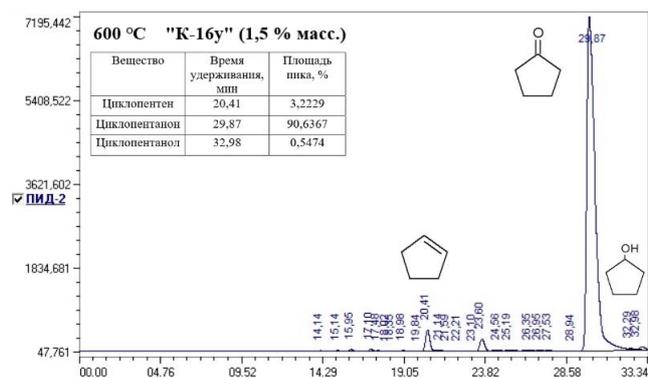


Рисунок 42 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии катализатора «К-16у» (1,5 %)

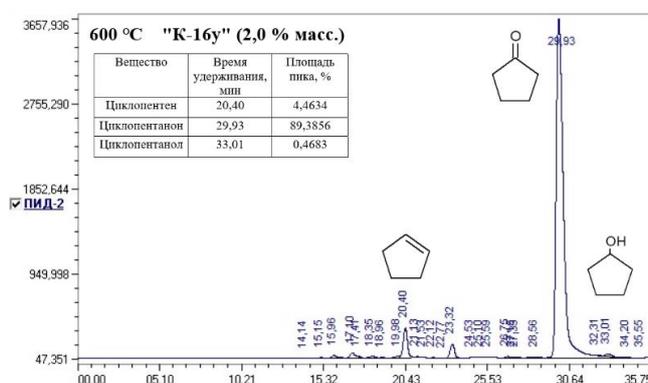


Рисунок 43 – Хроматограмма продукта, полученного в присутствии катализатора «К-16у» (2,0 %)

Таблица 15 – Результаты исследования зависимости выхода циклопентанона от количества катализатора «К-16у»

Катализатор		Масса жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор., %
Масса, г	% масс.		
0,015	0,5	0,41	28,35
0,021	0,7	0,46	29,51
0,030	1,0	0,73	51,61
0,045	1,5	0,41	27,14
0,060	2,0	0,32	20,89

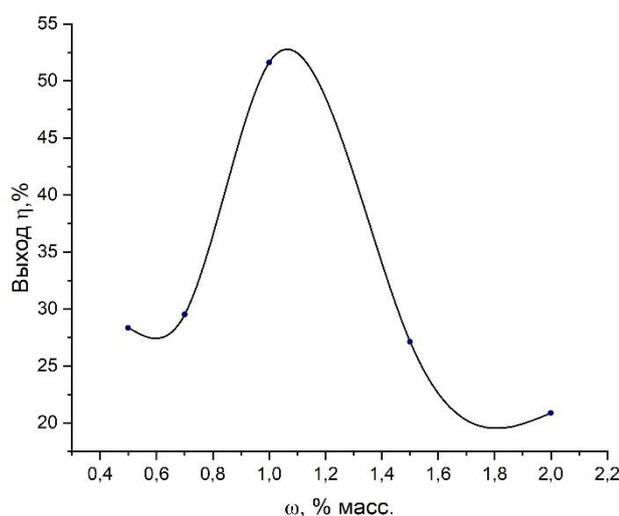


Рисунок 44 – График зависимости выхода циклопентанона от количества катализатора «К-16у»

При проведении пиролиза адипината кальция в присутствии различных количеств катализатора марки «К-16у» было выявлено, что наибольший выход продукта достигается при использовании 1 % масс. катализатора, при дальнейшем увеличении количества катализатора выход целевого продукта уменьшается. При использовании 1 % катализатора – скорость процесса образования технического продукта увеличивается и время процесса снижается до 1,5 часов. Наряду с циклопентаном образуется циклопентен, выход которого увеличивается с увеличением количества катализатора.

2.11 Анализ состава катализатора марки «К-16у»

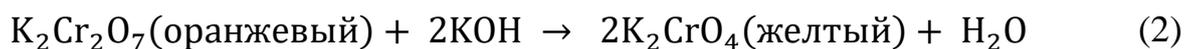
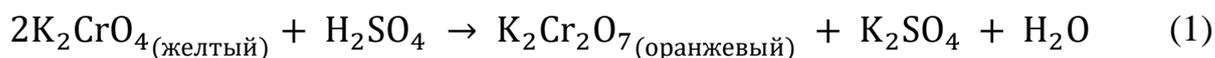
2.11.1 Качественный анализ состава катализатора

Катализатор марки «К-16у» имеет состав ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZnO}$). Для установления механизма реакции пиролиза с использованием данного катализатора исследовали его состав на наличие ионов хрома (VI).

В ходе исследования готовили водные вытяжки, содержащие катализатор (до и после пиролиза). Для приготовления водной вытяжки в двух химических стаканах с 50 мл воды смешивали 2 г катализатора, и 2 г

твёрдого продукта после пиролиза, содержащего катализатор соответственно. Полученные растворы встряхивали в течение 3 минут и нагревали при перешивании в течение 5 минут. Затем фильтровали через обессоленный бумажный складчатый фильтр. К работе по определению содержания хроматов и бихроматов в водной вытяжке приступали сразу после ее получения. Результаты качественного анализа катализатора «К-16у» представлены в таблице 16 [19].

Хроматы являются соединениями желтого цвета, дихроматы – оранжевого. В кислой среде хромат-ион переходит в дихромат-ион. В присутствии щелочи дихроматы снова становятся хроматами:



Для качественного определения содержания хроматов и бихроматов использовались следующие реакции:

1) при добавлении к раствору хромата раствора солей бария выпадает желто-белый осадок хромата бария, разлагающегося в сильноокислой среде:



2) при добавлении к раствору дихромата раствора соли серебра образуется осадок бордового цвета:

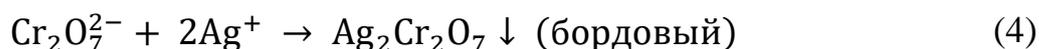


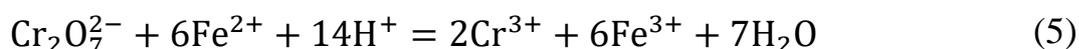
Таблица 16 – Результаты качественного анализа катализатора «К-16у»

Катализатор «К-16у»	Наличие бихромат-иона, +AgNO ₃	Наличие хромат-иона, +BaCl ₂
До пиролиза (исходный)	Красно-бардовый осадок	Желто-белый осадок
После пиролиза	- (следовые количества)	Желто-белый осадок

Таким образом, в ходе качественного анализа в исходном катализаторе было выявлено наличие хрома (VI). Наличие этих ионов объясняется тем, что катализатор марки «К-16у» является отработанным катализатором, и его точный состав неизвестен.

2.11.2 Количественный анализ состава катализатора

Определение содержания хрома (VI) основано на потенциометрическом титровании анализируемого раствора стандартным раствором соли железа (II) в сернокислой среде в присутствии фосфорной кислоты:

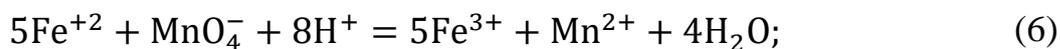


Для приготовления анализируемого раствора к 150 мл добавили 10 г катализатора марки «К-16у», полученный раствор нагревали при перемешивании в течение 10 минут и отфильтровывали через обессоленный бумажный складчатый фильтр. Полученный раствор имел желтую окраску, что указывало на содержание хроматов.

В качестве титранта было необходимо приготовить 0,005 н. раствор соли Мора (двойного сульфата железа (II) и аммония). Для этого 0,98035 г кристаллов соли Мора растворяли в 250 мл воды, к которой осторожно прибавили 5 мл H₂SO₄ (плотностью 1,84 г/см³). Затем разбавляли водой до 500 мл [34].

Для точного определения содержания железа (II) в соли мора проводили титрование приготовленного раствора соли раствором

перманганата калия. Метод основан на реакции окисления железа (II) перманганат-ионами в присутствии серной кислоты:



«В колбу для титрования пипеткой отобрали 20 мл раствора соли Мора, подкислили 10 мл 2н. серной кислоты и титровали раствором перманганата до появления бледно-розовой окраски. Титрование повторяли 3 раза и находили среднее значение. Количество железа m_{Fe} (г) вычислили по формуле» [35]:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{ПИП}}}, \quad (7)$$

где N_{KMnO_4} – нормальность раствора KMnO_4 , моль-экв/л;

$V_{\text{К}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{ПИП}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe})$ – молярная масса эквивалента железа, г/моль-экв.

$$m_{\text{Fe}} = \frac{0,052 \cdot 2,033 \cdot 392,14 \cdot 500}{1000 \cdot 20} = 1,03638681 \text{ г};$$

Концентрацию раствора соли Мора нашли по формуле:

$$C_{\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,03638681 \text{ г}}{392,14 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,0052858 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Для определения содержания хрома (VI) в колбу для титрования пипеткой перенесли 15 мл анализируемого раствора, подкислили его 15 мл 2н. H_2SO_4 , добавили 4 мл H_3PO_4 . Титровали стандартным раствором соли железа (II) до скачка потенциала электрода, погруженного в раствор [29].

Результаты титрования представлены в таблице 17, на основе этих данных построена кривая потенциметрического титрования (Рисунок 45).

Таблица 17 – Результаты титрования

V, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
E, мВ	740,3	750,2	751,3	754,3	757,6	768,2	770,5	772,0	773,1	773,5	774,1

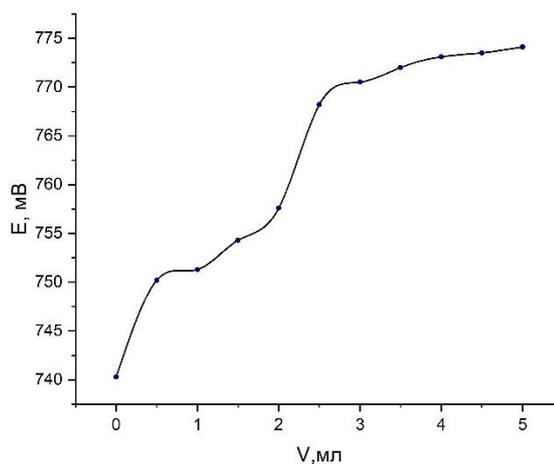


Рисунок 45 – Кривая потенциметрического титрования

Расчет количества хрома (VI) проводили по формуле:

$$m_{Cr} = \frac{H_{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O} \cdot V_{ЭКВ} \cdot M_{ЭКВ}(ZnCrO_4) \cdot V_K}{1000 \cdot V_{ПИП}}; \quad (8)$$

$$m_{Cr} = \frac{0,0052858 \cdot 2,2 \cdot 30,2338 \cdot 150}{1000 \cdot 15} = 0,0035158 \text{ г};$$

В 10 г катализатора содержится 0,0035158 г хромата цинка.

В таблице 18 представлено сравнение содержания хрома (VI) в катализаторе «К-16у» до и после процесса пиролиза.

Таблица 18 – Результаты количественного определения хрома (VI)

Данные	До пиролиза	После пиролиза
Масса катализатора, г	0,03	0,03
Содержание хрома (VI), г	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$

Таким образом, было проведен количественный анализ содержания хрома (VI) в катализаторе «К-16у», используемом в процессе пиролиза адипината кальция. Уменьшение количества хрома (VI) в процессе пиролиза и повышенная активность катализатора в первые часы контактирования обусловлены восстановлением ионов Cr^{+6} до Cr^{+3} с последующим растворением в шпинельной структуре железа и цинка.

2.11.3 Исследование катализатора методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В ходе эксперимента был проведен анализ катализатора «К-16у» методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (Таблица 19).

«Анализ проводился с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000 (рентгеновская трубка – анод Rh, кремниевый дрейфовый детектор)» [42].

Таблица 19 – Рентгенофлуоресцентный анализ катализатора «К-16у»

Analyte	Fe_2O_3	Cr_2O_3	ZnO	Na_2O	SO_3
Result, %	20,33	43,85	24,48	9,44	1,90

2.11.4 Определение гранулометрического (фракционного) состава катализатора

Измерения гранулометрического (фракционного) состава проводили на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-2000 (Shimadzu, Япония).

Гистограммы распределения частиц по размерам (первый замер) и кумулятивные кривые гранулометрического состава для катализатора «К-16у» представлены на рисунках 46, 47. В таблице 20 представлен гранулометрический состав катализатора [38].

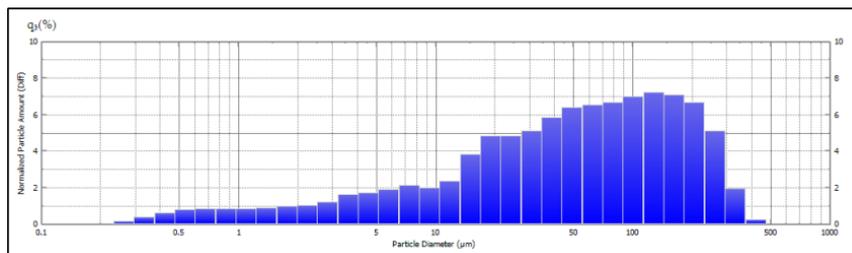


Рисунок 46 – Гистограмма распределения частиц по размерам катализатора «К-16у»

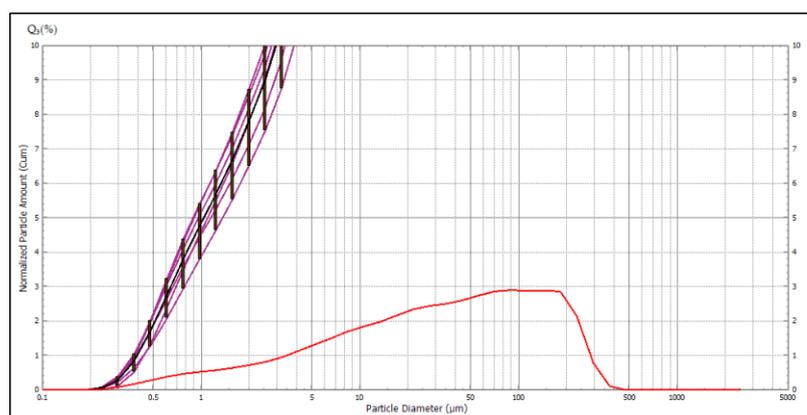


Рисунок 47 – Кумулятивная кривая гранулометрического состава катализатора «К-16у»

Таблица 20 – Гранулометрический состав катализатора «К-16у»

Катализатор	№ зам.	Диаметр частиц, мкм			
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	Средний диаметр частиц
«К-16у»	1	3,817	52,604	210,397	38,102
	2	2,890	46,662	175,202	31,147
	3	2,495	38,226	172,361	27,324
	4	2,759	41,395	222,735	30,626
	5	3,350	47,518	239,995	35,269
	6	2,601	41,238	196,627	29,371
	7	2,944	44,462	204,748	31,773
Среднее значение		2,979	44,586	203,152	31,945

Наибольший выход циклопентанона достигается при использовании катализатора «К-16у». В ходе измерения фракционного состава было

доказано, что у этого катализатора наиболее широкое распределение частиц по размерам.

Таким образом, катализаторы с более широким распределением частиц являются наиболее эффективными в процессе пиролиза адипината кальция.

2.12 Пиролиз адипината кальция в атмосфере азота

В ходе работы был изучен процесс пиролиза адипината кальция в атмосфере инертного газа азота в присутствии катализатора «К-16у» в периодическом реакторе. Пиролиз проводили в электрической печи с использованием кварцевого реактора при различных температурах 500 и 600 °С и времени контакта 2 часа. Загрузка адипината кальция и масса катализатора составляли 3,0 г и 0,03 г соответственно. Для сбора полученного продукта использовали коническую колбу. Со временем в колбе происходило образование жидкого продукта светло-коричневого цвета, имеющего характерный запах [36].

Хроматограммы, полученных в ходе исследования образцов, представлены на рисунках 48 и 49. Сравнение полученных результатов пиролиза адипината кальция в атмосфере азота и воздуха в реакторе периодического действия представлено в таблице 21.

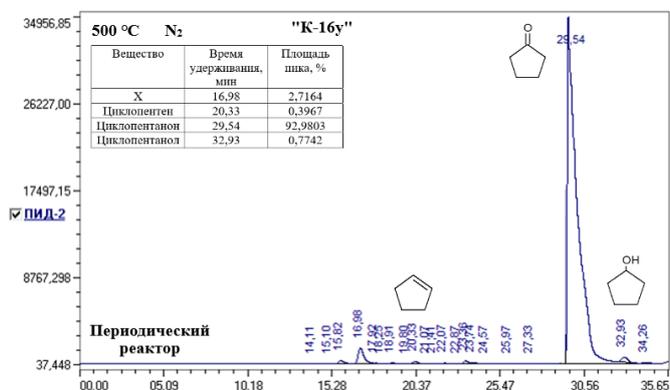


Рисунок 48 – Хроматограмма жидкого продукта, полученного при 500 °С в атмосфере азота

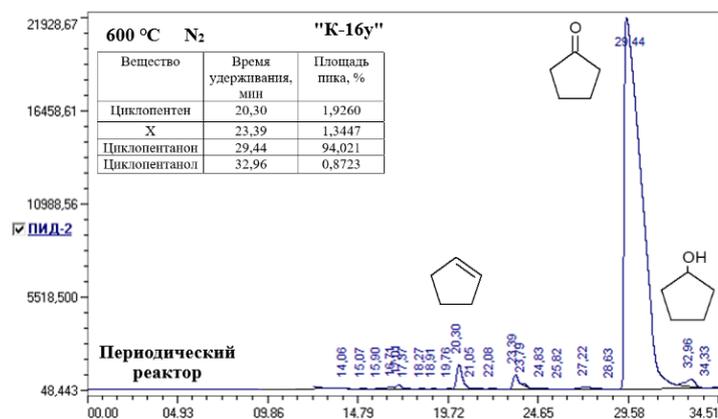


Рисунок 49 – Хроматограмма жидкого продукта, полученного при 600 °С в атмосфере азота

Таблица 21 – Сравнение результатов пиролиза в атмосфере воздуха и азота в реакторе периодического действия

Атмосфера	Температура процесса, °С	Катализатор (1 % масс.)	Масса полученного жидкого продукта, г	Выход циклопентанона от теор., %
Воздух	500	«К-16у»	0,50	34,14
	600		0,73	51,62
Азот	500		0,38	25,81
	600		0,47	32,26

При сравнительном анализе результатов пиролиза в реакторе периодического действия было выявлено, что выход циклопентанона в атмосфере инертного газа (азота) уменьшается в 1,32 и 1,60 раза при температурах 500 и 600 °С соответственно, по сравнению с выходом продукта в воздушной атмосфере.

Образования активных центров на поверхности катализатора в отсутствие кислорода не происходит, что приводит к снижению выхода циклопентанона в атмосфере азота. Процессы дегидрирования протекают в углеводородной атмосфере, а не в атмосфере инертного газа.

2.13 Анализ продуктов пиролиза

Наличие циклопентанона в продуктах пиролиза было доказано в ходе хроматографического анализа при сравнении со стандартным образцом циклопентанона. При исследовании продуктов пиролиза было обнаружено образование побочных продуктов: циклопентанола и циклопентена, структура которых была доказана хроматографически при сравнении с образцами, полученными в ходе трехстадийного синтеза.

Для дополнительного доказательства структуры данных соединений пробы были проанализированы методами ЯМР-спектроскопии с использованием спектрометра «Bruker Avance III 400» в CDCl_3 (Рисунок 50), а также ИК-спектроскопии с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра «ФСМ 1201» (Рисунок 51).

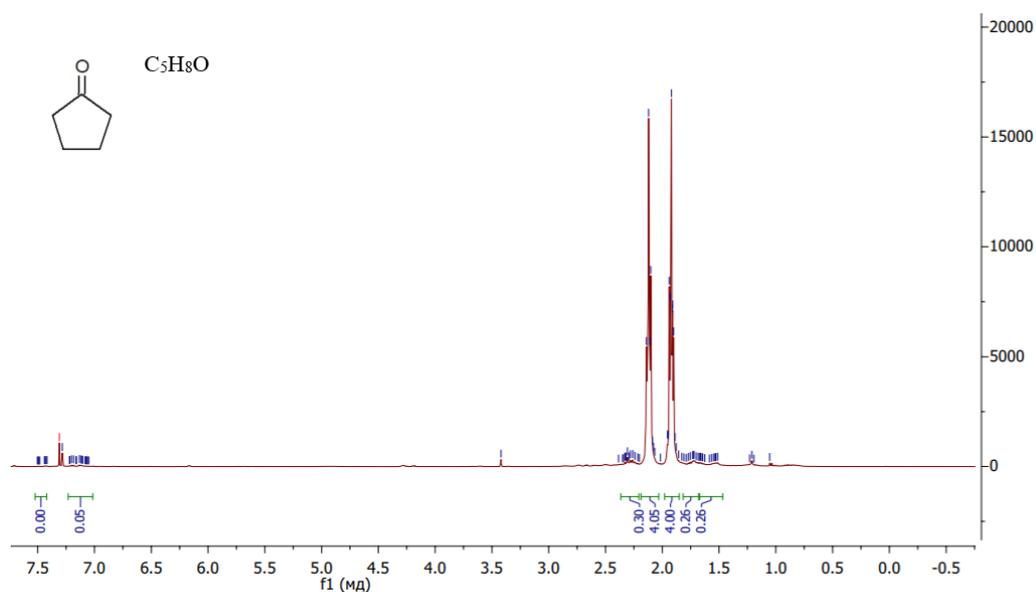


Рисунок 50 – Спектр ЯМР ^1H продукта пиролиза

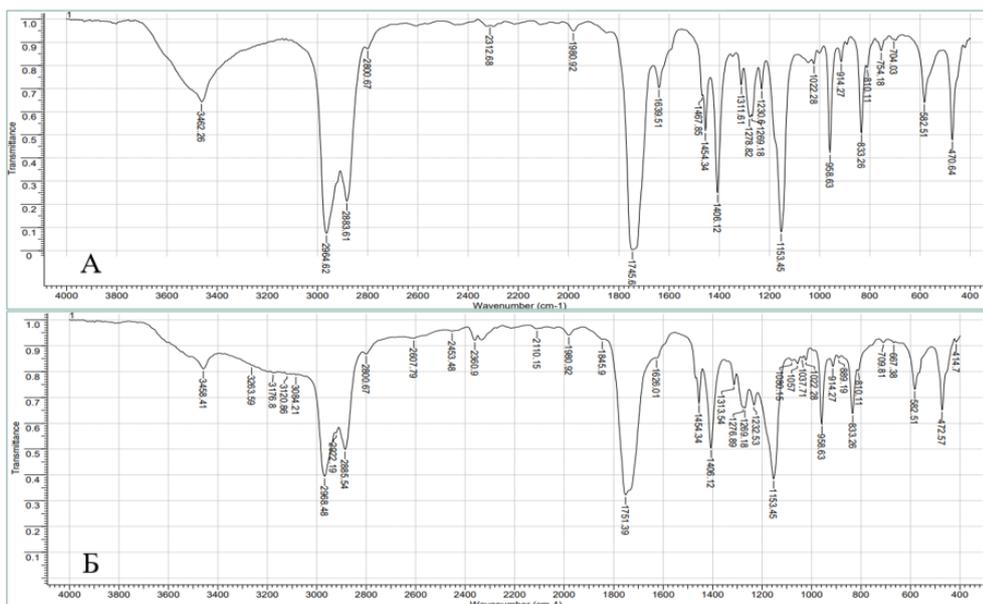


Рисунок 51 – ИК-спектр стандартного циклопентанона (А) и продукта пиролиза (Б)

Также был проведен анализ методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хромато-масс-спектрометра «Shimadzu GCMS-QP2010» с ионизацией электронным ударом (Рисунок 52).

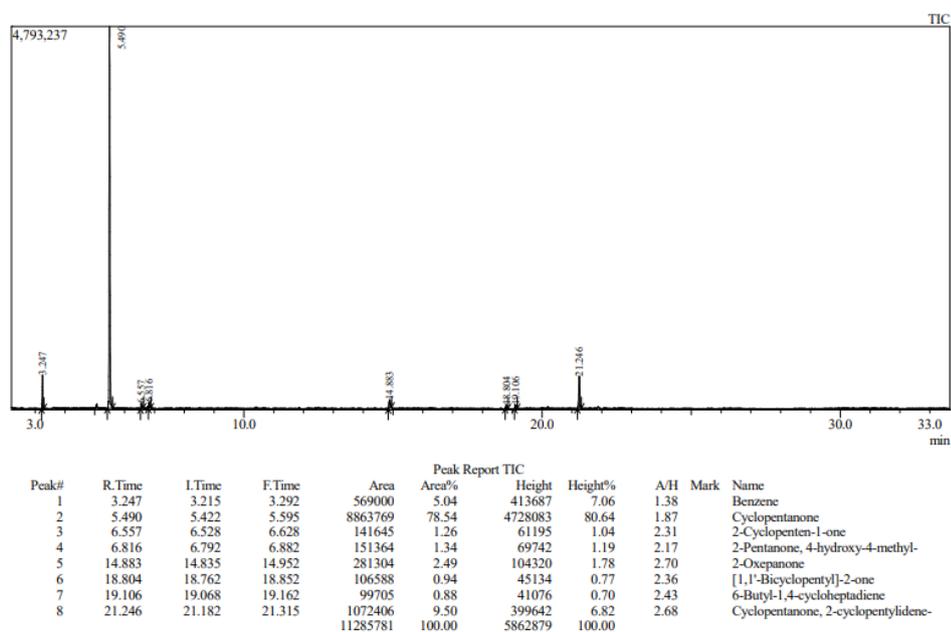


Рисунок 52 – ГХ-МС-анализ продукта пиролиза

В ходе анализа различными методами было обнаружено и доказано содержание в пробе побочных продуктов, таких как циклопентен, цикlopентанол, 2-циклопентен-1-он, капролактон и др.

Модифицированный механизм декарбосилирования адипиновой кислоты представлен на рисунке 53. В ходе депротонирования субстрата адипиновой кислоты образуется моноадипинат. Атака карбоксильной группы кислоты карбанионом, образующимся при отщеплении диоксида углерода, приводит к образованию неустойчивого депротонированного гидрата циклопентанона. При его разложении образуется циклопентанон [27].

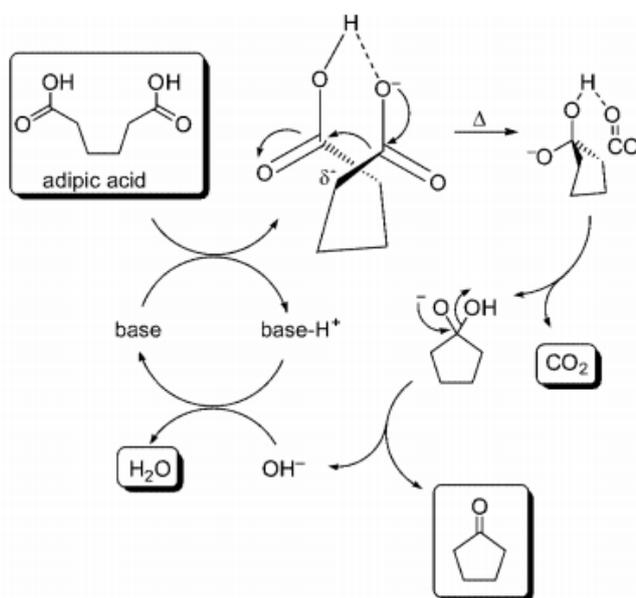


Рисунок 53 – Механизм декарбосилирования адипиновой кислоты

Результаты анализов и литературные данные позволяют предложить следующий механизм разложение адипината кальция в процессе пиролиза, представленный на рисунке 54.

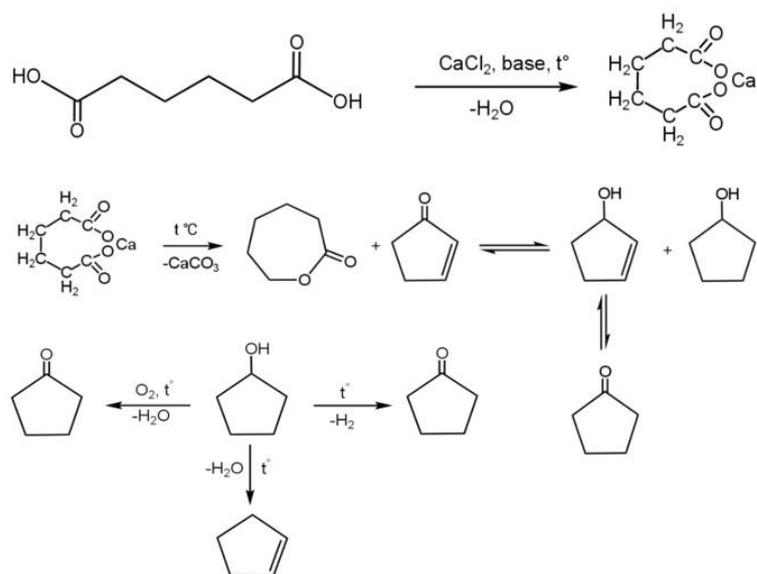


Рисунок 54 –Механизм разложения адипината кальция

Адипинат кальция подвергается внутримолекулярной конденсации с декарбоксилированием, на данной стадии возможно образование циклопентенона, разложение которого приводит к образованию спирта – циклопентанола, а также енола – циклопентен-1-ола, склонного к спонтанному таутомерному переходу в циклопентанон. Образующийся циклопентанол, при повышенных температурах может подвергаться внутримолекулярной дегидратации с образованием циклопентена. Циклопентанон образуется в ходе дегидрирования или каталитического окисления циклопентанола кислородом в присутствии катализаторов пиролиза.

2.14 Выводы по разделу

В разделе Экспериментальная часть проведен анализ исходного сырья – чистой адипиновой кислоты и адипиновой кислоты, содержащейся в техническом водно-кислом стоке. Проведен синтез кальциевой соли адипиновой кислоты и ее исследование методами дериватографии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Представлены результаты различных серий опытов пиролиза адипината кальция в присутствии катализаторов на основе солей металлов и приготовленных катализаторов на основе алюмината хрома. Подобраны наиболее эффективные катализаторы процесса, их оптимальная загрузка, а также температура процесса. Проведен анализ фракционного состава катализаторов на основе алюмината хрома и доказана корреляция эффективности катализатора с гранулометрическим составом.

Исследована возможность использования в процессе пиролиза катализатора дегидрирования марки «К-16у». В результате различных серий опытов доказано, что наиболее селективным катализатором является катализатор «К-16у». Приведены графические зависимости выхода циклопентанона от загрузки катализатора и температуры процесса. Проведен качественный и количественный анализ состава катализатора «К-16у» и рассмотрен его гранулометрический состав.

При проведении процесса пиролиза в атмосфере азота наблюдается снижение выхода циклопентанона, что связано с отсутствием образования активных центров на поверхности катализатора.

При исследовании продуктов пиролиза методами хроматографического анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии доказано содержание циклопентанона. Сделано предположение о содержании побочных продуктов, таких как, циклопентанол и циклопентен. Их присутствие подтверждено анализом продукта методом хромато-масс-спектрометрии. По результатам анализов представлен механизм процесса пиролиза адипината кальция.

Заключение

В представленной работе рассмотрен вопрос расширения и дополнения возможностей реакции Ружички, а также повышения селективности процесса за счет использования катализаторов на основе оксидов металлов, в том числе катализаторов процесса дегидрирования.

Проведен литературный поиск по теме исследования. Рассмотрен способ получения циклопентанона в ходе пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов.

Проведены различные серии экспериментов по подбору оптимальной загрузки катализатора и температуры процесса. Выбрана оптимальная температура процесса пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты. Предложены и испытаны различные типы катализаторов для процесса пиролиза, включающие катализаторы на основе оксидов металлов, приготовленные катализаторы на основе алюмината хрома и катализаторы процесса дегидрирования.

Показано, что наибольшую активность и селективность проявляют катализатор дегидрирования «К-16у» и приготовленный катализатор на основе алюмината хрома (образец 3). Доказана корреляция эффективности катализаторов с их фракционным составом.

Показано снижение выхода циклопентанона в ходе пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты в атмосфере азота, что связано с отсутствием образования активных центров на поверхности катализатора в присутствии инертного газа.

Проведен анализ продуктов пиролиза методами хроматографического анализа, ИК- и хромато-масс-спектрологии, доказано содержание циклопентанона побочных продуктов, таких как, циклопентанол и циклопентен. По результатам анализов представлен механизм процесса пиролиза.

Список используемой литературы

1. Анализ распределения частиц по размерам: [Электронный ресурс] // Microtrac. URL: <https://www.microtrac.com/ru/knowledge/page-particle-size-distribution/>. (Дата обращения 19.02.2023).
2. Бабенко В.С., Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Изучение термостабильности алюмохромовых катализаторов для процесса одностадийного дегидрирования н-бутана // Катализ в промышленности, 2009, № 1, С. 43-49.
3. Байрамгулова, Р. И. Катализаторы дегидрирования легких алканов / Р. И. Байрамгулова, Е. Ф. Трапезникова // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2019. – № 4. – С. 173-196. – DOI 10.17122/ogbus-2019-4-173-196.
4. Баффингтон Р., Уилсон М. Детекторы для газовой хроматографии: Пер. с нем. - М.: Мир, 1993. - 80 с.
5. Голодников Г.В. Практические работы по органическому синтезу. Учебное пособие. Под редакцией К.А. Оглоблина. Л., Издательство ЛГУ, 1976. – 376 с.
6. Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Переработка капролактамосодержащих стоков в адипиновую кислоту. Экология и промышленность России. 2008. - 9 с.
7. Зарипов Р.Р., Назаров А.А., Поникаров С.И. Катализаторы, применяемые при каталитическом дегидрировании парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – С. 67-70.
8. Ильин В.М. Дегидрирование бутенов в бутадиен с использованием промотированных железоксидных катализаторов // Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук., Уфа. – 2006. – 123 с.

9. В. М. Ильин, В. А. Веклов, И. Н. Павлова / Изменение свойств алюмохромового катализатора ИМ-2201 при эксплуатации в промышленных блоках дегидрирования изо- пентана // Катализ в промышленности. – 2005. – № 4. – С. 47-51.

10. Карасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию: Пер. с англ. -М.: Мир, 1993. - 237 с.

11. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

12. Когай Т.И., Васильева Н.Ю. Синтез, очистка и идентификация органических соединений: методические указания // Краснояр. гос. ун-т; Красноярск, 2005. – 90 с.

13. Коллоидная химия: примеры и задачи: [учеб. пособие]/[В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева ; науч. ред. В. Ф. Марков]; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 188 с.

14. Кондратьева А.А. Исследование процесса пиролиза адипината кальция при разных температурах / А. А. Кондратьева, А. А. Голованов, И. В. Цветкова // Globus. – 2021. – Т. 7, № 4(61). – С. 32-35.

15. Кондратьева А.А., Лезина Е.Ю. Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов дегидрирования / А.А Кондратьева // сборник «Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера». В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.). / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 351-352.

16. Кондратьева А.А. Получение циклопентанона в присутствии оксидов металлов / А. А. Кондратьева // Молодежь. Наука. Общество - 2021 : Сборник студенческих работ Всероссийской студенческой научно-практической междисциплинарной конференции, Тольятти, 20–24 декабря 2021 года / Отв. за выпуск С.Х. Петерайтис. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2023. – С. 843-848.

17. Кричковская Л.В. Основы органической химии / Л.В. Кричковская, С.А. Петров, Я.П. Нижник. – Х. НТУ «ХП», 2017. – 495 с.

18. Леванова С.В., Соколов А.Б. Получение пластификатора из отходов производства капролактама. // Экол. и промышл. России, июль 1999. – С. 22-23.

19. Литманович А.А., Литманович О.Е. Аналитическая химия: Ч. 1: Качественный химический анализ: Методическое пособие / МАДИ, (ГТУ) – М., 2007. 32 с.

20. Мингалиева Р.М. Методы определения состава и свойств катализаторов: учебно-методическое пособие/Р.М. Мингалиева – Нижнекамск: НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2018. – 48 с.

21. Мирошниченко И.И., Федотов Ю.А., Горшкова Е.В., Иващенко А.А. Хроматомасс-спектрометрия в фармакокинетических исследованиях. Качественная Клиническая Практика. 2008. – С. 29-36.

22. Определение гранулометрического состава дисперсных материалов: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Оборудование производств редких элементов» для студентов IV курса, обучающихся по специальности 240501 Химическая технология материалов современной энергетики / сост. Кантаев А.С., Брус И.Д.; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 12 с.

23. Патент № 2398759 С2 Российская Федерация, МПК С07С 67/00, С07F 9/40. Способ получения метиловых эфиров органических кислот : № 2008138275/04 : заявл. 25.09.2008 : опубл. 10.09.2010 / О. Ю. Растегаев, В. Н. Чупис, Н. С. Симоненко, С. Н. Черников ; заявитель Федеральное государственное учреждение "Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии".

24. Патент № 2569347 Российская Федерация. Способ измерения удельной поверхности материалов / В.П. Исаков, И.Э. Галев., Е.Н. Любезнова, Е.Н. Федоров. Опубл. 20.11.2015.

25. Пахомов Н.А. Дегидрирование парафинов С2-С4 на Cr2O3/Al2O3 катализаторах // Журн. Газохимия. – 2008. – вып. 4 (3). – С. 66 – 69.

26. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006. – С.87-130.

27. Платэ А.Ф. Синтез органических препаратов. Сборник 3, М.: Иностранная литература, 1952. - 581 с.

28. Платэ А.Ф., Синтез органических препаратов. Сборник 4, М.: Иностранная литература, 1953. - 659 с.

29. Потенциометрический метод анализа [Текст]: учебно-метод. пособие для студентов направлений подгот. «Наноинженерия», «Нанотехнологии и микросистемная техника», спец. «Судебная экспертиза» / Т. А. Ермакова, В. В. Акатьев, В. Т. Фомичев, Е. С. Дрючков; Федер. гос. авт. образоват. учреждение высш. образования «Волгогр. гос. ун-т», Ин-т приоритет. технологий, Каф. судеб. экспертизы и физ. материаловедения. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2020. – 28 с.

30. Роул А. Основные принципы анализа размеров частиц / А. Роул // Техническая аннотация Malvern Instruments Limited. 2009. – 12 с.

31. Ружички Реакция // Краткая химическая энциклопедия. Ред.кол. И.Л. Кнунянц (отв.ред.) и др. М., «Советская Энциклопедия», Т.4., 1965. – С.720-721.

32. Румянцев В. Гранулометрический анализ с помощью лазерных анализаторов серии Sald компании Shimadzu / В. Румянцев // Аналитика, выпуск 6 (13). 2013. – 60-62 с.

33. Сумарченкова И.А. Изучение методов переработки отходов производства капролактама: дис. канд. хим. наук. – Самара, 2005. 114 с.

34. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Под редакцией Гривы З.И. М.: Химия, 1967. - 144 с.

35. Сыроватский И.П. Использование окислительно-восстановительных методов для количественного анализа лекарственных средств: учебное пособие / И. П. Сыроватский, Ю.А. Гончикова; ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2017. – 35 с.

36. Цветкова И.В., Голованов А.А., Кондратьева А.А. Study of the process of pyrolysis calcium adipate in a nitrogen atmosphere// MOSM2022 VI Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов»: научно-практическая конференция (Екатеринбург, 7-11 ноября, 2022 года): сборник тезисов. Екатеринбург, 2022.

37. Юнникова, Л.П. Органический синтез: учебное пособие. – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2017. - 126 с.

38. Golovanov A.A., Tsvetkova I.V, Kondrateva A.A., Orlova D.D. Pyrolyse von Calciumadipat in Gegenwart von Katalysatoren auf Basis von Chromaluminaten // DEUTSCHE internationale Zeitschrift für zeitgenössische Wissenschaft №41, 2022. P.7-11.

39. Method of utilization of acidic wastewater of caprolactam production: Pat. 2039740 Rus. Federation / Kisil IM, Preobrazhensky VA, Zolin VS,

Gorodetskaya NI, Davydov YuI, Polikarpov AV, Salomykov VI. – № 93009600/04; filed 02.24.1993; publ. 07.20.1995.

40. Ruzicka L., M. Stoll, H. Schinz. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes II. Synthese der carbocyclischen Ketone vom Zehner- bis zum Achtzehnering // *Helvetica chimica acta* 9.1, 1926. – P. 249–264.

41. Sparkman David, Penton Zelda, Kitson Fulton G. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide 2nd Edition* / Academic Press; 2nd edition, April 13, 2011. 632 P.

42. Tsvetkova I.V., Golovanov A.A., Kondrateva A.A., Chirkunova N.V. Obtaining cyclopentanone in the presence of metal oxides // *Chimica Techno Acta* 2021, vol. 8(4), № 20218410

43. Tsvetkova I.V., Golovanov A.A., Reznikova N.S., Chirkunova N.V. Obtaining cyclopentanone from acidic wastewater of caprolactam production // *Chimica Techno Acta*. 2020. Vol. 7, no. 4. P.177–179.