

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)
18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки, специальности)
Химия и технология продуктов основного органического и
нефтехимического синтеза

(направленность (профиль)/специализация)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: «Разработка технологии получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-
1Н-карбазола»

Студент (ка)	Ю. Ю. Сотонкина _____ (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
Научный руководитель	д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)

Руководитель магистерской
программы д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)
« ____ » _____ 20 ____ г.

Допустить к защите
заведующий кафедрой
«Химия, химические процессы и технологии»,
д.х.н., проф. Остапенко Г.И. _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)
« ____ » _____ 20 ____ г.

Тольятти, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 Возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и накопители энергии	6
1.1.1 Возобновляемые источники энергии (ВИЭ).....	6
1.1.2 Способы хранения электрической энергии.....	10
1.1.3 Обзор технологий хранения водорода	14
1.1.4 Аспекты экономики способов хранения водорода	22
1.2 Стратегия, основанная на гетероциклических органических соединениях.....	23
1.3 Методы синтеза карбазола и его производных	32
2.1 Синтез N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола	47
2.1.1 Получение 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола.....	47
2.1.2 Оптимизация синтеза N-этил-1H-карбазола.....	47
2.1.3 Препаративная наработка N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола..	50
2.2 Материальный баланс процесса получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола	50
2.2.1 Стадия алкилирования	50
2.3.2 Стадия получения 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола	55
3.1 Схема установки получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола.	57
3.2 Лабораторный контроль процесса получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола	59
3.3 Рекомендации по подбору оборудования для реализации химико-технологического процесса получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола.....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
Список используемой литературы и источников.....	62

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей работе используются следующие сокращения:

Ph Фенил

Et Этил

Pr Пропил

i-Pr Изо-пропил

ДМФА Диметиформамид

ТГФ Тетрагидрофуран

1,2-ДХЭ 1,2-Дихлорэтан

ДМСО Диметилсульфоксид

EtOAc Этилацетат

ЛОСН Жидкие органические носители водорода

ВЭЖХ Высокоэффективная жидкостная хроматография

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В связи с тем, что существует вероятность истощения запасов топливных энергетических ресурсов, возобновляемые источники энергии становятся все более востребованными. Но при переходе к возобновляемым источникам энергии существует ряд сложностей: неравномерность генерации, малый удельный энергетический поток, и как следствие высокие капитальные затраты и большие площади электростанций, использующих в качестве источника энергии ВИЭ. Для их преодоления необходимо создание накопителя энергии, который обеспечил бы возможность создания автономных объектов с применением ВИЭ. Наиболее перспективным методом хранения энергии считается водород, но хранения водорода также является не простой задачей. В настоящее время многие ученые рассматривают способ хранения водорода в жидкостеносителе (ЛОНС). В качестве жидкостеносителя применяют N-этилкарбазол.

К сожалению, данное вещество не производится на территории Российской Федерации. Поэтому разработка способа получения N-этилкарбазола для проведения дальнейших исследований и разработки технологии гидрирования и дегидрирования N-этилкарбазола является приоритетной задачей. Разработанный способ является не требующим применения дорогостоящего сырья, а также протекает в мягких условиях, не требующих больших затрат энергии.

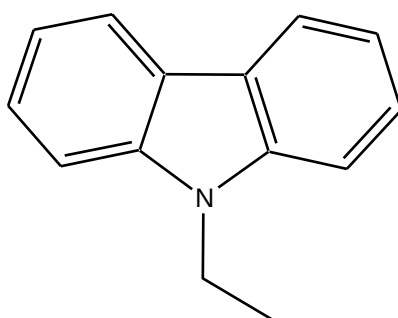
Цель и задачи. Цель: Разработка способа получения представителя водородакцептирующих органических веществ — N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола.

В задачи данного исследования входит:

- Формирование обзора по основным способам получения производных N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола;

- Разработка технологической схемы и технологической карты для наработки N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола в количестве 100 кг;
- Составление материального баланса всех стадий получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола.

Объект и предмет исследования. В соответствии с целью, объектом данного исследования является N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол, который применяется в качестве жидкости-носителя водорода.



Предметом исследования является реакция алкилирования 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола.

Новизна исследований. Разработана технологическая схема получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола, необходимого для проведения исследования и разработки технологии гидрирования и дегидрирования N-этилкарбазола, применяемого в качестве жидкости-носителя.

Методы проведения исследований При выполнении данного исследования применен такой метод, как изучение и обобщение литературы для обзора по основным способам получения производных N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола, а также были проведены лабораторные исследования.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и накопители энергии

1.1.1 Возобновляемые источники энергии (ВИЭ)

В современном мире, в связи с истощением невозобновляемых источников ископаемого топлива, растет спрос на возобновляемые источники энергии. С данной проблемой человечество впервые столкнулось к концу XX века. Следует отметить, что все существующие традиционные источники энергии возможно рано или поздно закончатся, особенно в условиях постоянного роста потребностей. Но это не единственная причина роста доли возобновляемой энергии в мировые энергетике. На данный момент специалистами отмечаются следующие причины перехода на возобновляемые источники энергии [1]:

- Рост промышленности;
- Возрастание финансовых затрат для разведки неизвестных месторождений, в связи с наукоемкими технологиями и необходимостью проведения большого объема буровых работ;
- Экологические проблемы, связанные с добычей полезных ископаемых и сжиганием ископаемого топлива;
- Глобальное потепление из-за большого количества выбросов CO_2 в атмосферу.

Следует обратить внимание и на то, что уровень энергопотребления на единицу сопоставимого внутреннего валового продукта (ВВП) в России превышает этот же показатель в США в 4 раза. Это свидетельствует о высокой энергоемкости внутреннего валового продукта по сравнению с развитыми странами и о низких показателях энергетической эффективности экономики России. Одним из решений данной проблемы является применение энергоэффективных технологий с применением возобновляемых источников энергии [2].

Основные значимые показатели развития ВИЭ представлены в таблице 1. За период 2004–2012 годов общая установленная мощность электростанций на базе ВИЭ без ГЭС составила 480 ГВт при среднегодовом росте к предыдущему году 27%. Основные значимые показатели развития ВИЭ представлены в таблице 1 [3].

Таблица 1- Основные значимые показатели развития ВИЭ.

Показатели	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Инвестиции в новые проекты (ежегодно). \$ млрд	30	60	55	106	130	161	227	279	244
Мощность электростанций на базе ВИЭ (без ГЭС). ГВт	99	116	136	163	180	250	315	395	680
Мощность фотоэлектрических станций (ФЭС). ГВт	2.0	3.5	5.1	7.6	16	23	40	71	130
Мощность ветровых электрических станций (ВЭС). ГВт	48	59	74	94	121	159	198	238	318
Тепловая мощность солнечных водонагревательных установок ГВт (тепла.)	77	88	105	125	145	180	195	223	255
Количество стран, установивших государственную цель в использовании ВИЭ	45	52	Н. д.	68	75	85	109	118	138

2015 год был рекордным. По данным отчёта Global Status Report, который был представлен в Сан-Диего, США, развитие ветровой, солнечной и гидроэнергетики находится на подъеме. За 2015 год по всему миру были

построены электростанции с общей мощностью 147 гигаватт (ГВт). Это соответствует производственной мощности 147 крупных ядерных реакторов. На долю энергии ветряных электростанций приходится 63 ГВт, солнечных электростанций – 55 ГВт и гидроэнергии – 16 ГВт.

Лидерами в области строительства новых электростанций на базе возобновляемых источников энергии в прошлом году были Китай, США, Япония, Великобритания и Индия. А если рассчитывать новые электростанции по отношению к установленной мощности на душу населения, то на конец 2015 года в счете вели европейские страны: Дания, Германия, Швеция, Испания и Португалия. В предыдущие годы они особенно активно инвестировали в возобновляемые источники энергии.

Благодаря построенным в 2015 году электростанциям, возобновляемые источники во всем мире дают уже почти 6.9 % электроэнергии. Это на один процент больше, чем годом ранее. В Европе, доля возобновляемых источников энергии в генерации электроэнергии уже достигает 44%. В 2010 году эта цифра едва достигала 24%. Германия в настоящее время производит более трети электроэнергии при помощи возобновляемых источников энергии [4].

По данным на начало 2016 г., совокупная установленная мощность в России по всем видам генерации составляла 225 ГВт, из них лишь 1% приходится на долю ВИЭ, в том числе 0.6% – биомасса, 0.3% – малые ГЭС, 0.1% – ветряная, солнечная электроэнергетика и геотермальные источники. В то же время распоряжением Правительства РФ от 28 мая 2013 г. №861-р предусмотрено, что доля зеленой энергетики на оптовом рынке к 2020 году должна составить 2.5%, или около 6 ГВт. Для достижения этих значений с 2013 г. создана система поддержки ВИЭ на российском оптовом энергетическом рынке: ежегодно проходит отбор ветровых электростанций, солнечных электростанций и малых ГЭС, которые могут заключить договоры на поставку мощности, гарантирующие возврат инвестиций за счет

повышенных платежей потребителей. Вначале 2015 г. правительством также были приняты меры по поддержке ВИЭ на розничном рынке. Так было закреплено обязательство сетевых компаний покупать электроэнергию, выработанную на основе ВИЭ, по заданным тарифам с целью компенсации потерь в электрических сетях. Однако требования для расчета таких тарифов еще не приняты. Механизм поддержки распространяется на объекты зеленой энергетики, использующие биогаз, биомассу, свалочный газ, энергию солнца, ветра, и на малую гидроэнергетику. [5]

Использование ВИЭ имеет как преимущества, так и недостатки. К преимуществам относятся повсеместная распространенность большинства их видов, экологическая чистота. Эксплуатационные затраты по использованию нетрадиционных источников не содержат топливной составляющей, так как энергия этих источников как бы бесплатная. Отрицательные качества - это малая плотность потока (удельная мощность) и изменчивость генерации энергии во времени у большинства ВИЭ. Первое обстоятельство заставляет создавать большие площади энергоустановок, «перехватывающие» поток используемой энергии (приемные поверхности солнечных установок, площадь ветроколеса, протяженные плотины приливных электростанций и т.п.). Это приводит к большой материалоемкости подобных устройств, а, следовательно, к увеличению удельных капиталовложений по сравнению с традиционными энергоустановками. Если производить расчет солнечной электростанции, исходя из данных по уровню инсоляции за декабрь (месяц с самой низкой инсоляцией), то необходима огромная площадь для расположения солнечных панелей, а также появляется избыток электроэнергии в летний период. Но повышенные капиталовложения впоследствии окупаются за счет низких эксплуатационных затрат. Больше неприятностей доставляет изменчивость во времени таких источников энергии, как солнечное излучение, ветер, приливы, сток малых рек, тепло окружающей среды. Например, генерация электрической энергии

солнечными панелями зависит от времени года и времени суток. Говоря о производстве электроэнергии, следует заметить, что она представляет собой весьма специфический вид продукции так как фундаментальная научно-техническая проблема аккумулирования электроэнергии в больших количествах пока не решена. Местный потенциал для установки возобновляемых источников энергии распределен географически неравномерно и поэтому часто есть несоответствие между уровнем потребления энергии (в зависимости от плотности населения и уровня индустриализации) и количеством генерируемой возобновляемой энергии. Очевидно, что с переходом к более высокой доли возобновляемых источников энергии, таких как ветер или солнечный свет будет расти доля децентрализованного энергоснабжения. [13]

1.1.2 Способы хранения электрической энергии

В современном мире, для хранения избытков вырабатываемой электрической энергии, чаще всего применяются аккумуляторы следующих видов: литиевые, гелевые.

Принцип действия гелевого аккумулятора идентичен кислотному, разница лишь в электролите. В гелевых аккумуляторах в электролит добавлены химические элементы, которые обеспечивают ему состояние геля. Существует два вида данных аккумуляторов. Первый тип означает как GEL аккумуляторы. У этих батарей желеобразное состояние электролита вызвано добавлением в него двуокиси кремния. Данные аккумуляторы обладают небольшим циклическим ресурсом. В некоторых случаях GEL аккумуляторы способны выдержать до 800 циклов заряда-разряда без потери энергоемкости. А для подзарядки этого аккумулятора превышение напряжения губительно. Гель просто тает и обратного процесса не получится добиться. К тому же эксплуатация при сильном морозе также недопустима,

потому что гель застывает, теряет свои характеристики и это сразу же приводит к уменьшению мощности примерно в 2 раза.

Второй тип гелевых аккумуляторов обозначается как AGM аккумуляторы. У этих батарей в качестве электролита используется кислота, но сам электролит находится в специальном сепараторе, сделанном из стекловолокна. Данный сепаратор удерживает в себе электролит, чтобы он не мог растекаться. Этот аккумулятор полностью безопасен от паров, поскольку он удерживается в порах сепаратора и дальнейшем снова используется в химических реакциях. Данные АКБ способны выдержать цикл заряда-разряда всего 400 раз [7]. К тому же такое устройство очень медленно разряжается при отсутствии нагрузки—за год теряется примерно 20% энергоёмкости. Данный вид аккумуляторов редко применяют из-за маленького срока службы.

Среди самых современных аккумуляторов особое место занимают литиевые. С химической точки зрения литий является одним из самых активных металлов. Хорошо известный цинк сильно отстаёт по этому показателю. Элементы питания на основе лития могут вырабатывать напряжение до 3.7V. Но лабораторные образцы способны вырабатывать напряжение около 4.5V. В современных литиевых аккумуляторах чистый литий не применяется [8]. Очевидными преимуществами литиевых аккумуляторов являются: большая удельная емкость хранения энергии (150-250 Вт·ч/кг, например, у никель-кадмиевых или никель-металлогидридных аккумуляторов этот показатель равен 40-80 Вт·ч/кг), устойчивы к воздействию высоких зарядных токов, саморазряд данного вида аккумуляторов составляет 1% в месяц. Также следует отметить весомые аргументы в пользу литиевых аккумуляторов- это отсутствие «эффекта памяти», а также высокое значение ЭДС отдельной ячейки- 3.3-3.7 В.

Сейчас распространены 3 типа литиевых аккумуляторов:

- литий-ионные (Li-ion). Номинальное напряжение ($U_{\text{ном.}}$) – 3.6V;
- литий-полимерные (Li-Po, Li-polymer или «липо»). $U_{\text{ном.}}$ – 3.7V;

- литий-железо фосфатные (Li-Fe или LFP). $U_{\text{ном.}} - 3.3V$.

Количество циклов у литий-ионных (Li-АКБ) аккумуляторов составляет 8000. Но литиевые аккумуляторы очень боятся холода – быстро теряют свою ёмкость и перестают заряжаться. Также следует не допускать перегрева, так как это может привести к возгоранию аккумуляторов. Еще одним существенным недостатком является высокая стоимость оборудования. Характеристики литий-ионных аккумуляторов, имеющих разный химический состав приведены в таблице 2.

Таблица 2- Характеристики Li-АКБ, имеющих разный химический состав

Химический состав Li-АКБ	LiCo ₂	LiMn ₂ O ₄	LiNiMnC ₂
Количество циклов	300-500	1000-1500	1500-8000
Энергоемкость, Вт/кг	110-180	100-120	180-236
Стоимость, (кВт·ч)/€	1.8-0.9	0.7-0.5	0.2-0.001

Самым перспективным направлением долговременного хранения является хранение энергии в водородном накопителе. Ранее, в 1976, Джонс заявил о том, что использование водорода как энергоносителя не только возможно, но необходимо в долгосрочной перспективе. Водород был предложен в качестве возможного носителя энергии с использованием двигателя внутреннего сгорания (ДВС) или топливного элемента. КПД в ДВС ограничено физикой цикла Карно до 25%, в то время как топливные элементы не имеют такого недостатка, и их КПД выше 50%. Гравиметрическая плотность для аккумулялирования энергии у водорода превосходная. Один килограмм содержит приблизительно 33 кВт·ч энергии. Водород является экологичным и неисчерпаемым. Водород самый распространенный элемент во вселенной, и он может быть произведен различными электрохимическими и биотехнологическими методами [22,23]. Он наиболее подходящий кандидат для энергии будущего, из-за его высокого энергетического потенциала, по

сравнению с другим ископаемым топливом. В таблице 3 представлена сравнительная энергетическая емкость различных видов топлива [24].

Замена нефти на водород для использования в качестве автомобильного топлива и для стационарных систем хранения энергии, могло бы значительно сократить количество смога в жилых районах городов и уменьшить проблемы со здоровьем, вызванные запыленностью воздуха. Так же из-за применения ископаемого топлива воздух загрязняется другими вредными веществами, например, применение дизельного топлива приводит к росту заболеваемости астмой. Замена нефти на возобновляемые источники энергии с водородными накопителями также позволит снизить зависимость стран-экспортеров от запасов нефти. H_2 в настоящее время добывается в основном из ископаемого топлива с выделением CO_2 , таким образом, относительно широко распространенная демонстрация транспортных, как правило, рекламируемых как "зеленые", пока не являются таковыми. Схемы получения H_2 (на радиоактивных или солнечных электростанциях) были предложены для исправления этого недостатка. Технология электролиза представляет большую ценность, так как с помощью нее получают водород без ущерба окружающей среды, при условии, что полученная энергия генерируется возобновляемыми источниками энергии. Но встает вопрос о хранении водорода [9].

Таблица 3- Энергетическая емкость

Топливо	Агрегатное состояние	Молярная масса, г/моль	Теплотворная способность МДж/кг	Теплотворная способность кДж/моль
Водород	газ	2.016	141,79	285.84
Метан	газ	16.043	55,5	890.31
Этан	газ	30.069	51,88	1559.58
Пропан	газ	44.096	50,35	2220.05
Бутан	газ	58.122	49,85	2878.52

Топливо	Агрегатное состояние	Молярная масса, г/моль	Теплотворная способность МДж/кг	Теплотворная способность кДж/моль
Этанол	жидкость	46.068	29,85	1375.01
Бензин	жидкость	110	45,58	5013.47
Керосин	жидкость	178	45,42	8084.99
Дизельное топливо	жидкость	225	45,00	10124.99
Уголь	твердое вещество	-	25,58	-
Древесина (сухая)	твердое вещество	-	21,14	-
Торф (сухой)	твердое вещество	-	22,09	-

1.1.3 Обзор технологий хранения водорода

Водород обладает исключительно высокой диффузионной способностью, что приводит к повышенному риску его утечки. Так как он является химическим элементом с самой низкой плотностью, объемная плотность хранения водорода является огромной проблемой. В условиях окружающей среды 1 л газообразного водорода содержит всего лишь около 3 Вт энергии. Диффузия водорода также может привести к водородной хрупкости металлов, значительно увеличивая риск его утечки, и усложняет систему хранения с точки зрения инжиниринга. Пламя водорода является по существу невидимым, таким образом, представляя большую опасность, чем пламя от других видов топлива. В качестве иллюстрации приведен стандартный метод обнаружения пламени водорода: необходимо осторожно продвигаться вперед с листом бумаги на расстоянии протянутой руки, по направлению

предполагаемого нахождения пламени, до тех пор, пока лист бумаги не начнет гореть.

Представляют интерес следующие способы хранения водорода [10]:

1. Криогенное хранение водорода ($H_{2\text{liquid}}$). В настоящее время хранение водорода в жидком виде является предпочтительным, и имеет очень впечатляющий показатель безопасности. Использование очень низких температур допускает хранение водорода при атмосферном давлении, но плотность водорода остается низкой, всего 71.2 кг/м^3 . Водород обычно разжижают в больших количествах (10-30 тонн в сутки) на производственной площадке, а затем перегоняют в 11000 галл $H_{2\text{liquid}}$ цистерны без потерь из-за испарения газа. К сожалению, для сжижения водорода необходимо большое количество энергии, как правило затраты энергии составляют 30% от теплотворной способности водорода, что приводит к относительно высокой стоимости сжиженного водорода по сравнению с газообразным водородом. Автомобильные системы $H_{2\text{liquid}}$ имеют самые высокие массовые доли водорода и один из самых низких объемов системы, наряду с почти нулевым риском, а также хороший потенциал быстрой заправки и приемлемые характеристики безопасности. Такой способ хранения, казалось бы, является отличным выбором для автомобильного транспорта, за исключением двух неблагоприятных факторов: время простоя автомобиля и отсутствие инфраструктуры. Проблемы во время простоя транспортных средств возникают из-за потерь испаряющегося газа, которые неизбежно коснутся каждого владельца автомобиля. Средний автовладелец ежедневное использует свой автомобиль, так что надлежащее планирование маршрута и маленький объем топливного бака может разрешить большинство, если не все проблемы, связанные с утечкой водорода

при стоянке. Однако, данный способ не решает проблем при стационарном длительном хранении водорода. На отсутствие инфраструктуры влияет на три фактора: во-первых, процесс сжижения является дорогостоящим, во-вторых, малый масштаб $H_{2liquid}$ производства не рентабелен, и в-третьих, низкий объем выдачи/дозирования от $H_{2liquid}$ является дорогостоящим. Следовательно, системы $H_{2liquid}$ не смогут легко обеспечить переход от идеи до надежной водородной экономики. В целом, хранение $H_{2liquid}$ является подходящим для хранения водорода в промышленных масштабах.

2. Сжатый газообразный водород (H_2). Перевозка сжатых водородных систем, состоящих из газообразного вещества, в металлических или пластиковых сосудах под давлением 34.5 МПа с вставкой из углеродного волокна. Он обладает простотой конструкции и использования, высоким содержанием водорода, возможностью быстрой заправки, отличными характеристиками при хранении, благодаря прочности сосудов высокого давления. К недостаткам относятся объем системы и использование высокого давления, а также необходимость применения компрессоров. Компрессора применяемые для сжатия водорода на сегодняшний день являются ненадежным и постоянно требуют дорогостоящего ремонта и обслуживания. Это приводит к увеличению капитальных и эксплуатационных затрат. Интегрирование топливной системы, имеющей от умеренного до большого объема, несомненно, вызов для автомобильных дизайнеров, но большой объем резервуара может испортить "безупречную службу" транспортного средства. По нашему мнению, преимущества особенностей сжатого хранения водорода перевешивают такой недостаток как его большой объем. Хранение газообразного водорода поддерживается посредством

небольших производственных объектов (H_2 на месте установок реформинга и электролизных станциях), а также большего масштаба $H_{2liquid}$ производств. Таким образом, существует правдоподобный путь перехода на инфраструктуру водорода. По этим причинам хранение водорода при комнатной температуре рассматривается в качестве наиболее подходящей системы хранения топлива для транспортных средств, работающих на топливных элементах. Для стационарного хранения водорода, H_2 также имеет преимущества простоты, однако такая система не может обеспечить полную герметичность и отсутствие диффузии водорода в данных сосудах. Еще одной проблемой является большой объем системы хранения. Но даже с учетом затрат на сжатие, система газообразного хранения водорода дешевле, чем $H_{2liquid}$. Следовательно, H_2 целесообразна для хранения ограниченного количества водорода, для длительного хранения, или, когда стоимость производства сжиженного водорода непомерно высока. Остальные проблемы для использования H_2 включают безопасность, а также текущую высокую стоимость сосудов высокого давления и водородных компрессоров.

3. Гидриды металла. Гидриды металла могут быть подразделены на две категории: гидриды с низкой температурой диссоциации и гидриды с высокой температурой диссоциации. Гидриды с низкой температурой диссоциации содержат низкое количество H_2 (-2%). Для разложения гидридов с высокой температурой необходима температура 300 °C. Обе системы предлагают довольно высокую плотность хранения водорода и хорошие характеристики безопасности. На самом же деле из-за особенностей диссоциации (высокая температура, и как следствие процесс требующий много энергии), которые создают хорошие характеристики безопасности (отсутствие или медленное выделение H_2 из системы хранения в

случае аварии или землетрясения). В целом для автомобильного водородного хранения, гидриды металла или слишком тяжелые, или их эксплуатационные требования, не соответствуют системам транспортного средства. Без выявления гидридов металла, которые будут соответствовать следующим требованиям: высокая массовая доля содержания водорода, низкая температура и энергия активации процесса диссоциации, быстрое время зарядки, гидриды металла не будут эффективным носителем водорода для автомобилей на топливных элементах. Для стационарного хранения высокий вес системы гидрида металла не является неблагоприятным фактором. Следовательно, их качества (высокая объемная плотность хранения и стабильность) делают их довольно привлекательными. Но необходимы улучшение характеристик сопротивления газообразным загрязнителям и увеличение количества циклов. Однако есть три главных недостатка, связанные с гидридами:

- высокая температура термодинамической десорбции;
- медленная скорость реакций поглощения и десорбции;
- большой объем системы хранения.

В настоящее время много типов катализаторов, таких как металлы, металлические окисы, сплавы, основанные на углеродной структуре и другие комплексы, использовались с MgH_2 , чтобы ускорить протекания процессов сорбции и уменьшить десорбционную температуру. Однако, успехи, сделанные до настоящего времени, не удовлетворяют требованиям американского Министерства энергетики. Приблизительно 36 металлических элементов могут образовывать связи с атомами водорода [25]. Среди этих элементов, магний (Mg) можно рассмотреть, как самый многообещающий материал для хранения водорода т. к. его много встречается в природе, а также из-за маленькой плотности, низкой

токсичности и высокого гравиметрического и объемного содержания водорода. Элементный гидрид (MgH_2) отличается большой гравиметрической мощностью (7.6%) по сравнению с интерметаллическими гидридами, и более высокой обратимостью, чем сложные гидриды. Для хранения 1 кВт·ч необходимо около 376 кг MgH_2 [25–27]. Металлические гидриды, такие как LaNi_5 , Mg_2Ni или MgH_2 также были очень широко изучены. Несмотря на то, что они имеют много привлекательных свойств, тот факт, что они, как правило, используют элементы с относительно высоким атомным весом означает, что несколько таких гидридов металлов близки к удовлетворению очень высоких требований, установленных Департаментом энергетики США (DOE): 9% водорода по массе по 2015. Для сравнения, один атом водорода в расчете на атом углерода хранится с гравиметрической мощностью 7,1%, но системы хранения LaNi_5H_6 имеют только 1,37%.

Одним соединением, которое удовлетворяет оба критерия, является BH_3NH_3 (боран аммиака или АБ)¹⁴ и связанные с ним соединения. Из его молекулярной массы и полярности, АБ является газом, за исключением, сильных протонгидридных взаимодействий, присутствующих в твердом веществе (109°C). Если это соединение полностью выделило H_2 (19,6% теоретического потенциала), он образует нитрид бора, который является перспективным материалом для использования повторно. Возможность повторного использования является одним из основных требований для любого материала для хранения/выделения. Тепловая реакция H_2 с BH_3NH_3 является обратимой, и каталитические методы также могут быть успешно применены. Применение кислотных катализаторов, а также катализаторов на основе металла, опубликовано недавно. Каталитическое

дегидрирование АБ может дать $\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$, $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_n$ ($n= 3,5$), $(\text{HBNH})_3$ или $(\text{HBNH})_n$ полимера. Но использования данного материала повторно является проблематично.

Связанная с этим стратегия, основанная на использовании солей легких элементов, включает гидрид бора и гидриды алюминия. Например, Züttel и соавторы исследовали NaBH_4 , гидрид соли, содержащий 18 мас% водорода. Десорбция водорода происходит в присутствии катализатора SiO_2 . При этой реакции отделяется 13,5% по массе водорода при температуре в диапазоне 200-350 ° C; но восстановление NaBH_4 оказалось сложной задачей. Богданович и Schwickardi продемонстрировали обратимое хранение водорода с Ti-легированным NaAlH_4 , где Ti используется в качестве катализатора. Была также предложена система $\text{NaBH}_4\text{-LiNH}_2$, в которой основной фазой является $\text{Li}_4\text{BH}_4(\text{NH}_2)_3\text{F}$.

4. Жидкие органические соединения для хранения водорода. Жидкие органические соединения для хранения водорода имеют значимые технические преимущества перед твердыми веществами. Они могут легко перекачиваться не только для распределения и доставки, но и внутри автомобиля. Системы жидкого хранения также используют простой, легкий резервуар для хранения, а не тяжелые резервуары, способные выдерживать высокое давление и температуру, и где появляется необходимость нагрева всего резервуара хранения. Это означает, что вместо того, чтобы нагревать весь резервуар для хранения, как в случае с гидридами металлов, необходимо будет закачать в реактор каталитического дегидрирования только небольшое определенное количество вещества для нагрева до температуры реакции в любой момент времени. Это также нужно из соображений безопасности при столкновении автомобилей на

топливных элементах. Свойства жидкого органического носителя водорода делают его наиболее подходящим для работы в коммерческих проектах. Также жидкий материал для хранения имеет дополнительное преимущество, т.к. свободный водород отсутствует в окружающей среде. Еще более убедительным аргументом в пользу жидких систем хранения является ее возможность использования тепла, образующегося в ходе реакции гидрирования. Если какой-либо материал для хранения гидрируют, обязательно генерируется большое количество тепла. Экзотермическая реакция потребует отведения тепла. Данное тепло можно применять для нагрева теплоносителя для систем горячего водоснабжения, так как процесс гидрирования происходит в период года с высокой солнечной активностью и генерацией большого количества электроэнергии, следовательно, необходимость в тепле для систем отопления и вентиляции отсутствует. Так же данная технология позволяет создавать автомобили, работающие на водородном топливе. Существующая инфраструктура вполне подходит для применения жидких органических носителей водорода, ведь бензин и дизельное топливо также являются жидкостями. Следовательно, сам процесс заправки автомобиля останется таким же быстрым и удобным, как и в настоящее время. Так же следует отметить, что в настоящее время минимальное расстояние от склада с газообразным водородом до общественных и жилых зданий составляет 100 м, применение данной технологии позволяет уменьшить данное расстояние от места хранения ЛОНС до ближайшего здания. Технология ЛОНС обеспечивает самое безопасное хранения водорода, так как отсутствует вероятность утечки водорода из-за диффузионной активности, ведь водород находится в связанном состоянии.

1.1.4 Аспекты экономики способов хранения водорода

Цель этого раздела оценить использование разных технологий для хранения, транспорта и, следовательно, снабжение возобновляемой энергией.

Далее отдельные технологические схемы для различных средств транспортировки - например, суда, автотранспорт или трубопровод - оценены относительно следующих двух факторов:

- измерение эффективности: потребление энергии во время транспортировки и использования;
- экономический аспект: определенные затраты на кг водорода.

Данный расчет [15] не подразумевает под собой полный переход на возобновляемые источники энергии. Вместо этого предполагается, что водород должен быть произведен от возобновляемых источников энергии, но его транспортировка судами, автотранспортом и т.д. могла бы, по крайней мере, частично потреблять энергию ископаемых ресурсов. Этот подход следует за понятием “оценка жизненного цикла”, подобное существующему анализу полного цикла, с помощью которого оценивается потребление энергии мобильного топлива при его производстве и использовании [14]. В данном цикле происходит учет потребления энергии на всех этапах топливной цепи. Во время обработки, транспортировки и хранения водорода, энергия расходуется. Это должно быть принято во внимание во время расчета и энергетического обоснования топливной цепи. В термодинамике энергия никогда не теряется, она только преобразовывается. Термин “потеря энергии” или “потребление энергии” используется, чтобы описать тепло, которое не может быть полезно использовано. Для рассматриваемых путей потери энергии (E_x), возникающие в процессе, вычисляется по отношению к количеству перевозимой энергии (теплота сгорания водорода, 33 кВт·ч/кг).

Энергосодержание дизельного топлива или морского топлива составляет 11.1 кВт·ч/кг. Результаты расчета приведены в таблице 4 [15].

Таблица 4- Стоимость и энергетическая оценка хранения водорода.

Описание			Единица измерения	Сжиженный водород	Газообразный водород	Жидкие материалы для хранения
Оценка стоимости	Предположение	Капитальные затраты за кВт	€/кВт	797	383	287
		Потребление электроэнергии	кВт _{эл} /кВт _{H2}	0.21	0.035	0,011
		Срок амортизации	год	20	20	20
		Продолжительность работы в год	часы	8000	8000	8000
		Операционные расходы	% капитальных затрат	3	3	3
		Затраты на катализатор	кг _{лонг} /кг _{кат}			500
	Результат	Амортизационная стоимость (на кг H2)	€/кг	0.287	0.138	0.103
		Стоимость электроэнергии	€/кг	0.347	0.058	0.018
		Операционные расходы	€/кг	0.099	0.047	0.036
		Стоимость катализатора	€/кг			0.006
		Итого:	€/кг	0.732	0.243	0.238

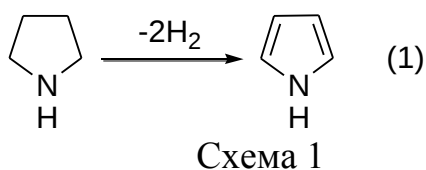
1.2 Стратегия, основанная на гетероциклических органических соединениях

До недавнего времени возможность хранения водорода в органических соединениях была исключена, так как обратимое дегидрирование при низкой температуре считалось невозможным. Вторым важным критерием является обратимость поглощения и выделения водорода. Этот критерий исключает все соединения с ковалентными связями углерода и водорода, поскольку водород выделяется из углеводородов, только если они нагреты до температуры выше 800 °C или если углерод, входящий в состав молекул может окисляться. Раньше это являлось весомым аргументом, основанным на большей части данных, имеющихся в то время (2004 г.), но здесь не учитывались две возможности: каталитическое выделение водорода и поиск химических соединений с низкой температурой дегидрирования.

Катализ был впервые рассмотрен для пар арен-гидрированных арен, таких как декалин-нафталин, но термодинамические условия необходимые для стадии дегидрирования требуют высокой температуры. Saito и его коллеги [12] предложил протекания реакции при условии «жидкого состояния тонкого слоя», неравновесный метод, который позволяет гораздо быстрее выделять водород, чем в периодической реакции. Аналогичным образом, реактор с режимом импульсного впрыскивания был принят Ichikawa и его сотрудниками [16]. Самый высокий уровень 3800 ммоль/г Pt мин⁻¹ был получен при дегидрировании циклогексана в присутствии платины в качестве катализатора, при нагревании до 375°C с импульсной подачей циклогексана 190 ммоль/мин, по 3.5 ммоль с интервалами 1.0 сек. Биметаллический катализатор Pt-Rh показал более высокую эффективность, чем простая Pt. Но в данных случаях температура дегидрирования очень высока. Принимая пару циклогексан-бензол в качестве модели, чтобы довести значение ΔG реакции до нуля, эндотермическое выделение водорода требует температуры около 600 К. Промежуточные продукты гидрирования (например, циклогексен) являются менее подходящими для хранения водорода из-за ароматического строения бензола, чем арены, которые

рассматриваются в последнее время. Общая реакция по-прежнему может быть доступна, если эти промежуточные продукты в достаточной степени стабилизируют путем связывания с катализатором. Например, дегидрирование алканов до алкенов и выделение свободного водорода наблюдается с многочисленными гомогенными катализаторами, даже при температуре 90- 150 °С. Эти реакции обусловлены движением обратного потока алканов, так как водород растворяется в растворителе и равновесие постоянно смещается.

Различные вещества были рассмотрены в качестве носителей водорода, например, метилциклогексан-толуол [17], множество циклоалканов [18] и системы, основанные на комплексе боран-аммиак [19,20]. Органические гетероциклические системы хранения водорода, впервые предложенные Аланом Купером и Гвидо Петц (Air Products), появились в ряде ключевых патентов. Таким образом, хранение включает каталитическое гидрирование ароматического гетероциклического соединения с получением соответствующего продукта гидрирования. Выделение осуществляется при нагревании вещества, в присутствии катализатора. Во всех углеродных системах (например, циклогексан-бензол) температура дегидрирования слишком высокая, но введение атомов азота в органическое кольцо резко способствует термодинамике дегидрирования водорода: в крайних случаях, T_d теперь может опускаться ниже 50 К. Наиболее важным для снижения T_d является переход к 5-членному кольцу, когда ароматическая стабилизация может быть достигнута после отщепления только четырех С-Н-связей (схема 1), а не шести, как для пары циклогексан-бензол, всегда обеспечивающих присутствие NH или NR в 1-м положении, для ароматичности. Циклопентен, цикlopентадиен не имеют такого преимущества.



Включение азота в шестичленное кольцо также способствует дегидрированию, так как N-H-связь слабее, чем связи C-H. Кроме того, C-H-связи, примыкающие к атому N, также ослаблены по отношению к C-H-связи в чистом углеродном цикле (схема 2)

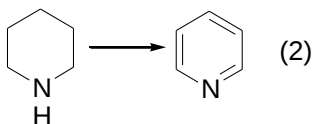


Схема 2

Термодинамические данные, которые рассчитаны Эриком Клотом и Одилом Эйзенштейном позволяют выделить полезные тенденции.

Данные также свидетельствуют о том, что давно известно, сопротивление некоторых азолов (например, имидазол) гидрогенизации является результатом термодинамических, а не чисто кинетических факторов.

В своем патенте, Рез и его коллеги демонстрируют обратимое гидрирование-дегидрирование гетероциклических жидкостей. Например, N-этилкарбазол, который из-за обширных исследований более понятен для создания системы хранения водорода в жидких органических материалах (ЛОНС), гидрируют при давлении 72 атм H_2 и катализатором Pd, а также при температуре 160 °C с образованием смеси изомеров полностью гидрированных (схема 3).

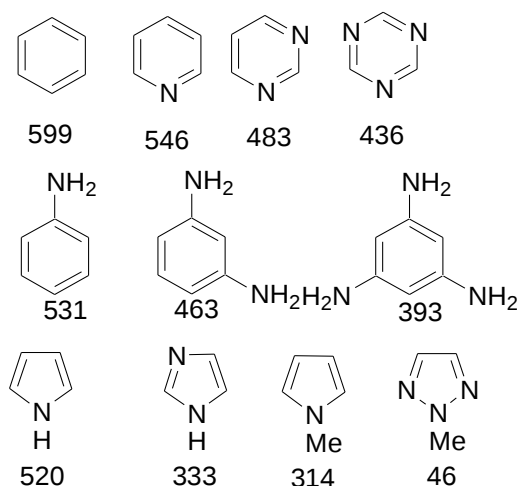


Рисунок 1. Термодинамические температуры выделения водорода (температура T_d , при которой $\Delta G = 0$) для выбранных соединений. Расчеты Клота и Эйзенштейна.

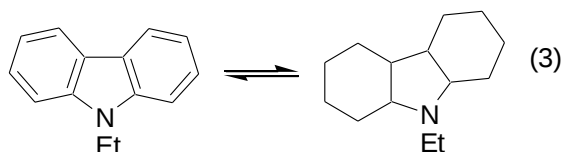


Схема 3

Дегидрирование на рутениевом катализаторе дает чистый H_2 при температуре 50-197°C и, данный катализатор может работать без ухудшения характеристик по меньшей мере пять циклов. Карбазол выполняет термодинамические требования (рисунок 2) так как азот представляет собой заместитель, в двух кольцах, и членом центрального 5-членного кольца.

В связи с этим азотсодержащая органическая жидкость является предпочтительной в качестве материала для хранения водорода (ЛОНС) по нескольким причинам. Жидкий органический носитель водорода может легко распространяться через существующую инфраструктуру топлива с минимальными видоизменениями, сокращая огромные капитальные затраты. В идеале ЛОНС должен быть устойчив к изменениям, минимально токсичным и устойчив к биологическому разложению.

Одно из преимуществ гетероциклической жидкой системы хранения заключается в том, что жидкость, может быть повторно использована после очистки, при необходимости, таким образом, чтобы остаток не регенерированной фракции ЛОНС не отражался на КПД установки. Для осуществления данной задачи рекомендуется использование вакуумной перегонки, но для этого компоненты должны иметь заметную летучесть.

Эффективность регенерации ЛОНС является ключевым моментом, потому что любая нехватка ресурсов повысит затраты на очистку и потребуют изготовление нового ЛОНС сырья с последующими экономическими убытками. Катализаторы, которые могут удовлетворить строгие требования к селективности и активности должны быть дополнительно разработаны. Так как пока не ясно, какой ЛОНС выбрать, то ЛОНС и катализатор должны быть разработаны совместно.

Пергидро-N-этилкарбазол и частично гидрированные производные по агрегатному состоянию являются жидкостями. Чтобы гарантировать жидкое состояние вещества ЛОНС, процесс дегидрирования ограничен приблизительно 90% выделения водорода, при этом сокращается время пребывания в системе каталитической реакции. В то время как теоретическая весовая плотность хранения N-этилкарбазол- пергидро-N-этилкарбазол была бы 5.8%, на практике весовая плотность составит всего 5.3% для соблюдения данных условий. Из-за его очень низкого давления насыщенных паров, отсутствует возможность испарения в условиях окружающей среды. Это облегчает обработку карбазола и уменьшает проблемы безопасности системы ЛОНС. Из-за его высокого потенциала аккумулирования энергии и хороших характеристик управляемости, он является материалом, который можно использовать для, отопления, транспортировки энергии на большие расстояния или долгосрочное аккумулирование энергии (например, для энергии, полученной из неустойчивых возобновляемых источников энергии) [21].

Так как для большинства топливных элементов требуется чистый водород, то, при дегидрировании следует избегать получения других газов, особенно угарного газа, этим конкретным преимуществом обладает пергидро-N-этилкарбазол, по сравнению с другими химическими системами аккумулялирования энергии, такими как метанол или муравьиная кислота.

Высокая температура плавления N-этилкарбазола часто упоминается в качестве основного недостатка для его использования в качестве жидкого органического водородного носителя, поэтому были исследованы различные подходы к достижению снижения температуры плавления, до температуры ниже температуры окружающей среды.

Неполное дегидрирование может быть эффективной мерой для достаточного снижения температуры плавления. Температуры плавления производных N-этилкарбазола с разной степенью гидрирования уменьшаются в следующем порядке: 0H-NEC, 8H-NEC, 4H-NEC, 12H-NEC. Из-за того, что частично гидрированная система LОНС представляет собой смесь твердой и жидкой фазы, свойства этой смеси неоднозначные. Температура плавления уменьшается с увеличением количества 12H-NEC. Однако 80% 12H-NEC необходимы для поддержания бинарной, смеси NEC-12H-NEC-жидкости при комнатной температуре. Это резко сократило бы эффективность хранения водорода. Следовательно, исходя из имеющихся знаний, неполное дегидрирование, по-видимому, не является разумным решением, особенно учитывая потери в емкости для хранения водорода. Первые исследования в области хранения водорода с использованием LОНС систем относятся к 1980-м годам. Первые нефтяные кризисы способствовали проведению исследований в Институте Пола Шеррера в Швейцарии в целях использования ядерной энергетики для получения водорода способом электролиза для хранения водорода и топливных элементов. Уже на этом раннем этапе стали ясны преимущества систем LОНС в сравнении с аккумуляторными технологиями (например, возможность накапливать

больше энергии при меньших объемах, и сокращенное время заправки). На этих ранних стадиях внимание было сфокусировано на LOCH системе толуол/циклогексан. Эта система имеет гравиметрическую емкость содержания водорода 6,1 % по массе (1,55 кВт/л) и демонстрирует высокую теплоту при гидрировании -68,3 кДж / моль H₂. Из-за термодинамики процессов это приводит к сложным условиям дегидрирования, при полном превращении в толуол (типичные условия для преобразования 99% метилциклогексана 320 °C, при давлении водорода 1 бар). При таких условиях формирование побочных продуктов д Деалкилирования или коксования обычно наблюдалось при использовании Гетерогенных систем катализаторов Pt 25 или Ni. В условиях гидрирования и дегидрирования все реагенты системы хранения толуол / метилциклогексан являются газообразными. Из-за относительно низкой температуры кипения всех компонентов, для выделения чистого

Водорода из потока продуктов требуется необходимы конденсация и очистка. Другой проблемной особенностью системы LOHC толуол / метилциклогексан является ее низкая температура воспламенения, которая ниже температуры дегидрирования. Несмотря на эти практические недостатки, японская компания Chiyoda Corporation разработала систему LOHC толуол / метилциклогексан в показанной технологии и недавно объявила о ее Крупномасштабное применение для водородной и энергетической логистики.

Попытки преодолеть некоторые специфические проблемы пары хранения водорода толуол/метилциклогексан привели к исследованиям новых материалов для хранения водорода, которые бы могли бы быть полностью совместимы с существующей топливной инфраструктурой, например, нафталин/ тетралин/декалин, а также бензилтолуол (H0-BT) / пергидробензилтолуол (H12-BT) и дибензилтолуол (H0-DBT) / пергидродибензилтолуол (H18-DBT) (содержание водорода = 6,2 мас.%). В

силу того, что нафталин является твердым веществом при комнатной температуре (температура плавления = 80°C) системы ЛОНС, использующие технические смеси бензилтолуола или дибензилтолуоловые региоизомеры, оказались очень привлекательными

(Схема 1).

Scheme 1. Schematic View on Hydrogen Storage Using the Dibenzyltoluene (H0-DBT)/Perhydrodibenzyltoluene (H18-DBT) LOHC System

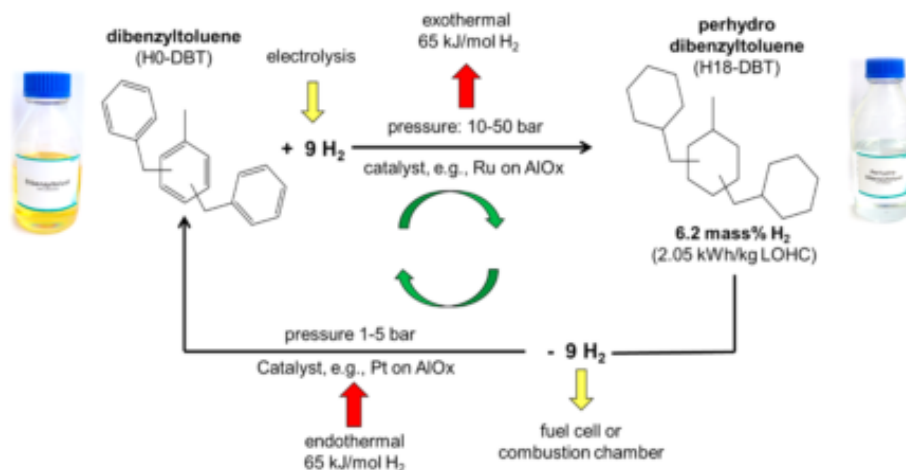


Схема 1

Данные вещества остаются в жидкой фазе при очень широком температурном диапазоне (температура плавления = -34°C , температура кипения = 390°C в случае H0-DBT), они так же обладают термической устойчивостью, низкой воспламеняемостью и не токсичны. Наиболее важно то, что эти смеси в течение многих десятилетий используются в качестве теплоносителей (например, под торговым названием «Marlotherm»), что гарантирует промышленные испытания, полную регистрацию, техническую доступность по низкой цене и хорошо зарекомендовавшие себя стандарты качества в их производстве.

Однако все чистые углеводородные системы ЛОНС имеют такой недостаток как относительно высокая температура гидрирования. В случае H0-DBT/H18-DBT экспериментально установленная энтальпия реакции гидрирования -65

кДж / моль Н₂. 30 Как следствие, каталитическое дегидрирование должно происходить при температурах выше 250 °С. Эта высокая температура делает использование «отработанного тепла» более сложным для эндотермической реакции дегидрирования.

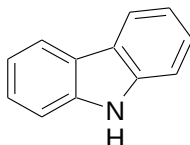
Для наглядного сравнения данные о свойствах различных ЛОНС представлены в таблице 5.

Таблица 5. ЛОНС

Н-этилкарбазол	Дибензилтолуол	Борсодержащие системы LOCH	ЛОНС-система на основе 2-аминоэтанола
-Доступность химических веществ для его производства; -Относительно невысокая температура дегидрирования; -Возможно повторное использование после дегидрирования - Гравиметрическая плотность 5,8%	-Более высокая температура дегидрирования по сравнению с Н-этилкарбазолом; -Возможно повторное использование после дегидрирования; - Гравиметрическая плотность 6,1%	- Стабильность системы только при температуре выше 60°C; - Нестабилен при контакте с водой; - Обратимость данных систем является большой проблемой; - Ограниченное мировое производство бора	-Мягкие условия реакции; -Длительное время протекания реакции; - Реакции гидрирования и дегидрирования не являются селективными

1.3 Методы синтеза карбазола и его производных

Рост применения гетероциклических соединений в качестве лекарственных препаратов приводит к потребности в новых методах их синтеза [24, 25]. Производные карбазола имеет известные фотофизические и биологические свойства [26]. Карбазол был получен в чистом виде из битума в 1872 Грэбом и Глейзером.



Ching-Yuan Li и его коллеги [27] разработали новый метод синтеза карбазола взяв за исходные вещества реактивы Гриньяра 1a и 1b, они провели кросс-сочетание Негиши с 1,2-дииодобензолом, что привело к образованию производных полифункциональных бифенилов 2a (88%) и 2b (80%). Реакция аддуктов типа 2a и 2b с *i*-PrMgCl-LiCl (1-1 equiv., -40 °C, 1 h) дает соответствующие производные карбазола 3a (75%) и 3b (70%), соответственно. Необходимо чтобы удаление *i*-PrI при йод-магниевом обмене происходило прежде, чем температура повысится (50 °C, 2 ч). Иначе образуются побочные продукты (схема 4). Механизм циклизации, в котором гидроксилламин является уходящей группой приведен на схеме 5.

Marciniec и другие [28] представили эффективный синтез (E)-N-(силил)винилкарбазола, для которого был тщательно разработан новый каталитический метод. Введение кремнийсодержащего остатка в органическое соединение приводит к более эффективному стереоселективному связыванию винилкарбазола с винилтризамещенными силанами в присутствии $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ по сравнению с каталитической активностью $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IMeSH}_2)(=\text{CHPh})]$ [29] и катализаторами Грабба. Синтезированные E-N-(силил)винилкарбазолы далее подвергаются эффективной реакции сочетания Хияма с иодбензолом в результате чего образовывается (E)-9-[2-(фенил)этинил]-9H-карбазол с высоким выходом продукта реакции (схема 6).

Tsang и его коллеги [30] предложили метод, который включает образование N-ацетилкарбазола (2) из 2-ацетаминодифенила (1) с использованием палладиевого катализатора и реакции восстановления. Предварительные результаты показывают, что использование 5% Pd(OAc)₂ при 120 °C в атмосфере воздуха или кислорода дают почти 100% выход 2 в толуоле (схема7).

Получив эти результаты, они исследовали область применения метода. Следуя процедуре реакции сочетания Сузуки-Мияура [31], ряд замещенных аналогов и производных 4a получают с использованием 2-галогенацетамида и соответствующей бороновой кислоты. Как видно из таблицы 6, методы этот процесс протекает с различными электроноакцепторами и электронодонорными группами в исходном субстрате.

Robin.B.Bedford и др. [32] объяснили, что последовательное каталитическое амминирование и реакции C-H активации между 2-хлор-N-алкилированными анилинами и арилбромидами дает карбазол в одну стадию. При использовании изученных катализаторов для получения карбазолов были синтезированы комплексными соединения 5a или 5b [33, 34].

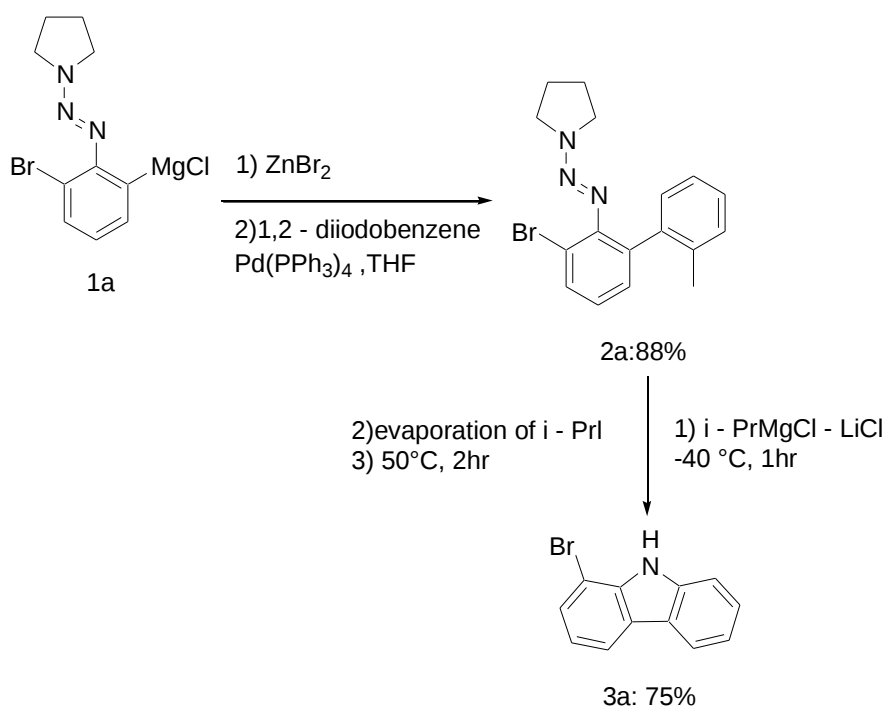


Схема 4.1

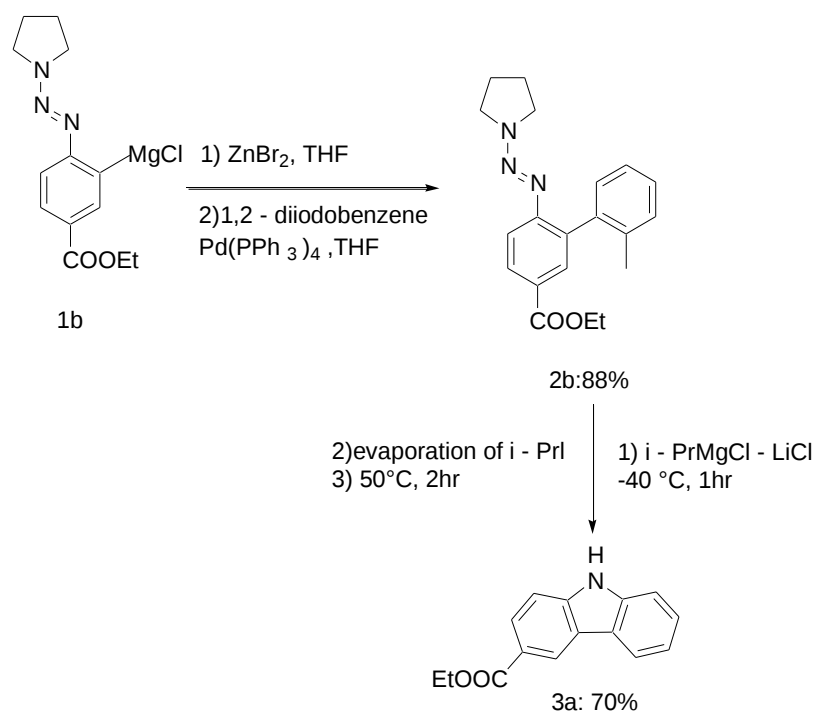


Схема 4.2

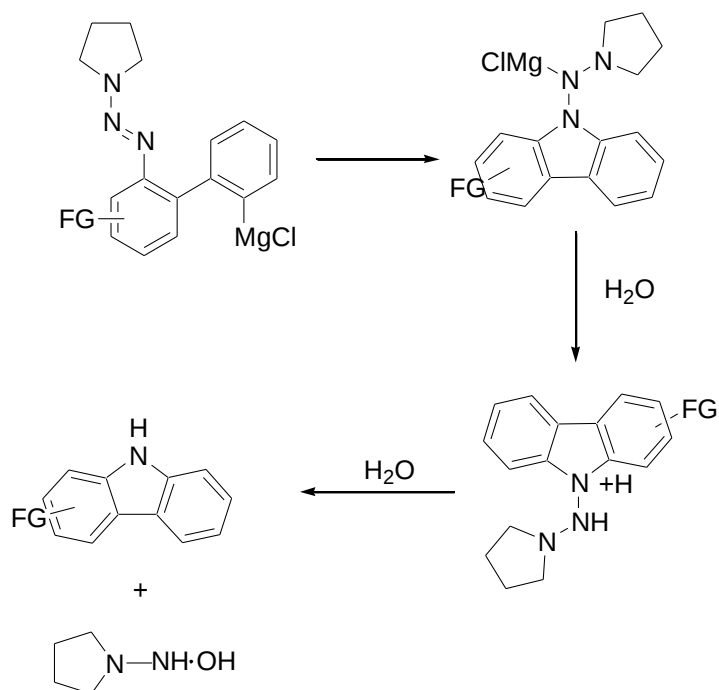
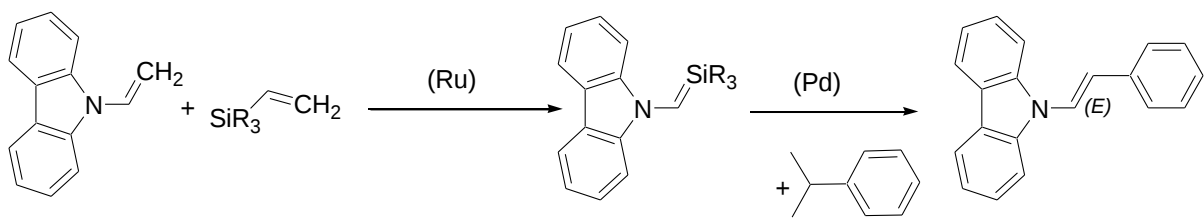


Схема 5



. Схема 6

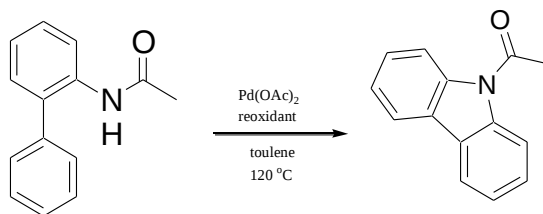
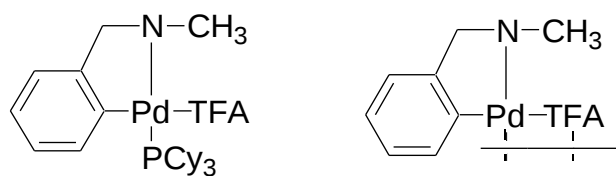


Схема 7

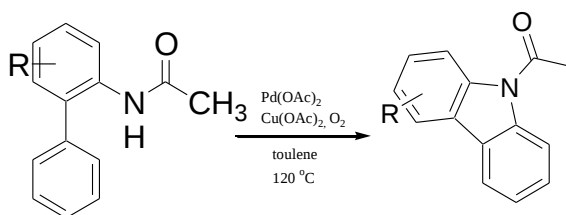


5a

5b

Рисунок 2. Комплексы 5a и 5b

Таблица 6. Циклизация 2-фенилацеталинидов



№п/п	Исходное вещество	Продукт	Выход, %
1			94%
2			92

№п/п	Исходное вещество	Продукт	Выход, %
3			93
4			94
5			90
6			88

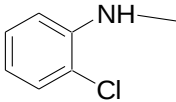
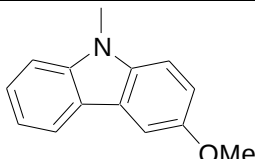
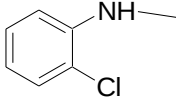
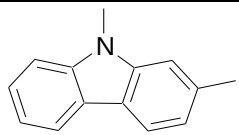
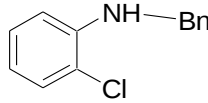
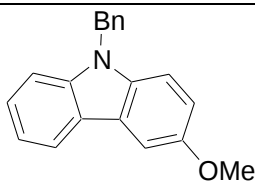
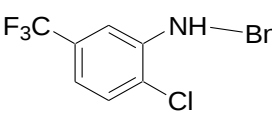
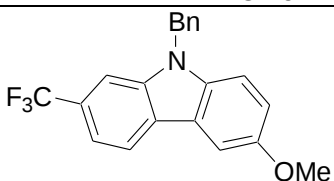
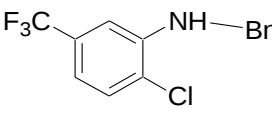
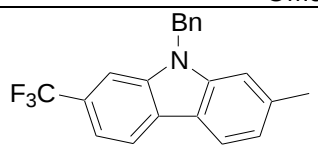
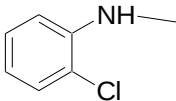
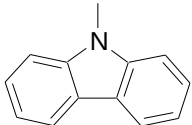
Было обнаружено, что как 5a, так и 5b дают хорошую активность в случае использования хлорпроизводных для получения карбазола. Эти условия для получения производных карбазола затем использовали для остальных субстратов. Результаты обобщены в таблице 7.

Как можно видеть, реакция двойного связывания протекает гладко при использовании в качестве субстратов N-замещенных-2-хлоранилинов, в результате чего получается карбазолы (1-6).

Для синтеза карбазола Cochard и его коллеги работали над конденсацией Йонемитцу между индолом, кислотой Мельдрума и различными альдегидами. Используя эту трехкомпонентную реакцию для 2-замещенных индолов 6, были получены производные карбазола 7 и 8 (схема 8). Они также разработали синтез другого производного карбазола 14 путем нагревания смеси 1,2-диметилиндола, бензальдегида и N-метилмалемида при кипячении с обратным холодильником в толуоле с выходом 26%. Это

объясняется тем, что если вместо толуола использовать бензол, то реакция не будет продолжаться даже после 1-дневного кипячения. Однако добавление кислоты Мельдрума и D,L-пролина в качестве катализатора к смеси, содержащей диенофил, приводит к образованию производных тетрагидрокарбазолов [35,36].

Таблица 7. Каталитические синтезы карбозолов из 2- хлоранилинов и ароматические бромиды, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{R}^1$

Номер	2-галогенанилин	R	Продукт	Выход
1		4-OMe		47
2		3-Me		57
3		4-OMe		40
4		4-OMe		27
5		3-Me		51
6		H		61

Было отмечено, что эта реакция конденсации не распространяется для 2- замещенных индолов, так как индол-2-тион плавно взаимодействует с бензальдегидом и кислотой Мельдрума с выходом 67% тетрагидрокарбазола (9) в качестве единственного изомера (схема 9).

Исследовательской группой Томасана синтезированы стабильные производные карбазола, которые содержат диариламиновые заместители в 3- и 6-положениях и этильный или арильный заместитель в 9-положении карбазольного фрагмента, катализируемого палладием, с образованием C-N-связи. Эти новые соединения карбазола важны, поскольку они аморфны и имеют высокую температуру стеклования (T_g , 120-194 ° C) и высокие температуры термического разложения ($T_d > 450$ ° C). Схема 10 описывает синтез всех соединений, используемых в их исследовании. Структуры новых карбазол-3,6-диаминов проиллюстрирована на рис. 13

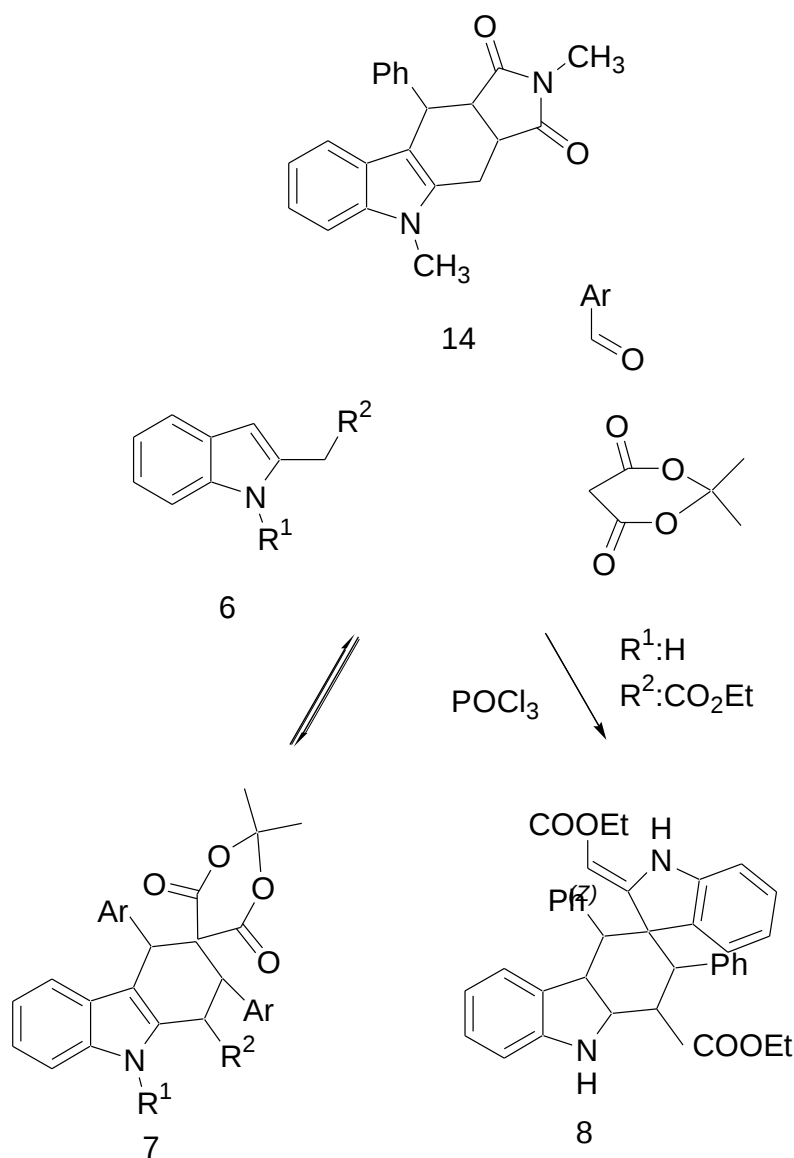


Схема 8

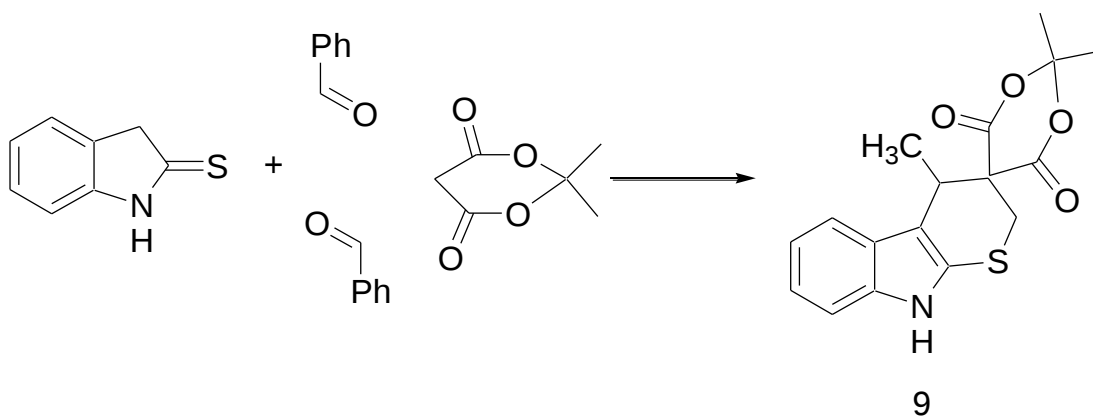


Рисунок 12. Схема 9

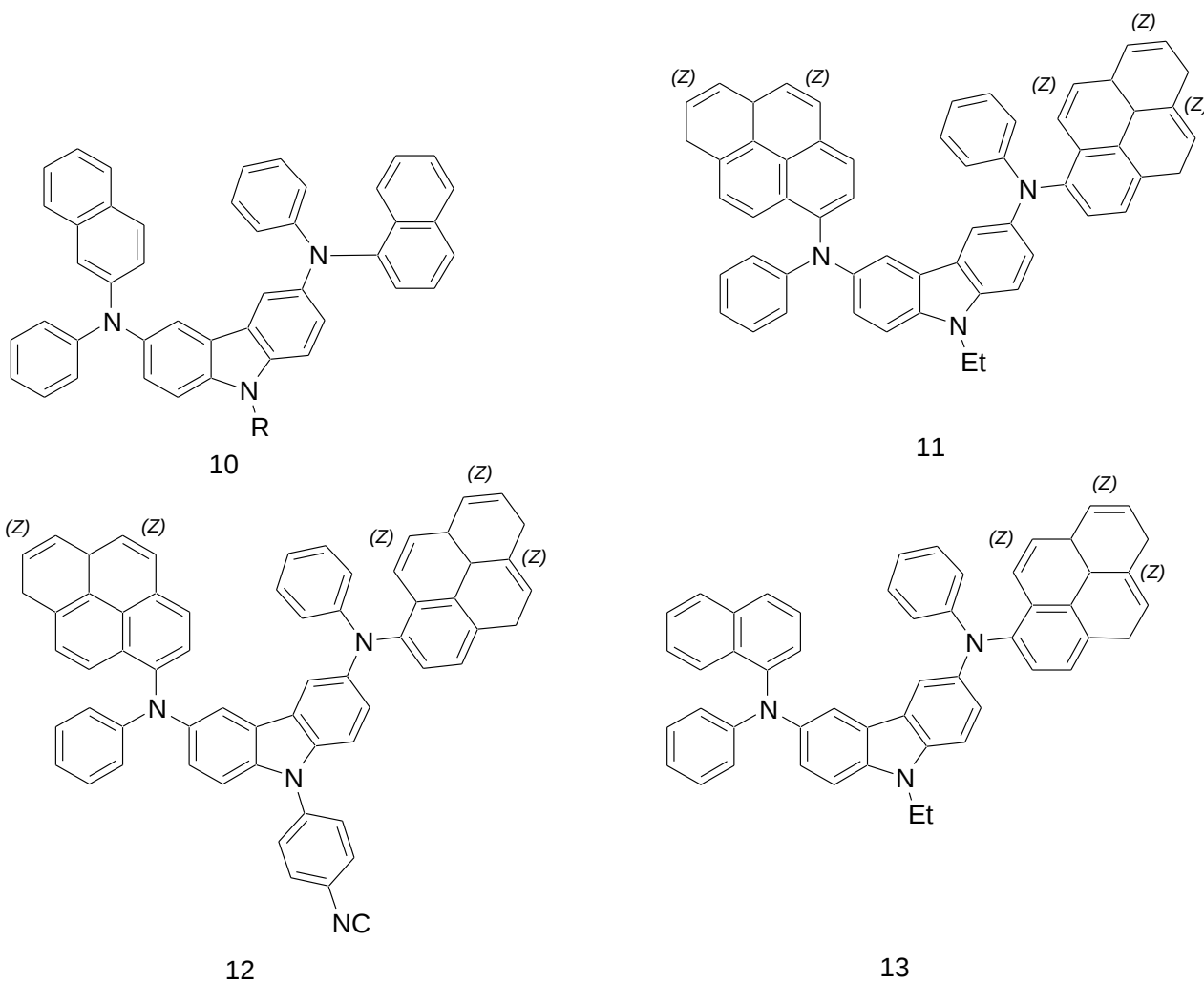


Рисунок 3. Структура производных карбазола

Adam и др. исследовали способы получения ряда замещенных карбазолов из соответствующих 2-нитробифенильных производных с использованием

одной из новых модификаций реакции Кодогана. 2-нитробифенильные производные подвергали восстановительной циклизации в ранее оптимизированных условиях - кипячение в о-дихлорбензоле в присутствии 2,5 эквивалентов PPh_3 до полного расходования исходного материала. Результаты этих экспериментов сведены в таблицу 8.

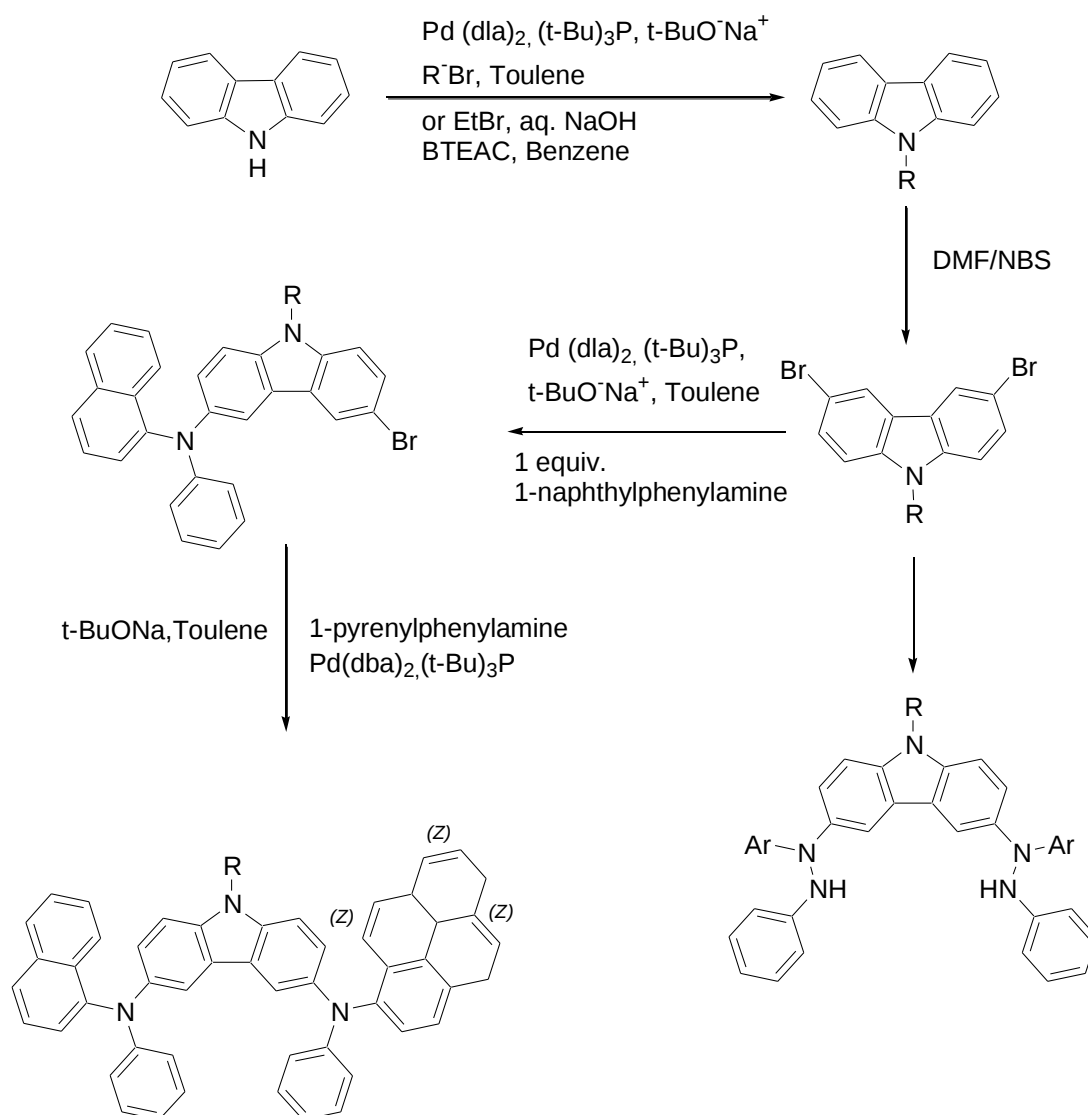


Схема 10

Карбазолы, полученные путем восстановительной циклизации нитрофенилов

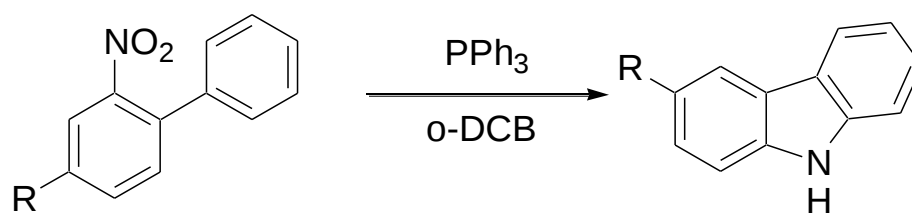


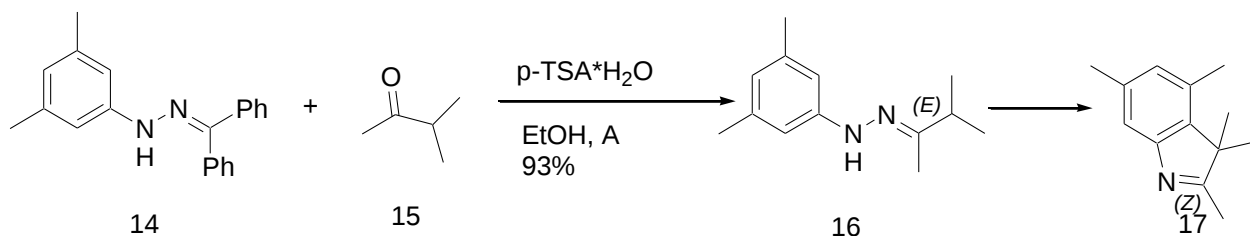
Таблица 8. Карбазолы, полученные путем восстановительной циклизации нитрофенилов

Номер	Нитрофенил	Карбазолы	Время реакции, (ч)	Выход, (%)
1			21	67
2			7	91
3			5	75
4			3.5	91
5			6	85

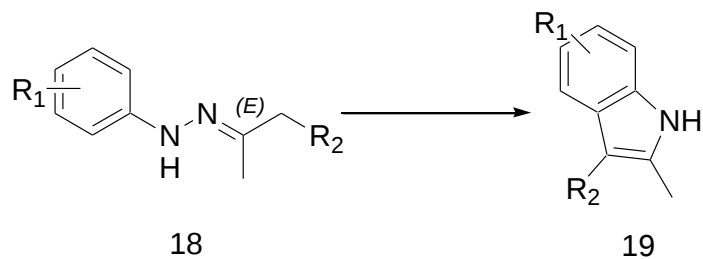
6			5	75
7			4	78
8			7	90

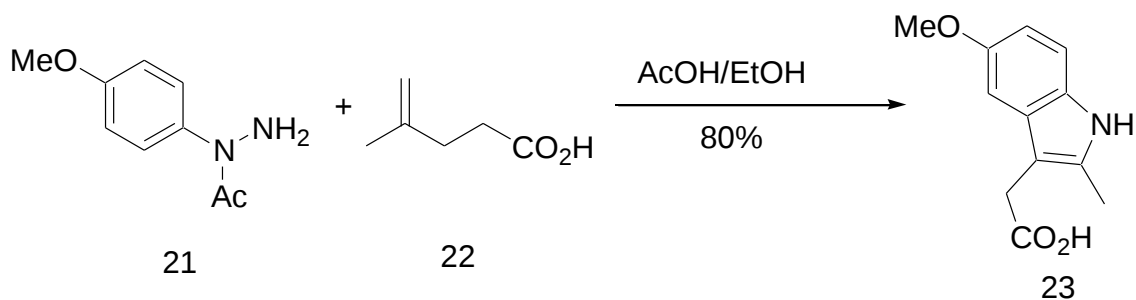
Синтез Фишера

Кетоарилгидразон 14, циклизуется только в 3Н-замещенном индоле 15 при кислотной обработке. Индольный цикл образуется со стороны более замещенного атома углерода.



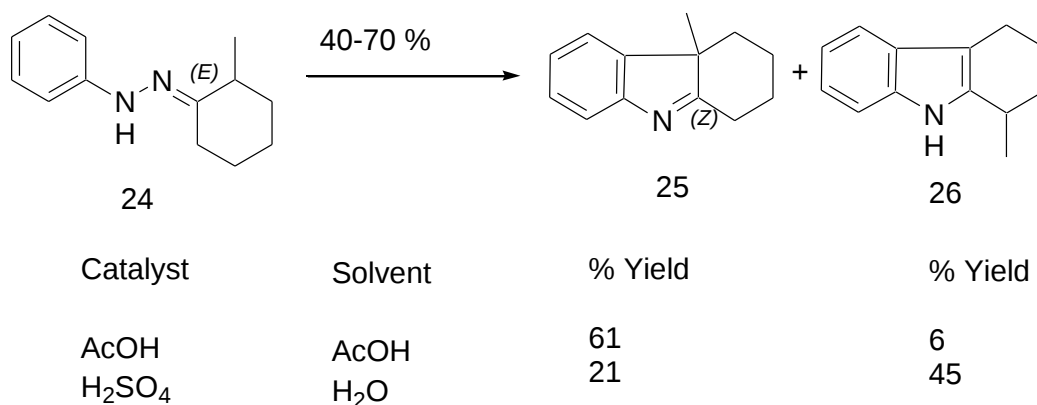
Арилгидразон 18 обычно дает 3-алкил-2-метилиндол 19 в качестве основного продукта. Однако сообщается, что индолизация этилметилкетона дает как 2,3-диметилиндол, так и 2-этил-индол.



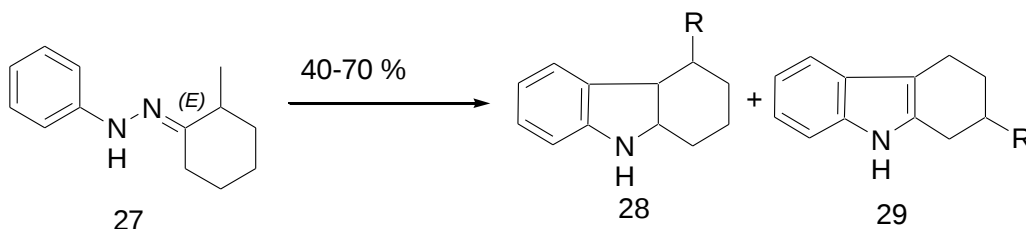


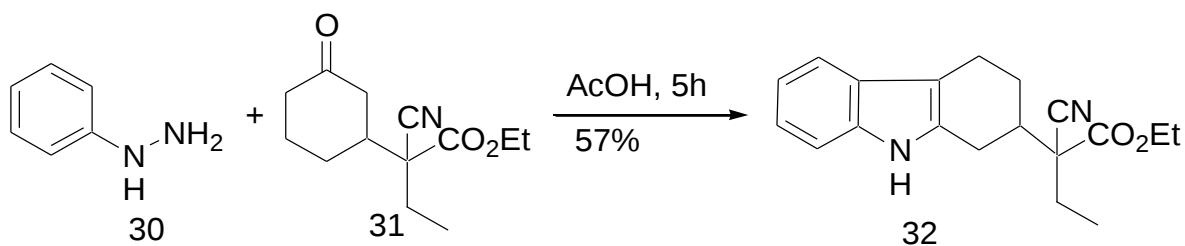
Арилгидразон 24 2-замещенного циклогексанона дает смесь индоленина 25 и тетрагидрокарбазол 26. Сообщалось, что относительные количества полученных веществ 25 и 26 в значительной степени зависит от катализатора.

Например, ледяная уксусная кислота в качестве катализатора обеспечивает в основном 30, тогда как водная серная кислота дает 31 в качестве основного продукта.

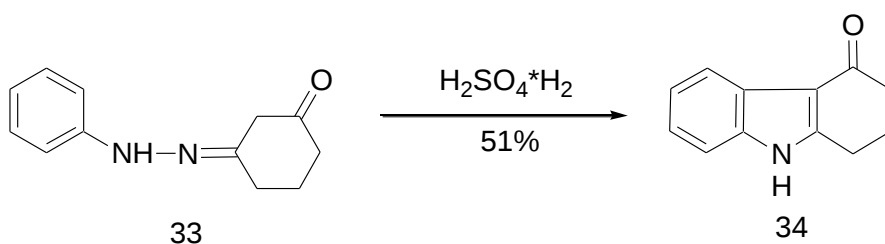


Аналогичным образом ожидается, что один или два из 2- и 4-замещенных изомеров (28 и 29) будут образованы путем индолизации фенилгидразона 27 в зависимости от условий реакции, а также от природы заместителя.

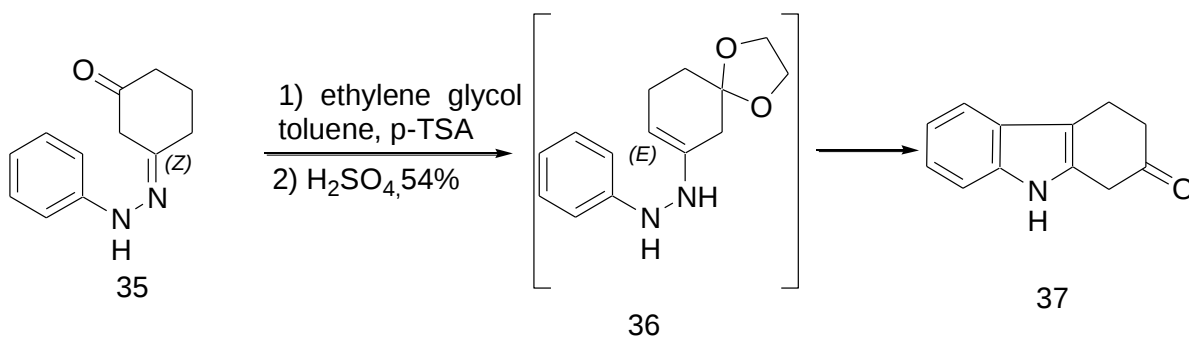




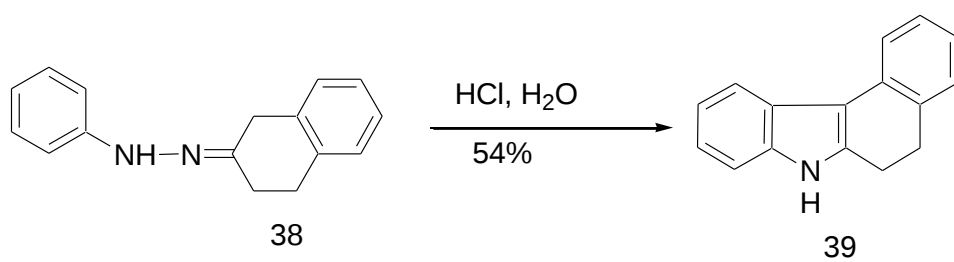
В соответствии с термодинамической стабильностью ен-гидразина монофенилгидразон циклогексан-1,3-диона 33 обеспечивал только один из двух возможных изомеров 34 или, по меньшей мере, один доминирующий продукт 34 при индолизации.



Однако, когда реакцию проводили в смеси этиленгликоля и толуола с последующим гидролизом, 2-кетопроизводное 37 было получено с 54% -ным выходе, по-видимому, через более стабильное промежуточное соединение энангидразин 36.



Таким же образом было обнаружено, что фенилгидразон 2-тетралон 38 обеспечивает только один изомер, карбазол 39, при нагревании в разбавленной серной кислоте.



2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

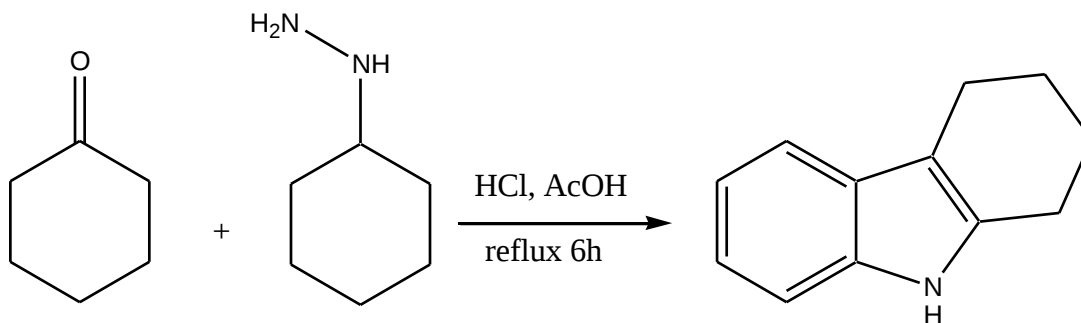
2.1 Синтез N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола

2.1.1 Получение 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола

В представленной работе выбран один из самых распространенных подходов к получению карбазольного гетероцикла – синтез Фишера, базирующийся на кислотнокатализируемой перегруппировки фенилгидразона циклогексанона, получаемого *in situ* из фенилгидразина и циклогексанона. Выбор именно этого метода дает ряд преимуществ:

- Хороший выход целевого соединения (от 80 %);
- Лёгкость выделения и очистки целевого соединения;
- Доступность исходных реагентов: циклогексанона (многотонажный продукт производства ряда российских и зарубежных предприятий большой химии) и фенилгидразин (производится в Китае и крупными европейскими химическими компаниями).

В качестве растворителя используется ледяная уксусная кислота с добавками (до 100%) концентрированной соляной кислоты, которая выступает как в качестве катализатора образования фенилгидразона, так и катализатора сигматропной перегруппировки в синтезе Фишера и связывает выделяющийся аммиак.



2.1.2 Оптимизация синтеза N-этил-1H-карбазола

Основными подходами введения N-алкильного заместителя в карбазольное ядро является реакция алкилирования. Учитывая повышенную

кислотность пиррольного атома азота, алкилирование можно осуществлять под действия бромэтана в присутствии основания (щелочи, карбонаты) в среде апротонного или протонного полярных растворителей. Для выявления оптимальных условий алкилирования нами производилась серия опытов по оптимизации. В опытах по алкилированию варьировался растворитель, соотношение основание – алкилирующий агент и время выдержки. Полученные результаты представлены в таблицах 8-9.

Таблица 8 – Результаты экспериментов по оптимизации реакции алкилирования карбазола, общее время экспозиции 24 часов.

Код	Растворитель		Основан ие	Количество вещества, моль			Т, °С	Исходн ое вещест во, %	Продук т, %
	Наим ен.	Объе м, мл		Основан ие	EtBr	Карбаз ол			
VY-1	DMS O	5	NaOH	0,001	0,001	0,001	25	43,86	56,14
VY-3	DMS O	5	NaOH	0,001	0,001 2	0,001	25	43,12	56,88
VY-5	DMS O	5	NaOH	0,0015	0,001 5	0,001	25	37,86	62,14
VY-7	DMS O	5	NaOH	0,0015	0,001 8	0,001	25	55,34	44,66
VY-9	DMS O	5	NaOH	0,002	0,002	0,001	25	27,57	72,43
VY-11	DMS O	5	NaOH	0,002	0,002 4	0,001	25	45,62	54,38
VY-13	DMS O	5	KOH	0,001	0,001	0,001	25	41,37	58,63
VY-15	DMS O	5	KOH	0,001	0,001 2	0,001	25	44,72	55,29
VY-17	DMS O	5	KOH	0,0015	0,001 5	0,001	25	46,80	53,20
VY-19	DMS O	5	KOH	0,0015	0,001 8	0,001	25	51,07	48,93
VY-21	DMS O	5	KOH	0,002	0,002	0,001	25	32,15	67,85
VY-23	DMS O	5	KOH	0,002	0,002 4	0,001	25	42,92	57,08

Код	Растворитель		Основан ие	Количество вещества, моль			Т, °С	Исходн ое	Продук т,
VY-25 r. s.	DMS O	30	NaOH	0,01	0,012	0,01	50	35,79	64,21
VY-25	DMS O	30	NaOH	0,01	0,012	0,01	50	34,72	65,28
VY-26 r. s.	THF	30	NaOH	0,01	0,012	0,01	25	41,08	58,92
VY-26	THF	30	NaOH	0,01	0,012	0,01	25	32,38	67,62

Таблица 9 – Результаты экспериментов по оптимизации реакции алкилирования карбазола, шаг 1 час, общее время экспозиции 8 часов.

Код	Растворитель		Основа ние	Количество вещества, моль			Т, °С	Исходно е веществ о, %	Проду кт, %
	Наи м.	Объем, мл		Основа ние	EtB г	Карба зол			
VY-29/1	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	56,67	43,33
VY-29/2	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	48,09	51,91
VY-29/3	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	46,58	53,42
VY-29/4	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	45,55	54,45
VY-29/5	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	46,62	53,38
VY-29/6	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	47,82	52,18
VY-29/7	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	47,57	52,43
VY-29/8	DM SO	30	NaOH	0,01	0,0 12	0,01	90	48,33	51,67
VY-30/1	THF	30	NaOH	0,012	0,0 15	0,01	кипяче ние	61,61	38,39
VY-30/2	THF	30	NaOH	0,012	0,0 15	0,01	кипяче ние	54,31	45,69
VY-30/3	THF	30	NaOH	0,012	0,0 15	0,01	кипяче ние	52,94	47,06

Код	Растворитель		Основа ние	Количество вещества, моль			Т, °С	Исходно е	Проду кт,
VY-30/4	THF	30	NaOH	0,012	0,015	0,01	кипяче ние	48,34	51,66
VY-30/5	THF	30	NaOH	0,012	0,015	0,01	кипяче ние	47,90	52,10
VY-30/6	THF	30	NaOH	0,012	0,015	0,01	кипяче ние	46,11	53,89
VY-30/7	THF	30	NaOH	0,012	0,015	0,01	кипяче ние	45,56	54,44
VY-30/8	THF	30	NaOH	0,012	0,015	0,01	кипяче ние	47,21	52,79

2.1.3 Препаративная наработка N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола

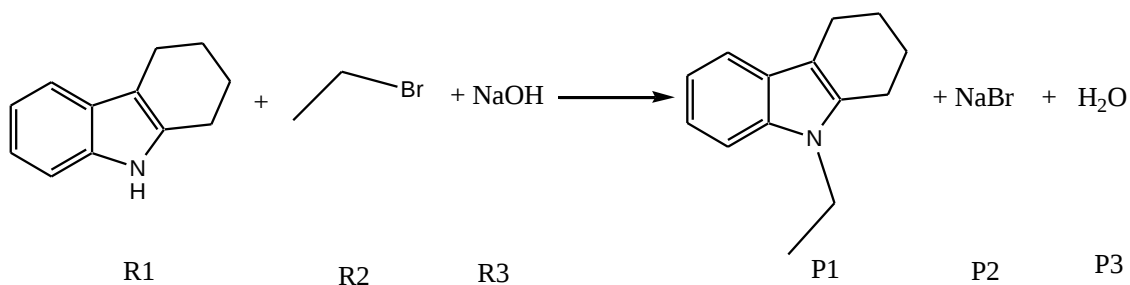
На основе проделанных экспериментов по оптимизации стадии алкилирования карбазола нами в качестве оптимальных условий введения этильного заместителя была выбрана прямая реакция алкилирования 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола под действием бромэтана (1.5 эквивалента) в диметилсульфоксиде при 60 °С с использованием в качестве основания концентрированного раствора гидроксида натрия (массовая доля основания 40%, 1.5 эквивалента). Продукт алкилирования удалось выделить с чистотой 95+ и выходом 85%.

2.2 Материальный баланс процесса получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола

Составим материальный баланс наработки 1 кг N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола с учетом потерь производства 2%. Расчет начнем с последней стадии – стадии алкилирования. Наработка N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола организована как периодический процесс.

2.2.1 Стадия алкилирования

Уравнение реакции:



Исходные данные						
Вещество	R1	R2	R3	P1	P2	P3
М, г/моль	171.24	108.97	40.00	199.30	102.89	18.02
п, моль	1	1	1	1	1	1
Содержание основного вещества, %	95	99	98	95	-	-
м, г				1000		

1. Рассчитывается масса продукта N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола, учитывая при этом потери производства равные 2%:

$$m_{P1'} = \frac{m_{P1}}{1 - \frac{2}{100}} \quad (2.1)$$

$$m_{P1'} = \frac{1000}{1 - \frac{2}{100}} = 1020 \text{ г}$$

С учетом примесей в исходном N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазоле:

$$m_{P1} = m_{P1'} \cdot \frac{95}{100} \quad (2.2)$$

$$m_{P1} = 1020 \cdot \frac{95}{100} = 969 \text{ г}$$

Масса примесей, содержащихся в N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазоле:

$$m_{P1}^{\text{Прим}} = m_{P1'} - m_{P1} \quad (2.3)$$

$$m_{P1}^{Прим} = 1020 - 969 = 51г$$

2. Рассчитывается масса 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола:

$$m_{R1'} = m_{P1} \frac{M_{R1}}{M_{P1}} \quad (2.4)$$

$$m_{R1'} = 969 \cdot \frac{171.24}{199.3} = 832.6г$$

С учетом 85 %-го выхода продукта 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола необходимо:

$$m_{R1''} = \frac{m_{R1'}}{W_{P1}} \quad (2.5)$$

$$m_{R1''} = \frac{832.6}{0.85} = 979.5г$$

Масса примесей в исходном 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазоле:

$$m_{R1}^{нприм} = m_{R1'} \cdot \left(1 - \frac{99}{100}\right) \quad (2.6)$$

$$m_{R1}^{нприм} = 979.5 \cdot \left(1 - \frac{99}{100}\right) = 10г$$

Рассчитаем массу непрореагировавшего 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола

$$m_{R1}^{непр.} = m_{R1''} - m_{R1'} \quad (2.7)$$

$$m_{R1}^{непр.} = 979.5 - 832.6 = 147$$

3. Рассчитывается масса гидроксида натрия:

$$m_{R3'} = m_{P1} \frac{M_{R3}}{M_{P1}} \quad (2.8)$$

$$m_{R3'} = 969 \cdot \frac{40}{199.3} = 194.5г$$

С учетом 85 %-го выхода продукта гидроксида натрия:

$$m_{R3''} = \frac{m_{R3'}}{W_{P1}} \quad (2.9)$$

$$m_{R3''} = \frac{194.5}{0.85} = 248 \text{ г}$$

Масса примесей в исходном гидроксида натрия:

$$m_{R3}^{прим} = m_{R3'} \cdot \left(1 - \frac{99}{100}\right) \quad (2.10)$$

$$m_{R3}^{прим} = 248 \cdot \left(1 - \frac{99}{100}\right) = 2 \text{ г}$$

Рассчитаем массу непрореагировавшего гидроксида натрия

$$m_{R3}^{непр.} = m_{R3''} - m_{R3'} \quad (2.11)$$

$$m_{R3}^{непр.} = 248 - 194 = 25$$

4. Рассчитывается масса бромэтана

$$m_{R2'} = m_{P1} \frac{M_{R2}}{M_{P1}} \quad (2.12)$$

$$m_{R2'} = 969 \cdot \frac{1.5 \cdot 108.97}{199.3} = 795 \text{ г}$$

С учетом 85 %-го выхода продукта бромэтана необходимо:

$$m_{R2''} = \frac{m_{R2'}}{W_{P1}} \quad (2.13)$$

$$m_{R2''} = \frac{795}{0.85} = 935 \text{ г}$$

Масса примесей в исходном бромэтана:

$$m_{R2}^{прим} = m_{R2''} \cdot \left(1 - \frac{99}{100}\right) \quad (2.14)$$

$$m_{R1}^{прим} = 935 \cdot \left(1 - \frac{99}{100}\right) = 9г$$

Рассчитаем массу непрореагировавшего бромэтана

$$m_{R2}^{непр.} = m_{R2''} - m_{R2'} \quad (2.15)$$

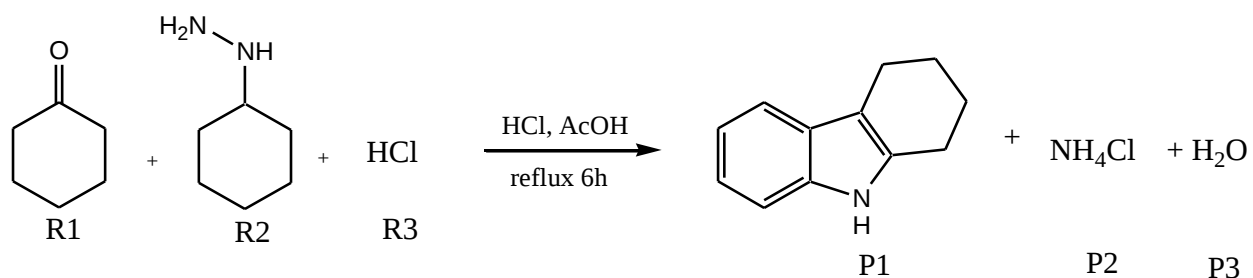
$$m_{R1}^{непр.} = 624 - 530 = 94г$$

Далее расчет выполняется аналогичным методом.

5. Таблица 10. Материальный баланс реакционного узла стадии алкилирования.

Статья прихода			Статья расхода		
Статья	м, г	ω, %	Статья	м, г	ω, %
R1	1085,3	44.8	P1	1020	44.4
Примеси R1	54,3	0.5	Примеси P1	53,7	2.3
R2	662,7	42.8	R1	154,6	6.7
Примеси R2	6,64	0.4	Примеси R1	55,3	0.1
R3	245,8	11.4	R2	98,36	4.3
Примеси R3	4,98	0.1	Примеси R2	6,64	0.0
-	-	-	R3	36,14	1.1
-	-	-	Примеси R3	4,96	0.2
-	-	-	P2	526,58	22.9
-	-	-	P3	92,12	4.0
-	-	-	Продукты побочных реакций	6,64	14.0
ИТОГО:	2183	100		2183	100

2.3.2 Стадия получения 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола



Исходные данные						
Вещество	Циклогексанон R1	Фенилгидразин R2	Соляная кислота R3	2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол P1	Хлорид аммония P2	Вода P3
М, г/моль	108.14	98.15	36.46	171.24	53.49	18.02
п, моль	1	1	1	1	1	1
Содержание основного вещества, %	99	99.9	37	99	-	-
м, г				979		

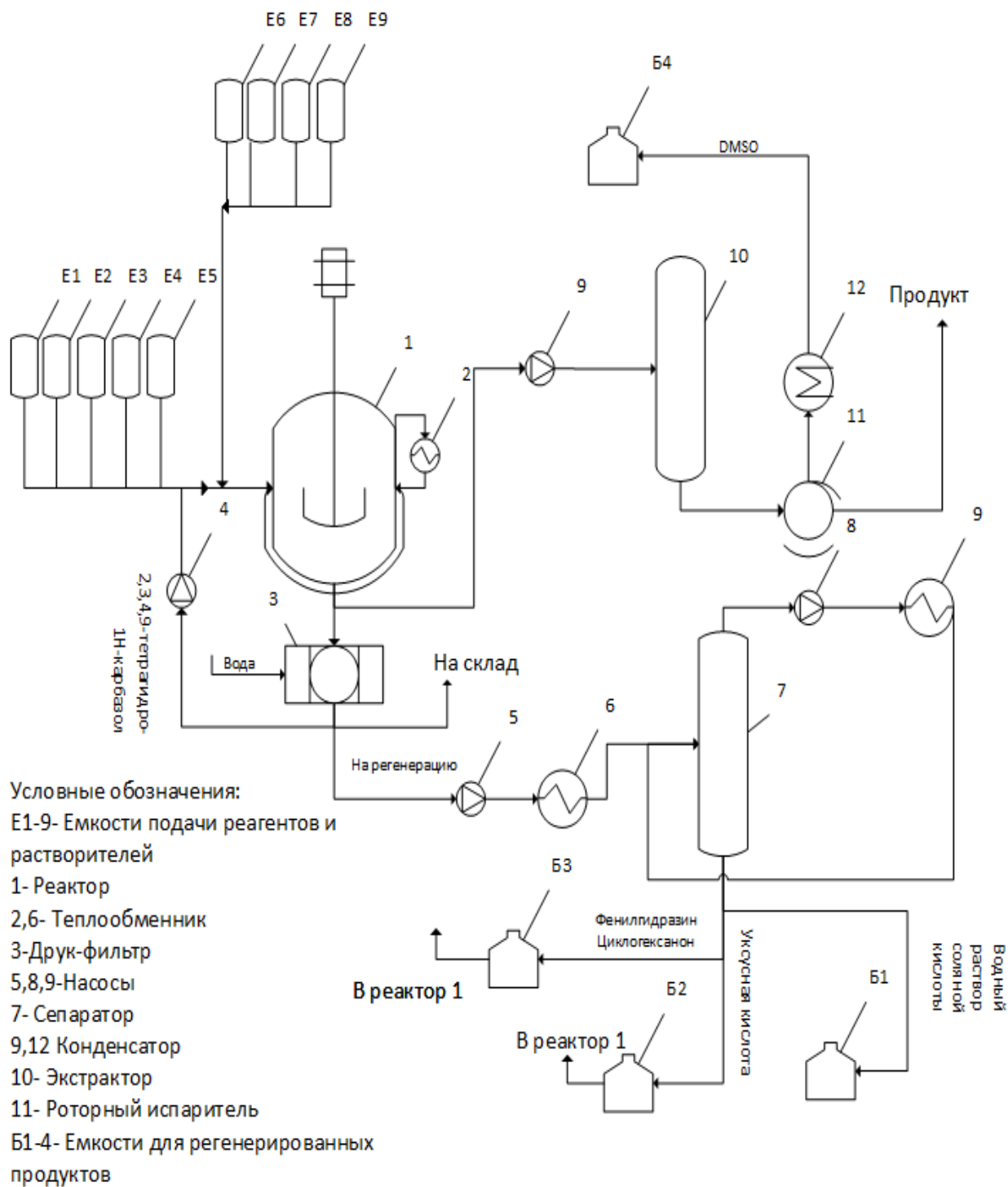
Таблица 11. Материальный баланс реакционного узла стадии получения 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола.

Статья прихода			Статья расхода		
Статья	м, г	ω, %	Статья	м, г	ω, %
R1	710	35.3	P1	999	49.7
Примеси R1	7	0.35	Примеси P1	10	0.5
R2	643	31.9	R1	78	3.9
Примеси R2	7	0.35	Примеси R1	1	0
R3	239	11.9	R2	71	3.5
Примеси R3	407	20.2	Примеси R2	1	0
-	-	-	R3	26	1.3
-	-	-	Примеси R3	407	20.2
-	-	-	P2	312	15.5
-	-	-	P3	105y	5.2
-	-	-	-	-	-

ИТОГО:	2013	100		2010 [*]	100 [*]
--------	------	-----	--	-------------------	------------------

3. ТЕХНИКО-РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Схема установки получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола



N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол производится по следующей разработанной схеме: В реактор 1 из емкостей E1-4 подаются ледяная

уксусная кислота с добавками соляной концентрированной кислоты, фенилгидразин и циклогексанон. Для обеспечения поддержания заданного теплового режима реактор 1 охлаждается через теплообменник 2. Данная реакция протекает в течение 6 часов. По истечении данного времени гетерогенный растров самотеком подается в друк-фильтр 3, где под давлением фильтруется. Маточный раствор, состоящий из воды, уксусной кислоты, соляной кислоты, непрореагировавших фенилгидразина и циклогексанона насосом 5 подается на регенерацию через теплообменник 6, нагреваясь до температуры 125 °С, отправляется в сепаратор 7с через патрубков к коллектору, оснащеному по образующей поверхность линии цилиндра щелью. Вытекающая из данной плоской струей парожидкостная смесь попадает на наклонные плоскости. Стекая по ним, жидкость дегазируется - пузырьки газа поднимаются через тонкий слой жидкости. В верхней части сепаратора располагается каплеуловительная секция, состоящая из насадок, представляющие собой жалюзи. Поток газа, проходя по каналам, образованном данными жалюзи, непрерывно меняет свое направление, в силу чего капли жидкости, обладающие большей инерцией, ударяются о жалюзи и стекают в поддон. В нижней части сепаратора установлен регулятор уровня, обеспечивающий постоянную высоту слоя жидкости и не допускающий таким образом, прорыва газа в линию сброса отстоя, состоящего из фенилгидразина и циклогексанона. Для удаления отстоя, внизу корпуса, имеется трубопровод. Фенилгидразин и циклогексанон из сепаратора самотеком поступают в емкость Б2, откуда отправляются в реактор 1.

Газовая часть из сепаратора компрессором подается в конденсатор 9, где при температуре 25 °С конденсируется уксусная кислота, вода и соляная кислота. После конденсатора 9 водный раствор соляной и уксусной кислоты подается в емкость Б1. Уксусная кислота из нижней части сепаратора поступает в емкость Б2.

Осадок, оставшийся на фильтровальной пластинке друк-фильтра 3, состоящий из 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола и хлорида аммония, просушивается и промывается водой для удаления хлорида аммония, а проводится обратная промывка растворителем вследствие чего 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол переходит в жидкую фазу и проходит через фильтровальную пластинку, а затем отправляется в реактор 1.

В реактор 1 вместе с полученным в первой стадии 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазолом подается из емкостей Е5-9 бромэтан, гидроксид натрия, бромэтан и в качестве растворителя добавляется DMSO. Полученный раствор оставляют в реакторе на 4 часа при температуре 60 °С. Для поддержания заданного температурного режима реактор 1 нагревается теплообменником 2. Спустя 4 часа раствор отправляется насосом 9 на экстракцию в аппарат 10. После экстрагирования сначала сливают неорганический слой, после чего органический подается в роторный испаритель 11. Из роторного испарителя пары DMSO отправляются в конденсатор 12, после чего регенерированный растворитель направляют в емкость Б4. Полученный N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол подается на склад.

3.2 Лабораторный контроль процесса получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола

Основным методом лабораторного контроля получения целевого соединения является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии позволяющий следить за полнотой протекания химических реакций технологического процесса получения целевого соединения, осуществлять контроль микро- и макропримесей в исходных реагентах и продуктах синтеза.

Рекомендацию по хроматографическому анализу: хроматографический анализ проводят на хроматографе «Agilent 1220M» (или модель со схожими характеристиками), детектор – спектрофотометрический (УФ- и видимая спектральная область), колонка ZORBAX C-18, элюент - система ацетонитрил-вода в объемном соотношении 8:2, скорость потока элюента 0.5-1 мл/мин. Возможно применение градиентных методик.

3.3 Рекомендации по подбору оборудования для реализации химико-технологического процесса получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола

Учитывая высокую агрессивность реакционных сред (сильнокислая среда и сильнощелочная среда) на стадиях получения 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола и продукта его алкилирования к конструкционным материалам используемых для изготовления химических реакторов должны применяться специальные требования. В качестве основных сталей, используемых для изготовления оборудования, могут быть рекомендованы марки 12X18H10T, 08X18H10 и др. Подбор оборудования для проектирования производства осуществляется на основе позиций каталога типового химико-технологического оборудования, с учетом необходимой производительности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы:

1. Был сформирован обзор по основным способам получения производных N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола;
2. Разработана технологическая схема и технологическая карта для наработки N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола в количестве 100 кг;
3. Составлен материальный баланс на все стадии получения N-этил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола
4. Результаты работы апробированы на XXXVII международной научно-практической конференции «Actual scientific research 2018»

Список используемой литературы и источников

1. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: учебное пособие / Ю.Д. Сибикин, М.Ю. Сибикин. — М. : КНОРУС, 2010. — 232 с.
2. Васильев Г. П. Теплохладоснабжение зданий и сооружений с использованием низкопотенциальной тепловой энергии поверхностных слоев земли. Монография/ Г. П. Васильев □ М.: Москва, 2006. □ □ 167с.
3. П.П. Безруких, П.П. Безруких, Состояние и перспективы использования возобновляемых источников энергии в мире // Сантехника, Отопление, Кондиционирование .— Б.м. — 2014 .— N 8 .— С. 67-71..
4. Globaler Rekord bei erneuerbaren Energien [Электронный ресурс]- режим доступа: <http://www.dw.com/de/globaler-rekord-bei-erneuerbaren-energien/a-19295691>
5. Альтернативная энергетика: близок ли конец эпохи углеводородов? [Электронный ресурс]- режим доступа: <http://tass.ru/pmef-2016/article/3342511>
6. НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ [Электронный ресурс]- режим доступа: http://rodniki.bel.ru/dom/elgen_obzor01.htm
7. Rand D. A. J. Valve-Regulated Lead-Acid Batteries/ D. A. J. Rand et al.- М.: ELSEVER, 2004- p.567
8. Скундин А. Литий-ионные аккумуляторы: со- временное состояние, проблемы и перспективы // Письма ЖЭТФ. 2007. Т. 25. С. 46–49.
9. Grochala, W. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen/ Grochala, W., Edwards, P.P.// Chem. Rev.- 2004.- №104.- 1283-1315.

10. Brian D. James, OVERVIEW OF HYDROGEN STORAGE TECHNOLOGIES/ Brian D. James, // Argonne National Laboratory.-2002.- 568-569
11. Robert H. Crabtree, Hydrogen storage in liquid organic heterocycle/ Robert H. Crabtree// Energy & Environmental Science. .-2008.-№1.- 134-138
12. N. Meng, Improvements on thermal efficiency of chemical heat pump involving the reaction couple of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation/ N. Meng, S. Shinoda and Y. Saito// Hydrogen Energy.- 1997.- №22.- 361-367
13. Brugada J., The EHRA White Book [text]/ J. Brugada, P. Vardas, C. Wolpert. The EHRA. – 2009.- 448 c.
14. Concauwe, EUCar, JRC. Well-to-wheels-analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. Tank-to-Wheel report; 2007[Электронный ресурс]- режим доступа: https://iet.jrc.ec.europa.eu/sites/aboutjec/files/documents/WTW_Report_010307.pdf.
15. Teichmann D. Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy/ D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid// International journal of hydrogen energy. -2012.- №37.- 18118-18132
16. Kariya N., Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts/ N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto and M. Ichikawa// Applied Catalysis A: General. -2003. -№247.- 247-259
17. Scherer G, Economic analysis of the seasonal storage of electricity with liquid organic hydrides// G. Scherer, E. Newson, A. Wokaun / Hydrogen Energy.- 1999.- №24.-1157-1169.

18. Pradhan AU, A feasibility analysis of hydrogen delivery system using liquid organic hydrides./ AU. Pradhan, A. Shukla, JV. Pande, S. Karmakar, RB. Biniwale // Hydrogen Energy. -2011.-№36.-680-688.
19. Luo W, A single-component liquid-phase hydrogen storage material. / W. Luo, PG. Campbell, LN Zakharov, S. Liu. Am Chem Soc. -2011.- №133. - 19326.
20. K. Muller, Amine borane based hydrogen carriers: An evaluation. Energy Fuels/ Muller K, Stark K, Muller B, Arlt W// Energy Fuels.- 2012. - №226(6). -3691-3696.
21. Yamaguchi N. Hydrodesulfurization technologies and costs. Presented at 'The William and Flora Hewlett Foundation Sulfur Workshop'/ N. Yamaguchi// Mexico City.- 2003.
22. Khaselev O, A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting./ O. Khaselev, JA Turner.// Science. -1998.- №280. -425–427.
23. Chaubey R, A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen/ R Chaubey, S Sahu, OO James, S Maity.// Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2013. -№23. - 443-462.
24. Law.K, U.S. Department of Energy Hydrogen Storage Cost Analysis/ K Law, J. Rosenfeld, V. Han et al.// TIAx LLC [Электронный ресурс]- режим доступа: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1082754>.
25. Liu C. Preparation of Polyfunctional Arylmagnesium Reagents Bearing a Triazene Moiety. A New Carbazole Synthesis/C. Liu, P. Knochel, Organic. Letters//-2005.-№7(13). – 2543-2546.
26. Knolker H.S, Isolation and synthesis of biologically active carbazole alkaloids/ H.S. Knolker, K.R. Reddy, Chemical reviews//-2002. -№102(11). -4427-4303.

27. Marciniak B, Highly Stereoselective Synthesis, Structure, and Application of (E)-9-[2-(Silyl)ethenyl]-9H-carbazoles/ B. Marciniak, M. Majchrzak, W. Prukala, et al//The journal of organic chemistry//2005. -№70(21). -8550-8555.
28. Marciniak B Polish Patent/ B. Marciniak, M. Majchrzak, W. Prukala and D. Chandyniak// - P-368097. -2004.
29. Tsang W, Combined C–H Functionalization/C–N Bond Formation Route to Carbazoles/ W. Tsang, N. Zheng, S.L. Buchwald, et al./. American Chemical Society. -2005. -№127(42). -14560-14561.
30. Barder T, Catalysts for Suzuki–Miyaura Coupling Processes: Scope and Studies of the Effect of Ligand Structure/ T.E. Barder S.D. Walker, J.R. Martinelli, et al// American Chemical Society. -2005. -№127(13). - 4685-4696.
31. Walker S, A rationally designed universal catalyst for Suzuki-Miyaura coupling processes/S.D. Walker, T.E. Barder, J.R. Martinelli, et al// Angew Chem Int Ed Engl. -2004. - №43(14). -1871-1876.
32. Bedford R R.B. Bedford and S.J. Cazin, Chem. Commun., 2310 (2002). 11. R.B. Bedford and S.J. Cazin, Chem. Commun., 1540 (2001).
33. M. Rawat and W.D. Wulff, Org. Lett., 6, 329 (2004).
34. H.J. Knolker, W. Frohner and K.R. Reddy, Synthesis, 557 (2002).
35. A. Aygun and U.J. Pindur, Heterocycl. Chem., 40, 411 (2003).
36. C.A. Merlic, Y. You, D.M. McInnes, A.L. Zechman, M.M. Miller and Q. Deng, Tetrahedron, 57, 5199 (2001).