

Применение клапана рециркуляции горячего газа Б используется в качестве последнего средства, когда все остальное не в состоянии справиться с всплеском, обеспечивает кратчайший маршрут для рециркуляции горячего газа обратно в всасывающей стороне, чтобы держать точку работы от линии перенапряжения. Количество потока переработки горячего газа должно быть сохранено как можно меньше, чтобы избежать перегрева подшипников компрессора. Таким образом, участие поставщиков также необходимо для понимания воздействия метода рециркуляции горячего газа на работу компрессора.

При помпаже вся конструкция ДКС испытывает большие динамические нагрузки, которые могут привести к ее разрушению. В режиме помпажа слышны характерные «хлопки», усиливается шум; элементы конструкции, особенно ротор, испытывают знакопеременные нагрузки. Помпаж может привести к аварии.

Список использованных источников

1. Ильясов Б.Г., Саитова Г.А., Халикова Е.А., Давлиева А.С. Выбор математических моделей элементов исследуемой энергетической установки // Труды V Всероссийской конференции «Информационные технологии интеллектуальной поддержки принятия решений» (с приглашением зарубежных ученых), Том 2, Май 16-19. Уфа. Россия, 2017. с. 39-42.

2. Ильясов Б.Г., Саитова Г.А., Халикова Е.А. Синтез алгоритмов интеллектуального управления газоперекачивающим агрегатом с учетом обеспечения требуемого качества // Современные наукоемкие технологии, 2018. № 12-2. с. 271-275.

3. neftegaz.ru

УДК 66.095.62+544.47

Н.Т. Севостьянова

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
Тула, Россия

АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

Аннотация. Изучены возможности синтеза мономеров и полимеров путем алкоксихарбоилирования ненасыщенных соединений растительного

происхождения, исходным сырьем для получения которых являлись лигноцеллюлоза и растительные масла. В ряде случаев в этих процессах успешно использовали каталитические системы, не содержащие сильные Н-кислоты.

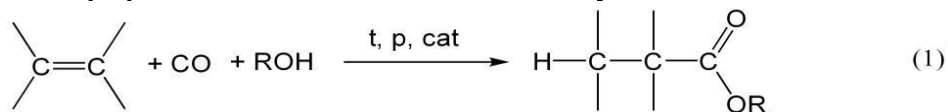
N.T. Sevostyanova

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
Tula, Russia

ALKOXYCARBONYLATION OF UNSATURATED COMPOUNDS OF PLANT ORIGIN IN POLYMER SYNTHESIS

Abstract. The possibilities of the monomers and polymers synthesis by alkoxy carbonylation of unsaturated compounds of plant origin, the raw materials for which were lignocellulose and vegetable oils, were studied. In some cases, catalytic systems that do not contain strong H-acids have been successfully used in these processes.

Алкоксикарбонилирование ненасыщенных соединений спиртами и СО – метод введения сложноэфирной группы в молекулы, содержащие кратные связи С-С (реакция (1)). Используемый в этих процессах СО в основном выделяют из синтез-газа, для получения которого можно использовать как традиционные сырьевые источники – нефть и природный газ, – так и каменный уголь или отходы биомассы.



Алкоксикарбонилирование имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным способом получения сложных эфиров путем этерификации карбоновых кислот спиртами, такие как доступные реагенты, необратимый характер, мягкие условия. На сегодняшний день в промышленности реализуется метоксикарбонилирование этилена – первая стадия в синтезе метилметакрилата по технологии Alpha компании Lucite [1]. Особый интерес вызывает метод алкоксикарбонилирования в связи с недавними работами по синтезу полимеров с использованием в качестве сырья соединений растительного происхождения. В частности, растительные масла с их длинными линейными метиленовыми последовательностями являются привлекательными субстратами для получения полимеров. Традиционно синтезы полимеров осуществляют с использованием нефтяного сырья. Другой путь открывают биотехнологические методы превращения растительных масел в длинноцепочечные линейные производные α,ω-дикарбоновых кислот, которые за последние 20 лет были дополнены химическими каталитическими превращениями. Среди них следует отметить реакции метатезиса, гидрирования, этерификации,

полимеризации и поликонденсации. Методы карбонилирования с использованием CO (синтез сложных эфиров алкоксикарбонилированием ненасыщенных соединений и карбонилированием спиртов, синтез амидов путем аминометилирования алкенов, синтез спиртов путем гидроформилирования алкенов в альдегиды с их последующим восстановлением) открывают альтернативные возможности. Целью данной работы стало определение наиболее перспективных процессов синтеза полимеров с использованием алкоксикарбонилирования. Для реализации этой цели были поставлены следующие задачи: обзор и систематизация литературных данных, анализ результатов наиболее успешных работ по синтезу мономеров и полимеров с использованием метода алкоксикарбонилирования с определением достоинств и недостатков этих процессов.

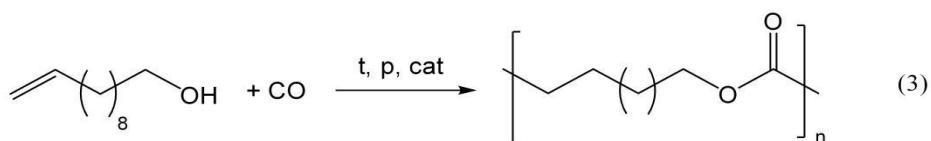
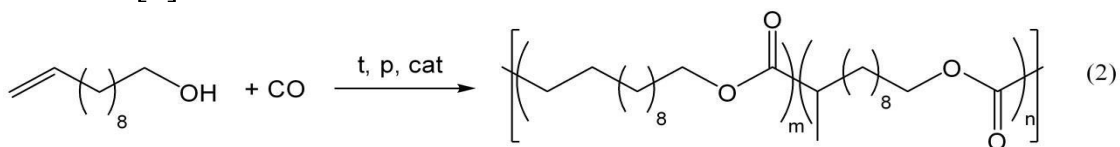
В первую очередь следует отметить синтез адипиновой кислоты на основе лигноцеллюлозы [1]. Из лигноцеллюлозы путем обработки разбавленной H_2SO_4 при 200 °C можно получить с хорошим выходом левулиновую кислоту. Гидрированием из левулиновой кислоты получают γ -валеролактон, который этерифицируют с раскрытием кольца в газофазном процессе в смесь изомерных метилпентеноатов. Метоксикарбонилированием этой смеси был получен диметиладипинат, который далее гидролизовали до адипиновой кислоты [1]. Следует отметить, что в случае интернальных метилпентеноатов имело место изомеризационное метоксикарбонилирование, при котором сначала происходит миграция внутренней связи $C=C$ в терминальное положение, а затем метоксикарбонилирование этой связи. Адипиновую кислоту используют как полупродукт в производстве полигексаметиленадипинамида (найлона-6,6), полиуретана, инсектицидов, смазок и пластификаторов полимеров. На стадии метоксикарбонилирования метилпентеноатов применяли гомогенные палладий-дифосфиновые системы: $Pd(OAc)_2$ – 1,2-бис(дитретбутилфосфинометилбензол) (1,2-dtbpmb) – метансульфо кислота (MSA) и системы с теми же предшественником и дифосфином, но с заменой MSA на кислоты Льюиса [1].

На основе производных ундецена-1 был получен диметиловый эфир додекандиовой кислоты, представляющий интерес как мономер для получения полиамидов Nylon 6,12 и Nylon-12,12 [1]. Метиловый эфир 2-ундеценовой кислоты, синтезированный путем метатезиса метилолеата, полученного из таллового масла, с малеиновой кислотой, и метиловый эфир 10-ундеценовой кислоты, доступный благодаря

крекингу касторового масла, были подвергнуты метоксикарбонилированию в присутствии каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 - 1,2\text{-dtbpx} - \text{MSA}$. В метоксикарбонилировании метилового эфира 10-ундеценовой кислоты также были успешно применены другие палладиевые предшественники, дифосфины и сильные Н-кислоты. Была разработана схема синтеза диметилового эфира додекандиовой кислоты с последующим его выделением и рециклом каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 - 1,2\text{-dtbpmmb} - \text{MSA}$ результаты, полученные в среде метанола, были перенесены на систему термоморфных растворителей метанол – додекан (1:1 (мас.)). Указанное соотношение растворителей было оптимальным с точки зрения достижения высоких показателей метоксикарбонилирования, высокой степени экстракции целевого продукта в неполярную фазу и низким выщелачиванием Pd и дифосфина в фазу продукта. Основным недостатком предлагаемой схемы рецикла была необходимость использования достаточно высоких концентраций MSA в первом цикле и добавления ее на каждый новый рецикл [1]. Тем не менее данный пример, позволяющий избежать энергоемкой ректификации и обеспечивающий эффективный рецикл палладиевого катализатора, представляется перспективным для внедрения.

Интересным примером одnoreакторного синтеза полимера из ненасыщенного спирта и CO является одностадийное алкоксикарбонилирование-полимеризация 10-ундеценола-1 (реакции (2) и (3)). 10-Ундеценол-1 может быть синтезирован путем каталитического крекинга и гидрирования из сложных эфиров 12-гидроксиолеиновой кислоты, получаемой из касторового масла. В реакции (3) использовались каталитические системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{дифосфин} - \text{MSA}$. При селективности по образованию линейных фрагментов 86-89 % молярная масса синтезированного полимера варьировала в пределах 2,7–3,3 кг/моль [1]. С другой стороны, в недавней работе [2] сообщается о каталитических системах, регулирующих степень разветвления в поли(додецилоате) (реакция (2)). Было установлено, что метильные разветвления в полиэфирах улучшают такие их свойства, как температура стеклования (T_g), гидрофобность и гибкость [2]. В состав используемых в реакции (2) каталитических систем входили Pd-предшественник, монофосфин и вода. Установлено, что, варьируя палладиевые предшественники и монофосфиновые лиганды, можно получить поли(додецилоат) с различным процентным содержанием α -метильных разветвлений. Так, минимальная доля разветвлений 25 % наблюдалась в полиэфире, полученном в присутствии системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{P}(\text{furyl})_3 / \text{H}_2\text{O}$ в среде

диоксана при температуре 100 °С и давлении СО 0.8 МПа. В присутствии каталитической системы $\text{PdCl}_2 / \text{P}(\text{o-MePh})_3 / \text{H}_2\text{O}$ в среде диоксана максимальная доля разветвлений составила 78% при той же температуре и давлении СО 5.2 МПа. Полученные сложные полиэфиры обладали умеренной молекулярной массой M_n в диапазоне от 7.2 до 9.4 кг/моль [2].



Наиболее часто в последние десятилетия в синтезе мономеров путем алкоксикарбонилирования ненасыщенных субстратов растительного происхождения использовали метилолеат. Благодаря изомеризационному метоксикарбонилированию из метилолеата получают линейный диметиловый диэфир нонадекандиовой кислоты – $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{COOCH}_3$. Этот диэфир и продукты на его основе – нонадекандиовая кислота, нонадекандиамин-1,19 и нонадекандиол-1,19 – являются мономерами в синтезе полиамида PA19.19, полиуретана PUR19 и полиэфира [1]. В качестве катализаторов метоксикарбонилирования метилолеата успешно применяли как системы с сильными Н-кислотами, например $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - 1,2\text{-dtbpm}$ – MSA и $\text{PdCl}_2 - 1,2\text{-dtbpx} - \text{MSA}$, так и комплекс $[(1,2\text{-dtbpx})\text{Pd}(\text{OTf})_2]$ в отсутствие каких-либо добавок. Восстановлением диэфира $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{COOCH}_3$ был получен диол $\text{HO}(\text{CH}_2)_{19}\text{OH}$, поликонденсация которого с исходным диэфиром приводила к полиэфиру $[-(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_{17}\text{COO}(\text{CH}_2)_{19}\text{O}]_n$ [1]. Полученный полиэфир можно рассматривать как замену линейному полиэтилену низкой плотности [3].

Диэфир $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{COOCH}_3$ также можно получить путем метоксикарбонилирования метиллинолеата или метиллинолената, однако при этом промежуточными продуктами являются ненасыщенные сложные диэфиры, некоторая доля которых остается по окончании метоксикарбонилирования [1]. Для полимеризации можно использовать смесь насыщенного диэфира $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{COOCH}_3$ с ненасыщенными диэфирами, а также метиллинолеатом и метиллиноленатом. Остаточные двойные связи в молекулах можно использовать для поперечных сшивок в полиэфирных цепях. Как отмечают авторы [3], с помощью указанного подхода можно получить

материал, близкий по свойствам к полиэтилену высокой плотности.

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы. На сегодняшний день алкоксикарбонилирование алкенов открывает возможности разработки ресурсосберегающих малоотходных производств полимеров, включающих от одной химической стадии, с высоким уровнем экологической безопасности. Основным недостатком этих синтезов следует считать их продолжительность – до 22 ч. Среди рассмотренных процессов наиболее перспективным представляются процессы с использованием каталитических систем, включающих воду или кислоты Льюиса и не содержащих коррозионноактивные сильные протонные кислоты.

Список использованных источников

1. Севостьянова, Н.Т. Алкоксикарбонилирование ненасыщенных субстратов растительного происхождения с использованием палладиевых катализаторов как путь к получению сложноэфирных продуктов / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 23. – № 1. – С. 37-55.

2. Sachs, J.D. Catalyst control of polyester branching in the hydroesterificative polymerization of 10-undecen-1-ol / J.D. Sachs, R.J. Anderson, I.A. Tonks // ACS Catalysis. – 2023. – V. 13. – P. 14650-14656.

3. Cole-Hamilton, D.J. Nature's Polyethylene / D.J. Cole-Hamilton // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – V. 49. – N 46. – P. 8564-8566.

УДК 66.095.62+544.47

Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
Тула, Россия

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ СПИРТОВ И СО В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФИНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ ПРОТОННЫМИ КИСЛОТАМИ

***Аннотация.** Разработаны процессы синтеза сложных эфиров как совмещенные в одном реакторе реакции дегидратации спиртов и алкоксикарбонилирования образующихся алкенов, катализируемые палладий-*