Исследования в настоящее время направлены на получение новых видов катализаторов, позволяющих расщеплять аммиак при относительно низких температурах. Ученые из Токийского технологического института в результате проведенных исследований получили, что добавление имида кальция (CaNH) позволяет снизить температуру каталитического расщепления аммиака на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, чем температура при которой аммиак разлагается при использовании обычных катализаторов на основе никеля [11]. По утверждению ученых им удалось получить высокоактивный и долговечный катализатор Ni/CaNH , который может успешно использоваться для разработки эффективных катализаторов нового поколения, способствующих низкотемпературному расщеплению аммиака с получением чистого водорода.

Таким образом, аммиак на современном этапе стремления к безуглеродной экономике, может сыграть ключевую роль в широкомасштабном внедрении водородной энергетики, решая при этом основные ее проблемы, связанные с транспортированием и хранением водорода.

1. Доклад ООН: странам мира надо сокращать выбросы парниковых газов ежегодно на 7,6% до 2030 г. Электронный ресурс: <https://ru.investing.com/news/economy/article-1931770>.
2. Суфиянов Р.Ш. Получение водорода электролизом //Тенденции развития науки и образования. 2021. № 71-2. С. 64-68.
3. Суфиянов Р.Ш. Конверсия природного газа //Тенденции развития науки и образования. 2021. № 69-1. С. 142-145.
4. Варшавский И.Л., Мищенко А.И., Макаров А.А., Талда Г.Б. Анализ работы поршневого двигателя на водороде. Известия вузов. Машиностроение. 1977. № 10. С.110-114.
5. Водород: эпоха возрождения? Электронный ресурс: <https://oilcapital.ru/article/general/10-09-2020/vodorod-epocha-vozhrozhdeniya>.
6. Крупнотоннажные системы производства водорода имеют единичную объёмную производительность от 10 до 100 тыс. $\text{Nm}^3/\text{ч}$. Электронный ресурс: <https://www.c-o-k.ru/articles/novye-tehnologii-razlozheniya-vody-v-ssha-i-rossii>.
7. Аммиак нам в помощь для перехода к водородной экономике. Электронный ресурс: <https://naukatehnika.com/ammiak-kak-istochnik-vodoroda-dlya-toplivnyix-elementov.html>.
8. Голубой аммиак: еще один крупный прорыв в водородной энергетике. Электронный ресурс: <https://energосmi.ru/archives/46207>.
9. Топливный элемент на водороде: описание, характеристики, принцип работы, фото. Электронный ресурс: <https://fb.ru/article/405730/toplivnyi-element-na-vodorode-opisanie-harakteristiki-printsip-raboty-foto>.
10. Электронный ресурс: https://yandex.ru/images/search?text=njgkbydsq%20%27ktvtyn&family=yes&from=tabbar&pos=2&img_url=https%3A%2F%2Fgazpronin.ru%2Fpicto%2FFuelCell.png&rpt=simage.
11. Новый катализатор способен выделять водород из аммиака при невысоких температурах. Электронный ресурс: <https://news.rambler.ru/science/47125180-novyy-katalizator-sposoben-vydelyat-vodorod-iz-ammiaka-pri-neyvysokih-temperaturah/>.

Ханжина Е.Г.

Влияние катализаторов на олигомеризацию ϵ -капролактама под действием спиртов

*Вятский Государственный Университет
(Россия, Киров)*

doi: 10.18411/trnio-10-2021-57

Аннотация

Доказана эффективность применения солей редкоземельных металлов: лантана, церия и диспрозия в качестве катализаторов образования олигомеров на основе ϵ -капролактама и спиртов. Сравнительный анализ позволил определить, что применяемый катализатор напрямую влияет на степень олигомеризации: для солей свинца характерно образование

тетра и пентамеров, в то время как соли редкоземельных металлов позволяют получить продукты со степенью олигомеризации от 20 до 40.

Ключевые слова: ϵ -капролактam, алкоголиз, аминoлиз, олигомеризация, катализаторы на основе солей редкоземельных металлов.

Abstract

Confirmed the effectiveness of using salts of lanthanide: lanthanum, cerium and dysprosium as catalysts for the synthesizing of oligomers based on ϵ -caprolactam and alcohols. Been proven that the catalyst affects the molecular weight of the oligomer. Lead nitrate catalyst is characterized by the formation of tetra and pentamers. Lanthanide nitrates and chlorides make it possible to obtain products with a degree of oligomerization from 20 to 40.

Keywords: ϵ -caprolactam, alcoholysis, aminolysis, oligomerization, catalysts based on lanthanide salts.

Одним из целевых продуктов синтеза являются олигомеры с невысоким числом капроамидных остатков, т.к. такие олигомеры являются эффективными модифицирующими добавками в полимерных композициях [1]. Подобные олигомеры можно синтезировать из ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) с использованием спиртов в качестве нуклеофильных реагентов.

Для реакции алкоголиза амидов спиртами характерно протекание в жестких условиях. В таких условиях из ϵ -КЛ образуется смесь олигомеров различной молекулярной массы, но наиболее важной задачей синтеза олигомеров является разработка условий, позволяющих получать продукты с определенной степенью олигомеризации. Для получения продукта однородного по составу, т.е. с минимальным различием в молекулярных массах олигомеров, необходимо проводить синтез в более мягких условиях. Один из подходов к синтезу олигомеров ϵ -КЛ в мягких условиях – подбор оптимальных каталитических систем.

В настоящий момент наибольший интерес представляют катализаторы на основе солей редкоземельных металлов, которые можно использовать как замену солям свинца, которые были исследованы ранее [2]. Несмотря на свою высокую эффективность в качестве катализатора, соли свинца обладают значительной токсичностью, поэтому их применение не безопасно с экологической точки зрения.

Для подтверждения эффективности использования солей редкоземельных металлов в качестве катализаторов был проведен сравнительный анализ влияния нитрата лантана и нитрата свинца на процесс алкоголиза ϵ -КЛ первичными, вторичными и третичными спиртами.

Синтез олигомеров производили в запаянных стеклянных ампулах в присутствии катализаторов. Использование катализатора позволяет эффективно проводить такой синтез в температурном диапазоне 200-250°C. Ниже этой температуры выход продукта оказывается слишком мал, а при температурах выше, в присутствие следовых количеств воды, наблюдается реакция раскрытия цикла ϵ -КЛ [2]. Исходя из этого, синтез был проведен в следующих условиях: соотношение ϵ -КЛ/спирт/катализатор 10/100/1; температура 220°C и 240°C.

Результаты синтеза при температуре 240°C представлены на графике зависимости образования аминных групп от времени (рис. 1). В легенде указан применяемый в качестве реагента первичный спирт и металл соли катализатора. Катализатор использовался в виде нитратных солей: $Pb(NO_3)_2$ и $La(NO_3)_3$. Как видно из графика, реакция алкоголиза ϵ -КЛ с пропанолом и бутанолом протекает более селективно в присутствии солей свинца. В присутствии нитрата лантана к 3 часам достигается степень превращения близкая к равновесной, это возможно благодаря тому, что соли лантана эффективно ускоряют не только реакцию алкоголиза, но и процесс аминoлиза ϵ -КЛ под действием промежуточно образующихся эфиров аминокaproновых кислот.

Рисунок 1. Зависимость выхода аминных групп от времени синтеза при 240°C

Эти данные согласуются с результатами синтеза, проведенного с использованием изопентанола (рис. 1 справа). В данном случае в качестве катализаторов также были использованы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Анализ результатов синтеза показал, что при использовании вторичных спиртов проявляемая каталитическая активность солей свинца и лантана выравнивается.

Исследование синтеза при более низкой температуре в 220°C показало, что даже при использовании более активного пропилового спирта максимальное количество аминных групп в продукте находится в пределах 5% от теоретического количества. Т.е. в таких условиях алкоголиз ε -КЛ почти не протекает. Причем, хлориды лантаноидов показали большую активность чем нитраты, это можно объяснить более быстрым формированием каталитического центра в реакционной среде. Полученные данные показывают, что использование в качестве катализатора хлорида церия ускоряет взаимодействие ε -КЛ с изопропиловым спиртом практически на уровне каталитических реакций с участием соли свинца для первичных и изоспиртов.

В случае использования первичных спиртов, наиболее эффективной из изученных соединений редкоземельных металлов показала себя добавка хлорида диспрозия, но при этом образование аминных групп происходит менее активно, чем при использовании в качестве катализатора соединений свинца. Это объясняется снижением температуры проведения синтеза до 220°C.

Степень олигомеризации при использовании для алкоголиза наиболее активных катализаторов, увеличивается от первичного спирта к разветвленному (изостороения), и наиболее существенно к вторичному спирту. Это хорошо коррелирует с установленным соотношением скоростей алкоголиза, изменяющейся в ряду: первичный > разветвленный > вторичный, при практически неизменных скоростях последующего аминирования ε -КЛ с участием первичных аминных групп аминокэфиров [3].

Для более точного учета влияния используемого катализатора на степень олигомеризации было приведены дополнительные синтезы. При взаимодействии 0,3 моль ε -КЛ и 0,1 моль деканола в присутствии 0,01 моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при 220° С в течение 10 часов получен пентамер КЛ с выходом 81% от теоретического количества. Найдено: N 9,63; $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}]_5\text{H}$. Вычислено: N 9,68. По результатам ИК спектроскопии, полученный продукт имеет следующие полосы поглощения: $\nu_{\text{C=O}}$ эфира (1731 см^{-1}); $\nu_{\text{C=O}}$ амида (1635 см^{-1}); $\nu_{\text{N-H}}$ (1545 см^{-1}), что подтверждает строение олигомера.

Аналогичные синтезы были проведены и с использованием редкоземельных металлов, например в присутствии церийсодержащего катализатора (CeCl_3) был получен гептатриакантомер ε -КЛ на основе деканола с выходом 57% от теоретического количества.

Найдено: N 11,97; $C_{11}H_{21}O[CO(CH_2)_5NH]_{37}H$. Вычислено: N 11,93. По результатам ИК спектрометрии, полученный продукт имеет следующие полосы поглощения: $\nu_{C=O}$ эфира (1725 см^{-1}); $\nu_{C=O}$ амида (1640 см^{-1}); ν_{N-H} (1540 см^{-1}), что подтверждает строение олигомера.

Таким образом, подтверждено, что использование свинецсодержащих катализаторов при взаимодействии ϵ -КЛ с первичными спиртами приводит к получению в основном тетра- и пентамеров. При использовании катализаторов на основе лантаноидов в основном образуются продукты со степенью олигомеризации от 20 до 40. Проводя анализ результатов синтеза олигомеров из ϵ -КЛ и спиртов с использованием различных катализаторов, видно, что вид катализатора, строение спирта, температура, а также время проведения реакции оказывают существенное влияние на количество образующихся аминных групп, а значит и на строение получаемых олигомеров. Следовательно, возможен выбор такого катализатора синтеза олигомера из ϵ -КЛ и спирта, который обеспечивает высокий выход продукта с нужной степенью олигомеризации.

1. Хитрин, С. В. Использование продуктов взаимодействия ϵ -капролактама со спиртами и аминами в качестве модификаторов эластомерных композиций на основе ненасыщенных каучуков / С. В. Хитрин, А. А. Токарев, Е. Г. Шехирева // Каучук и резина. – 2008. – № 2. – С. 25-28.
2. Alcoholysis of amides, catalyzed by compounds of some metals / N. V. Kolotilova, S. V. Khitrin, S. L. Fuks, A. A. Gavrikova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – Vol. 73. – No 12. – P. 2062-2066.
3. Алкоголиз ϵ -капролактама в присутствии солей редкоземельных металлов / С. В. Хитрин, А. А. Токарев, Е. Г. Шехирева, А. А. Вихлянцева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 78-82.