УДК 661.741.149 DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-79-88

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОАМИЛАЦЕТАТА

С.К. Назанский[@], М.С. Глухова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия
[@]Автор для переписки, e-mail: nazanski@yandex.ru

В настоящей статье на основе комплексного анализа кинетических данных и данных о фазовом равновесии жидкость–пар и жидкость–жидкость разработана технологическая схема получения изоамилацетата. Проведен анализ литературных данных по способам получения изоамилацетата. Изоамилацетат получают реакцией этерификации изоамилового спирта уксусной кислотой. Реакция протекает как в жидкой, так и в газовой фазе с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов. Предпочтение отдается гетерогенному катализу, так как в этом случае не существует проблемы отделения катализатора от реакционной массы.
На первом этапе работы проведено моделирование равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость четырехкомпонентной реакционной смеси с использованием уравнений NRTL и UNIQUAC. Анализ полученных отклонений расчетных значений температуры и состава пара показал, что для описания фазового равновесия реакционной смеси наиболее подходящей является уравнение NRTL. Данное уравнение использовалось в дальнейшем при расчете ректификации и сепарации. На основе информации о фазовом равновесии реакционной смеси синтезирована технологическая схема, которая базируется на сочетании ректификации и расслаивания, а также на рециркуляции веществ в системе. Трудность выделения чистого изоамилацетата в качестве целевого продукта связана с присутствием в системе четырех бинарных азеотропов и двух тройных. При разработке и выборе подходящей технологической схемы учитывалась возможность получения максимальных значений конверсии реагентов. Также при синтезе схемы принято допущение о бесконечной разделительной способности ректификационных колонн. Для проверки работоспособности схемы в реальных условиях проведен поверочный расчет с целью определения минимального и рабочего объема реактора, который основывался на использовании модели Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона для описания кинетики реакции этерификации. На заключительном этапе работы проведен подбор конструктивных и режимных параметров схемы, при которых достигается высокое качество изоамилацетата.

Ключевые слова: *изоамилацетат, принципиальная технологическая схема, ректификация и расслаивание, рециркуляция.*

THE DEVELOPMENT OF A BASIC PROCESS SCHEME FOR THE PREPARATION OF ISOAMYL ACETATE

S.L. Nazanskiy[@], M.S. Glukhova

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia
[@]Corresponding author e-mail: nazanski@yandex.ru

The article reports the development of a technological scheme for isoamyl acetate preparation on the basis of kinetic data, vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data. A review of isoamyl acetate production methods was made. At present most of the methods are based on esterification reaction, which takes place in the presence of homogenous and heterogeneous catalysts. Heterogeneous catalysis is preferred because of absence the catalyst separation problem.
In the first part of the work vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium simulation was made. NRTL and UNIQUAC models were used to calculate phase equilibrium of a quaternary reaction mixture. It was proved by comparison of deviations of the calculated temperature and vapor mole fractions from the experimental values that NRTL is the best model for the considered mixture phase equilibrium calculations. This model was used in further calculations of distillation and liquid-liquid splitting. The choice of the technological scheme is based on the use of the principle of both distillation and liquid phase separation and the recycling of substances in the system. The difficulty in isolating pure isoamyl acetate as a product is due to the presence of four binary azeotropes and two triple ones in the system. When developing and selecting a technological scheme, the possibility of obtaining maximum conversions of the reactants was taken into account. Besides, when designing and calculating the scheme, an assumption was made about infinite separating ability of separation distillation columns. To check operating efficiency of the scheme in real conditions, a verification calculation was made to determine the minimum and working reactor volume. The minimum and working reactor volume calculation was based on the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model for the kinetics of the esterification reaction. The selection of constructive and operating parameters of the scheme, at which high quality of isoamyl acetate is achieved, was made.

Keywords: *isoamyl acetate, process flow scheme, distillation and liquid phase splitting, recycling.*

Введение

Изоамилацетат используется как растворитель в лакокрасочной, кожевенной и других отраслях промышленности, в производстве кинопленки, целлулоида, искусственного шелка, кожи, жемчуга, фотографических пленок, водостойкого лака и красок для металла; применяется в пищевой промышленности (ранее был известен как «грушевая эссенция») в производстве фруктовых вод, карамели [1].

На сегодняшний день выпуск изоамилацетата осуществляется на ООО «Дмитриевский химический завод», Ивановская обл., г. Кинешма, компанией «Химмед» с предприятиями в г. Вологда и г. Набережные Челны, предприятием «РосКосметика», г. Николаев. Достаточно большое количество изоамилацетата производится в Японии.

В основе процесса получения изоамилацетата (ИАА) лежит реакция этерификации изоамилового спирта (ИАС) уксусной кислотой (УК) с образованием воды (В):

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + CH_3COOH \leftrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2C(O)OCH_3 + H_2O$$

Таким образом, реакционная смесь, образующаяся в процессе получения изоамилацетата, содержит четыре компонента, свойства которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства индивидуальных веществ

№ п/п	Соединение	$T_{кип}$, °C	M, г/моль	ρ, г/см³
1	Изоамиловый спирт	132	88.5	0.817
2	Уксусная кислота	117.9	60.05	1.05
3	Вода	100	18	1.00
4	Изоамилацетат	142	130.19	0.873

Сырьевой базой в данном случае выступают уксусная кислота и изоамиловый спирт.

Синтез уксусной кислоты в производственном масштабе осуществляют жидкофазным окислением ацетальдегида в присутствии смешанных катализаторов (ацетаты меди и кобальта) [1]. Водные растворы уксусной кислоты получают в качестве побочных продуктов многих важных химических процессов, таких как производство сложных эфиров целлюлозы, терефталевой кислоты и диметилтерефталата [2].

Извлечение уксусной кислоты из этих растворов является одной из главных проблем, которая может быть решена с использованием реакционно-ректификационного процесса. В данном процессе происходит утилизация уксусной кислоты в реакции этерификации изоамилового спирта и образуется изоамилацетат.

Изоамиловый спирт – одноатомный спирт, который получают в промышленности оксосинтезом из бутенов [1]. Изоамиловый спирт также является компонентом сивушного масла, образующегося при производстве этилового спирта-ректификата с содержанием спирта 35.5% масс. Один из способов получения изоамилового спирта из сивушного масла заключается в добавлении к сивушному маслу до ректификации щелочного агента, выбранного из группы: гидроокиси, карбонаты и бикарбонаты натрия и калия, окись кальция и аммиачная вода. Установка

для выделения изоамилового спирта состоит из выпарного аппарата, конденсатора и делителя флегмы. Процесс ведут путем отгонки головной фракции до температуры в кубе 121–127 ºС перекачкой кубового продукта первого выпарного аппарата во второй и перегонкой его с получением технического изоамилового спирта [3].

Технологические процессы синтеза сложных эфиров, к которым и относится изоамилацетат, можно разделить на две группы: 1) жидкофазные процессы – некаталитические или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция в той или иной мере совмещена с процессом разделения; 2) гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами. Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации. Их суть состоит в том, чтобы возможно полнее осуществить обратимый синтез сложного эфира, сдвигая равновесие за счет отгонки летучих продуктов (вода, сложный эфир или их азеотропная смесь).

Процесс этерификации, совмещенный с отгонкой, можно осуществлять периодическим или непрерывным способом; наибольшее применение имеет последний.

При гомогенном катализе протонными кислотами обязательна последующая стадия нейтрализации продукта. В большинстве случаев эфир остается в кубе и после нейтрализации кислоты необходима промывка эфира и т. д. Все это ведет к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод.

Процессы второй группы, например, этерификацию при катализе сульфокатионитом ведут в колонном реакторе со сплошным слоем катализатора, так как отсутствие теплового эффекта делает теплообменные устройства ненужными. Реакция протекает в жидкой фазе, причем при синтезе эфиров низших спиртов для повышения степени конверсии кислоты применяют избыток спирта. Одна из возможных схем (рис. 1) включает адиабатический реактор с насадкой (сульфокатионит), экстракционную колонну, в которой из реакционной массы извлекают водой избыточный спирт (и непревращенную кислоту), и отпарную колонну для отгонки спирта, возвращаемого в реактор. Вода, подаваемая на экстракцию, тоже рециркулирует; из системы выводят только небольшое количество реакционной воды, из которой регенерируют непревращенную кислоту. Эфир-сырец, выходящий с верха экстракционной колонны, очищают ректификацией.

Также известны два способа введения реакции этерификации, катализируемой твердыми ионообменными смолами.

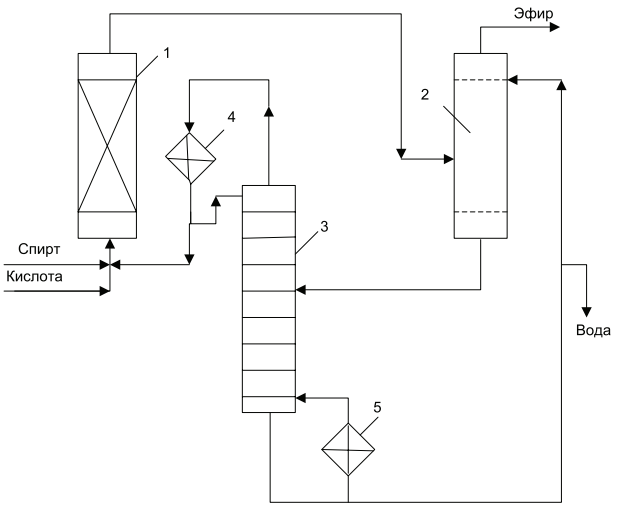


Рис. 1. Технологическая схема этерификации при катализе сульфокатионитом [4]: 1 – реактор; 2 – экстракционная колонна; 3 – колонна рекуперации спирта; 4 – конденсатор; 5 – кипятильник.

По первому способу (рис. 2) этерификацию осуществляют в непрерывном режиме с использованием в качестве катализатора ионообменной смолы КУ-2, размещенной в выносном реакторе. В реактор подают смесь уксусной кислоты и спирта (C_4–C_{10}) в молярном соотношении 5:1 (с учетом рецикла) при температуре 95 °С. В выносном реакторе протекает реакция этерификации до конверсии спирта 90–95%. Реакционная смесь из выносного реактора поступает в теплообменник, где подогревается до температуры 105–108 °С, а затем в куб ректификационной колонны. Образовавшиеся эфир и воду выводят из верхней части колонны после конденсации, охлаждения и разделения в сепараторе. Избыточную уксусную кислоту из куба ректификационной колонны выводят через теплообменник в сборник, откуда насосом подают в напорный бак и далее, смешивая ее с исходным спиртом и кислотой, – в реактор.

По этому способу достигается высокая конверсия спирта за счет подачи в зону реакции пятикратного мольного избытка уксусной кислоты. Это определяет необходимость организации рецикла избыточной уксусной кислоты, что требует эксплуатации металлоемкого оборудования: холодильника (или теплообменника), насоса, обратного холодильника.

Таким образом, недостатком первого способа является высокая металлоемкость оборудования, сложность аппаратурного оформления, большие эксплуатационные и энергетические затраты.

Сущность второго способа заключается в следующем (рис. 3). Через выносной реактор, заполненный катализатором КУ-2, КУ-2ФПП или ПФКС-1, пропускают смесь уксусной кислоты и спирта (или

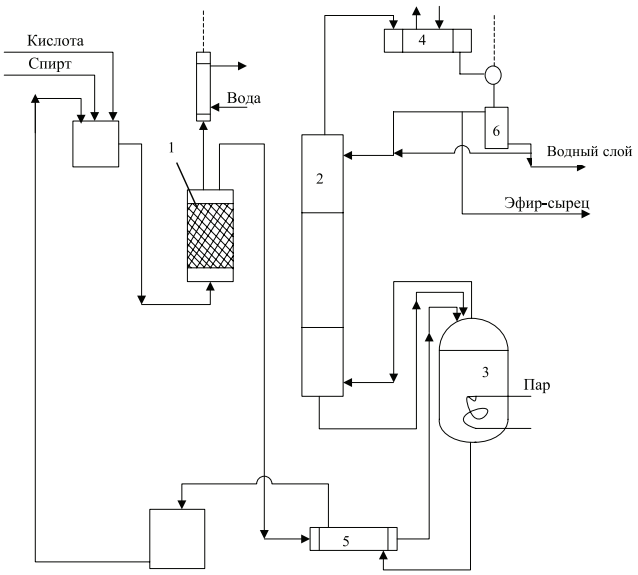


Рис. 2. Технологическая схема получения ацетатов одноатомных алифатических спиртов C_4–C_{10} при катализе катионообменными смолами с использованием рецикла кислоты [4]: 1 – реактор, 2 – ректификационная колонна, 3 – куб колонны, 4 – конденсатор, 5 – теплообменник, 6 – сепаратор.

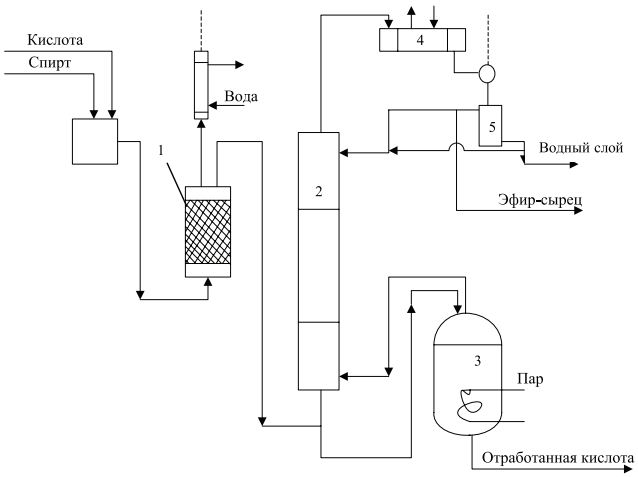


Рис. 3. Технологическая схема получения ацетатов одноатомных алифатических спиртов C_4–C_{10} при катализе катионообменными смолами без использования рецикла [4]: 1 – реактор, 2 – ректификационная колонна, 3 – куб-этерификатор, 4 – конденсатор, 5 – сепаратор.

смеси спиртов) в соотношении, близком к эквимолярному, например: 1.03–1.1 (молярное), при температуре 95±1 °С. При этих условиях в реакторе протекает реакция этерификации до состояния, близкого к равновесному. Многократный молярный избыток уксусной кислоты в кубе-этерификаторе создают в начале процесса и поддерживают постоянным в течение всего цикла работы. Реакционную массу отводят в выносной куб ректификационной колонны, с верха которой отбирают гетероазеотроп эфир – вода.

Все это позволяет снизить эксплуатационные расходы в производстве эфиров [4].

Однако к недостаткам второго способа можно отнести наличие отходов, содержащих уксусную кислоту.

В качестве катализаторов этерификации предлагаются также вольфрамофосфорные и молибденофосфорные кислоты на циркониевом носителе [5], из которых наибольшую активность показывают первые. Исследования свойств катализаторов и их влияния на скорость реакции продолжаются. Например, предлагается заменить носитель или использовать не кислоты, а их соли с калием или цезием [6]. Ведутся разработки новых катализаторов этерификации на основе иммобилизованной липазы [7] – так называемый энзиматический (ферментативный) синтез изоамилацетата, который дает высокий выход продукта.

Задачей данного исследования является создание технологической схемы получения изоамилацетата, лишенной вышеизложенных недостатков и позволяющей достигать более высокую конверсию реагентов.

Все компоненты реакционной смеси при нормальных условиях являются жидкостями, поэтому для разделения данной смеси целесообразно использовать ректификацию. Для выяснения возможностей процесса ректификации и синтеза принципиальной технологической схемы получения изоамилацетата необходима информация о равновесии жидкость–пар реакционной смеси.

Математическое моделирование фазового равновесия реакционной системы

В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по парожидкостному равновесию рассматриваемой смеси, поэтому было предпринято его математическое моделирование. Для расчета коэффициентов активности в жидкой фазе использовались модели NRTL и UNIQUAC, которые пригодны для расчета равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость и хорошо зарекомендовали себя при моделировании равновесия в ацетатных системах [8].

Моделирование равновесия жидкость–пар исследуемой системы проводили с учетом неидеальности паровой фазы в связи с тем, что одним из компонентов реакционной смеси является уксусная кислота, которая способна в паровой фазе образовывать димеры. Наличие димеров учитывалось при помощи константы равновесия димеризации уксусной кислоты в парах, а также констант равновесия образования перекрестных димеров. На первом

этапе выбор модели парожидкостного равновесия (ПЖР) основывался на определении отклонений по температуре и составу паровой фазы относительно найденных в литературе [9] экспериментальных данных по равновесию жидкость–пар смеси вода – изоамилацетат. Параметры бинарного взаимодействия для остальных бинарных составляющих получены с использованием групповой модели UNIFAC. Результаты моделирования ПЖР системы вода – изоамилацетат приведены в табл. 2 и указывают на примерно одинаковое качество описания фазового равновесия обоими уравнениями.

Однако последующее моделирование ПЖР в реакционной системе показало, что уравнение UNIQUAC не воспроизводит даже наличие тройного азеотропа В-ИАС-ИАА [10], поэтому в итоге для дальнейшего исследования фазового равновесия была выбрана модель NRTL.

В табл. 3 приведены температуры кипения и составы азеотропов.

Таблица 2. Погрешность описания равновесия жидкость–пар системы вода – изоамилацетат

Отклонение	Уравнения локальных составов			
	NRTL		UNIQUAC	
	Δt, ºC	Δy, мол. д.	Δt, ºC	Δy, мол. д.
Минимальное	0.515	0.004	0.095	0.002
Максимальное	2.857	0.012	2.579	0.011
Среднее	1.214	0.005	0.902	0.007

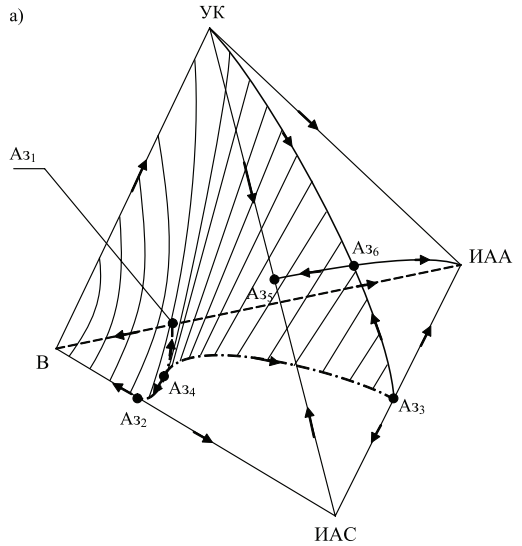
Таблица 3. Температуры кипения и составы азеотропов при давлении 1 атм

Азеотроп	Обозначение	Температура кипения, ºC	Состав, мол. д., x_1 (x_2)
Изоамилацетат – вода	$Аз_1$	95.015	0.200
Изоамиловый спирт – вода	$Аз_2$	96.499	0.125
Изоамиловый спирт – изоамилацетат	$Аз_3$	129.201	0.936
Уксусная кислота – изоамиловый спирт	$Аз_5$	132.176	0.232
Изоамиловый спирт – вода – изоамилацетат	$Аз_4$	95.006	0.088 0.801
Уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат	$Аз_6$	131.030	0.280 0.543

Примечание: $Аз_2$, $Аз_3$, $Аз_4$ – гетероазеотропы.

На следующем этапе данной работы на основе полученной информации были синтезированы структуры диаграммы дистилляции и расслаивания, представленные на рис. 4 и 5, соответственно.

Из рис. 4 видно, что концентрационное пространство реакционной системы разделено поверхностью УК – вода – $Аз_2$ – $Аз_4$ – $Аз_3$– $Аз_6$ на две области дистилляции. Часть разделяющей поверхности, содержащая точки азеотропов $Аз_2$ и $Аз_4$, расположена в области расслаивания (рис. 5).



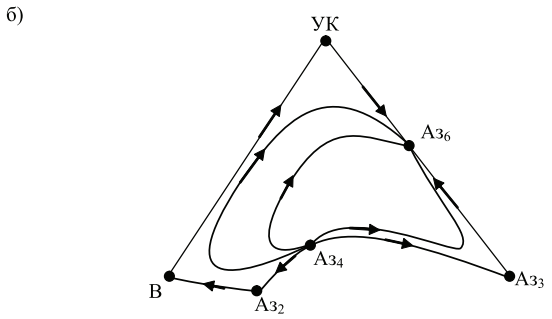


Рис. 4. Диаграмма парожидкостного равновесия смеси изоамиловый спирт (ИАС) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА) – вода (В) при давлении 1 атм: а) структура диаграммы дистилляции; б) качественный ход дистилляционных линий внутри разделяющей поверхности.

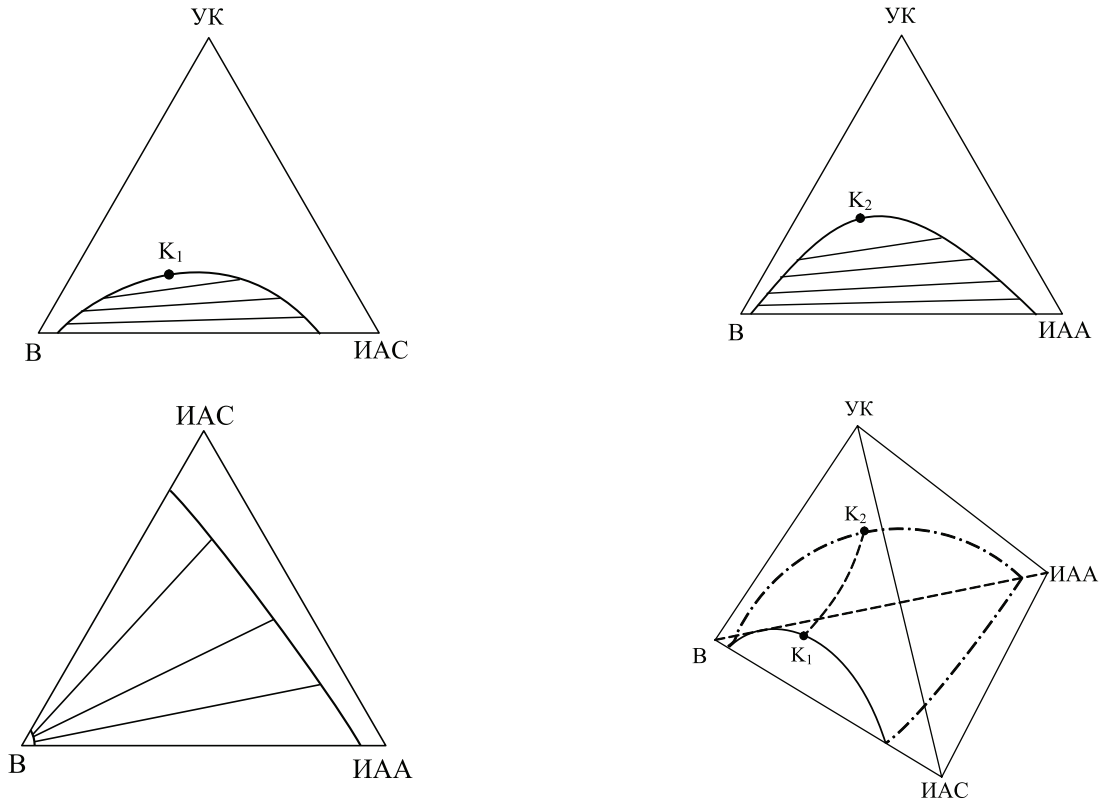


Рис. 5. Качественный ход нод жидкость–жидкость в системе изоамиловый спирт (ИАС) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА) – вода (В) при температуре 50 ºС.

Если состав реакционной смеси принадлежит области дистилляции, в которой изоамилацетат является устойчивым узлом, то целевой продукт может быть выделен из четырехкомпонентной смеси в кубе ректификационной колонны.

Вершина тетраэдра, соответствующая воде, является особой точкой типа «седло» и, следовательно, вода не может быть выделена с использованием одной ректификационной колонны.

Из сравнения структур диаграмм расслаивания (рис. 5) и равновесия жидкость–пар системы уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат – вода (рис. 4) следует, что границы области расслаивания находятся в разных областях дистилляции, следовательно, имеется возможность разделения реакционной смеси на практически чистые компоненты с помощью явления расслаивания.

Принципиальная технологическая схема процесса

При синтезе возможных технологических схем нас в первую очередь будет интересовать их принципиальная работоспособность (теоретическая возможность получения полной конверсии по реагенту и выделения продуктов реакции в чистом виде). Поэтому будем считать, что все ректификационные колонны обладают бесконечной разделительной способностью (бесконечная высота и бесконечный поток орошения), а химический реактор может иметь бесконечно большой объем (фактически это означает, что в схеме используется равновесный реактор). Очевидно, что если даже при этих допущениях схема окажется неработоспособной, то она останется неработоспособной и при конечных значениях высот колонн, потоках орошения и объема реактора.

На основе совместного анализа структур диаграмм равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость предложена следующая принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата, представленная на рис. 6. Схема является рециркуляционной системой «реактор – блок разделения». Специфика функционирования подобных систем рассмотрена в работах [11–14].

В соответствии с предложенной структурой схемы поток питания состава $\mathbf{x}_f$ смешивается с рециркулирующим потоком $\mathbf{x}_{w2}$ и подается на вход химического реактора Р. Поток на выходе из реактора $\mathbf{x}_l$ смешивается с органическим слоем $\mathbf{x}'$ флорентийского сосуда Ф и подается в первую ректификационную колонну К1, где происходит отделение изоамилацетата от реакционной смеси в виде кубового продукта. Состав дистиллята первой колонны $\mathbf{x}_{d1}$ принадлежит сепаратрическому многообразию. Структура последнего позволяет выделить в дистилляте второй колонны К2 поток состава, близкого к

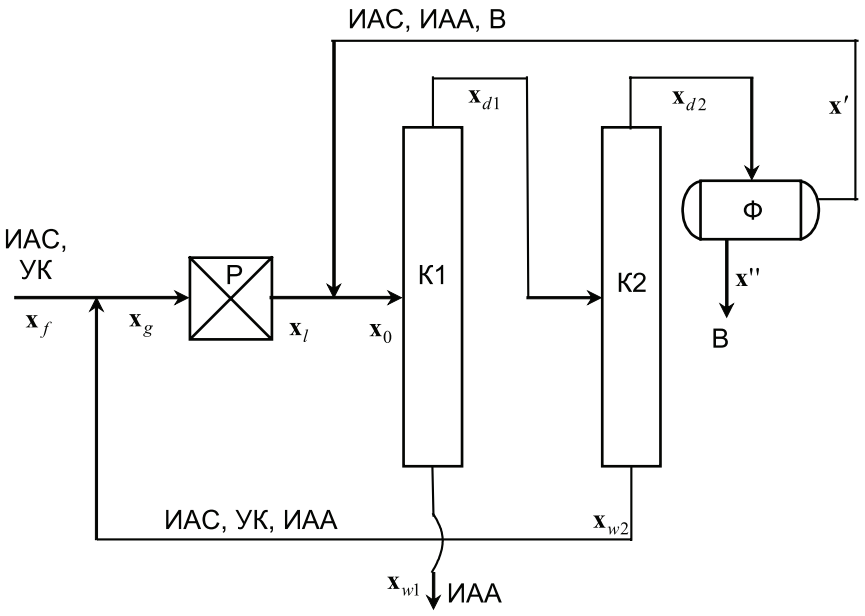


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата.

тройному азеотропу ИАА-ИАС-В ($\mathbf{x}_{d2}$), а в кубовом продукте $\mathbf{x}_{w2}$ – смесь ИАС-УК-ИАА. Дистиллят колонны К2 поступает во флорентийский сосуд Ф, а кубовый продукт возвращается на вход реактора Р. После расслаивания органический слой $\mathbf{x}'$, содержащий изоамилацетат, воду и изоамиловый спирт, возвращается в колонну К1, а водный слой $\mathbf{x}''$, состоящий практически из чистой воды, выводится из системы.

Для проверки работоспособности предложенной схемы проведен ее поверочный расчет при конечных значениях высоты колонны и потоков орошения. При расчете использовались модели ректификационных колонн с теоретическими тарелками и уравнениями тепловых и материальных балансов.

Расчеты проводились при следующих исходных данных:

- поток питания системы 50 кмоль/ч изоамилового спирта и 50 кмоль/ч уксусной кислоты;
- температура потока питания системы 20 ºС.
- давление в системе 1 атм.

На первом этапе рассчитывался минимальный объем реактора V_{min} из условия 100%-ной конверсии [15]:

$$P = V_{\min} \times w_{\max} = f_{ИАС} = f_{УК}, \quad (1)$$

откуда

$$V_{\min} = \frac{f_{ИАС}}{w_{\max}}, \quad (2)$$

где P – производительность реактора, кмоль/ч;

w_{max} – максимальная скорость реакции, кмоль/(м^3 ч);

$f_{ИАС}$,$f_{УК}$ – потоки питания системы по изоамиловому спирту и уксусной кислоте соответственно, кмоль/ч.

Для расчета скорости реакции этерификации использовалось уравнение, основанное на квазигомогенной модели Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, LHHW). Данная модель адекватно описывает кинетику при использовании в качестве катализатора катионообменной смолы Purolite CT-175 [16]. Выражения для скоростей прямой и обратной реакции имеют вид:

$$w^+ = \frac{k^+ C_{ИАС} C_{УК}}{\left(1 + K_{ИАС} C_{ИАС} + K_B C_B\right)^2} \quad (3)$$

$$w^- = \frac{k^- C_{ИАА} C_B}{\left(1 + K_{ИАС} C_{ИАС} + K_B C_B\right)^2} \quad (4)$$

где w^+, w^- – скорости прямой и обратной реакций соответственно, кмоль/(м^3 ч);

k^+, k^- – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно, м^3/(кмоль ч);

$C_{ИАС}$, $C_{УК}$, $C_{ИАА}$, $C_В$ – концентрации изоамилового спирта, уксусной кислоты, изоамилацетата и воды, соответственно, кмоль/м^3;

$K_{ИАС}$, $K_В$ – константы адсорбции изоамилового спирта и воды соответственно, м^3/кмоль.

Параметры уравнения оценены по экспериментальным данным [16], их значения приведены в табл. 4.

Далее проводилась оценка максимальной скорости реакции. Максимальная скорость рассчитывалась в рабочей области ректификации, а именно в области составов, из которых могут быть выделены продукты реакции. Наибольшее значение скорости реакции соответствует случаю отсутствия воды в реакционной смеси

($C_В$= 0). При этом точки состава в реакторе расположены на границе рабочей области ректификации, т. е. на разделяющей линии УК – $Аз_6$– $Аз_3$. Были проведены расчеты скорости реакции и получено ее максимальное значение 41.67 кмоль/(м^3 ч). В соответствии с (2), данному значению скорости отвечает минимальный объем реактора, равный 1.2 м^3.

На следующем этапе проводился подбор рабочего объема реактора идеального вытеснения. При закрепленном составе рецикла в мол. д. ($X_В$ = 0.2; $X_{ИАС}$ = 0.3; $X_{ИАА}$ = 0.106; $X_{УК}$ = 0.394) и различных объемах реактора ($V > V_{min}$) подбирали величину рецикла, при которой производительность реактора достигала заданного значения – 50 кмоль/ч. В результате расчетов было установлено, что при V = 12 м^3 заданная величина производительности достигается при технологически приемлемой величине рецикла 220 кмоль/ч (на 100 кмоль/ч питания). Полученное значение объема реактора использовалось при дальнейшем моделировании схемы, в ходе которого проводился подбор основных конструктивных и режимных параметров схемы, обеспечивающих качество отводимого изоамилацетата, соответствующего требованиям ГОСТ. Полученные значения параметров представлены в табл. 5, составы потоков - в табл. 6.

Таблица 4. Параметры уравнения для скорости реакции при t = 90 ºС

Параметр	Прямая реакция	Обратная реакция
k^+, м^3/(кмоль ч)	612.9	-
k^-, м^3/(кмоль ч)	-	167.6
$K_{ИАС}$, м^3/кмоль	6.110	6.110
$K_В$, м^3/кмоль	7.329	7.329

Таблица 5. Режимные и конструктивные параметры принципиальной технологической схемы получения изоамилацетата

Параметр	Реактор	Колонна 1	Колонна 2	Флорент. сосуд
Давление, атм	1	1	1	1
Температура, °С	90	-	-	35-50
Объем, м^3	12	-	-	-
Число теор. тарелок	-	40	12	-
№ тарелки питания (сверху)	-	23	8	-
Флегмовое число	-	4	5	-
Дистиллят, кмоль/ч	-	279.71	87.104	-
Кубовый отбор, кмоль/ч	-	50.00	192.802	-
Органический слой	-	-	-	37.297
Водный слой	-	-	49.807	-

Таблица 6. Составы продуктовых потоков схемы

Состав, мол. д.	$\mathbf{x}_l$	$\mathbf{x}_{w1}$	$\mathbf{x}_{d1}$	$\mathbf{x}_{w2}$	$\mathbf{x}_{d2}$	$\mathbf{x}'$	$\mathbf{x}''$
Изоамиловый спирт	0.311	0.000	0.380	0.471	0.180	0.414	0.004
Уксусная к-та	0.136	0.007	0.142	0.205	0.001	0.003	0.000
Изоамилацетат	0.383	0.993	0.256	0.324	0.105	0.243	0.001
Вода	0.170	0.000	0.222	0.000	0.714	0.340	0.995
Суммарные потоки, кмоль/ч							
	292.802	50.000	279.906	192.802	87.104	37.297	49.807

Заключение

С использованием вычислительного эксперимента и термодинамико-топологического анализа структуры фазовой диаграммы четырехкомпонентной реакционной системы предложена принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата. Схема базируется на двух технологических принципах: рециркуляции и перераспределении полей концентраций между областями ректификации за счет расслаивания жидкой фазы. Определены конструктивные и режимные параметры реактора, ректификационных колонн, флорентийского сосуда, обеспечивающие получение продукта требуемого качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-10632.

Список литературы:

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
2. Жуков В.И., Валькович Г.В., Гершберг М.И. Способ получения сложных эфиров и/или их смесей / заявитель и патентообладатель АО «Ставропольполимер»: пат. 2127722 РФ. – № 95122059/04, заявл. 26.12.1995; Б.И. № 8, 1999.
3. Мисюков Н.В., Бжицкий В.А., Ананьин А.А. Способ получения изоамилового спирта (варианты) / заявитель и патентообладатель ЗАО «Нитрометан»: пат. 2196763 РФ. – № 2001113421/04, заявл. 21.05.2001; Б.И. № 2, 2003.
4. Глухарева М.И., Никопаева Н.Н., Чащин А.М., Антонова Т.Ю. Способ получения ацетатов одноатомных алифатических спиртов C_4–C_{10} / заявитель и патентообладатель «Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесотехнической промышленности»: пат. 1744941 РФ. – № 4822074/04, заявл. 03.05.1990; Б.И. № 13, 1995.
5. Pizzio L., Vazquez P., Caceres C. Tungstophosphoric and molibdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts // Catal. Lett. 2001. V. 77. № 4. P. 233–239.
6. Pizzio L.R., Blanco M.N. Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts // Appl. Catal. A: General. 2003. Iss. 255. P. 265–277.
7. Romero M.D., Calvo L., Alba C., Habulin M. Enzymatic synthesis of isoamyl acetate with immobilized *Candida antarctica* lipase in supercritical carbon dioxide // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 33. P. 77–84.
8. Жучков В.И., Назанский С.Л., Крупинова О.Н., Фролкова А.К. Парожидкостное равновесие в системах, содержащих изобутилацетат, уксусную кислоту и метилэтилкетон // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 2. С. 38–45.
9. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость – пар: Справочник. Л.: Химия, 1987. 336 с.
10. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: Справочник. Л.: Химия, 1971. 848 с.
11. Нагиев М.Ф. Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 362 с.
12. Дуев С.И. Теория рециркуляционной системы реактор – блок разделения: дис. … д-ра. техн. наук. М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993. 396 с.
13. Солохин А.В., Назанский С.Л., Тимофеев В.С. Возможность использования режима бесконечной эффективности по разделению для анализа стационарных состояний рециркуляционных реакционно-ректификационных систем // Теор. основы хим.

References:

1. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Khimiya Publ., 1988. 592 p. (in Russ.)
2. Zhukov V.I., Val'kovich G.V., Gershberg M.I. Methods of producing esters and/or their mixtures. Applicant and copyright holder «Stavropolpolymer»: Patent 2127722 RU. – No. 95122059/04, filled 12/26/1995. (in Russ.)
3. Misyukov N.V., Bzhitskiy V.A., Anan'in A.A. Method for the preparation of isoamyl alcohol (variants). Applicant and copyright holder «Nitrometan»: Patent 2196763 RU. – No. 2001113421/04, filled 05/21/2001. (in Russ.)
4. Glukhareva M.I., Nikopaeva N.N., Chachshin A.M., Antonova T.Yu.; Method for the preparation of acetates of monohydric aliphatic alcohols. Applicant and copyright holder «Central Research and Design Institute of the Forestry Industry»: Patent 1744941 RU. – No. 4822074/04, filled 05/03/1990. (in Russ.)
5. Pizzio L., Vazquez P., Caceres C. Tungstophosphoric and molibdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts. *Catal. Lett.* 2001; 77(4): 233-239.
6. Pizzio L.R., Blanco M.N. Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts. *Appl. Catal. A: General.* 2003; 255: 265-277.
7. Romero M.D., Calvo L., Alba C., Habulin M. Enzymatic synthesis of isoamyl acetate with immobilized *Candida antarctica* lipase in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* 2005; 33: 77-84.
8. Zhuchkov V.I., Nazanskiy S.L., Krupinova O.N., Frolkova A.K. Vapour–liquid equilibrium in systems with isobutyl acetate, acetic acid and methyl ethyl ketone. *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2016; 11(2): 38-45. (in Russ.)
9. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic Mixtures: St. Petersburg: Khimiya Publ., 1971. 848 p. (in Russ.)
10. Lyudmirskaya G.S., Barsukova T.A., Bogomolniy A.M. Vapor–liquid equilibrium. Handbook. St. Petersburg: Khimiya Publ., 1987. 336 p. (in Russ.)
11. Nagiev M.F. Theoretical foundations of recycling processes in chemistry. Moscow: USSR Academy of Sciences Publ., 1962. 362 p. (in Russ.)
12. Duev S.I. Theory of recycling system reactor – separating unit: D.Sc. (Eng.) Thesis. Moscow, 1993. 396 p. (in Russ.)
13. Solokhin A.V., Nazanskiy S.L., Timofeev V.S. Feasibility of using infinity separating ability assumption for steady state analysis of recycling systems. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* (*Theoretical Foundations of Chemical Technology).* 2009; 43(1): 163-172. (in Russ.)

технологии. 2009. Т. 43. № 1. С. 163–172.

14. Назанский С.Л., Солохин А.В., Истомина О.Ю. Обобщенная математическая модель рециркуляционной системы химический реактор – блок разделения // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 7. С. 437–443.

15. Солохин А.В., Назанский С.Л., Кийко А.В. Проектный и поверочный расчет рециркуляционной системы // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 70–75.

16. Teo H.T.R., Saha B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: Kinetic studies // J. Catal. 2004. Iss. 228. P. 174–182.

14. Nazansky S.L., Solokhin A.V., Istomina O.Yu. Basic mathematical model of reactor – separation unit system. *Khimicheskaya tekhnologiya* (Chemical Technology). 2011; 12(7): 437-443. (in Russ.)

15. Solokhin A.V., Nazanskiy S.L., Kiyko A.V. Design and rating calculation of recycled system. *Vestnik MITHT* (Fine Chem. Technol.). 2013; 8(3): 70-75. (in Russ.)

16. Teo H.T.R., Saha B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: Kinetic studies. *J. Catal.* 2004; 228: 174-182.

Об авторах:

Назанский Сергей Леонидович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Глухова Марина Сергеевна, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Sergey L. Nazanskiy, Ph.D. (Engineering), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Marina S. Glukhova, Student of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Назанский С.Л., Глухова М.С. Принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 79–88. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-79-88

For citation: Nazanskiy S.L., Glukhova M.S. The development of a basic process scheme for the preparation of isoamyl acetate. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2018; 13(6): 79-88. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-79-88