

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Бine Chemical Technologies

- I Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- I Химия и технология неорганических материалов
- Аналитические методы в химии и химической технологии
- Математические методы и информационные системы в химической технологии

3

2018

TOM XIII

finechemtech.mirea.ru

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Геchnologies

Главный редактор: Проф. А.К. Фролкова Заместитель главного редактора: Проф. В.В. Фомичев Редакционная коллегия: Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан) Проф. С.П. Веревкин (Германия) Проф. Д.В. Дробот (Россия) Чл.-корр. К.Ю. Жижин (Россия) Чл.-корр. РАН В.К. Иванов (Россия) Проф. И.В. Иванов (Россия) Проф. К.А. Кардона (Колумбия) Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия) Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия) Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь) Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия) Проф. Ю.П. Мирошников (Россия) Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия) Акад. РАН И.А. Новаков (Россия) Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия) Проф. Т. Пакканен (Финляндия) Проф. А. Помбейро (Португалия) Чл.-корр. РАН Д.В. Пышный (Россия) Акад. РАН А.С. Сигов (Россия) Проф. В.А. Тверской (Россия) Проф. А.М. Тойкка (Россия) Проф. А. Трохимчук (Польша) Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия) Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова **Редакция:** Проф. Т.М. Буслаева Проф. А.В. Марков Л.Г. Семерня Г.Д. Середина Адрес редакции: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119 тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88) е-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года (прежнее название «Вестник МИТХТ»). Выходит один раз в два месяца. Том 13, Номер 3 Май - Июнь 2018

**Editor-in-Chief:** Prof. A.K. Frolkova **Deputy Editor-in-Chief:** Prof. V.V. Fomichev **Editorial Board:** Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan) Prof. S.P. Verevkin (Germany) Prof. D.V. Drobot (Russia) Corr. Member of RAS K.Yu. Zhizhin (Russia) Corr. Member of RAS V.K. Ivanov (Russia) Prof. I.V. Ivanov (Russia) Prof. C.A. Cardona (Columbia) Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia) Prof. V.F. Kornyushko (Russia) Prof. E.T. Krut'ko (Belarus) Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia) Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia) Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia) Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia) Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia) Prof. T. Pakkanen (Finland) Prof. A. Pombeiro (Portugal) Corr. Member of RAS D.V. Pyshny (Russia) Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia) Prof. V.A. Tverskov (Russia) Prof. A.M. Toikka (Russia) Prof. A. Trochimczuk (Poland) Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia) Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

**Executive Editor:** 

O.V. Esipova

**Editorial:** Prof. T.M. Buslaeva Prof. A.V. Markov L.G. Semernva G.D. Seredina Address: Vernadskogo pr., 86, Moscow, 119571 Russia phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88) e-mail: vestnik@mitht.ru Founder and Publisher: Federal State Budget **Educational Institution** of Higher Education «MIREA - Russian Technological University» Published from February 2006 (former name is «Vestnik MITHT») six times per year.

http://finechemtech.mirea.ru

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Гесhnologies

# 3

2018

### СОДЕРЖАНИЕ

# Теоретические основы химической технологии

Фролкова А.В., Меркульева А.Д., Гаганов И.С. Синтез схем разделения расслаивающихся смесей: современное состояние проблемы

Захаров М.К., Бойчук А.А. Выбор оптимальной схемы разделения смеси углеводородных газов методом ректификации

Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран

Фролкова А.В., Пешехонцева М.Е., Гаганов И.С. Промежуточное заданное разделение при ректификации четырехкомпонентных смесей

# Химия и технология органических веществ

Леонтьева С.В., Флид М.Р., Трушечкина М.А., Баботина М.В., Флид В.Р., Сулимов А.В. Малоотходная технология получения глицидола пероксидным методом

# Химия и технология неорганических материалов

*Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Николаев А.И.* Окисление дисперсных углеродных материалов

### CONTENTS

# Theoretical Bases of Chemical Technology

 Frolkova A.V., Merkulyeva A.D., Gaganov I.S.
 Synthesis of flowsheets for separation of multiphase mixtures: state of the art

*Zakharov M.K., Boychuk A.A.* Selecting the optimum scheme

23 for the separation of hydrocarbon gases by distillation

Raeva V.M., Sukhov D.I.

- **30** Selection of extractive agents for the separation of chloroform methanol tetrahydrofuran mixture
- 41 *Frolkova A.V., Peshekhontseva M.Ye., Gaganov I.S.* Sharp distillation for quaternary systems

# Chemistry and Technology of Organic Substances

 49 Leontyeva S.V., Flid M.R., Trushechkina M.A., Babotina M.V., Flid V.R., Sulimov A.V. Low-waste technology of glycidol production by peroxide method

# Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Nguyen V.H., Filimonov A.S., Peshnev B.V.,
Nikolaev A.I.
Oxidation of disperse carbon material

Пермякова Н.А., Лысакова Е.И., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г.

Поведение редкоземельных металлов при гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд

# Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Марков А.В., Семеняк П.А. Растрескивание листового монолитного поликарбоната в напряженном состоянии

Сяйлева М.В., Буканов А.М., Звезденков К.А., Волошин В.Н.

Исследование свойств вулканизатов на основе этиленвинилацетатных каучуков с различным содержанием звеньев винилацетата Permyakova N.A., Lysakova E.I., Anufrieva S.I., Likhnikevich E.G.

64 Behavior of rare-earth metals in hydrometallurgical processing of pyrochlore-monazite-goethite ores

# Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites

Markov A.V., Semenyak P.A.72 Cracking of monolithic polycarbonate sheets in a stressed state

Syayleva M.V., Bukanov A.M., Zvezdenkov K.A., Voloshin V.N.

79 The study of the properties of vulcanizates based on ethylene vinyl acetate rubbers with different content of vinyl acetate units

УДК 66.011:66.048.3

## СИНТЕЗ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СМЕСЕЙ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

### А.В. Фролкова<sup>®</sup>, А.Д. Меркульева, И.С. Гаганов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup> Автор для переписки, e-mail: frolkova\_nastya@mail.ru

Представлен анализ современного состояния исследования структур схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, а также использовании гетероазеотропной ректификации. Показано, что работы зарубежных авторов, посвященные исследованию схем с сепараторами, в большей степени ориентированы на поиск путей снижения энергозатат путем введения дополнительных сепараторов, сочетания нескольких методов (экстрактивная и гетероазеотропная ректификация), использования сложных колонн с выносными сепараторами. Задача синтеза всего множества схем в этих работах не ставится. В настоящей работе синтезировано полное множество схем разделения различной структуры, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, в том числе с использованием колонн с выносным сепаратором, для трехкомпонентных смесей вода – бутилацетат – метанол и метанол – гептан – вода. В качестве метода исследования выбрано математическое моделирование в программном комплексе AspenPlus с использованием уравнения локальных составов NRTL (относительная ошибка описания равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость не превышает 5%). Подобраны параметры работы ректификационных колонн (число теоретически тарелок, тарелка питания, флегмовое число) и определены суммарные энергозатраты, обеспечивающие получение веществ чистотой, отвечающих ГОСТ. Проведен сравнительный анализ схем различной структуры. Для систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат обоснована необходимость разновысотной подачи исходной смеси и разделяющего агента, обусловленная наличием экстрактивного эффекта. Аналитический обзор современных публикаций (2010–2017 гг.) и результаты собственных исследований позволили сформулировать ряд рекомендаций по синтезу энергоэффективных схем, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

**Ключевые слова:** расслаивание, равновесие жидкость-жидкость, сочетание ректификации и расслаивания, флорентийский сосуд, энергозатраты.

**Для цитирования:** Фролкова А.В., Меркульева А.Д., Гаганов И.С. Синтез схем разделения расслаивающихся смесей: современное состояние проблемы // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 5-22.

# SYNTHESIS OF FLOWSHEETS FOR SEPARATION OF MULTIPHASE MIXTURES: STATE OF THE ART

### A.V. Frolkova<sup>@</sup>, A.D. Merkulyeva, I.S. Gaganov

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

The paper presents an analysis of the current state of research on separation flowsheets based on the combination of distillation and phase separation processes, as well as heteroazeotropic distillation. It is shown that the works of foreign researchers devoted to the study of flowhseets with decanters are more focused on finding ways to reduce energy consumption by introducing additional separators, a combination of several methods (extractive and heteroazeotropic complex columns with external decanters. The task of synthesizing all possible separation flowsheets is not considered in these works. In this paper, a complete set of flowsheets of different structures based on the combination of distillation and phase separation processes, including the use of columns with an external decanter, is proposed for water – butyl acetate – methanol and methanol – heptane-water ternary mixtures separation. Aspen Plus and NRTL model were used for mathematical modelling of phase equilibrium (the relative error of describing liquid-vapor and liquid-liquid equilibrium is less than 5%) was chosen as a method of research. Operating parameters for distillation columns (the number of theoretical plates, feed plate, reflux ratio) and the total energy consumption were obtained for each case. The necessity of using a double feed-plate column for separating of propanol-1 – water – butanol-1 and ethyl acetate – water – butyl acetate ternary systems was explained by the presence of extractive effect. Analytical review of modern publications and results of own research allowed to formulate a number of recommendations for the synthesis of energy effective flowsheets based on a combination of distillation and phase separation processes.

*Keywords:* three-phase separation, liquid–liquid equilibrium, combination of distillation and phase separation processes, decanter, energy consumption.

**For citation:** Frolkova A.V., Merkulyeva A.D., Gaganov I.S. Synthesis of flowsheets for separation of multiphase mixtures: State of the art. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 5-22. (in Russ.)

#### Введение

Одним из основных методов разделения многокомпонентных жидких смесей в технологии основного органического и нефтехимического синтеза, нефтепереработке остается ректификация [1–4]. Преодоление термодинамических ограничений, накладываемых на этот процесс парожидкостным равновесием, возможно за счет реализации принципа перераспределения полей концентраций между областями разделения [5].

В монографии [2] проведен анализ отечественной и зарубежной литературы по применению специальных приемов ректификационного разделения азеотропных смесей. Согласно обзору литературных источников за период 1999–2009 гг. [2], около 48% публикаций посвящено экстрактивной ректификации, 37% – гетероазеотропной ректификации и сочетанию ректификации с расслаиванием, 13% – комплексам колонн, работающих под разным давлением, 2% – другим методам.

В настоящей работе представлен анализ современного состояния и собственные результаты исследования структур схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, а также использовании гетероазеотропной ректификации. Расслаивающиеся системы, прежде всего содержащие воду, широко представлены в технологиях органических веществ и в смежных отраслях. Специфика разделения смесей конкретного состава определяется не только структурой диаграммы парожидкостного равновесия [1, 2, 6], но и в значительной степени равновесием жидкость-жидкость [6, 7].

#### Обзор литературы

Можно выделить два приема разделения, основанных на использовании самопроизвольного явления расслаивания: гетероазеотропная ректификация и сочетание ректификации и расслаивания. Гетероазеотропная ректификация (ГАР) подразумевает добавление разделяющего агента (РА), как правило, к гомогенной азеотропной смеси и образование гетероазеотропа с минимальной температурой кипения с одним из исходных компонентов. Классическая ГАР – обезвоживание спиртов (этанол, изопропанол) с разделяющим агентом бензолом [1, 2], толуолом [8], циклогексаном [8–10].

Исследования процесса ГАР направлены на подбор разделяющих агентов, выявление стационарных состояний или создание систем управления процессом [11–17]. Изучается влияние наличия расслаивания жидкой фазы на массообмен в ректификационной колонне, обсуждаются технологические особенности строения колонны, условия эксплуатации, влияние температуры подаваемой смеси на процесс разделения [18–20].

Таблица 1 иллюстрирует современное (2010– 2017 гг.) состояние исследований гетероазеотропной ректификации различных смесей, таблица 2 – сочетания ректификации и расслаивания (без добавления разделяющего агента).

Исходная разделяемая смесь	Разделяющий агент
Этанол – вода	Бутанол-1 [21], диизопропиловый эфир [22], циклогексан [23], толуол [24]
Пропанол-1 – вода	Пропилацетат [25]
Пропанол-2 – вода	Циклогексан [26–30]
<i>п</i> -Ксилол – вода	Пропилацетат [31]
Метилацетат – вода	Пропилацетат [31]
Муравьиная кислота – вода	Пропилформиат [32]
Уксусная кислота – вода	Этилацетат [33]

Таблица 1. Гетероазеотропная ректификация

Таблица 2. Сочетание ректификации и расслаивания

Разделяемая смесь	Литература
Толуол – метанол – вода	[34]
Бензол – трет-бутанол – вода	[35]
Этанол – толуол – вода	[35]
Циклогексанон – циклогексанол – вода	[36, 37]
Пропанол-1 – циклогексан – ацетонитрил	[36]
Пропанол-2 – 1,2- дихлорэтан – вода	[38]
Бутанол-1 – вода – толуол	[39]
Пропанол-2 – ацетонитрил – гексан	[40]
Метилметакрилат – метанол – вода	[41]
Гексан – циклогексан – фурфурол – вода	[42]
Аллилхлорид – вода – метанол – эпихлоргидрин	[43, 44]
Бутанол-1 – хлорбензол – толуол – вода	[45, 46]

Обзор исследований по разделению систем, характеризующихся наличием трех жидких фаз, приведен в работе [47].

Одним из перспективных приемов разделения многокомпонентных смесей является использование разделяющих агентов, проявляющих экстрактивный эффект (направленное изменение относительной летучести исходных компонентов) и образующих гетероазеотроп с минимальной температурой кипения. Данный прием был экспериментально установлен в работе [48]. Обязательным условием его реализации является разноуровневая подача (противоток) исходной смеси и разделяющего агента. В более поздних работах этот прием получил название «экстрактивно-гетероазеотропная ректификация» [49, 50]. Если в качестве РА используется компонент исходной смеси, то процесс носит название «автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификации (АЭГАР)» [2, 46, 49, 50-55]. Данный метод упоминается в работе 1979 года [49], в которой автоэкстрактивый гетероазеотропный агент вода используется при разделении восьмикомпонентной смеси, образующейся на стадии дегидратации метилфенилкарбинола при совместном получении стирола и окиси пропилена. В работе [39] рассмотрено разделение зеотропной смеси компонентов (дихлорметан - ацетон) с относительной летучестью, близкой к единице, с использованием в качестве разделяющего агента воды, увеличивающей летучесть дихлорметана и образующей с ним гетероазеотроп. Следует отметить, что утверждение авторов [51–55] о том, что метод «*extractive heterogeneous-azeotropic distillation*» был предложен в начале 2000-ых годов со ссылкой на работы Szanyi A. и др. (2004; 2005), не вполне корректно.

Особенности структуры диаграммы фазового равновесия разделяемой системы определяют структуру разделительного комплекса: число ректификационных колонн, флорентийских сосудов (расслаивание дистиллятного или кубового продукта). В различных источниках оборудование, в котором происходит расслаивание, имеет разное название: флорентийский сосуд, сепаратор, отстойник, декантатор. В статье будем придерживаться первых двух терминов. В литературе [56-59] исследуют ректификационные колонны с выносным сепаратором. Использование такой колонны возможно при наличии на диаграмме седловидного гетероазеотропа [34], а именно: для диаграмм класса 3.1.0 тип 2 и 3.3.0 тип 1а. Пример диаграммы фазового равновесия и колонны с выносным сепаратором приведен на рис. 1.

Фракцию, близкую составу седловидного гетероазеотропа, отбирают из средней части ректификационной колонны и направляют в сепаратор. Из одного равновесного жидкого слоя выделяется



**Рис. 1.** Диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы и схема разделения (ректификационная колонна с выносным сепаратором). Адаптировано из [59].

компонент 2, второй слой возвращается в колонну ниже уровня отбора азеотропного состава. Возможность такого разделения проиллюстрирована на примере системы ацетон – вода – бутанол-1 [58, 59]. Авторы указывают на трудность подбора параметров работы таких колонн, что в первую очередь может быть связано с неустойчивой работой колонны.

Одним из приоритетных направлений развития высокотехнологичных производств сегодня является энергосбережение [4, 36, 60, 61]. Методы разделения, основанные на сочетании ректификации и расслаивания, относятся к энергоэффективным приемам, что обусловливается следующими причинами: во-первых, расслаивание – самопроизвольный процесс, не требующий затрат энергии; во-вторых, для выделения продуктов из равновесных жидких слоев, как правило, используют отгонные колонны, не требующие орошения или с минимальным орошением; и, в-третьих, если компоненты смеси практически нерастворимы друг в друге, один или оба равновесных слоя могут представлять собой продуктовые потоки, не требующие дополнительной очистки.

В работе [62] рассмотрено разделение смеси пропанол – вода в присутствии *н*-бутанола. Диаграмма фазового равновесия тройной смеси содержит два бинарных азеотропа: пропанол – вода (неустойчивый узел) и бутанол – вода (седло). Схема разделения содержит две колонны: в первой колонне организуется разноуровневая подача исходной бинарной смеси и разделяющего агента (последний подается выше). При этом в дистилляте образуется смесь воды и бутанола, близкая к составу седловидного азеотропа, а в кубе – зеотропная смесь спиртов. Дистиллят первой колонны направляется в сепаратор, после которого слой, обогащенный бутанолом, подают на орошение колонны, а водный отводят как самостоятельный продуктовый поток. Обоснование разноуровневой подачи разделяющего агента и исходной смеси в работе [62] не приведено.

Авторы [36, 59] отмечают сложность синтеза схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, обусловленную возможностью различной организации потоков, расположением аппаратов в схеме, последовательностью выделения компонентов. Не всегда заранее можно сказать, какой из вариантов будет выгоднее с экономической точки зрения. В работе [59] проведено сравнение схем, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, для разделения трехкомпонентных смесей ацетон – бутанол – вода и этилацетат – вода – бутилацетат. Рассмотрим данные примеры подробнее.

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма и предложенные автором [59] схемы разделения. Система содержит один бинарный гетероазеотроп вода – бутанол седловидного типа (класс системы 3.1.0 тип б по классификации Серафимова Л.А. [63]).

Первая схема представляет собой комплекс колонна – сепаратор (колонна с выносным сепаратором), вторая содержит колонну и комплекс, состоящий из колонны и двух сепараторов (рис. 2 б, в).



**Рис. 2.** Диаграмма фазового равновесия (*a*) и схемы разделения (*б*, *в*) тройной смеси ацетон – бутанол – вода. Адаптировано из [59].

Разделение смеси в соответствии с первым вариантом приводит к экономии в 25% от суммарных затрат по сравнению со вторым вариантом [59].

На рис. 3 приведены фазовая диаграмма и схемы разделения смеси этилацетат – вода – бутилацетат. Схемы отличаются числом аппаратов (2–3 колонны, 1–4 сепаратора), особенностью подачи смеси (в сепаратор или в колонну; одно- и двухуровневым вводом потоков). Для схем, представленных на рис. 3 *в, г, е, ж,* были подобраны параметры работы колонн, а также определены суммарные энергозатраты, которые, соответственно, составили: схема ( $\beta$ ) – 823; (r) – 849; (e) – 922; (xc) – 951 кВт (на 100 кмоль/ч исходной смеси) [59].

Для схемы, представленной на рис. 3 *д*, затраты не приведены, поскольку автору не удалось подобрать параметры работы первой колонны, обеспечивающие получение в дистилляте смеси состава, близкого к азеотропу вода – бутилацетат (причины в работе не указаны). Тем не менее, отметим, что соотношение количеств бутилацетата и исходной смеси в схемах (г) и (д) рис. 3 одинаковы (1/1.8), однако различен состав смеси, подаваемой в колонну: рис. 3  $\Gamma - x_{3A} = 40.3$ ;  $x_B = 17.8$ ;  $x_{5A} = 41.9$  % мол. (состав потока после отделения водного слоя); рис. 3  $\mu - x_{3A} = 15.0$ ;  $x_B = 70.0$ ;  $x_{5A} = 15.0$  % мол (исходный состав смеси). Данная информация будет использована нами в дальнейшем при оценке экстрактивного эффекта бутилацетата.

P. Prayoonyong [59] отмечает, что использование предварительного расслаивания выгодно, когда в результате разделения в сепараторе удается отделить



**Рис. 3.** Диаграмма фазового равновесия (*a*) и схемы разделения (*б*)–(*ж*) тройной смеси этилацетат – вода – бутилацетат. Адаптировано из [59].

значительную часть водного потока (исходный состав смеси обогащен водой – более 70%), а дальнейшему разделению уже подвергается органический слой. Если сравнивать схемы ( $\delta$ ) и ( $\epsilon$ ) рис. 3, то использование дополнительного сепаратора позволяет снизить энергозатраты по сравнению со схемой с двумя сепараторами. Использование колонны с выносным сепаратором (рис. 3  $\epsilon$ ) оказалось в данном случае малоэффективным. Для разделения смеси этилацетат

 вода – бутилацетат менее энергозатратной оказалась схема (в).

В работе [36] рассмотрены схемы разделения промышленной смеси вода – циклогексанон – циклогексанол (производство циклогексанона), основанных на сочетании ректификации и расслаивания и отличающихся своей структурой, а также реализацией первого или второго заданного разделения в первой колонне (рис. 4); проведено сравнение схем разделения.



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма (*a*) и схемы разделения (*б*) – (*d*) трехкомпонентной смеси вода – циклогексанол (ЦГол) – циклогексанон (ЦГон). Адаптировано из [36].

Схемам отвечают следующие энергозатраты: рис. 4 ( $\delta$ ) – 26.7; ( $\epsilon$ ) – 31.2; ( $\epsilon$ ) – 29.6; (d) – 62.4 кВт (на 1 кмоль/ч исходной смеси). Согласно полученным результатам, энергоэффективной является схема ( $\delta$ ) рис. 4, характеризующаяся меньшими количествами дистиллятов колонн и значениями флегмовых чисел по сравнению с другими схемами. Схемы ( $\epsilon$ ) и ( $\epsilon$ ) рис. 4 сравнимы по энергозатрам, однако схема ( $\epsilon$ ) предпочтительнее, поскольку требует колонн с меньшим числом ступеней разделения [36]. Схема с предварительным расслаиванием является наиболее энергоемкой.

Результаты работ [36, 59] наглядно показывают, что однозначного ответа на вопрос об оптимальной структуре схем разделения, содержащих ректификационные колонны и сепараторы, нет.

Еще один фактор, влияющий на энергозатраты конкретной схемы разделения, – реализация четких и получетких разделений в ректификационных колоннах. Так, в работе [36] на примере схемы разделения смеси пропанол-1 – циклогексан – ацетонитрил показано, что в ряде случаев получеткое разделение в колонне (когда состав одного из потоков колонны – куба или дистиллята – не принадлежит границе области дистилляции) может быть более энергетически выгодно по сравнению с четким разделением, что обусловлено меньшими значениями флегмовых чисел. В целом, авторы [36] отмечают, что энергоэффективному варианту разделения будет соответствовать некоторое соотношение количества дистиллята и флегмового числа колонны. Другие источники, посвященные изучению связи условий разделения (четкие получеткие) с энергозатратами схем разделения с флорентийскими сосудами, нам найти не удалось.

В работах [64-66] обсуждается вопрос определения числа свободных переменных (f) схем разделения с флорентийскими сосудами, а также особенности выбора и задания свободных переменных, необходимых для решения балансовой задачи. За каждым из возможных решений (данная ситуация названа авторами поливариантностью балансовой задачи) стоят определенные количества материальных потоков (в первую очередь, дистиллятов и рециклов) в схеме разделения, а, следовательно, и энергозатраты. Наиболее простым авторы считают случай, когда f = 0 и в схеме удается полностью отделить один или несколько компонентов (снижение размерности балансовой задачи). Данный вывод согласуется с результатами работ [36], когда меньшие энергозатраты отвечают схемам с f = 0.

Анализируя литературные данные, можно отметить следующее: на сегодняшний день пока нет однозначного ответа на вопрос об оптимальной структуре схемы разделения, основанной на сочетании ректификации и расслаивания. Необходимо продолжать исследования в отмеченных выше направлениях и сформулировать практические рекомендации.

Работы зарубежных авторов, посвященные исследованию схем с сепараторами, в большей степени ориентированы на поиск путей снижения энергозатат путем введения дополнительных сепараторов, сочетания нескольких методов (экстрактивная и гетероазеотропная ректификация), использования сложных колонн с выносными сепараторами. Задача синтеза всего множества схем в этих работах не ставится.

Нами для разделения трехкомпонентных систем в схемах с флорентийскими сосудами будет синтезировано всё множество схем различной структуры, рассмотрена возможность и целесообразность использования дополнительных сепараторов для снижения энергозатрат отдельных схем, а также колонн с выносным сепаратором. В качестве объектов исследования выбраны экспериментально изученные (для проверки адекватности математического моделирования) системы: вода – бутилацетат – метанол эквимолярного состава и метанол – гептан – вода (исходный состав  $x_{\rm M} = 0.4; x_{\rm r} = 0.1$  мол. дол.). Диаграммы фазового равновесия систем, в частности, особенности взаимного расположения сепаратрис и симплексов расслаивания, а также принадлежность точки исходного состава конкретным областям ректификации позволяют синтезировать множество схем разделения с флорентийскими сосудами, в том числе, описанные в работе [59].

Для систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат будет проведен дополнительный расчет относительной летучести компонентов с целью обоснования необходимости разновысотной подачи исходной смеси и разделяющего агента.

Сопоставительный анализ схем разделения в совокупности с литературными данными позволит сформулировать рекомендации по выбору рациональных схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

#### Вычислительный эксперимент

Вычислительный эксперимент проводили с использованием математического моделирования в программном комплексе AspenPlus<sup>®</sup>. Для описания фазового равновесия систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат и вода – бутилацетат – метанол выбрано уравнение NRTL, для системы метанол – гептан – вода – уравнение UNIQUAC. Выбор моделей обусловлен наличием во всех системах компонентов с ограниченной взаимной растворимостью, а также определяется относительной ошибкой (не более 5%) описания равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость.

Адекватность моделирования проверяли путем сопоставления экспериментальных и расчетных значений температур кипения чистых компонентов, азеотропных характеристик (состав и температура кипения), данных по растворимости компонентов (табл. 3 и 4).

Габлица 3. Экспериментальные [67–70] и расчетные азеотропные данные для систем пропанол-1 (11) – вода (В) – бутанол-1 (Б)
этилацетат (ЭА) – вода (В) – бутилацетат (БА), метанол (М) – бутилацетат (БА) – вода (В)
метанол (М) – гептан (Г) – вода (В) (101.325 кПа

	Í.	1	1	1	1	1
Азеотроп 1-2	<i>х</i> <sub>1</sub> <sup>расч.</sup> , % мол.	$x_1^{_{ m эксп.}}$ , % мол.	$\Delta x^{\text{oth.}}, \%$	$T^{\text{pacy.}}, ^{\circ}\text{C}$	<i>Т</i> эксп., °С	$\Delta T^{\text{oth.}}, \%$
$\mathrm{B}-\Pi$	42.26	43.30	2.4	88.16	87.71	0.5
В-Б	75.68	75.90	0.3	92.91	92.77	-0.2
В-ЭА	31.30	30.00	3.8	71.61	70.38	-4.3
В-БА	70.41	72.20	2.5	90.48	90.97	0.5
$\mathrm{B}-\Gamma$	44.58	44.94	0.8	79.37	79.20	-0.2
$\Gamma - M$	46.74	45.34	-3.1	59.38	59.10	0.5

Таблица 4. Экспериментальные [71–73] и расчетные данные о равновесии жидкость –жидкость в бинарных системах вода (В) – бутанол (Б); вода (В) – этилацетат (ЭА); вода (В) – бутилацетат (БА); метанол (М) – гептан (Г); гептан (Г) – вода (В) (Р = 101.325 кПа, T = 25 °С)

Бинарная система 1-2	х <sub>1</sub> ' (эксп.), % мол.	х <sub>1</sub> " (эксп.), % мол.	х <sub>1</sub> ' (расч.), % мол.	х <sub>1</sub> " (расч.), % мол.	$\Delta x_1^{,\%}$	$\Delta x_1,,,,,,,, .$
В-Б	98.02	51.36	98.1	51.60	-0.1	-0.5
В-ЭА	98.37	11.5	98.39	11.8	-0.02	-2.6
В-БА	99.90	7.20	99.90	7.51	0.0	-4.3
$B - \Gamma$	99.90	0.10	99.90	0.1	0.0	0.0
$\Gamma - M$	17.30	89.10	18.10	91.55	-4.6	-2.7

Структура диаграмм фазового равновесия (жидкость-пар и жидкость-жидкость) исследуемых систем приведена на рис. 5. Для системы этилацетат – вода – бутилацетат диаграмма фазового равновесия приведена выше (рис. 3).

Диаграммы систем этилацетат – вода – бутилацетат, пропанол-1 – вода – бутанол-1, метанол – вода – геп-

тан относятся к классу 3.2.0 тип 26 [63] и характеризуются наличием двух областей дистилляции; системы метанол – вода – бутилацетат – к классу 3.1.0 тип 2 [63] (две области дистилляции). Область двухфазного расслаивания закрытого типа присутствует на диаграммах систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, метанол – вода – бутилацетат, открытого типа – в двух других смесях.



Рис. 5. Структура диаграммы фазового равновесия трехкомпонентных систем: пропанол-1 (Π) – вода (В) – бутанол-1 (Б) (*a*); метанол (М) – гептан (Γ) – вода (В) (*б*); метанол (М) – бутилацетат (БА) – вода (В) (*в*).

#### Исследование экстрактивного эффекта в системах пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат

В работе [59] рассмотрен эквимолярный состав смеси пропанол-1 – вода, подаваемой на разделение. Бутанол-1 используют как разделяющий агент и подают в колонну выше уровня подачи исходной смеси. Исследование изменения относительной летучести компонентов вода – пропанол-1 при увеличении концентрации бутанола-1 показало наличие экстрактивного эффекта в данной системе (рис. 6). Таким обра-





зом, схема, обсуждаемая в работе [59], представляет собой ни что иное, как комплекс экстрактивной ректификации. Особенность заключается в том, что разделяющий агент (бутанол-1) содержится как в кубе колонны (совместно с пропанолом-1), так и в дистилляте в составе бинарного гетероазеотропа вода – бутанол-1. Наличие расслаивания в данной бинарной системе позволяет отделить органический слой и направить его на орошение колонны экстрактивной ректификации.

Для системы этилацетат – вода – бутилацетат рассмотрены два состава смеси, подаваемых в первую ректификационную колонну в соответствии со схемами разделения, представленными на рис. З г и  $\partial$ . В случае З г используют предварительное расслаивание для отделения части воды в составе водного слоя; состав ( $F_1$ ), подаваемый в колонну, соответственно равен:  $x_{\Im A} = 40.3$ ;  $x_B = 17.8$ ;  $x_{EA} = 41.9$  % мол; в случае З  $\partial$  состав ( $F_2$ ) равен  $x_{\Im A} = 15.0$ ;  $x_B = 70.0$ ;  $x_{EA} = 15.0$  % мол. [59]. В верхнюю часть колонны подается практически чистый бутилацетат.

Для приведенных исходных составов смеси проведен расчет парожидкостного равновесия и определено изменение относительной летучести пары компонентов вода – этилацетат при увеличении концентрации бутилацетата (рис. 7). Из рис. 7 видно, что



Рис. 7. Изменение летучести воды (В) относительно этилацетата (ЭА) при увеличении концентрации бутилацетата.

бутилацетат увеличивает летучесть воды по отношению к этилацетату, т. е. обладает экстрактивным эффектом. Однако согласно данным авторов [59], такое разделение оказалось эффективным только для схемы с предварительным расслаиванием. Данные материального баланса рассматриваемой ректификационной колонны (соотношение количеств потоков исходной смеси и бутилацетата 1/1.8) позволяют определить значение летучести воды относительно этилацетата: для схемы с предварительным расслаиванием данная величина равна 4.35 (точка А на рис. 7); для схемы без сепаратора – 1.48 (точка В на рис. 7). Для того, чтобы разделение в соответствии со схемой  $\partial$  рис. 3 стало возможным, необходимо увеличить количество подаваемого в первую колонну бутилацетата.

Таким образом, наличие в обеих системах экстрактивного эффекта и определяет необходимость и эффективность разноуровневой подачи исходной смеси и разделяющего агента.

#### Схемы разделения смеси метанол – бутилацетат – вода

На рис. 8 приведены схемы разделения тройной смеси эквимолярного состава (1 кмоль/ч). Водный слой в бинарной системе бутилацетат – вода содержит практически чистую воду (99.9 % мол.), поэтому он рассматривается в качестве продуктового потока без дальнейшей очистки.

Для каждой схемы проведен расчет материального баланса, а также подобраны параметры работы колонн (табл. 5). Критерием выбора оптимальных параметров здесь и далее были минимальные суммарные энергозатраты ( $\Sigma Q$ ) при условии соответствия качества получаемых продуктов ГОСТ.

Полученные результаты показывают, что наличие дополнительного флорентийского сосуда в схеме (для организации орошения колонны одним из равно-



Рис. 8. Схемы разделения смеси метанол – бутилацетат – вода.

Таблица 5. Параметры работы ректификационных колонн схем разделения смеси метанол – бутилацетат – вода (рис. 8)

Колонна	N	N <sub>F</sub>	R	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	Х <sub>р</sub> , мол. доли	Х <sub>w</sub> , мол. доли																								
	Случай <i>а</i> рис. 8 (ΣQ = 23.00 кВт)																														
					0.9950	0.0026																									
1	39	10	5	0.34	0.66	0.0045	0.4977																								
						0.0005	0.4997																								
						0.0150	0.0003																								
2	3	2	0.01	0.0463	0.33	0.5623	0.0022																								
						0.4227	0.9975																								
	Соотн	ошение пото	ков, покидаюї	цих сепаратор	, – 1.14 (орг. сло	й / водный слой)																									
			Случай б	рис. 8 (ΣQ = 22	2.81 кВт)																										
						0.9950	0.0026																								
1	39	10	5	0.34	0.66	0.0045	0.4997																								
						0.0005	0.4977																								
			0.01			0.0173	0.0004																								
2	3	2		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0424	0.33	0.3534
						0.6293	0.0004																								
	Соотн	ошение пото	ков, покидаюи	цих сепаратор	1, – 1.2 (орг. сло	й / водный слой)																									
	Соотно	ошение поток	ов, покидающ	их сепаратор .	2, – 0.41 (орг. сло	ой / водный слой)																									
			Случай в	рис. 8 (ΣQ = 1	7.52 кВт)																										
1	25	10	4.0	0.34	0.33	0.9950	0																								
	Тарелк	а отбора сре	днего потока	— 16-я;		0.0010	0.9999																								
	подача	слоя, обогащ	енного БА, – н	на 22-ю		0.0040	0.0001																								
	Соотн	ошение пото	ков, покидаюі	цих сепаратор	, – 1.52 (орг. сло	й / водный слой)																									

*Примечание:* компоненты указаны в следующей последовательности: метанол, бутилацетат, вода; все колонны работают при атмосферном давлении, температура во флорентийском сосуде 20 °C.

весных жидких слоев) позволяет снизить энергозатраты на разделение, однако незначительно (на 0.8 %). Использование колонны с выносным сепаратором наиболее эффективно (снижение энергозатрат более чем на 23% по сравнению с классической схемой).

Схемы разделения смеси метанол – гептан – вода

Для тройной смеси состава  $x_{\rm M} = 0.4$ ;  $x_{\rm r} = 0.1$  мол. долей (количество потока – 1 кмоль/ч) предложены пять вариантов схем разделения (рис. 9), отличающихся расположением ректификационных колонн и флорентийских сосудов. В первых колоннах схем, представленных на рис. 9 *а*–*в*, реализуется первое или второе заданное разделение; в схемах *г* и *д* предусматривается предварительное расслаивание смеси с последующим ее разделением. В рассматриваемых схемах во флорентийский сосуд подают бинарную смесь метанол – гептан, растворимость компонентов которой не обеспечивает полное разделение. Для повышения качества продуктов в дальнейшем потребуются колонны доочистки и минимальное число ректификационных колонн будет равно трем.



Рис. 9. Схемы разделения смеси метанол – гептан – вода.

Таблица 6. Параметры работы ректификационных колонн схем разделения смеси метанол – гептан – вода (рис. 9)

Колонна	Ν	N <sub>F</sub>	R	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	Х <sub>р</sub> , мол. доли	Х <sub>w</sub> , мол. доли
			Случай <i>а</i> ри	c. 9 ( $\Sigma Q = 15.92 \text{ k}$	Вт)		
						0.7990	0.0010
1	22	17	1.2	0.5	0.5	0.2000	0
				$9 (\Sigma Q = 15.92 \text{ kBT})$ $0.5 \qquad 0.5$ $0.02 \qquad 0.1$ $0.33 \qquad 0.4$ $cenapamop, -6.08 (mem. cm)$ $9 (\Sigma Q = 20.86 \text{ kBT})$ $0.5 \qquad 0.5$ $0.73 \qquad 0.4$ $0.02 \qquad 0.1$		0.0001	0.9990
						0.7403	0.0030
2	5	3	0.01	0.02	0.1	0.0001	0
						0.2596	0.9970
						0.7818	0.9952
3	8	3	0.01	0.33	0.4	0.0004	0
						0.2178	0.0048
	Соотнои	иение потоко	в, покидающи	x cenapamop, – 6.0	08 (мет. слой / ге	епт. слой)	
			Случай бри	c. 9 (ΣQ = 20.86 κ	Вт)		
						0.7990	0.0010
1	22	17	1.2	0.5	0.5	0.2000	0
						0.0010	0.9990
2	6	3	0.09	0.73	0.4	0.7492	0.9959
	подач	а слоя. обога	иенного мета	нолом.		0.2508	0.0020
		на 2-ю	тапелку	,		0	0.0029
							0
3	4	2	0.01	0.02	0.1	0.8464	0.0029
						0.1536	0.9971
						0	0
	Соотнои	иение потоко	в, покидающи	x cenapamop, – 5.2	25 (мет. слой / ге	епт. слой)	

#### Таблица 6. Окончание

Колонна	N	N <sub>F</sub>	R	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	Х <sub>D</sub> , мол. доли	Х <sub>w</sub> , мол. до
			Случай в ри	c. 9 ( $\Sigma Q = 30.91$ K)	Вт)		
1	15	8	1.5	0.753	0.9	0.7743 0.2206 0.0051	0.4443 0 0.5557
2	16	12	1.6	0.4	0.5	0.9971 0 0.0029	0.0010 0 0.9990
3	5	3	0.1	0.02	0.1	0.7565 0.2427 0.0008	0.0018 0.9982 0
	Соотноше	ние потоко	в, покидающи	х сепаратор, – 5.2	8 (мет. слой / ге	гпт. слой)	
			Случай г р	ис. 9 (ΣQ = 39 кB	г)		
1	21	16	1.7	0.5396	0.5	0.9947 0.0003 0.0005	0.0001 0 0.9990
2	3	2	0.001	0.1396	0.4	0.9845 0.0001 0.0154	0.9983 0.0014 0.0003
3	3	2	0.001	0.5214	0.1	0.0537 0.9444 0.0019	0.0001 0.9999 0
	Соотношени	е потоков, 1	покидающих с	enapamop, – 1.67 (	водн-мет. слой	/ гепт. слой)	
			Случай∂ри	ic. 9 ( $\Sigma Q = 21.9 \text{ kH}$	Вт)		
1	20	13	0.5	0.5396	0.5	0.9372 0.0069 0.0559	0.0010 0 0.9990
2	3	2	0.001	0.1396	0.4	0.9598 0.0164 0.0238	0.9976 0.0012 0
3	4	3	0.001	0.0577	0.1	0.2061	0.0002
	подача	слоя, обога на 2-ю	щенного гепт тарелку	аном,		0.7899 0.0040	0.9998 0

Примечание: компоненты указаны в следующей последовательности: метанол, гептан, вода; все колонны работают при атмосферном давлении, температура во флорентийском сосуде 20 °C.

#### Заключение

Аналитический обзор современных публикаций и результаты собственных исследований, представленные в настоящей работе, позволили сформулировать ряд рекомендаций по синтезу энергоэффективных схем, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

В зависимости от расположения точки состава тройной расслаивающейся смеси, можно синтезировать ряд принципиальных схем разделения различной структуры. Определение числа свободных переменных схем (f) позволяет выявить те варианты разделения, для которых f принимает значение, равное нулю. Как правило, такие схемы содержат линейную составляющую и разделительный комплекс (полное выделение на первом этапе одного из компонентов позволяет снизить размерность балансовой задачи). При выборе структуры комплекса разделения оставшейся бинарной смеси, а именно: флорентийский сосуд-колонна-колонна или колонна-флорентийский сосуд-колонна, предпочтение следует отдать первому варианту (количество дистиллята колонн и флегмовые числа колонн меньше по сравнению со вторым вариантом). В этом случае экономия энергозатрат может составить порядка 20–30 %. Данные утверждения проиллюстрированы нами в настоящей работе, а также в [36].

В том случае, если число свободных переменных отлично от нуля, т.е. вся схема представляет собой разделительный комплекс, для решения балансовой задачи требуется задать некоторые переменные (например, брутто-состав смеси, подаваемый в сепаратор, или соотношение количеств дистиллятного и кубового продукта в одной из колонн). Если первым апапаратом в таком комплексе стоит ректификационная колонна, то можно рекомендовать задавать соотношение D/W, которое будет отвечать четкому разделению, что позволит снизить величины дистиллятных потоков последующих колонн. Увеличение данного соотношения будет приводить к росту энергозатрат. Данное утверждение было доказано нами ранее [40]. В то же время в последующих колоннах использование получеткого разделения, как было показано в работе [36], может быть более выгодным по сравнению с четким разделением.

Эффективность использования предварительного расслаивания для разделения тройной смеси зависит в первую очередь от состава исходной смеси и особенностей структуры диаграммы расслаивания. В частности, как показывают результаты [59], такой вариант разделения может быть выгоден, если после

#### Список литературы:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

2. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография. М.: Гуманитар. изд. центр «ВЛАДОС», 2010. 192 с.

3. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации / Под ред. Л.А. Серафимова. М.: Химия, 2004. 270 с.

4. Захаров М.К. Энергосберегающая ректификация. СПб., М., Краснодар: Лань СПб., 2018. 252 с.

5. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентрации между областями разделения как основа для создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.

6. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем: в 2-х ч. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 442 с.

7. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3 Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 189 с.

8. Huang Hua Jiang, Ramaswamy Shri, Tschirner U.W., Ramarao B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries // Separation and Purification Technology. 2008. V. 62. № 1. P. 1–21.

9. Pokhrel Manish, Owusu Asante Daniel, Cho Jung Ho. Three column configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation // Int. J. Appl. Eng. Res. 2016. V. 11. № 12. P. 7767–7771.

10. Jungho Cho, Jong-Ki Je. Optimization study on the azeotropic distillation process for isopropyl alcohol dehydration // Korean J. Chem. Eng. 2006. V. 23. № 1.

флорентийского сосуда удается отделить один из равновесных жидких слоев, который будет представлять собой самостоятельный продукт (без дальнейшей очистки). Такое разделение возможно в системах с практически нерастворимыми друг в друге компонентами (водно-органические смеси).

Использование дополнительных сепараторов в схемах разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивании, в ряде случаев позволяет получить значительный выигрыш по энергозатратам.

Несмотря на то, что колонна с выносным сепаратором применима для ограниченного класса систем, ее использование может приводить к снижению энергозатрат, что подтверждается результатами авторов [58, 59], а также полученными в настоящей работе.

#### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-19-10632.

#### **References:**

1. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. The principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ.)

2. Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physico-chemical basics and technological methods. Moscow: Humanitarian Publishing Center "VLADOS", 2010. 192 p. (in Russ.)

3. Komissarov Yu.A., Gordeev L.S., Vent D.P. Scientific principles of distillation process. Ed. by L.A. Serafimov. Moscow: Khimiya Publ., 2004. 270 p. (in Russ.)

4. Zakharov M.K. Energy-efficient distillation. Saint-Petersburg, Moscow, Krasnodar: Lan' Publ. SPb., 2018. 252 p. (in Russ.)

5. Serafimov L.A., Frolkova A.K. The fundamental principle of redistribution of concetrations' fields among distillation area as the base of development for technological complexes. *Teoreticheskie osnovy khimiheskoi tekhnologii* = Theoretical Foundation of Chemical Engineering. 1997; 31(2): 193-201. (in Russ.)

6. Storonkin A.V. The thermodynamics of heterogeneous systems: in 2 parts. Leningrad: LGU Publ., 1967. 442 p. (in Russ.)

7. Storonkin A.V. The thermodynamics of heterogeneous systems. Part 3. Leningrad: LGU Publ., 1969. 189 p. (In Russ.)

8. Huang Hua Jiang, Ramaswamy Shri, Tschirner U.W., Ramarao B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*. 2008; 62(1): 1-21.

9. Pokhrel Manish, Owusu Asante Daniel, Cho Jung Ho. Three column configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation. *Int.* 

P. 1–7.

11. Laroche L., Bekiaris N., Andersen H.W., Morari M. The curious behaviour of homogeneous azeotropic distillation—implications for entrainer selection // AIChE Journal. 1992. V. 38. № 9. P. 1309–1328.

12. Bekiaris N., Guttinger E. G., Morari M. Multiple steady states in distillation: Effect of VL(L) E inaccuracies // AIChE Journal. 2000. V. 46. № 5. P. 955–979.

13. Magnussen T.M., Michelsen L., Fredenslund A.A. Azeotropic distillation using UNIFAC // Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 1979. V. 56. № 4. P. 4.2/1–4.2/19.

14. Rovaglio M., Doherty F.M. Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns // AIChe Journal. 1990 V. 36. № 1. P. 39–52.

15. Wang C.J., Wong D.S., Chien I.-L., Shih R.F., Wang S.J., Tsai C.S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation // Comp. & Chem. Eng. 1997. V. 21. P. 535–540.

16. Luyben W.L. Control of the heterogeneous azeotropic *n*-butanol/water // Energy & Fuels. 2008. V. 22. № 6. P. 4249–4258.

17. Wu Y., Chien I. design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water // Ind. & Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 23. P. 10564–10576.

18. Lao M.Z., Taylor R. Modeling mass-transfer in 3-phase distillation // Ind. & Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. № 11. P. 2637–2650.

19. Higler A., Chande R., Taylor R., Baur R., Krishna R. Non-equilibrium modeling of three-phase distillation // Comp. & Chem. Eng. 2004. V. 28. № 10. P. 2021–2036.

20. Junqueira T.L., Dias M.O.S., Maciel Filho R., Maciel M.R.W., Rossel C.E.V. Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase // Comp. Aided Chem. Eng. 2009. V. 27. P. 1143–1148.

21. Prayoonyong P. Conceptual design of heterogeneous azeotropic distillation process for ethanol dehydration using 1-butanol as entrainer // Maejo Int. J. Sci. & Technol. 2014. № 8. P. 334–347.

22. Franco J.P., Lladosa E., Loras S., Monton J.B. Thermodynamic analysis and process simulation of ethanol dehydration via heterogeneous azeotropic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. № 53. P. 6084–6093.

23. Franke M.B. MINLP optimization of a heterogeneous azeotropic distillation process: Separation of ethanol and water with cyclohexane as an entrainer // Comp. & Chem. Eng. 2016. V. 89. P. 204–221.

24. Zhao L., Lyu X., Wang W., Qiu J.S.T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation

J. Appl. Eng. Res. 2016; 11(12): 7767-7771.

10. Jungho Cho, Jong-Ki Je. Optimization study on the azeotropic distillation process for isopropyl alcohol dehydration. *Korean J. Chem. Eng.* 2006; 23(1): 1-7.

11. Laroche L., Bekiaris N., Andersen H.W., Morari M. The curious behaviour of homogeneous azeotropic distillation–implications for entrainer selection. *AIChE Journal.* 1992; 38(9): 1309-1328.

12. Bekiaris N., Guttinger E. G., Morari M. Multiple steady states in distillation: Effect of VL(L)E inaccuracies. *AIChE Journal*. 2000; 46(5): 955-979.

13. Magnussen T.M., Michelsen L., Fredenslund A.A. Azeotropic distillation using UNIFAC. *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 1979; 56(4): 4.2/1-4.2/19.

14. Rovaglio M., Doherty F.M. Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns. *AIChe Journal.* 1990; 36(1): 39-52.

15. Wang C.J., Wong D.S., Chien I.-L., Shih R.F., Wang S.J., Tsai C.S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation. *Comp. & Chem. Eng.* 1997; 21: 535-540.

16. Luyben W.L. Control of the heterogeneous azeotropic *n*-butanol/water. *Energy & Fuels.* 2008; 22(6): 4249-4258.

17. Wu Y., Chien I. design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2009; 48(23): 10564-10576.

18. Lao M.Z., Taylor R. Modeling mass-transfer in 3-phase distillation. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1994; 33(11): 2637-2650.

19. Higler A., Chande R., Taylor R., Baur R., Krishna R. Non-equilibrium modeling of three-phase distillation. *Comp. & Chem. Eng.* 2004; 28(10): 2021-2036.

20. Junqueira T.L., Dias M.O.S., Maciel Filho R., Maciel M.R.W., Rossel C.E.V. Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase. *Comp. Aided Chem. Eng.* 2009; 27: 1143-1148.

21. Prayoonyong P. Conceptual design of heterogeneous azeotropic distillation process for ethanol dehydration using 1-butanol as entrainer. *Maejo Int. J. Sci. & Technol.* 2014; 8: 334-347.

22. Franco J.P., Lladosa E., Loras S., Monton J.B. Thermodynamic analysis and process simulation of ethanol dehydration via heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014; 53: 6084-6093.

23. Franke M.B. MINLP optimization of a heterogeneous azeotropic distillation process: Separation of ethanol and water with cyclohexane as an entrainer. *Comp. & Chem. Eng.* 2016; 89: 204-221.

24. Zhao L., Lyu X., Wang W., Qiu J.S.T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation // Comp. & Chem. Eng. 2017. V. 100. P. 27–37.

25. Devi V.K.P.J., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of n-propanol+water mixture using n-propyl acetate as entrainer // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 447. P. 1–11.

26. Skiborowski M., Harwardt A., Marquardt W. Efficient optimization-based design for the separation of heterogeneous azeotropic mixtures // Comp. & Chem. Eng. 2015. V. 72. P. 34–51.

27. Baelen G.V., Vreysen S., Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Geens J., Janssens B. Isopropyl alcohol recovery by heteroazeotropic batch distillation // In: European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChiE. May 17–19, 2010. Mechelen, Belgium. P. 979–986.

28. Kraemer K., Harwardt A., Skiborowski M., Mitra S., Marquardt W. Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation // Chem. Eng. Res. & Design. 2011. V. 89. № 8. P. 1168–1189.

29. Pokhrel M., Owusu Asante D., Cho J.H. Threecolumn configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation // Int. J. Appl. Eng. Res. 2016. V. 11. № 12. P. 7767–7771.

30. Denes F., Lang P., Joulia X. Generalized closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation // Separation and Purification Technology. 2012. V. 89. P. 297–308.

31. Huang X., Zhong W., Du W., Qian F. Thermodynamic analysis and process simulation of an industrial acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. № 52. P. 2944–2957.

32. Hegely L., Gerbaud V., Lang P. Generalized model for heteroazeotropic batch distillation with variable decanter hold-up // Separation and Purification Technology. 2013. V. 115. P. 9–19.

33. Chilev C., Lamari F.D., Dicko M., Simeonov E. Investigation of acetic acid dehydration by various methods // J. Chem. Technol. & Metallurgy. 2016. V. 51. № 1. P. 73–84.

34. Zhu Z., Wang Y., Hu J., Qi X., Wang Y. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluenemethanol-water // Chem. Eng. Trans. 2017. V. 61. P. 763–768.

35. Królikowski A.R., Królikowski L.J., Wasylkiewicz S.K. Distillation profiles in ternary heterogeneous mixtures with distillation boundaries // Chem. Eng. Res. & Design. 2011. V. 89. № 7. P. 879– 893.

36. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Podtyagina A.A., Spiryakova V.V. Energy efficiency in flowsheets based on a combination of distillation and splitting processes // ethanol/toluene/water separation. Comp. & Chem. Eng. 2017; 100; P. 27-37.

25. Devi V.K.P.J., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of *n*-propanol+water mixture using *n*-propyl acetate as entrainer. *Fluid Phase Equilib.* 2017; 447: 1-11.

26. Skiborowski M., Harwardt A., Marquardt W. Efficient optimization-based design for the separation of heterogeneous azeotropic mixtures. *Comp. & Chem. Eng.* 2015; 72: 34-51.

27. Baelen G.V., Vreysen S., Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Geens J., Janssens B. Isopropyl alcohol recovery by heteroazeotropic batch distillation. In: European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChiE. May 17–19, 2010. Mechelen, Belgium. P. 979-986.

28. Kraemer K., Harwardt A., Skiborowski M., Mitra S., Marquardt W. Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation. *Chem. Eng. Res. & Design.* 2011; 89(8): 1168-1189.

29. Pokhrel M., Owusu Asante D., Cho J.H. Threecolumn configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation. *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2016; 11(12): 7767-7771.

30. Denes F., Lang P., Joulia X. Generalized closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation. *Separation and Purification Technology*. 2012; 89: 297-308.

31. Huang X., Zhong W., Du W., Qian F. Thermodynamic analysis and process simulation of an industrial acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52: 2944-2957.

32. Hegely L., Gerbaud V., Lang P. Generalized model for heteroazeotropic batch distillation with variable decanter hold-up. *Separation and Purification Technology*. 2013; 115: 9-19.

33. Chilev C., Lamari F.D., Dicko M., Simeonov E. Investigation of acetic acid dehydration by various methods. *J. Chem. Technol. & Metallurgy.* 2016; 51(1): 73-84.

34. Zhu Z., Wang Y., Hu J., Qi X., Wang Y. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluenemethanol-water. *Chem. Eng. Trans.* 2017; 61: 763-768.

35. Królikowski A.R., Królikowski L.J., Wasylkiewicz S.K. Distillation profiles in ternary heterogeneous mixtures with distillation boundaries. *Chem. Eng. Res. & Design.* 2011; 89(7): 879-893.

36. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Podtyagina A.A., Spiryakova V.V. Energy efficiency in flowsheets based on a combination of distillation and splitting processes. *Proceed. of the 44<sup>th</sup> Int. Conf. of SSCHE.* May 22–26, 2017. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 461-466.

37. Glazko I.L., Martynenko E.A., Levanova

Proceed. of the 44th Int. Conf. of SSCHE. May 22–26, 2017. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 461–466.

37. Глазко И.Л., Мартыненко Е.А., Леванова С.В., Соколов А.Б. Способ очистки циклогексанона: пат. 2523011 Рос. Федерация. № 2012144159/04; заявл. 16.10.2012; опубл. 27.04.2014, Бюл. № 12. 8 с.

38. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1.2-dichloroethane – water in rectification complex with florentine vessel // Book of Abstracts of XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014». September 22–26, 2014. Zvenigorod, Moscow region, Russia. P. 37.

39. Modla G.P., Lang B.K., Molnar K. Batch heteroazeotropic rectification under continuous entrainer feeding: I. Feasibility studies // Comp. Aided Chem. Eng. 2003. № 15. P. 974–977.

40. Vityukov S.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Estimation of energy consumption on separation of mixtures in complexes based on a combination of rectification and splitting processes // Book of Abstracts of XVI Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2016». October 10–15, 2016. Moscow, Russia. P. 68.

41. Wu Y.C., Hsu C.S., Huang H.-P., Chien I-L. Design and control of a methyl methacrylate separation process with a middle decanter // Ind. & Eng. Chem. Res. 2011. V. 50.  $N_{2}$  8. P. 4595–4607.

42. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. Взаимосвязь диаграммы фазового равновесия и структур схем разделения многофазных четырехкомпонентных смесей // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 5–14.

43. Овчарова А.В. Разработка технологии получения эпихлоргидрина: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 16 с.

44. Охлопкова Е.А., Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Разделение многокомпонентной системы, образующейся в производстве эпихлоргидрина // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 36–42.

45. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. Технология переработки жидких отходов растворителей в производстве кремнийорганических эмалей // Экология и промышленность России. 2014. № 4. С. 11–15.

46. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. Создание ресурсосберегающих технологий в производстве кремнийорганических эмалей на основе ректификации // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 211–218.

47. Фролкова А.В., Акишина А.А., Фролкова А.К. Многокомпонентные системы с трехфазным расслаиванием // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 15–27.

48. Фролкова А.К. Разработка технологических

S.B., Sokolov A.B. The method of cyclohexanone: pat. 2523011 Russian Federation. № 2012144159/04; filled 16.10.2012; publ. 27.04.2014. (in Russ.)

38. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1.2-dichloroethane – water in rectification complex with florentine vessel. *Book of Abstracts of XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014».* September 22–26, 2014. Zvenigorod, Moscow region, Russia. P. 37.

39. Modla G.P., Lang B.K., Molnar K. Batch heteroazeotropic rectification under continuous entrainer feeding: I. Feasibility studies. *Comp. Aided Chem. Eng.* 2003; 15: 974-977.

40. Vityukov S.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Estimation of energy consumption on separation of mixtures in complexes based on a combination of rectification and splitting processes. *Book of Abstracts of XVI Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2016».* October 10–15, 2016. Moscow, Russia. P. 68.

41. Wu Y.C., Hsu C.S., Huang H.-P., Chien I-L. Design and control of a methyl methacrylate separation process with a middle decanter. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011; 50(8): 4595-4607.

42. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. The relationship of the phase equilibrium diagram and structures of the flowsheet of quaternary multiphase mixtures separation. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2016; 11(4): 5-14. (in Russ.)

43. Ovcharova A.V. The development of technology of epychlorohydrine production: Abstract of Ph.D. Thesis. Moscow, 2012. 16 p. (in Russ.)

44. Okhlopkova E.A., Serafimov L.A., Frolkova A.V. Separation of multicomponent mixture forming in the production of epychlorohydrine. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2016; 11(6): 36-42. (in Russ.)

45. Kleymenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Y.S. The technology of processing liquid of waste solvents in the production of organosilicon enamels. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia.* 2014; 4: 11-15. (in Russ.)

46. Kleymenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Yu.S. Making resource-saving technologies in production of organosilicic enamel based on distillation. *Khimiya* v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development. 2013; 21: 211-218. (in Russ.)

47. Frolkova A.V., Akishina A.A., Frolkova A.K. Multicomponent systems with three-phase splitting. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2016; 11(6): 15-27 (in Russ.)

48. Frolkova A.K. Development of technological flowsheets of separation of polyaeotropic mixtures using autoextractive distillation: Ph.D. Thesis. Moscow, 1980. 130 p. (in Russ.)

схем разделения полиазеотропных смесей с использованием автоэкстрактивной ректификации: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1980. 130 с.

49. Слюсарева Л.Ю., Береговых В.В., Львов С.В. Выбор технологической схемы разделения продуктов совместного получения стирола и окиси пропилена // Промышленность синтетического каучука. 1979. № 5. С. 2–4.

50. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Челюскина Т.В. Разделение четырехкомпонентной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификацией // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 27–31.

51. Toth A.J., Szanyi A., Haaze E., Mizsey P. Separation of process wastewater with extractive heterogeneious – azeotropic distillation // Hungarian J. Ind. & Chem. 2016. № 44. P. 29–32.

52. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous azeotropic distillation // Chem. Eng. Proc. 2004. V. 43. № 3. P. 327–338.

53. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Optimization of nonideal separation structures based on extractive heterogeneous azeotropic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. № 26. P. 8269–8274.

54. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Separation of highly non-ideal quaternary mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation // Chem. Biochem. Eng. Q. 2005. V. 19. № 2. P. 111–121.

55. Szanyi A. Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogeneous-azeotropic distillation: Anstracts of Ph.D. Thesis. Budapest: Budapest University of Technology and Economics, 2005. 19 p.

56. Hilmen E.K. Separation of azeotropic mixtures: Tools for analysis and studies on batch distillation operation: Dr.Sc. (Eng.) Thesis. Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2000. 288 p.

57. Ciric A.R., Mumtaz H.S., Corbett G., Reagan M.T., Seider W.D., Fabiano L.A., Kolesar D.M., Widagdo S. Azeotropic distillation with an internal decanter // Comp. & Chem. Eng. 2000. V. 24. № 11. P. 2435–2446.

58. Stichlmair J., Fair J.R. Distillation: Principles and Practices. New York: Wiley, 1998. 544 p.

59. Prayoonyong P. Synthesis and design of ternary heterogeneous azeotropic distillation processes including advanced complex column configurations: Ph.D. Thesis. Manchester, UK: The University of Manchester, 2009. 240 p.

60. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 3–19.

61. Frolkova A.K., Krupinova O.N., Zhuchkov

49. Slyusareva L.Yu., Beregovykh V.V., L'vov S.V. The choice of the technological scheme of separation of the products of the joint production of styrene and propylene oxide. *Promyshlennost' sinteticheskogo kauchuka* = Synthetic Rubber Industry. 1979; 5: 2-4. (in Russ.)

50. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Chelyuskina T.V. Separation of quaternary system acetone – chloroform – ethanol – water by extractive distillation. *Vestnik MITHT* = Fine Chemical Technologies. 2010; 5(6): 27-31. (in Russ.).

51. Toth A.J., Szanyi A., Haaze E., Mizsey P. Separation of process wastewater with extractive heterogeneious – azeotropic distillation. *Hungarian J. Ind. & Chem.* 2016; 44: 29-32.

52. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous azeotropic distillation. *Chem. Eng. Proc.* 2004; 43(3): 327-338.

53. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Optimization of nonideal separation structures based on extractive heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004; 43(26): 8269-8274.

54. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Separation of highly non-ideal quaternary mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2005; 19(2): 111-121.

55. Szanyi A. Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogeneous-azeotropic distillation: Anstracts of Ph.D. Thesis. Budapest: Budapest University of Technology and Economics, 2005. 19 p.

56. Hilmen E.K. Separation of azeotropic mixtures: Tools for analysis and studies on batch distillation operation: Dr.Sc. (Eng.) Thesis. Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2000. 288 p.

57. Ciric A.R., Mumtaz H.S., Corbett G., Reagan M.T., Seider W.D., Fabiano L.A., Kolesar D.M., Widagdo S. Azeotropic distillation with an internal decanter. *Comp. & Chem. Eng.* 2000; 24(11): 2435-2446.

58. Stichlmair J., Fair J.R. Distillation: Principles and Practices. New York: Wiley, 1998. 544 p.

59. Prayoonyong P. Synthesis and design of ternary heterogeneous azeotropic distillation processes including advanced complex column configurations: Ph.D. Thesis. Manchester, UK: The University of Manchester, 2009. 240 p.

60. Anokhina E.A. Energy saving in the processes of extractive rectification. *Vestnik MITHT* = Fine Chemical Technologies. 2013; 8(5): 3-19. (in Russ.)

61. Frolkova A.K., Krupinova O.N., Zhuchkov V.I. Energy saving separation of azeotropic mixtures in complexes with directed recycle. *Proceed. of the 43<sup>rd</sup> Int. Conf. of SSCE.* May 23–27, 2016. Slovakia. P. 516-521.

V.I. Energy saving separation of azeotropic mixtures in complexes with directed recycle // Proceed. of the 43<sup>rd</sup> Int. Conf. of SSCE. May 23–27, 2016. Slovakia. P. 516–521.

62. Moussa A.S., Jiménez L. Entrainer selection and systematic design of heterogeneous azeotropic distillation flowsheets // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 12. P. 4304–4315.

63. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.

64. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Клиндухова А.Г., Витюков С.А. Особенности расчета материального баланса ректификационного комплекса с флорентийским сосудом // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 4. С. 22–28.

65. Фролкова А.В., Аблизин М.А., Маевский М.А., Фролкова А.К. Поливариантность расчета материальных балансов схем разделения трехкомпонентных смесей различной физико-химической природы // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 3. С. 47–57.

66. Frolkova A.V., Akishina A.A., Maevskii M.A., Ablizin M.A. Flowsheets of multicomponent multiphase systems separation and material balance calculation features // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 3. P. 313–319.

67. Kato M., Konishi H., Hirata M. J. New apparatus for isobaric dew and bubble point method methanol + water, ethyl acetate + ethanol, water + 1-butanol, and ethyl acetate + water systems // Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. P. 435–339.

68. Hirata M., Hirose Y., Kagaku K. Vapor-liquid equilibria of ternary system water – acetic acid – n-butyl acetate // Chem. Eng. 1966. V. 30. P. 121–127.

69. Iwakabe K., Kosuge H. Isobaric vapor-liquidliquid equilibria with a newly developed still // Fluid Phase Equilib. 2001. № 192. P. 171–186.

70. Tochigi K., Inoue H., Kojima K. Determination of azeotropes in binary systems at reduced pressures // Fluid Phase Equilib. 1985. V. 22. P. 343–352.

71. Richon, D., Viallard A. Water/ester systems. Solubility studies // Fluid Phase Equilib. 1985. V. 21. P. 279–293.

72. Santos G.R., Souza D.C., Aznar M.J. Liquidliquid equilibria of water + 1-butanol + amino acid (glycine or DL-alanine or L-leucine) at 313.15 K // Solution Chem. 2014. V. 43. P. 2101–2116.

73. Katayama H., Ichikawa M. Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: Methanolheptane including 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane and tetrahydropyran in the range of 253.15 to 303.15 K // Chem. Eng. Jpn. 1995. V. 28. P. 412–418.

62. Moussa A.S., Jiménez L. Entrainer selection and systematic design of heterogeneous azeotropic distillation flowsheets. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006; 45(12): 4304-4315.

63. Serafimov L.A. The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures. VII. Diagrams for ternary mixtures. *Russ. J. Phys. Chem.* 1970; 44(4): 567-571.

64. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Klindukhova A.G., Vityukov S.A. Features of material balance calculation of distillation complex with florentine vessel. *Tonkie himicheskie tehnologii / Fine Chemical Technologies*. 2015; 10(4): 22-28. (in Russ.)

65. Frolkova A.V., Ablizin M.A., Maevskiy M.A., Frolkova A.K. The multivariate calculation of material balances of ternary mixtures of different physico-chemical nature separation flowsheets. *Tonkie himicheskie tehnologii / Fine Chemical Technologies*. 2016; 11 (3): 47-57. (in Russ.)

66. Frolkova A.V., Akishina A.A., Maevskii M.A., Ablizin M.A. Flowsheets of multicomponent multiphase systems separation and material balance calculation features. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017; 51(3): 313-319.

67. Kato M., Konishi H., Hirata M. J. New apparatus for isobaric dew and bubble point method methanol + water, ethyl acetate + ethanol, water + 1-butanol, and ethyl acetate + water systems. Chem. Eng. Data. 1970; 15: 435-339.

68. Hirata M., Hirose Y., Kagaku K. Vapor-liquid equilibria of ternary system water – acetic acid – n-butyl acetate. *Chem. Eng.* 1966; 30: 121-127.

69. Iwakabe K., Kosuge H. Isobaric vapor-liquidliquid equilibria with a newly developed still. *Fluid Phase Equilib.* 2001; 192: 171-186.

70. Tochigi K., Inoue H., Kojima K. Determination of azeotropes in binary systems at reduced pressures. *Fluid Phase Equilib.* 1985; 22: 343-352.

71. Richon, D., Viallard A. Water/ester systems. Solubility studies. *Fluid Phase Equilib.* 1985; 21: 279-293.

72. Santos G.R., Souza D.C., Aznar M.J. Liquidliquid equilibria of water + 1-butanol + amino acid (glycine or DL-alanine or L-leucine) at 313.15 K. *Solution Chem.* 2014; 43: 2101-2116.

73. Katayama H., Ichikawa M. Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: Methanolheptane including 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane and tetrahydropyran in the range of 253.15 to 303.15 K. *Chem. Eng. Jpn.* 1995; 28: 412-418.

#### Об авторах:

**Фролкова Анастасия Валериевна,** к.т.н., доцент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

**Меркульева Анна Дмитриевна**, студентка, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

**Гаганов Иван Сергеевич,** студент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86)

#### About the authors:

**Anastasia V. Frolkova,** Ph.D. (Eng.), Associate Professor, 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). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

Anna D. Merkulyeva, Student, 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).

*Ivan S. Gaganov*, Student, 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).

УДК 66.011

### ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ

### М.К. Захаров, А.А. Бойчук@

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup> Автор для переписки, e-mail: boychuk.nastena@mail.ru

Определены затраты теплоты в ректификационных колоннах для разделения четырехкомпонентной газовой смеси на газофракционирующих установках с различной последовательностью отбора компонентов. Использован метод выбора оптимальной схемы, основанный на понятии «внутреннее энергосбережение при ректификации». Показано, что затраты теплоты при разделении бинарных и трехкомпонентных смесей с получением продуктов разделения одинаковой чистоты связаны с величиной внутреннего энергосбережения. Проведен расчет внутреннего энергосбережения в системе из трех колонн для разделения четырехкомпонентной смеси. Расчет показал, что уменьшение суммарных затрат теплоты на разделение можно объяснить увеличением внутреннего энергосбережения в колонне, а, соответственно, и – среднего внутреннего энергосбережения в системе колонн. Проведено сравнение результатов расчета трех схем разделения четырехкомпонентных смесей с использованием программного пакета Aspen Plus при различных методах описания фазового равновесия: NRTL, Пенга-Робинсона, Чао-Сидера. Показано совпадение результатов расчета по моделям Пенга-Робинсона и Чао-Сидера.

**Ключевые слова:** ректификация, газофракционирующая установка, четырехкомпонентная смесь, флегмовое число, внутреннее энергосбережение при ректификации.

**Для цитирования:** Захаров М.К., Бойчук А.А. Выбор оптимального варианта разделения многокомпонентных смесей с учетом внутреннего энергосбережения в колоннах // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 23-29.

## SELECTING THE OPTIMUM SCHEME OF THE SEPARATION OF HYDROCARBON GASES BY DISTILLATION

### M.K. Zakharov, A.A. Boychuk<sup>a</sup>

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>@</sup>Corresponding author e-mail: boychuk.nastena@mail.ru

The heat costs in distillation columns were determined for the purpose of separating a four-component gas mixture in gas fractionators with various component selection sequences. A method for selecting the optimal scheme was developed. It is based on the concept of "internal energy saving" upon rectification. Internal energy saving means multiple steam operation on the plates of a distillation column, namely, its condensation on each plate with the release of the heat of condensation, which is used for the evaporation of the liquid entering the plate to obtain a new steam composition. It was shown that when binary and three-component mixtures are separated and products of equal purity are obtained, the heat costs are related to the internal energy saving. The calculation of the internal energy saving in a three-column system for the separation of a four-component mixture was carried out. The calculation confirms that, as the internal energy saving increases and, accordingly,

the average internal energy saving in the system of columns increases, the total heat consumption is reduced. The results of calculating three separation schemes of the four-component mixture were compared using the program Aspen Plus with different methods for describing the phase equilibrium (NRTL, Peng-Robinson, Chao-Seader) was carried out. It was shown that the calculations with the use of Peng-Robinson and Chao-Seader methods match.

*Keywords:* rectification, gas fraction plant, four-component mixture, reflux ratio, internal energy saving.

**For citation:** Zakharov M.K., Boychuk A.A. Selecting the optimum scheme for the separation of hydrocarbon gases by distillation. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 23-29. (in Russ.)

На современных нефте- и газоперерабатывающих заводах потоки углеводородных газов с разных установок после их очистки (в основном, от сернистых соединений) и осушки направляются на газофракционирование [1, 2]. Процесс разделения смеси газов происходит на газофракционирующих установках (ГФУ) и представляет собой весьма трудную задачу. Ректификационные колонны, используемые для разделения газов, содержат большое число тарелок и обычно работают под высоким давлением [3].

Поскольку процесс ректификации является достаточно энергоемким, постоянно предлагаются новые способы энергосбережения при разделении жидких и газовых смесей [4–12]. Как правило – это внешнее энергосбережение, для получения которого используют теплоту уходящих потоков, применяют тепловые насосы различных видов и пр. [13, 14].

Показано [15], что выбор оптимальной схемы разделения многокомпонентных смесей методом ректификации может быть выполнен с учетом внутреннего энергосбережения в колоннах. Под внутренним энергосбережением мы понимаем [16, 17] эффективность использования парового потока в колонне. Насыщенный пар, поступающий на тарелку, имеет более высокую температуру, чем жидкость на тарелке. Поэтому происходит его парциальная конденсация до температуры жидкости на тарелке с выделением теплоты, расходуемой на испарение поступающей на тарелку жидкости. Доля конденсирующегося пара зависит от величины жидкостного потока, то есть от флегмового числа R. И чем большая доля парового потока конденсируется на каждой тарелке укрепляющей части колонны, тем более энергосберегающим становится процесс разделения. На тарелках отгонной части колонны паровой поток меньше жидкостного, и его «работа» (конденсация с выделением теплоты, расходуемой на испарение поступающей на тарелку жидкости) принята за единицу.

При подаче в колонну исходной бинарной смеси при температуре кипения внутреннее энергосбережение (среднее по всей колонне) можно рассчитать по формуле [18]:

$$\Im H = \frac{R}{R+1} \cdot \frac{n_y}{n_y + n_o} + \frac{n_o}{n_y + n_o} \tag{1}$$

В случае подачи исходной смеси на тарелку питания в парожидкостном состоянии внутреннее энергосбережение в колонне с долей пара  $\psi$  определяется по формуле [19]:

$$\mathcal{H} = \frac{R}{R+1} \cdot \frac{n_y}{n_y + n_o} + \left[1 - \frac{\psi L_1}{(R+1)D}\right] \cdot \frac{n_o}{n_y + n_o} \tag{2}$$

Среднее энергосбережение ректификационной установки при разделении трехкомпонентных смесей можно рассчитать [18] с учетом энергосбережения в колоннах  $\mathcal{H}_1$  (в колонне 1) и  $\mathcal{H}_2$  (в колонне 2) и величин паровых потоков  $V_1$  и  $V_2$  в колоннах по формуле:

$$\Im H = \Im H_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2} + \Im H_2 \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$
(3)

По такому же принципу можно оценить внутреннее энергосбережение и в схемах, содержащих три ректификационные колонны, при разделении четырехкомпонентных смесей:

$$\Im H = \Im H_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2 + V_3} + \Im H_2 \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2 + V_3} + \Im H_3 \cdot \frac{V_3}{V_1 + V_2 + V_3}$$
(4)

Поскольку критерий внутреннего энергосбережения является безразмерной величиной, которую мы используем для оценки эффективности использования пара в колонне, то корректнее оперировать понятием «коэффициент внутреннего энергосбережения». Однако для сохранения преемственности представления материала будем продолжать использовать понятие «внутреннее энергосбережение».

Ранее нами [15] на примере разделения бинарных смесей в одной колонне, тройных смесей в двух колоннах было показано, что схемам с наименьшими энергозатратами отвечают меньшие значения среднего внутреннего энергосбережения.

Так, при ректификации смеси бензол-толуол разного состава с получением 98% бензола в дистилляте и 98% толуола в кубовом остатке при коэффициенте избытка флегмы  $\sigma = 1.1$  отмечено, что при одинаковой степени разделения исходных смесей разного состава затраты теплоты в кипятильнике существенно меньше в режимах с большим флегмовым числом *R* и, соответственно, с большим внутренним энергосбережением Эн в колонне. Например, при ректификации с флегмовым числом 4.2 (внутреннее энергосбережение Эн в этом случае равно 0.895) затраты теплоты на разделение 1 кг исходной смеси составили 338 кДж, а при ректификации с флегмовым числом 0.75 ( $\Im H = 0.70$ ) затраты увеличились до 540 кДж/кг. Следует отметить, что в обоих случаях эти затраты сопоставимы с удельной теплотой парообразования смеси. В отличие от разделения методом дистилляции, только в процессе ректификации удается получить практически чистые компоненты (в данном случае – 98%) при таких малых затратах теплоты. Данный факт объясняется нами наличием внутреннего энергосбережения в ректификационных колоннах.

При ректификации трехкомпонентной смеси бензол-толуол-этилбензол эквимолярного состава получены данные вычислительного эксперимента, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Основные показатели работы колонн при разделении эквимолярной тройной смеси бензол (33.3% мол.) – толуол (33.3% мол.) – этилбензол (33.4% мол.)

Колонна	Число тарелок	Номер тарелки питания	Флегмовое число <i>R</i>	Энергосбережение в колонне	Потоки пара в колоннах, кмоль/ч	Среднее внутреннее энергосбережение в двух колоннах	Затраты теплогы, кВт	Суммарные затраты, кВт
			I за,	данное разделе	ение			
1a	25	14	1.802	0.793	85.1	0.830	825	1909
2a	50	25	2.590	0.859	109.3		1084	
—————————————————————————————————————								
16	25	11	1.480	0.821	154.5	0.822	1533	2262
26	25	11	1.504	0.824	78.7		729	

Из табл. 1 видно, что меньшим суммарным затратам теплоты при I заданном разделении, равным 1909 кВт, отвечает большее среднее внутреннее энергосбережение (0.830 при I заданном разделении против 0.822 при II заданном разделении). Подчеркнем, что меньшие суммарные затраты теплоты получаются при работе колонн с большими флегмовыми числами (1.802 против 1.48 – в первых колоннах и 2.59 против 1.504 – во вторых при I и II заданных разделениях соответственно).

Естественно предположить, что при разделении четырехкомпонентных смесей суммарные затраты теплоты в трехколонной установке будут наименьшими при большем внутреннем энергосбережении. Цель данной работы – сравнить затраты теплоты и оценить внутреннее энергосбережение в колоннах для различных схем ректификационных установок при газофракционировании смеси легких углеводородов следующего состава (% мол.): пропан – 33.8, изо-бутан – 35.6, *н*-бутан – 15.3, изо-пентан – 15.3 и выбрать наиболее оптимальную схему.

Расчет проводился в программном комплексе Aspen Plus на основе трех методов описания фазового равновесия (метод NRTL, метод Пенга-Робинсона, метод Чао-Сидера). Температуры кипения компонентов разделяемой смеси при разных давлениях приведены в табл. 2.

Таблица 2. Температуры кипения компонентов при разных давлениях

Coorrigina	Farme hearing	Т. кип. (°С) при давлении						
Соединение	врупо-формула	1 атм	5 атм	10 атм	20 атм			
Пропан	$C_{3}H_{8}$	-42.1	1.4	26.9	58.1			
н-Бутан	$C_4H_{10}$	-0.5	50	79.5	116			
изо-Бутан	$C_4H_{10}$	-11.7	39	69.3	108.7			
изо-Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	27.8	82.8	114.5	154			

Для разделения четырехкомпонентных смесей предложены три принципиальные технологические схемы ректификационного разделения, описанные ниже (см. рисунок).

Согласно схеме 1, широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) поступает в систему ректификационных колонн при температуре кипения под давлением 10 атм. Предполагается последовательный отбор в виде дистиллятов легких компонентов четырехкомпонентной смеси, а именно: в колонне К-1 отбирается пропан, во второй (К-2) – изо-бутан, в третьей (К-3) разделяются *н*-бутан и изо-пентан.

По схеме 2 ШФЛУ подается в систему ректификационных колонн, где поочередно из куба отводятся компоненты с самой высокой температурой кипения: из первой колонны К-1 – *изо*-пентан, из второй колонны К-2 – *н*-бутан, а затем в колонне К-3 разделяется бинарная смесь *н*-пропан и *изо*-бутан.

В схеме 3 ШФЛУ подается в колонну К-1, в которой из куба отводится самый тяжелый компонент – *изо*-пентан, во второй колонне К-2 в качестве дистиллята отбирается самый легкий компонент – пропан, а затем в третьей колонне К-З разделяются *н*-бутан и *изо*-бутан. Выбор схемы 3 связан с тем, что ее структура наиболее близка к реализованной сегодня в газоперерабатывающей отрасли ЗАО ЦТК-Евро<sup>1</sup>.

Расчет схем включал в себя определение оптимальных параметров работы колонн: числа теоретических тарелок в колонне, номера тарелки питания и флегмового числа, необходимого для достижения чистоты каждого продукта, равной 0.999 мол. дол. Для моделирования фазового равновесия использованы три перечисленные выше уравнения.

На основании выполненных расчетов рассчитано внутреннее энергосбережение в каждой колонне и системе в целом и сопоставлено с затратами теплоты на разделение смеси. Результаты расчетов приведены в табл. 3–5.

Оценка применимости схемы и выбор оптимального варианта разделения смеси были проведены с точки зрения затрат теплоты в кипятильнике и внутреннего энергосбережения.



Варианты схем разделения ШФЛУ.

<sup>1</sup>http://www.ctkeuro.ru/

Модели парожидкостного равновесия	Уравнение NRTL		Уравнение Пенга- Робинсона			Уравнение Чао-Сидера			
Номер колонны	К 1	К 2	К 3	К 1	К 2	К 3	К 1	К 2	К 3
Число теоретических тарелок	80	130	70	84	164	70	82	162	70
Номер тарелки питания	42	65	35	42	88	35	42	84	35
Флегмовое число R	1.78	5	1.94	2.6	8	1.94	2.53	7.7	1.94
Затраты теплоты в колонне $Q$ , кВт	445.7	957	221.7	558.8	1442.3	291.6	548.5	1371.5	275
Суммарные затраты теплоты Q, кВт		1624			2293			2195	
Внутреннее энергосбережение Эн	0.811	0.917	0.823	0.861	0.944	0.830	0.855	0.94	0.83
Среднее Эн в колоннах установки		0.874			0.909			0.904	

# **Таблица 3.** Данные компьютерного расчета схемы 1 (давление во всех колоннах принято равным 10 атм)

**Таблица 4.** Данные компьютерного расчета схемы 2 (давление во всех колоннах принято равным 10 атм)

Модели парожидкостного равновесия	Уравнение NRTL		Уравнение Пенга- Робинсона			Уравнение Чао-Сидера			
Номер колонны	К 1	К 2	К 3	К 1	К 2	К 3	К 1	К 2	К 3
Число теоретических тарелок	30	128	48	32	154	59	32	154	59
Номер тарелки питания	16	65	24	16	77	28	16	80	28
Флегмовое число R	0.8	2.9	1.5	0.9	4.2	2.2	0.9	4.7	2.2
Затраты теплоты в колонне $Q$ , кВт	765.4	1243.8	362.7	1220.1	1643.7	456.6	1033.1	1778.3	451.8
Суммарные затраты теплоты Q, кВт		2372			3320		3263		
Внутреннее энергосбережение Эн	0.702	0.869	0.8	0.737	0.904	0.852	0.737	0.909	0.852
Среднее Эн в колоннах установки		0.810		0.838			0.849		

**Таблица 5.** Данные компьютерного расчета схемы 3 (давление во всех колоннах принято равным 10 атм)

Модели парожидкостного равновесия	Уравнение NRTL		Уравнение Пенга- Робинсона		Уравнение Чао-Сидера				
Номер колонны	К 1	К 2	К 3	К 1	К 2	К 3	К 1	К 2	К 3
Число теоретических тарелок	34	44	125	48	60	160	48	60	160
Номер тарелки питания	17	23	75	23	29	89	23	29	89
Флегмовое число R	0.72	1.74	4.9	1.1	2.58	6.7	1.1	2.58	6.7
Затраты теплоты в колонне $Q$ , кВт	736.6	403.8	931.9	881.1	515.3	1228.1	876.6	510.2	1207.6
Суммарные затраты теплоты $Q$ , кВт		2072			2625			2594	
Внутреннее энергосбережение Эн	0.709	0.809	0.898	0.794	0.865	0.928	0.772	0.865	0.928
Среднее Эн в колоннах установки		0.816			0.872			0.865	

Оценка применимости схемы и выбор оптимального варианта разделения смеси были проведены с точки зрения затрат теплоты в кипятильнике и внутреннего энергосбережения.

При расчете схем ректификационных колонн с получением одинакового набора продуктов заданного качества при использовании трех различных моделей фазового равновесия было выявлено, что результаты, полученные с использованием уравнений Пенга-Робинсона и Чао-Сидера, практически одинаковы. Уравнение NRTL дало отличающиеся результаты. На основании этого сравнения можно предположить, что применение уравнений состояния Пенга-Робинсона и Чао-Сидера для расчета фазового равновесия и ректификации в колоннах схем разделения подобных смесей является более оправданным.

Полученные результаты (табл. 6) показывают следующее.

Наиболее оптимальной схемой является схема 1. Схема 3, близкая к реализованной на практике, требует несколько больших затрат энергии. Однако следует иметь в виду, что получение пропан-бутановой фракции в качестве верхнего продукта при давлении 20 атм позволяет использовать теплоту конденсации

№ схемы	Уравнение NRTL		Уравнение Пенга	а-Робинсона	Уравнение Чао-Сидера	
	Суммарные	Среднее Эн	Суммарные	Суммарные Среднее Эн		Среднее Эн
	затраты теплоты в колоннах		затраты теплоты	в колоннах	затраты теплоты	в колоннах
	$\Sigma Q$ , к $B$ т	установки	$\Sigma Q$ , к $B$ т	установки	$\Sigma Q$ , к $B$ т	установки
схема 1	1624	0.874	2293	0.909	2195	0.904
схема 2	2372	0.81	3320	0.838	3263	0.849
схема 3	2072	0.816	2625	0.872	2594	0.865

Таблица 6. Сводная таблица результатов расчетов

паров (примерно 800 кВт) в кипятильнике колонны 2, работающей под давлением 10 атм. При организации такого внешнего энергосбережения схема 3 может стать по общим затратам тепловой энергии более оптимальной. В самом деле, если из суммарных затрат 2594 кВт вычесть 800 кВт, то схема 3 будет менее затратной даже

#### Список литературы:

1. Муллахметова Л.И., Черкасова Е.И. Попутный нефтяной газ: подготовка, транспортировка и переработка // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 19. С. 83–90.

2. Муллахметова Л.И., Черкасова Е.И., Сибгатуллина Р.И., Бикмухаметова Г.К., Мустафина А.М., Салахов И.И. Газофракционирование // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 24. С. 49–55.

3. Леффлер У.Л. Переработка нефти. 2-е изд., пересм. / Пер с англ. М.: ЗАО «Олимп–Бизнес», 2004. 224 с.

4. Тимошенко А.В., Анохина Е.А. Методы энергосбережения при ректификации органических смесей // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 134–136.

5. Kim Y.H. Design and control of energy-efficient distillation columns // Korea J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2513–2521.

6. Soave G., Feliuv J.A. Saving energy in distillation towers by feed splitting // Appl. Therm. Eng. 2002. V. 22. P. 889–896.

7. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Рудаков Д.Г., Тимофеев В.С., Тациевская Г.И., Матюшенкова Ю.В. Энергосбережение в ректификации с использованием комплексов со связанными потоками // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 28–39.

8. Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T., Akiya T., Takamatsu T. Internally heat-integrated distillation columns: A review // Chem. Eng. Res. Design. 2003. V. 81. № 1. P. 162–177.

9. Halvorsen I.J., Skogestad S. Energy efficient distillation // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2011. V. 3. P. 571–580. doi:10.1016/j. jngse.2011.06.002.

10. Koeijer G., Rosjorde A., Kjelstrup S. Distribution oh heat exchange in optimum diabatic distillation columns // Energy. 2004. № 29. P. 2425–2440.

при учете дополнительной энергии на догрев исходной смеси до температуры кипения при 20 атм.

Безусловно, окончательное решение о преимуществе какой-либо схемы разделения ШФЛУ может быть получено на основании полного технико-экономического расчета.

#### **References:**

1. Mullakhmetova L.I., Cherkasova E.I. Associated petroleum gas: Preparation, transportation and processing. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* = Bulletin of the Kazan' Technological University. 2015; 18(19): 83-90. (in Russ.)

2. Mullakhmetova L.I., Cherkasova E.I., Sibgatullina R.I., Bikmukhametova G.K., Mustafina A.M., Salakhov I.I. Gas fractionation. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* = Bulletin of the Kazan' Technological University. 2016; 19(24): 49-55. (in Russ.)

3. Leffler U.L. Petroleum refining. 2<sup>nd</sup> Edition, revised. Transl. from Engl. Moscow: Olimp-Biznes Publ., 2004. 224 p. (in Russ.)

4. Timoshenko A.V., Anokhina E.A. Energy saving methods for the distillation of organic mixtures. *Polzunovskiy vestnik* (Polzunov Bulletine). 2010; (3): 134-136. (in Russ.)

5. Kim Y.H. Design and control of energy-efficient distillation columns. *Korea J. Chem. Eng.* 2016; 33: 2513-2521.

6. Soave G., Feliuv J.A. Saving energy in distillation towers by feed splitting. *Appl. Therm. Eng.* 2002; 22: 889-896.

7. Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Rudakov D.G., Timofeeev V.S., Tatsiyevskaya G.I., Matyushenkova Yu.V. Energy saving in distillation using complexes with associated flows. *Vestnik MITHT* (Fine Chem.Tech.). 2011; 6(4): 28-39. (in Russ.)

8. Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T., Akiya T., Takamatsu T. Internally heat-integrated distillation columns: A review. *Chem. Eng. Res. Design.* 2003; 81(1): 162-177.

9. Halvorsen I.J., Skogestad S. Energy efficient distillation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2011; 3: 571-580. doi:10.1016/j.jngse.2011.06.002.

10. Koeijer G., Rosjorde A., Kjelstrup S. Distribution oh heat exchange in optimum diabatic

11. Petlyuk F.B. Distillation Theory and its Application to Optimal Design of Separation Units. New York: CUP, 2004. 360 p.

12. Saxena N., Mali N., Satpute S. Study of thermally coupled distillation systems for energy-efficient distillation // Sadhana. Academy Proceed. in Engineering Sciences. 2017. V. 42. P. 119–128.

13. Захаров М.К. Способы энергосбережения при проведении энергоемких технологических процессов // Технологии нефти и газа. 2006. № 1. С. 63– 72.

14. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Оптимизация теплового насоса в процессах химической технологии // Хим. пром. 2001. № 1. С. 18–27.

15. Захаров М.К. Энергетическая эффективность процесса ректификации // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 29–33.

16. Захаров М.К., Швец А.А. Взаимосвязь внешнего и внутреннего энергосбережения при ректификации бинарных смесей // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 1. С. 40–44.

17. Zakharov M., Nosov G., Pisarenko Yu., Gil`tsova L., Shvets A. Comparison of distributed heat supplies along the height of fractionating columns with conventional fractionation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 5. P. 708–715.

18. Захаров М.К. Анализ энергосбережения в процессах ректификации // Химическая технология. 2008. Т. 9. № 4. С. 177–182.

19. Аббаси М. Энергосбережение в процессах ректификации бинарных и многокомпонентных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ., 2014. 122 с.

distillation columns. Energy. 2004; (29): 2425-2440.

11. Petlyuk F.B. Distillation Theory and its Application to Optimal Design of Separation Units. New York: CUP, 2004. 360 p.

12. Saxena N., Mali N., Satpute S. Study of thermally coupled distillation systems for energy-efficient distillation. *Sadhana. Academy Proceed. in Engineering Sciences.* 2017; 42: P. 119-128.

13. Zakharov M.K. Ways of energy saving during energy intensive technological processes. *Tekhnologii nefti i gaza* (Gas and Oil Technology). 2006; (1): 63-72. (in Russ.)

14. Ainshteyn V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A. Optimization of the heat pump in the processes of chemical technology. *Khimicheskaya promyshlennost'* (Chemical Industry). 2001; (1): 18-27. (in Russ.)

15. Zakharov M.K. Energy efficiency of distillation process. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* / Fine Chemical Technologies. 2015; 10(1): 29-33. (in Russ.)

16. Zakharov M.K., Shvets A.A. Interrelation of external and internal energy saving during distillation of binary mixtures. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* / Fine Chemical Technologies. 2016; 11(1): 40-44. (in Russ.)

17. Zakharov M., Nosov G., Pisarenko Yu., Gil'tsova L., Shvets A. Comparison of distributed heat supplies along the height of fractionating columns with conventional fractionation. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017; (51)5: 708-715.

18. Zakharov M.K. Analysis of energy saving in distillation processes. *Khimicheskaya tekhnologiya* (Chemical Technology). 2008; 9(4): 177-182. (in Russ.)

19. Abbasi M. Energy saving in the processes of distillation of binary and multicomponent mixtures: Ph.D. (Eng.) Thesis. Moscow, 2014. 122 p. (in Russ.)

#### Об авторах:

Захаров Михаил Константинович, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Бойчук Анастасия Анатольевна,** магистр кафедры процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина 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:

**Mikhail K. Zakharov,** D.Sc. (Eng.), Professor, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russia Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Anastasiya A. Boychuk,** Master, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russia Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

УДК 66.048.625

### ВЫБОР ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ХЛОРОФОРМ – МЕТАНОЛ –ТЕТРАГИДРОФУРАН

### В.М. Раева<sup>@</sup>, Д.И. Сухов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup> Автор для переписки, e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены варианты экстрактивной ректификации эквимолярной смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран с промышленными разделяющими агентами. Базовая система проявляет разноименные отклонения от идеального поведения, так как содержит бинарные азеотропы с минимальной и максимальной температурой кипения (система 3.3.1-4 по классификации Л.А. Серафимова). Выбор селективных веществ для экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси проведен с учетом концентрационных зависимостей избыточной молярной энергии Гиббса бинарных составляющих производной системы хлороформ – метанол – тетрагидрофуран – тестируемый промышленный агент: этиленгликоль (ЭГ), диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (N-МП) при 101.32 кПа. По результатам оценки термодинамического критерия рекомендованы ДМСО и N-МП, которые проявляют селективное действие при разделении двух бинарных составляющих. ЭГ селективен только в отношении смеси хлороформ – тетрагидрофуран. Поскольку тестируемые агенты проявляют различное селективное действие, выбор агента определяет качественный состав продуктовых потоков колонны экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси (первая колонна схем разделения) и, соответственно, структуру схем в целом. Схемы состоят их двухколонных комплексов экстрактивной ректификации: базовой трехкомпонентной смеси и бинарной азеотропной смеси. Максимальный вклад в суммарные энергозатраты на разделение (нагрузка кипятильника ректификационной колонны) во всех вариантах вносит колонна экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси, который составляет: 65 % (ЭГ), 53 % (N-МП) и 24 % (ДМСО). Применение наиболее селективного агента обеспечивает снижение энергозатрат этой колонны: нагрузка на кипятильник максимальна в случае ЭГ, в сравнении с которым при использовании N-МП нагрузка ниже на 47 %, для ДМСО – на 76 %.

**Ключевые слова:** экстрактивная ректификация, трехкомпонентная смесь, азеотроп, избыточная молярная энергия Гиббса, селективный агент, метанол, хлороформ, тетрагидрофуран, этиленгликоль, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, энергозатраты на разделение.

**Для цитирования:** Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 30-40.

### SELECTION OF EXTRACTIVE AGENTS FOR THE SEPARATION OF CHLOROFORM – METHANOL – TETRAHYDROFURAN MIXTURE

### V.M. Raeva<sup>@</sup>, D.I. Sukhov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>®</sup> Corresponding author e-mail: raevalentina1@gmail.com Variants of the extractive distillation of chloroform – methanol – tetrahydrofuran equimolar mixture with industrial separating agents are considered. The basic system shows opposite deviations from the ideal behavior, because it contains binary azeotropes with minimum and maximum boiling points (3.3.1-4 system according to Serafimov's classification). The choice of selective substances for extractive distillation was carried out taking into account the concentration dependences of the excess molar Gibbs energy of the binary constituents of the derivative system "chloroform – methanol – tetrahydrofuran – industrial test agent (ethylene glycol (EG), dimethyl sulfoxide (DMSO), N-methylpyrrolidone (N-MP))" at 101.32 kPa. Based on the results of the evaluation of the thermodynamic criterion, DMSO and N-MP are recommended. Both agents show selective effect when separating two binary constituents. EG is selective only with respect to chloroform-tetrahydrofuran mixture.

Since the tested agents show different selective effects, the final agent choice determines the qualitative composition of the product flows in the column for the extractive distillation of the three-component mixture (the first column of the flowsheet) and, accordingly, the structure of the total flowsheet. The schemes consist of two two-column complexes for extractive distillation (for the basic three-component mixture and for the binary mixture). The maximum contribution to the total reboiler energy consumption of the distillation columns is made by the first extractive distillation column: 65% (EG), 53% (N-MP) and 24% (DMSO). The use of the most selective agent reduces the energy consumption of this column: the reboiler load is maximal in the case of EG, in comparison with which the load is 47% lower in the case of N-MP and 76% lower in the case of DMSO.

**Keywords:** extractive distillation, ternary mixture, azeotrope, excess molar Gibbs energy, selective agent, methanol, chloroform, tetrahydrofuran, ethylene glycol, dimethylsulfoxide, *N*-methylpyrrolidone, energy consumption.

**For citation:** Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for separation of mixture chloroform – methanol – tetrahydrofuran. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 30-40. (in Russ.)

#### Введение

Выбор разделяющих агентов для экстрактивной ректификации (ЭР) азеотропных смесей в значительной мере определяет энергоемкость схем разделения [1-4]. При разработке вариантов ЭР бинарных систем, как правило, формируется множество потенциальных разделяющих агентов (РА), из которого по различным критериям выбирают наиболее селективный [5–16]. Дискриминацию РА из сформированного множества целесообразно проводить по результатам оценки влияния тестируемых (потенциальных) агентов на относительные летучести разделяемых веществ и по селективности РА (для базовых смесей неазеотропных составов). Суммарное энергопотребление разделительного комплекса определяет наиболее эффективный РА, использование которого обеспечивает меньшие энергозатраты на разделение [14].

Для трехкомпонентных моноазеотропных систем предварительный отбор потенциальных РА и итоговый выбор эффективного агента принципиально не отличаются. Для выбранного агента при этом рассматриваются схемы ЭР различной структуры (выделение РА во второй или третьей колонне схемы; предварительное концентрирование базовой смеси).

Результаты экспериментальных исследований селективного действия высококипящих растворителей различной химической природы для ЭР трехкомпонентных систем с несколькими азеотропами, характеризующимися положительными отклонениями от идеального поведения, опубликованы в работах [17–26]. По данным парожидкостного равновесия (ПЖР) производных систем (базовая смесь + тестируемый растворитель; состав смеси и количество растворителя зафиксированы) определены относительные летучести компонентов, позволяющие прогнозировать качественный состав дистиллатного потока колонны ЭР (конкретный компонент или бинарная смесь). По результатам такого скрининга формируется множество наиболее селективных растворителей, в том числе смешанных, с применением которых проведены натурные эксперименты по экстрактивной ректификации в периодическом режиме при атмосферном давлении. Дальнейшее выделение других базовых компонентов не рассматривалось.

Подобные систематические исследования селективных свойств потенциальных разделяющих агентов для ЭР трехкомпонентных смесей в последние годы, к сожалению, не проводятся. Обычно публикуются результаты расчетов ЭР с одним из промышленных растворителей без экспериментального или теоретического обоснования его выбора [27, 28].

В работе [29] для базовых систем с различным числом азеотропов: циклогексан – бензол – толуол (3.1.0-1а), ацетон – гексан – этанол (3.2.0-2b), ацетон – хлороформ – метанол (3.3.1-4) были рассмотрены ряды изменения относительных летучестей компонентов в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) или диметилформамида (ДМФА). Для прогноза результатов разделения дополнительно проанализировано взаимное положение единичных изоповерхностей относительных летучестей в производных системах (базовые компоненты + PA).

В представляемой работе формирование множества потенциальных селективных агентов для ЭР систем с несколькими азеотропами проведено с учетом величин избыточной молярной энергии Гиббса бинарных составляющих «компонент – тестируемый РА» производных четырехкомпонентных систем [30].

Согласно общим представлениям, для бинарной смеси *i-j* селективным будет агент, принципиальным образом меняющий характер межмолекулярных взаимодействий разделяемых веществ. Качественное изменение характера межмолекулярных взаимодействий (MMB) (тип отклонения от идеального поведения) и интенсивность MMB после введения в систему РА суммарно учитываются избыточной энергией Гиббса. Для каждой бинарной составляющей производной системы предложено [30, 31] анализировать зависимости  $\Delta g^{E}_{i:PA}(x)$  (i = 1-3):

$$\Delta g^{E}_{i:PA} = RT(x_{i} \ln \gamma_{i} + x_{PA} \ln \gamma_{PA}). \tag{1}$$

Выполнение термодинамического критерия для тестируемого агента

$$\left| \Delta (\Delta g^E) \right| = \Delta g^E_{i-PA} - \Delta g^E_{j-PA} \ge 1000 \ \text{Дж} \ / \text{ моль}$$
(2)

обеспечивает достаточный для разделения экстрактивный эффект. Здесь  $\Delta g^{E}_{i-PA}$ ,  $\Delta g^{E}_{j-PA}$  – максимальные значения избыточной энергии Гиббса для бинарной азеотропной составляющей *i-j* в условиях ректификационного разделения [30, 31].

Термодинамический критерий (2) апробирован ранее при выборе РА для трехкомпонентных систем с положительными отклонениями от идеального поведения: метанол – ацетонитрил – вода, метанол – тетрагидрофуран – вода (3.2.0-2b) и этилацетат – этанол – вода (3.3.1-2) [30, 31].

Цель настоящей работы – выбор селективных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран (3.3.1-4), характеризующейся разноименными (положительными и отрицательными) отклонениями от идеального поведения, с использованием термодинамического критерия.

#### Основная часть

Расчеты ПЖР проведены в программном комплексе Aspen ONE Engineering V9. Для моделирования фазовых равновесий использовали уравнение NRTL-RK (неидеальность паровой фазы учтена уравнением состояния Редлиха–Квонга). Расчетные значения азеотропных параметров приведены в табл. 1. Диаграмма изолиний избыточной молярной энергии Гиббса показана на рис. 1.

Таблица 1. Азеотропные данные системы хлороформ (X) – метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) при 101.325 кПа

Азеотроп	X <sub>Хлф</sub>	X <sub>M</sub>	$\mathbf{X}_{\mathrm{TF}\Phi}$	Т, К	Тип
Хлороформ – метанол	0.6575	0.3425	_	326.81	min T
Хлорформ – $T\Gamma \Phi$	0.4511	—	0.5489	346.68	max T
Метанол – ТГ $\Phi$	_	0.4910	0.5090	332.90	min T
Хлороформ – метанол – ТГФ	0.0873	0.5726	0.3401	333.30	middle T

-500 -500 -876 -500 -876 -500 -500 -500 M -500 TFΦ

**Рис. 1.** Диаграмма изолиний избыточной молярной энергии Гиббса (Дж/моль) системы хлороформ (Х) – метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) при 101.325 кПа.

В качестве РА тестировали диметилсульфоксид, этиленгликоль (ЭГ) и N-метилпирролидон (N-МП), так как они рекомендуются для разделения бинарных азеотропных систем разного типа [15, 16, 29–36] и соответствуют стандартным требованиям, предъявляемым к промышленным экстрактивным агентам [37, 38].

Концентрационные зависимости избыточной молярной энергии Гиббса для бинарных систем «базовый компонент – тестируемый РА» представлены на рис. 2.

Прогноз результатов ЭР может быть сделан по результатам совместного анализа знаков величин  $\Delta g^{E}(x)$  систем «компонент – тестируемый РА» (рис. 2) и термодинамического критерия (табл. 2).

ЭГ с базовыми компонентами образует бинарные смеси с положительными отклонениями от идеального поведения  $\Delta g^{E}(x) > 0$  (рис. 2a). ЭГ качественно



**Рис. 2.** Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих тестируемые агенты: а) этиленгликоль; б) диметилсульфоксид; в) N-метилпирролидон.

Таблица 2.	Термолинамический	критерий п	ри 101.	325 кПа

Бинарная система	$\left  \varDelta(\varDelta g^{\scriptscriptstyle E}) \right , \mathcal{Д}$ ж/моль				
	ЭГ	ДМСО	N-МП		
Хлороформ – метанол	810.5	109.9	1304.2		
Хлороформ – ТГФ	1171.7	1602.5	1718.9		
Метанол – ТГФ	361.2	1492.6	414.7		

меняет характер межмолекулярных взаимодействий пары хлороформ – ТГФ: в базовой бинарной составляющей  $\Delta g^{E}(x) < 0$  (рис. 1), а в смесях этих компонентов с ЭГ отклонения положительные (рис. 2а). Значение  $|\Delta(\Delta g^{E})| = 1171$  Дж/моль, т.е. критерий (2) выполняется.

Для системы хлороформ – метанол значение критерия ниже, чем требует условие (2):  $|\Delta(\Delta g^E)| = 810.5 \ Дж/моль, т.е. ЭГ недостаточно селективен. В таких случаях ЭР бинарных смесей требует значительных расходов агента [14, 39]. Для ЭР пары метанол – ТГФ этиленгликоль не может быть рекомендован: <math>|\Delta(\Delta g^E)| << 1000 \ Дж/моль (табл. 2).$ 

ТГФ со всеми агентами образует смеси с положительными отклонениями от идеального поведения, причем во всех случаях значения  $\Delta g^E$  системы ТГФ – РА являются наибольшими (рис. 2). Следовательно, при ЭР базовой смеси с любым из агентов ТГФ всегда будет присутствовать в дистиллате. Напротив, значения  $\Delta g^E$  смесей хлороформ – РА характеризуются наименьшими значениями избыточной энергии Гиббса (наибольшими отрицательными для ДМСО и N-МП; наименьшими положительными для ЭГ), т.е. будут составлять кубовый продукт колонны ЭР. Таким образом, качественный состав дистиллатного продукта колонны ЭР базовой смеси будет определяться селективным действием тестируемых РА по отношению к метанолу.

При ЭР смеси хлороформ – метанол – ТГФ с этиленгликолем прогнозируется концентрирование хлороформа в кубовом потоке, а в дистиллате ожидается выделение ТГФ и метанола (рис. 2a, табл. 2). Согласно анализу знаков избыточной энергии Гиббса, влияние ДМСО и N-МП должно быть одинаковым: оба PA в бинарных смесях с метанолом и хлороформом характеризуются отрицательными отклонениями от идеального поведения, а в смесях с ТГФ – положительными (рис. 26, в). Последнее также указывает на возможность выделения ТГФ в дистиллате колонны ЭР.

Поскольку ДМСО селективен в отношении обеих азеотропных пар, содержащих ТГФ:  $|\Delta(\Delta g^E)|$ составляет 1602 и 1493 Дж/моль для бинарных составляющих хлороформ – ТГФ и метанол – ТГФ, соответственно, то ТГФ может быть выделен в дистиллате колонны ЭР. Кубовый поток будет состоять из хлороформа, метанола и ДМСО, так как в отношении пары хлороформ – метанол агент не селективен (табл. 2), а смеси метанол – ДМСО и хлороформ – ДМСО характеризуются отрицательными отклонениями (рис. 26).

N-МП селективен в отношении хлороформа:  $|\Delta(\Delta g^E)|$  составляет 1304 и 1719 Дж/моль для бинарных составляющих хлороформ – метанол и хлороформ – ТГФ, соответственно. Хлороформ будет присутствовать в кубовом потоке колонны ЭР, так как образует с агентом смеси со значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения (рис. 2в). В дистиллатном потоке будут выделяться ТГФ и метанол (рис. 2в), бинарные смеси которых с N-МП характеризуются  $\Delta g^E(x) > 0$  (рис. 2в), причем N-МП не селективен в отношении этой азеотропной пары:  $|\Delta(\Delta g^E)| < 1000$  Дж/моль (табл. 2). Таким образом, при использовании ДМСО возможно выделение в дистиллате колонны экстрактивной ректификации ТГФ, а в случае ЭГ или N-МП – бинарной смеси метанол – ТГФ.

Результаты анализа рядов относительных летучестей компонентов в присутствии тестируемых агентов (рис. 3) соответствуют прогнозу результатов ЭР, сделанному на основании оценки термодинамического критерия. Расчеты относительных летучестей проведены для базовой смеси эквимолярного состава, при добавлении разного количества РА к 100 кмоль смеси.

На рис. 4 представлены структуры принципиальных схем разделения, в которых ЭР реализуется на разных стадиях. В колонне I осуществляется ЭР базовой смеси, в колонне III – бинарных смесей.



FPA – кмоль/ч; ТГФ – тетрагидрофуран, X – хлороформ, М – метанол.
 Количество базовой смеси 100 кмоль/ч; эквимолярный состав
 Puc. 3. Относительные летучести веществ в присутствии разделяющих агентов при 101.325 кПа: а) ЭГ; б) N-МП; в) ДМСО.



**Рис. 4.** Варианты разделения смеси хлороформ (Х) – метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) экстрактивной ректификацией с разными селективными агентами.

При введении небольших количеств ЭГ (F<sub>ЭГ</sub> < 100 кмоль/ч) в дистиллате колонны ЭР будут присутствовать все базовые компоненты (рис. 3а), так как их относительные летучести сопоставимы. Только после изменения соотношения величин относительных летучестей ТГФ/метанол и метанол/хлороформ становится возможным получение в дистиллате смеси метанол – ТГФ без примесей хлороформа:  $\alpha_{TГФ/X} > \alpha_{\Pi TФ/M} > \alpha_{M/X}$  (F<sub>ЭГ</sub> > 400 кмоль/ч).

Как отмечено выше, термодинамический критерий выполняется для пары хлороформ – ТГФ, а для разделения пары хлороформ – метанол ЭГ недостаточно селективен. Это определяет значительный расход ЭГ в колонне I (табл. 3). При ЭР базовой смеси (колонна ЭР, табл. 3) происходит отделение хлороформа от метанола и ТГФ, концентрирующихся в дистиллате.

Параметры			Кол	онна		
		Ι	II	III	IV	
Давление, кПа		101.325	101.325	101.325	30	
Разделяющий агент (РА)		ЭГ	_	ДМСО	-	
N; N <sub>PA</sub> /N <sub>F</sub>		45; 4/22	25; - / 6	35; 5/21	15; - / 6	
R		1.0	2.0	0.8	0.4	
Поток питания F, кмоль/ч		100	733.3	66.7	133.3	
Состав потока питания, м.д	ι. Χ Μ ΤΓΦ ΡΑ	0.333 0.333 0.334	0.0454 0 0 0.9546	0.0001 0.4992 0.5007 0	0.0001 0.2493 0.0004 0.7502	
Температура питания Т <sub>г</sub> , К		333.25	446.49	332.90	393.26	
F <sub>PA</sub> , кмоль/ч Температура РА, К		700 313.15		100 313.15		
Поток дистиллата D, кмоль	/ <b>y</b>	66.7	33.3	33.4	33.3	
Состав дистиллата, м.д.	Х М ТГФ РА	0.0001 0.4992 0.5007 0	0.9998 0.0001 0.0001 0	0 0.0018 0.9982 0	0.0002 0.9981 0.0017 0	
Температура дистиллата Тр	, K	332.90	334.24	339.04	309.62	
Кубовый поток W, кмоль/ч		733.3	700.0	133.3	100	
Состав дистиллата, м.д.	Х М ТГФ РА	0.0454 0 0 0.9546	0.0001 0 0 0.9999	0.0001 0.2493 0.0004 0.7502	0 0.0001 0 0.9999	
Температура куба Т <sub>w</sub> , К		446.49	470.23	393.26	421.75	
Нагрузка на кипятильник Q	, МВт	5.57	1.55	0.86	0.53	
ΣQ, ΜΒτ		8.51				

Тоблина 3 Стотиноские на	POMOTRI I POSOTI I ROHOM	$(\mathbf{n} \mathbf{n} \mathbf{n} \mathbf{n})$	DODUCTION OF OTOLITIC	ODME TC
гаолица э. Статические на	раметры работы колоні	н (рис. 4а),	разделяющие агенты	– ЭГ, ДМСО

*Примечание:* здесь и далее N – число теоретических тарелок; N<sub>PA</sub>, N<sub>F</sub> – уровни ввода жидких потоков (нумерация с верха колонны); R – флегмовое число.

В случае N-МП (см. выше) также ожидается концентрирование смеси метанол – ТГФ в дистиллатном потоке колонны I. Критерий (2) выполняется для обеих пар, содержащих хлороформ, который концентрируется в кубе колонны I (табл. 4). Значения  $\alpha_{\text{ТГФ/Х}} \approx 3.2$  и  $\alpha_{\text{M/X}} \approx 4$  при 300 кмоль/ч N-МП (рис. 36), что в 1.5 и 2 раза выше соответствующих значений для ЭГ при его расходе 700 кмоль/ч (рис. 3а).

В случае ДМСО критерий (2) выполняется для обеих бинарных составляющих, содержащих ТГФ, т.е. возможно его выделение в дистиллате колонны I (табл. 5).

При 300 кмоль/ч вводимого ДМСО имеем  $\alpha_{_{T\Gamma\Phi/X}}\approx 3.4$  и  $\alpha_{_{T\Gamma\Phi/M}}\approx 2.5$  (рис. 3в). Отметим, что изза соотношения величин относительных летучестей базовых компонентов количество ДМСО не может быть ниже 100 кмоль/ч. В то же время, в диапазоне 100 <  $F_{_{\rm ДМСО}}<200$  кмоль/ч в дистиллате колонны ЭР присутствуют значимые примеси метанола.

Таким образом, прогнозируемые результаты ЭР базовой смеси хлороформ – метанол – ТГФ, базирующиеся на величине термодинамического критерия (2), определяемого избыточной энергией Гиббса бинарных составляющих производных систем, и на анализе рядов относительных летучестей базовых

Параметры	Колонна					
	Ι	II	III	IV		
Давление, кПа	101.325	101.325	101.325	30		
Разделяющий агент (РА)	N-МП	_	ДМСО	-		
N; N <sub>PA</sub> /N <sub>F</sub>	40; 5/15	25; - / 6	35; 5/21	15; - / 6		
R	0.2	1.6	0.8	0.4		
Поток питания F, кмоль/ч	100	333.3	66.7	133.3		
Состав потока питания, м.д. X М ТГФ РА	0.333 0.333 0.334	0.0999 0 0 0.9001	0 0.4993 0.5007 0	0 0.2494 0.0004 0.7502		
Температура питания Т <sub>г</sub> , К	333.25	446.80	332.90	393.26		
F <sub>PA</sub> , кмоль/ч Температура РА, К	300 313.15		100 313.15			
Поток дистиллата D, кмоль/ч	66.7	33.3	33.4	33.3		
Состав дистиллата, м.д. X М ТГФ РА	0 0.4993 0.5007 0	0.9998 0 0.0002 0	0 0.0019 0.9981 0	0.0002 0.9981 0.0017 0		
Температура дистиллата Т <sub>р</sub> , К	332.90	334.25	339.04	309.62		
Кубовый поток W, кмоль/ч	333.3	300	133.3	100		
Состав дистиллата, м.д. X М ТГФ РА	0.0999 0 0 0.9001	0.0001 0 0 0.99999	0 0.2494 0.0004 0.7502	0 0.0001 0 0.9999		
Температура куба Т <sub>w</sub> , К	446.80	477.14	393.26	421.75		
Нагрузка на кипятильник Q, МВт	2.92	1.20	0.86	0.53		
ΣQ, MBT		5.:	51			

Таблица 4. Статические параметры работы колонн (рис. 4б); разделяющие агенты – N-МП, ДМСО

веществ в производных системах, совпали для всех агентов (ЭГ, ДМСО, N-МП), что подтверждено расчетами ЭР трехкомпонентных смесей (табл. 3–5).

#### Обсуждение результатов

Все базовые компоненты образуют бинарные азеотропы (рис. 1). В комплексе ЭР трехкомпонентной смеси (колонны I, II) возможно выделение одного из индивидуальных компонентов: хлороформа в дистиллате колонны II при регенерации ЭГ или N-МП, ТГФ в дистиллате колонны I – в случае ДМСО. Второй продукт ЭР представляет бинарную азеотропную систему, в отношении которой выбранный РА не селективен (табл. 2). Поэтому требуется использование другого агента для ЭР смесей метанол – ТГФ или метанол – хлороформ (колонна III, рис. 4).

Таким образом, схемы разделения состоят из двух двухколонных комплексов ЭР: результат функционирования первого – выделение из тройной смеси компонента, образующего в базовой системе два бинарных азеотропа; во втором комплексе проводится ЭР бинарной азеотропной составляющей с другим селективным агентом (рис. 4). В зависимости от выбранного РА различаются и условия его регенерации. ЭГ или N-МП регенерируют из бинарной смеси (колонна II, рис. 4a, б), а ДМСО – из смеси хлороформ – метанол – ДМСО (колонна II рис. 4в).

Выбор РА для ЭР смесей метанол – ТГФ и метанол – хлороформ также проведен на основе предложенного критерия, без привлечения других массивов физико-химических данных. Согласно данным табл. 2, для смеси метанол – ТГФ из рассмотренных агентов можно использовать только ДМСО ( $|\Delta(\Delta g^E)| =$ 1493 Дж/моль), а для пары метанол – хлороформ – только N-МП ( $|\Delta(\Delta g^E)| =$  1304 Дж/моль).

Сравнение энергозатрат на ректификационное разделение показывает (табл. 3–5):

1. Колонна ЭР базовой смеси. Выбор наиболее селективного агента для ЭР трехкомпонентной смеси позволяет значительно снижать энергозатраты на разделение. Нагрузка на кипятильник Q<sub>1</sub> максимальна в случае наименее селективного ЭГ (табл. 3), при использовании N-MII Q<sub>1</sub> ниже на 47 % (табл. 4), ДМСО – на 76 % (табл. 5).

В случае ЭГ термодинамический критерий не выполняется (табл. 2), поэтому ЭР требует значительного расхода РА: 700 кмоль ЭГ на 100 кмоль
Параметры	Колонна				
	Ι	II	III	IV	
Давление, кПа	101.325	30	101.325	101.325	
Разделяющий агент (РА)	ДМСО	-	N-МП	-	
N; N <sub>PA</sub> /N <sub>F</sub>	45; 5/18	15; - / 5	35; 5/17	25; - / 6	
R	1.0	0.4	0.2	1.0	
Поток питания F, кмоль/ч	100	266.6	66.6	233.3	
Состав потока питания, м.д. X М ТГФ РА	0.333 0.333 0.334	0.1249 0.1247 0.0002 0.7502	0.5000 0.4992 0.0008 0	0.1427 0 0 0.8573	
Температура питания Т <sub>г</sub> , К	333.25	396.56	326.81	435.67	
F <sub>PA</sub> , кмоль/ч Температура РА, К	200 313.15		200 313.15		
Поток дистиллата D, кмоль/ч	33.4	66.6	33.3	33.3	
Состав дистиллата, м.д. X М ТГФ РА	0 0.0016 0.9984 0	0.0001 0 0 0.99999	0.0001 0.9983 0.0016 0	0.9999 0.0001 0 0	
Температура дистиллата Т <sub>р</sub> , К	339.06	297.65	337.64	334.24	
Кубовый поток W, кмоль/ч	266.6	200.0	233.3	200	
Состав дистиллата, м.д. X М ТГФ РА	0.1249 0.1247 0.0002 0.7502	0.0001 0 0 0.99999	0.1427 0 0 0.8573	0.0001 0 0 0.9999	
Температура куба Т <sub>w</sub> , К	396.56	421.75	435.67	477.14	
Нагрузка на кипятильник Q, МВт	1.32	0.96	1.74	0.99	
ΣQ, MBt		5.0	1		

Таблица 5. Статические параметры работы колонн (рис. 4в); разделяющие агенты – ДМСО, N-МП

базовой смеси, что неблагоприятно сказывается на энергозатратах комплекса ЭР.

2. Комплекс ЭР базовой смеси. Комплекс ЭР с ЭГ характеризуется максимальными энергозатратами:  $Q_I + Q_{II} = 7.12$  МВт (табл. 3). При ЭР с N-МП в схеме той же структуры (рис. 46):  $Q_I + Q_{II} = 4.12$  МВт (табл. 4). Энергозатраты комплекса ЭР трехкомпонентной смеси являются наименьшими при использовании ДМСО:  $Q_I + Q_{II} = 2.16$  МВт (табл. 5). Отметим, что значительное снижение энергозатрат на разделение в данном случае может быть обусловлено как более высокой селективностью ДМСО (колонна I), так и пониженным давлением в колонне II регенерации ДМСО. Последнее также предотвращает разложение ДМСО.

3. Комплекс ЭР бинарной смеси. Энергозатраты комплекса ЭР ( $Q_{III} + Q_{IV}$ ) смеси метанол – ТГФ составляют 1.4 МВт (табл. 3, 4) и 2.73 МВт для смеси хлороформ – метанол с N-МП (табл. 5). Значения относительных летучестей в бинарных смесях практически эквимолярного состава (колонна III, табл. 3–5) составляют:  $\alpha_{TГФ/M} = 1.82$  в присутствии 100 кмоль ДМСО и  $\alpha_{M/X} = 3.66$  – для 200 кмоль N-МП.

4. Суммарные энергозатраты схем ЭР. Максимальный вклад в суммарные энергозатраты ΣQ, (i = I–IV) при использовании ЭГ или N-МП вносит колонна ЭР базовой смеси хлороформ – метанол – ТГФ. Q<sub>1</sub> составляют от  $\Sigma Q_i$ : 65 % (ЭГ), 53 % (N-МП), соответственно. Для обоих агентов (Q<sub>1</sub> + Q<sub>11</sub>) > (Q<sub>11</sub> + Q<sub>1V</sub>). В случае ДМСО энергозатраты колонны ЭР базовой смеси составляют только 24 % от  $\Sigma Q_i$ , а максимальный вклад в энергопотребление схемы вносит колонна III, причем (Q<sub>1</sub> + Q<sub>11</sub>) < (Q<sub>11</sub> + Q<sub>1V</sub>).

Снижение суммарного энергопотребления схем  $\Sigma Q_i$  в сравнении с вариантом использования ЭГ (рис. 4a) достигает 32 % при введении в первую колонну ЭР N-МП (рис. 4б) и 52.4 % при введении ДМСО (рис. 4в).

#### Выводы

 С использованием термодинамического критерия выбраны селективные агенты для экстрактивной ректификации трехкомпонентной системы с разноименными отклонениями от идеального поведения, имеющей три бинарных и тройной азеотропы.

2. Целесообразно использование разделяющих агентов, селективных в отношении двух бинарных азеотропных составляющих базовой системы, так как такие агенты обеспечивают меньшие энергозатраты колонны экстрактивной ректификации базовой трехкомпонентной смеси.

3. Результаты прогнозов состава продуктов ЭР смеси хлороформ – метанол – ТГФ, базирующиеся на оценке термодинамического критерия по данным избыточной энергии Гиббса бинарных составляющих производных систем и на анализе рядов относительных летучестей базовых веществ в производных системах, совпадают для

#### Список литературы:

1. Momoh S.O. Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes // Sep. Sci. & Technol. 1991. V. 26. № 5. P. 729–742.

2. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen. Extractive distillation: a review // Sep. & Purif. Rev. 2003. V. 32. № 2. P. 121–213.

3. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманит. издат. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.

4. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 3–19.

5. Berg L., Yeh An-I. The separation of isopropyl ether from methyl ethyl ketone by extractive distillation // Chem. Eng. Comm. 1984. V. 29. № 1-6. P. 283–289.

6. Berg L., Vosburgh M.G., Christensen R.W., Shanahan M.J. The separation of lower boiling alcohols by extractive distillation // Chem. Eng. Comm. 1988. V. 61. № 1. P. 1–21.

7. Yeh An-I., Berg L., Warren K.J. The separation of acetone - methanol mixture by extractive distillation // Chem. Eng. Comm. 1988. V. 68. № 1. P. 69–79.

8. Мюльхи Е.П., Христенко М.С., Андрюхова М.В. Выбор экстрактивного разделяющего агента для бинарной смеси 1-пентанол – циклогексанон // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1086–1092.

9. Xu S., Wang H. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran - water azeotropic mixture by extractive distillation // Chem. Eng. & Proces. 2006. V. 45. № 11. P. 954–958.

10. Jyun-Yang Yao, Sheng-Yu Lin, I-Lung Chien. Operation and control of batch extractive distillation for the separation of mixtures with minimum-boiling azeotrope // J. Chin. Instit. Chem. Eng. 2007. V. 38. P. 371–383.

11. Gómez P., Gil I. Simulation of the tetrahydrofuran dehydration process by extractive distillation in Aspen Plus // Latin Amer. Appl. Res. 2009. V. 39. № 4. P. 275–284.

12. Lek-Utaiwan P., Suphanit B., Douglas P.L., Mongkolsiri N. Design of extractive distillation for the separation of close-boiling mixtures: Solvent selection and column optimization // Comp. & Chem. Eng. 2011. V. 35. № 6. P. 1088–1100.

13. Zhang Z., Huang D., Lv M., Jia P., Sun D., Li W. Entrainer selection for separating tetrahydrofuran/water

всех рассмотренных агентов (ЭГ, ДМСО, N-МП). Правомерность прогнозов подтверждена расчетами ЭР.

4. Для разделения смеси хлороформ – метанол – ТГФ эффективными агентами являются диметилсульфоксид и N-метилпирролидон. Наименьшее энергопотребление зафиксировано для схемы рис. 4в, когда для ЭР базовой трехкомпонентной смеси применяется диметилсульфоксид.

## **References:**

1. Momoh S.O. Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes. *Sep. Sci. & Technol.* 1991; 26(5): 729-742.

2. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen. Extractive distillation: a review. *Sep. & Purif. Rev.* 2003; 32(2): 121-213.

3. Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical basis and technological methods. M.: Humanitarian Publishing Center "VLADOS", 2010. 192 p. (in Russ.)

4. Anokhina E.A. Energy saving in the processes of extractive rectification. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2013; 8(5): 3-19. (in Russ.)

5. Berg L., Yeh An-I. The separation of isopropyl ether from methyl ethyl ketone by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1984; 29(1-6): 283-289.

6. Berg L., Vosburgh M.G., Christensen R.W., Shanahan M.J. The separation of lower boiling alcohols by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1988; 61(1): 1-21.

7. Yeh An-I., Berg L., Warren K.J. The separation of acetone - methanol mixture by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1988; 68(1): 69-79.

8. Myul'khi E.P., Khristenko M.S., Andryukhova M.V. Choice of extractive separating agent for the 1-pentanol-cyclohexanone binary mixture. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006; 79(7): 1076-1082.

9. Xu S., Wang H. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran - water azeotropic mixture by extractive distillation. *Chem. Eng. & Proc.* 2006; 45(11): 954-958.

10. Jyun-Yang Yao, Sheng-Yu Lin, I-Lung Chien. Operation and control of batch extractive distillation for the separation of mixtures with minimum-boiling azeotrope. J. Chin. Instit. Chem. Eng. 2007; 38: 371-383.

11. Gómez P., Gil I. Simulation of the tetrahydrofuran dehydration process by extractive distillation in Aspen Plus. *Latin Amer. Appl. Res.* 2009; 39(4): 275-284.

12. Lek-Utaiwan P., Suphanit B., Douglas P.L., Mongkolsiri N. Design of extractive distillation for the separation of close-boiling mixtures: Solvent selection and column optimization. *Comp. & Chem. Eng.* 2011; 35(6): 1088-1100.

13. Zhang Z., Huang D., Lv M., Jia P., Sun D., Li W. Entrainer selection for separating tetrahydrofuran/ water azeotropic mixture by extractive distillation. *Sep.* 

azeotropic mixture by extractive distillation // Sep. & Purif. Technol. 2014. V. 122. P. 73–77.

14. Раева В.М., Капранова А.С. Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон – метанол // Хим. промышленность сегодня. 2015. № 3. С. 33–46.

15. Sazonova A.Yu., Raeva V.M. Recovery of acetonitrile from aqueous solutions by extractive distillation – Effect of entrainer // Int. J. Chem., Nucl., Metallurg. & Mat. Eng. 2015. V. 9. № 2. P. 195–198.

16. Громова О.В., Гутенков В.С., Раева В.М. Экстрактивная ректификация бинарных смесей с максимально кипящими азеотропами // Вестник науки и образования. 2016. Т. 5. № 9 (17). С. 8–14.

17. Berg L., An-I Yeh, Ratanapupech P. The recovery of ethyl acetate by extractive distillation // Chem. Eng. Comm. 1985. V. 39. № 1-6. P. 193–199.

18. Berg L., Vosburgh M.G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate and water by extractive distillation: pat. 786,629 USA. № 4,666,560; filled 11.10.1985; publ. 19.05.1987.

19. Berg L., Vosburgh M. G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate by extractive distillation: pat. 19,423 USA. № 4,718,989; filled 26.02.1987; publ. 12.01.1988.

20. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl acetate from isopropanol by extractive distillation: pat. 869,733 USA. № 4,826,576; filled 2.06.1986; publ. 2.05.1989.

21. Berg L. Separation of ethanol, isopropanol and water mixtures by extractive distillation: pat. 845,107 USA. № 5,800,681; filled 21.04.1997; publ. 1.09.1998.

22. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,071 USA. № 4,507,176; filled 7.05.1984; publ. 26.03.1985.

23. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,040 USA. № 4,525,245; filled. 7.05.1984; publ. 25.06.1985.

24. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 709,415 USA. № 4,642,167; filled 7.03.1985; publ. 10.02.1987.

25. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 878,787 USA. № 4,724,049; filled 26.06.1986; publ. 9.02.1988.

26. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl ether from isopropanol and water by extractive distillation: pat. 800,155 USA. № 4,666,563; filled 20.11.1985; publ. 19.05.1987.

27. Долматов Б.Б., Тимошенко А.В., Волков А.Г., Анохина Е.А. Области энергетической оптимальности схем экстрактивной ректификации смеси метанол - *н*-пропилацетат - толуол с анилином // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 60–68.

28. Honghai Wang, Xiaoying Cui, Chunli Li, Jing Fang. Separation of ethyl acetate -dichloromethane - ethanol by extractive distillation: simulation and & Purif. Technol. 2014; 122: 73-77.

14. Raeva V.M., Capranova A.S. Comparison efficiency of extractive agents at the separation of mixture acetone - methanol. *Khimicheskaya promyshlennost'* segodnya = Chemical Industry Today. 2015; 3: 33-46. (in Russ.)

15. Sazonova A.Yu., Raeva V.M. Recovery of acetonitrile from aqueous solutions by extractive distillation – Effect of entrainer. *Int. J. Chem., Nucl., Metallurg. & Mat. Eng.* 2015; 9(2): 195-198.

16. Gromova O.V., Gutencov V.S., Rayeva V.M. Extraction distillation of binary mixtures with maximum boiling azeotropes. *Vestnik nauki i obrazovaniya* = Bulletin of Science and Education. 2016; 5(9(17)): 8-14. (in Russ.)

17. Berg L., An-I Yeh, Ratanapupech P. The recovery of ethyl acetate by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1985; 39(1-6): 193-199.

18. Berg L., Vosburgh M.G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate and water by extractive distillation: pat. 786,629 USA. № 4,666,560; filled 11.10.1985; publ. 19.05.1987.

19. Berg L., Vosburgh M. G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate by extractive distillation: pat. 19,423 USA. № 4,718,989; filled 26.02.1987; publ. 12.01.1988.

20. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl acetate from isopropanol by extractive distillation: pat. 869,733 USA. № 4,826,576; filled 2.06.1986; publ. 2.05.1989.

21. Berg L. Separation of ethanol, isopropanol and water mixtures by extractive distillation: pat. 845,107 USA. № 5,800,681; filled 21.04.1997; publ. 1.09.1998.

22. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,071 USA. № 4,507,176; filled 7.05.1984; publ. 26.03.1985.

23. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,040 USA. № 4,525,245; filled. 7.05.1984; publ. 25.06.1985.

24. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 709,415 USA. № 4,642,167; filled 7.03.1985; publ. 10.02.1987.

25. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 878,787 USA. № 4,724,049; filled 26.06.1986; publ. 9.02.1988.

26. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl ether from isopropanol and water by extractive distillation: pat. 800,155 USA. № 4,666,563; filled 20.11.1985; publ. 19.05.1987.

27. Dolmatov B.B., Timoshenko A.V., Volkov A.G., Anokhina E.A. Areas of energy optimality of the schemes of extractive rectification of a mixture of methanol-*n*propyl acetate-toluene and aniline. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2009; 4(5): 60-68. (in Russ.)

28. Honghai Wang, Xiaoying Cui, Chunli Li, Jing Fang. Separation of ethyl acetate - dichloromethane

optimization // Chem. Eng. Technol. 2013. V. 36. № 4. P. 627–634.

29. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents // Chem. Eng. Comm. 2010. V. 197. № 7. P. 901–918.

30. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // Chem. Eng. Res. Design. 2015. V. 99. P. 125–131.

31. Сазонова А.Ю. Выбор разделяющих агентов и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических продуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2015. 225 с.

32. Raeva V.M., Sazonova A.Yu., Frolkova A.K. Synergetic effect of binary separating agents in extractive rectification of homogeneous mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47.  $\mathbb{N}$  5. P. 649–659.

33. Zhigang Zhang, Ming Lv, Donghao Huang [et al.]. Isobaric vapor–liquid equilibrium for the extractive distillation of acetonitrile + water mixtures using dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 12. P. 3364–3369.

34. Luyben W.L. Control of the maximum boiling acetone/chloroform azeotropic distillation system // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 16. P. 6140–6149.

35. Luyben W.L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 13. P. 4425–4439.

36. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2005. 704 с.

37. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 8. 5th Edition. John Wiley and Sons, 2004. 880 p.

38. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 439 с.

39. Сазонова А.Ю., Раева В.М., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Выбор экстрактивных агентов для разделения биазеотропной смеси бензол – перфторбензол на основе термодинамического критерия // Теор. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 2. С. 163–172.

Об авторах:

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

**Сухов Дмитрий Игоревич,** студент 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

## About the authors:

**Valentina M. Raeva**, Ph.D. (Eng.), Associate Professor, 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).

**Dmitry I. Sukhov**, 2nd-year student of the Master's Degree, 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).

- ethanol by extractive distillation: simulation and optimization. *Chem. Eng. Technol.* 2013; 36(4): 627-634.

29. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents. *Chem. Eng. Comm.* 2010; 197(7): 901-918.

30. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. *Chem. Eng. Res. Design.* 2015; 99: 125-131.

31. Sazonova A.Yu. Selection of separating agents and patterns of extractive rectification of mixtures of organic products: Ph.D. (Eng.) Thesis. Moscow, 2015. 225 p. (in Russ.)

32. Raeva V.M., Sazonova A.Yu., Frolkova A.K. Synergetic effect of binary separating agents in extractive rectification of homogeneous mixtures. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013; 47(5): 649-659.

33. Zhigang Zhang, Ming Lv, Donghao Huang [et al.]. Isobaric vapor–liquid equilibrium for the extractive distillation of acetonitrile + water mixtures using dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2013; 58(12): 3364-3369.

34. Luyben W.L. Control of the maximum boiling acetone/chloroform azeotropic distillation system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47(16): 6140-6149.

35. Luyben W.L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47(13): 4425-4439.

36.GayleA.A.,ZalishevskiyG.D.*N*-Methylpyrrolidone. Preparation, properties and use as a selective solvent. Saint-Petersburg: Khimizdat Publ., 2005. 704 p. (in Russ.)

37. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 8. 5th Edition. John Wiley and Sons, 2004. 880 p.

38. Kogan V.B. Azeotropic and extractive rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 439 p. (in Russ.)

39. Sazonova A.Yu., Raeva V.M., Chelyuskina T.V., Frolkova A.K. The choice of extractive agents for the separation of a biazeotropic mixture of benzene - perfluorobenzene based on the thermodynamic criterion. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* = Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014; 48(2) 163-172. (in Russ.)

УДК 66.011:66.048.3

## ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ЗАДАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

## А.В. Фролкова<sup>®</sup>, М.С. Пешехонцева, И.С. Гаганов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup> Автор для переписки, e-mail: frolkova\_nastya@mail.ru

Определены условия реализации промежуточного заданного разделения для четырехкомпонентных зеотропных систем (две пары компонентов характеризуются относительной летучестью компонентов, близкой к единице) и систем с одним (положительным или отрицательным) и двумя (положительным и отрицательным) бинарными азеотропами. На основе анализа диаграмм единичных многообразий коэффициентов распределения компонентов выделены области составов, для которых эффективно использование промежуточного (дистиллят и куб не содержат общих компонентов) разделения (коэффициенты распределения двух компонентов больше единицы, двух других – меньше единицы). Данное разделение рекомендуется, если оно не приводит к увеличению числа аппаратов в схеме. Если в системе присутствуют азеотропы седловидного типа, порождающие сепаратрические многообразия, возможность и целесообразность применения промежуточного заданного разделения резко сокращается. Полученные выводы подтверждены в ходе вычислительного эксперимента с использованием программного комплекса AspenPlus V.10.0 на примере реальных и промышленных систем этилацетат — бензол — толуол – бутилацетат, ацетон – метанол – этанол – пропанол-2, метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид и циклогексен – циклогексан – циклогексанон – фенол. Моделирование проводилось с использованием моделей локальных составов Wilson и NRTL-HOC. Относительная ошибка описания парожидкостного равновесия не превышала 3%. Для всех систем проведен расчет парожидкостного равновесия, построены и проанализированы диаграммы фазового равновесия, определены параметры работы ректификационной колонны (число теоретических тарелок, тарелка питания, флегмовое число), работающей в режиме промежуточного разделения смесей заданного состава. Для системы с фенолом подтверждена эффективность применения промежуточного разделения в широком диапазоне концентраций.

**Ключевые слова:** ректификация, промежуточное разделение, равновесие жидкостьпар, азеотроп, относительная летучесть компонентов.

**Для цитирования:** Фролкова А.В., Пешехонцева М.Е., Гаганов И.С. Промежуточное заданное разделение при ректификации четырехкомпонентных смесей // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 41-48.

## SHARP DISTILLATION FOR QUATERNARY SYSTEMS

## A.V. Frolkova<sup>@</sup>, M.S. Peshekhontseva, I.S. Gaganov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>®</sup> Corresponding author e-mail: frolkova\_nastya@mail.ru Conditions of sharp distillation were considered for zeotropic quaternary system (two pairs of components are characterized by relative volatility close to 1) and systems with one (with minimum or maximum boiling point) and two (with minimum and maximum boiling point) binary azeotropes. Regions of compositions for which sharp distillation is effective (distillate and bottom flows don't contain common components) were determined on the basis of analyzing diagrams of unit manifolds of distribution coefficients (distribution coefficients of two components are higher than one, and those of another two components - lower than one). This kind of separation can be recommended if it doesn't cause an increase in the number of apparatuses in the separation flowsheet. If the system contains azeotropes of saddle type that can generate separatric manifolds, the possibility and expedience of sharp separation decreases. The conclusions were confirmed by simulation of the distillation process in AspenPlus V.10.0 for real and industrially important quaternary systems: ethyl acetate – benzene – toluene – butyl acetate; acetone – methanol – ethanol – propanol-2; methyl acetate – methanol – acetic acid – acetic anhydride and cyclohexene – cyclohexane – cyclohexanone – phenol. Mathematical modeling was carried out using local compositions models Wilson and NRTL-HOC. The relative error of vapor-liquid equilibrium description is less than 4%. The vapor-liquid equilibrium was simulated, a phase diagram was constructed and analyzed, the parameters of sharp distillation column operation (the number of stages, the feed-stage and reflux ratio) were determined for all systems. The effectiveness of using sharp distillation for the system with phenol was confirmed for a wide range of compositions.

Keywords: distillation, sharp separation, vapor-liquid equilibrium, azeotrope, relative volatility.

**For citation:** Frolkova A.V., Peshekhontseva M.E., Gaganov I.S. Sharp distillation for quaternary systems. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 41-48. (in Russ.)

#### Введение

В основе синтеза схем ректификационного разделения жидких смесей лежит информация о фазовом поведении системы. Парожидкостное равновесие (ПЖР) может накладывать термодинамические ограничения на разделение смеси в виде азеотропов, сепаратрических многообразий, а также относительной летучести отдельных пар компонентов, близкой к единице. Анализ диаграммы ПЖР позволяет выявить предельно достижимые составы дистиллята и куба в режиме четкой ректификации, поскольку для условий бесконечного орошения и бесконечного числа ступеней разделения фазовые потреты дистилляции и ректификации качественно подобны [1, 2]. Процесс ректификации развивается в пределах области, содержащей один пучок траекторий, который начинается в точке неустойчивого и заканчивается в точке устойчивого узла. Если в процессе разделения состав дистиллята совпадает с первой точкой, говорят о реализации первого заданного разделения; если состав куба совпадает со второй точкой – реализуется второе заданное разделение. Остальные составы дистиллята и куба колонны будут отвечать промежуточному разделению [2]. Режим промежуточного разделения подробно рассмотрен в работе [1] на примере зеотропных и азеотропных трехкомпонентных систем. Следует отметить, что при таком разделении тройных смесей один компонент всегда будет присутствовать и в дистилляте, и в кубе. Авторы [1, 3] называют такой компонент «нераспределенным». В работе [4] рассмотрен общий подход к синтезу множества схем ректификационного разделения многокомпонентных зеотропных смесей.

Использование промежуточного разделения для тройных систем, как правило, приводит к увеличению числа аппаратов в схеме, что не наблюдается в случае зеотропных многокомпонентных систем (при условии, что дистиллят и куб не содержат общих компонентов).

В настоящей работе показана возможность эффективного использования промежутого разделения четырехкомпонентных систем, характеризующихся наличием различных термодинамических ограничений ПЖР.

#### Теоретическая часть

Определим особенности фазового поведения системы, которые благоприятствуют использованию промежуточного разделения на примере модельной четырехкомпонентной системы 1-2-3-4 с соотношением температур кипения компонентов:  $T_1^{\ 0} < T_2^{\ 0} < T_3^{\ 0} < T_4^{\ 0}$ .

Случай 1: система зеотропная, а пары компонентов 1-2 и 3-4 обладают относительной летучестью ( $\alpha_{ij}$ ), близкой к единице ( $\alpha_{12}\approx1$ ;  $\alpha_{34}\approx1$ ) (рис. 1а). На диаграмме изомногообразий коэффициентов распределения компонентов ( $K_i$ ) будут присутствовать две поверхности ( $K_2=1$  и  $K_3=1$ ), которые располагаются вблизи соответствующих бинарных составляющих. Большей части пространства концентрационного симплекса отвечает область, в которой легколетучими будут компоненты 1 и 2 (ими обогащается пар в процессе ректификации), а тяжелолетучими – 3 и 4

(рис. 1а) [5, 6]. Если состав исходной смеси принадлежит области над поверхностью  $K_2=1$  (под поверхностью  $K_3=1$ ), в кубе колонны будут содержаться примеси второго компонента (в дистилляте – третьего).

Следует отметить, что четкая ректификация данной смеси по первому или второму заданному разделению невозможна (в дистилляте будет присутствовать компонент 2, в кубе – компонент 3).

Случай 2: в системе имеется положительный азеотроп 12, а компоненты 3 и 4 обладают близкими летучестями ( $\alpha_{34} \approx 1$ ) (рис. 16). На диаграмме присутствуют три многообразия единичных коэффициентов распределения. Расположение точки исходного состава смеси между указанными поверхностями будет благоприятствовать реализации промежуточного разделения, а ее принадлежность другим областям может привести к появлению соответствующих примесей в дистилляте или кубе.

Для системы, представленной на рис. 16, можно также использовать первое заданное разделение (в дистилляте будет присутствовать азеотроп 12, в кубе смесь компонентов 2-3-4 или 1-3-4, в зависимости от состава исходной смеси и соотношения концентраций компонентов 1 и 2 в точке азеотропа). Однако следует учитывать, что такой вариант разделения потребует больше аппаратов (колонн) в схеме по сравнению с промежуточным вариантом. Второе заданное разделение невозможно. Промежуточное разделение возможно и в том случае, если  $\alpha_{34} >> 1$ , однако условием его реализации должна быть значительная разница в температурах кипения между парами компонентов 1-2 и 3-4.

Случай 3: в системе имеется отрицательный азеотроп 3-4, компоненты 1 и 2 обладают относительной летучестью, близкой к единице ( $\alpha_{12}\approx1$ ) (рис. 1в). Данный случай является противоположным случаю 2. Отличие заключается в том, что для разделения данной системы кроме промежуточного можно использовать второе заданное разделение (в кубе будет присутстовать смесь компонентов 3-4 азеотропного состава, в дистилляте смесь 1-2-3 или 1-2-4). Реализация первого заданного разделения невозможна.

Случай 4: система содержит положительный (1-2) и отрицательный (3-4) азеотропы (рис. 1г). Благоприятная для промежуточного разделения область исходных составов заключена между единичными К-многообразиями. При разделении смесей, составы которых принадлежат любой другой области, один из компонентов будет присутстовать и в дистилляте, и в кубе.

Если отрицательный азеотроп образуют компоненты с меньшей температурой кипения, т.е. 1-2, а положительный – с большей температурой кипения, т.е. 3-4, на диаграмме парожидкостного равновесия появятся сепаратрические многообразия (рис. 1д) – реализация промежуточного разделения станет затруднительна.



**Рис. 1.** Примеры диаграмм четырехкомпонентных систем с различной структурой диаграммы ПЖР: (а)–(д), а также хода единичных К-многообразий: (а)–(г) (пояснения в тексте).

Если в системе присутствуют азеотропы седловидного типа, возможность и целесообразность применения промежуточного заданного разделения резко сокращается. Использовать промежуточное разделение рекомендуется, если оно не приводит к увеличению числа аппаратов в схеме. Ниже представлены результаты исследования реальных систем, для которых доказана эффективность использования промежуточного разделения.

### Вычислительный эксперимент

В качестве объектов исследования выбраны системы: этилацетат – бензол – толуол – бутилацетат, ацетон – метанол – этанол – пропанол-2, метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид и циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фе-

нол. Методом исследования является математическое моделирование с использованием программного комплекса AspenPlus® V.10.0. Для 18 пар бинарных составляющих были подобраны параметры бинарного взаимодействия уравнения локальных составов Wilson, для 6 пар системы с уксусной кислотой – модели NRTL-HOC. Большинство параметров взяты из базы данных программного комплекса, остальные – оценены самостоятельно на основе экспериментальной информации из базы данных NIST. Критерием выбора параметров была относительная ошибка описания равновесной температуры кипения и состава паровой фазы, которая не превышала 4%. Для всех систем проводилось сравнение экспериментальных и расчетных значений температур кипения чистых компонентов и азеотропов, а также составов последних (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных (температуры кипения компонентов, азеотропов, состав азеотропов) при 101.325 кПа [7–11]

	Эксперимента	альные данные	Расчетные данные		Отн. ошибки описания, %	
Компонент / бинарная смесь	Т.кип., °С	х <sub>1</sub> <sup>Аz</sup> , % мол.	Т.кип., °С	х <sub>1</sub> <sup>Az</sup> , % мол.	Т.кип.	X <sub>1</sub> <sup>Az</sup>
Этилацетат (ЭА)	77.0	-	77.2	-	0.23	-
Бензол (Б)	80.1	-	80.13	-	0.04	-
Толуол (Т)	110.6	-	110.7	-	0.09	-
Бутилацетат (БА)	126.3	-	126.0	-	0.24	-
Ацетон (А)	56.21	-	56.14	-	0.12	-
Метанол (М)	64.7	-	64.53	-	0.26	-
Этанол (Э)	78.3	-	78.31	-	0.01	-
Пропанол-2 (П)	82.44	-	82.05	-	0.47	-
Метилацетат (МА)	57.1	-	57.05	-	0.09	-
Уксусная кислота (УК)	117.5	-	118.01	-	0.43	-
Уксусный ангидрид (УА)	139.5	-	139.55	-	0.04	-
Циклогексан (ЦГан)	80.74	-	80.78	-	0.05	-
Циклогексен (ЦГен)	82.7	-	82.88	-	0.22	-
Циклогексанон (ЦГон)	155.6	-	155.42	-	0.11	-
Фенол (Ф)	181.5	-	181.93	-	0.24	-
Ацетон – метанол	55.9	77.95	55.4	78.97	0.89	1.31
Метилацетат – метанол	53.8	66.80	53.4	66.40	0.74	0.60
Циклогексанон – фенол	185.91	25.30	185.63	24.7	0.15	2.37

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены диаграммы фазового равновесия бинарных систем<sup>1</sup>, содержащих термодинамические ограничения на ректификационные методы разделения; на рис. 3 –диаграммы парожидкостного равновесия исследуемых четырехкомпонентных систем.

Каждая система отвечает одному из рассмотренных выше случаев:

Случай 1	Этилацетат – бензол – толуол – бутилацетат	$\alpha_{3A-b} \approx 1; \alpha_{T-bA} \approx 1.5$
Случай 2	Ацетон – метанол – этанол – пропанол-2	Положительный азеотроп ацетон – метанол; α <sub>э-п</sub> ≈1
	Метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид	Положительный азеотроп метилацетат – метанол; $T_{Az} < T_{MA}^{0} < T_{M}^{0} < T_{YK}^{0} < T_{YA}^{0}$
Случай 3	Циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фенол	Отрицательный азеотроп циклогексанон – фенол; α <sub>ШСен-ШСан</sub> ≈1

<sup>1</sup>Несмотря на то, что в бинарной составляющей толуол – бутилацетат максимальное значение относительной летучести составляет 1.5, разделить такую смесь в обычной ректификационной колонне будет загруднительно (потребуется свыше 70 теоретических тарелок при флегмовом числе 7-8).



Циклогексанон – фенол

Рис. 2. Диаграммы фазового равновесия бинарных систем, содержащих термодинамические ограничения, при 101.325 кПа.

Все смеси удовлетворяют ранее описанным условиям и могут быть разделены на фракции, содержащие два компонента, в ректификационной колонне, ориентированной на промежуточное разделение. Составы исходной смеси (взяты из литературы [11] или выбраны произвольно), а также параметры работы ректификационных колонн приведены в табл. 2. Критерием выбора параметров были минимальные энергозатраты, обеспечивающие наличие примесей в кубе и дистилляте не более 0.2% (при таком условии разделения возможно достичь требуемой чистоты продуктов в последующих ректификационных колоннах).

Данные табл. 2 свидетельствуют об эффективно-

сти использования режима промежуточного разделения смесей различной природы.

На примере системы циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фенол рассмотрен вопрос возможности реализации промежуточного разделения смесей разного исходного состава. Результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что промежуточное разделение эффективно использовать в широком концентрационном диапазоне рассмотренной системы. Если состав исходной смеси обогащен циклогексаноном (фенолом), т.е. расположен вблизи соответствующего единичного К-многообразия (рис. 1в), и соблюдается соотношение К<sub>ЦГон</sub>>К<sub>ф</sub> (№ 4, табл. 3) (К<sub>ф</sub>>К<sub>ЦГон</sub>



Рис. 3. Диаграммы парожидкостного равновесия четырехкомпонентных систем при 101.325 кПа.

No	Компонент	Состав смеси, % мол.	ЧТТ	ТΠ	R	Состав дистиллята, % мол.	Состав куба, % мол.
1	этилацетат бензол толуол бутилацетат	25 25 25 25 25	20	10	4.0	49.99 49.90 0.11 0.0	0.01 0.1 49.89 50.00
2	ацетон метанол этанол пропанол-2	40 30 20 10	28	15	3.6	57.14 42.77 0.07 0.02	0.0 0.2 66.51 33.29
3	метилацетат метанол уксусная к-та уксусный ан-д	39.1 15.7 17.8 27.4	23	10	1.0	85.2 14.8 0.0 0.0	0.0 0.0 27.65 72.35
4	циклогексан циклогексен циклогексанон фенол	25 25 25 25	15	11	0.3	49.98 49.91 0.1 0.01	0.01 0.09 49.9 50.0

Таблица 2. Параметры работы ректификационной колонны (промежуточное разделение)

(№ 5, табл. 3)), то примеси именно этого компонента будут присутствовать в дистилляте.

Ранее в работах [11, 12] нами была доказана эффективность разделения двух промышленных четырехкомпонентных смесей в схемах с колонной, в которой реализуется промежуточное заданное разделение. Определены менее энергоемкие режимы по сравнению с первым и вторым заданным разделением.

В работе [13] описан случай разделения четырехкомпонентной смеси, содержащей биазеотропные составляющие, с использованием указанного приема.

N⁰	Исходный состав смеси*, %	ЧТТ	ΤП	R	Состав дистиллята, %	Состав куба, %	Q, кВт
1	25 25 25 25 25	15	11	0.3	49.98 49.91 0.1 0.01	0.01 0.09 49.9 50.0	781.1
2	10 70 10 10	14	9	0.26	12.5 87.45 0.05 0.0	0.0 0.19 49.81 50.0	926.06
3	70 10 10 10	12	8	0.46	87.45 12.47 0.08 0.0	0.2 0.1 49.72 49.98	1057.41
4	10 10 70 10	14	7	0.68	49.98 49.51 0.51 0.0	0.0 0.13 87.37 12.5	480.84
5	10 10 10 70	8	5	0.28	49.52 49.88 0.0 0.6	0.12 0.03 12.5 87.35	566.06

Таблица 3. Параметры работы ректификационной колонны разделения смеси циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фенол разного состава

\* Компоненты указаны в следующей последовательности: циклогексан, циклогексен, циклогексанон, фенол.

#### Заключение

В синтезе схем ректификационного разделения многокомпонентных смесей ключевую роль играет взаимосвязь структурных особенностей фазовых диаграмм с характером протекания процесса в отдельном аппарате и последовательностью выделения фракций различного (в том числе предельного) состава. Использование промежуточного заданного разделения для систем, содержащих такие ограничения, как близость относительной летучести пар компонентов к единице или наличие узлового азеотропа с максимумом или минимумом температуры кипения (двух узловых азеотропов – устойчивого и неу-

## Список литературы:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

3. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Special regimes of multicomponent distillation and their importance for chemical engineering // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. № 4. P. 306–314.

4. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Finding optimal multicomponent distillation flowsheets // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. № 1. P. 41–49. стойчивого на разных элементах симплекса), может быть энергетически более выгодным по сравнению с первым и вторым заданным разделением, а в ряде случаев единственно возможным вариантом (случай 1). Особенность расположения точки исходного состава в концентрационном симплексе (принадлежность области с определенным соотношением коэффициентов распределения компонентов) позволяет прогнозировать состав дистиллята (куба) колонны, работающей в режиме промежуточного разделения.

## Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-19-10632.

## **References:**

1. Zharov V.T., Serafimov L.A. Phisico-chemical basis of distillation and rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 240 p. (in Russ.)

2. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko V.S. Principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Visshaya shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ.)

3. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Special regimes of multicomponent distillation and their importance for chemical engineering. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013; 47(4): 306-314.

4. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Finding optimal multicomponent distillation flowsheets. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2015; 49(1): 41-49. 5. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Chelyuskina T.V. Konovalov's first law validity for nonideal multicomponent zeotropic mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 1. P. 37–44.

6. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Соблюдение первого закона Коновалова в процессах открытого равновесного испарения и ректификации // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 46–52.

7. Pettit J.H. Minimum boiling points and vapor compositions // J. Phys. Chem. 1989. V. 3. P. 349–363.

8. Iliuta M.C., Thyrion F.C., Landauer O.M. Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the methyl acetate + methanol system // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 713–717.

9. Aarna A., Kaps T. Vapor-liquid isobaric equilibrium in phenol + oxygen compound binary mixtures // Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol., 1974. V. 23. P. 16–21.

10. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 1407 с.

11. Frolkova A.V., Shashkova Yu.I., Frolkova A.K. Separation of methylacetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride system using distillation methods // Proceed. of the 45<sup>th</sup> Int. Conf. of SSCHE. May 21–25, 2018. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 109–112.

12. Логачев Д.С., Махнарылова Е.Г., Фролкова А.В. Разделение четырехкомпонентной смеси метанол – метилацетат – этанол – пропанол-2 с использованием различных методов // Вестник образования и науки. 2017. № 5(29). С. 15–20.

13. Chelyuskina T., Bedretdinov F., Pronina D. Mathematical modeling of vapor-liquid equilibrium of industrial mixture butyl propionate – propionic acid – butyl butyrate – butyric acid // Proceed. of the 43<sup>rd</sup> Int. Conf. of SSCHE. May 23–27, 2016. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 129.

5. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Chelyuskina T.V. Konovalov's first law validity for nonideal multicomponent zeotropic mixtures. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2008; 42(1): 37-44.

6. Serafimov L.A., Frolkova A.V. Observance of Konovalov's first law in distillation and rectification processes. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2008; 3(2): 46-52. (in Russ.)

7. Pettit J.H. Minimum boiling points and vapor compositions. J. Phys. Chem. 1989; 3: 349-363.

8. Iliuta M.C., Thyrion F.C., Landauer O.M. Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the methyl acetate + methanol system. *J. Chem. Eng. Data.* 1996; 41: 713-717.

9. Aarna A., Kaps T. Vapor-liquid isobaric equilibrium in phenol + oxygen compound binary mixtures. *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol.* 1974; 23: 16-21.

10. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic mixtures. Handbook. Under the editorship of prof. V.B. Kogan. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 1407 p. (in Russ.).

11. Frolkova A.V., Shashkova Yu.I., Frolkova A.K. Separation of methylacetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride system using distillation methods. *Proceed. of the 45<sup>th</sup> Int. Conf. of SSCHE.* May 21–25, 2018. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 109-112.

12. Logachev D.S., Makhnarylova E.G., Frolkova A.V. Separation of quaternary mixture methanol – methyl acetate – ethanol – propanol-2 by different methods. *Vestnik obrazovaniya i nauki* = Bulletin of Education and Science. 2017; 5(29): 15-20. (in Russ.)

13. Chelyuskina T., Bedretdinov F., Pronina D. Mathematical modeling of vapor-liquid equilibrium of industrial mixture butyl propionate – propionic acid – butyl butyrate – butyric acid. *Proceed. of the 43<sup>rd</sup> Int. Conf. of SSCHE.* May 23–27, 2016. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 129.

## Об авторах:

**Фролкова Анастасия Валериевна**, к.т.н., доцент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

**Пешехонцева Маргарита Сергеевна,** студентка, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

**Гаганов Иван Сергеевич,** студент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86)

#### About the authors:

**Anastasia V. Frolkova,** Ph.D. (Eng.), Associate Professor, 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). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

*Margarita S. Peshekhontseva*, Student, 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).

*Ivan S. Gaganov,* Student, 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).

УДК 547-311

## МАЛООТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИЦИДОЛА ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ

## С.В. Леонтьева<sup>1</sup>, М.Р. Флид<sup>2,@</sup>, М.А. Трушечкина<sup>2</sup>, М.В. Баботина<sup>2</sup>, В.Р. Флид<sup>1</sup>, А.В. Сулимов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>2</sup>Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва 119571, Россия <sup>3</sup>Дзержинский политехнический институт, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижегородская обл., г. Дзержинск 606026, Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: mflid@yandex.ru

Предложен технологический процесс получения глицидола, рассчитанный на производство мощностью 10 тыс. тонн в год и заключающийся в прямом окислении аллилового спирта водным раствором пероксида водорода в присутствии наноструктурированного силикалита титана в среде метанола. Ввиду экзотермичности процесса растворитель является не только гомогенизатором смеси исходных реагентов процесса эпоксидирования – аллилового спирта и пероксида водорода, обеспечивая их взаимодействие на поверхности твердого катализатора, но и препятствует перегреву реакционной массы. На основании исследовательских испытаний жидкофазного эпоксидирования аллилового спирта определены оптимальные параметры проведения процесса: температура 30-40 °С; давление 0.25 МПа; начальное массовое соотношение пероксид водорода:аллиловый спирт = 1:(3-4), концентрация метанола в реакционной смеси 12-13 моль/л. При этом степень превращения пероксида водорода составляет 98%, выход глицидола – 94%, селективность процесса – 95%. Процесс включает в себя три основных технологических стадии: (1) приготовление сырьевой смеси; (2) жидкофазное эпоксидирование аллилового спирта; (3) выделение целевого продукта. В схеме предусмотрена рециркуляция непрореагировавшего аллилового спирта, а также растворителя – метанола. Разработанный технологический процесс обеспечивает следующие показатели (в расчете на 1 т товарного глицидола): расход аллилового спирта – не более 0.843 т; расход пероксида водорода – не более 0.50 т (в пересчете на 100%-ый пероксид водорода); расход метанола – не более 0.022 т. Все отходы производства соответствуют 3 или 4 классу опасности.

**Ключевые слова:** пероксид водорода, эпоксидирование, аллиловый спирт, катализатор, метанол, сточные воды.

**Для цитирования:** Леонтьева С.В., Флид М.Р., Трушечкина М.А., Баботина М.В., Флид В.Р., Сулимов А.В. Малоотходная технология получения глицидола пероксидным методом // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 49-56.

## LOW-WASTE TECHNOLOGY OF GLYCIDOL PRODUCTION BY PEROXIDE METHOD

## S.V. Leont'eva<sup>1</sup>, M.R. Flid<sup>2,@</sup>, M.A. Trushechkina<sup>2</sup>, M.V. Babotina<sup>2</sup>, V.R. Flid<sup>1</sup>, A.V. Sulimov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>2</sup>LLC Research Engineering Center "Sintez", Moscow 119571, Russia <sup>3</sup>Dzerzhinsky Polytechnic Institute, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Dzerzhinsk 606026, Russia <sup>®</sup>Corresponding author e-mail: mflid@yandex.ru A technological process of manufacturing glycidol designed for the production capacity of 10 thousand tons per year and consisting in the direct oxidation of allyl alcohol with an aqueous solution of hydrogen peroxide in the presence of nanostructured titanium silicate in methanol is proposed. Due to the exothermic process, the solvent is not only a homogenizer of the mixture of the initial reagents of the epoxy process – allyl alcohol and hydrogen peroxide ensuring their interaction on the surface of the solid catalyst: it also prevents overheating of the reaction mass. On the basis of the research trial of the process the optimal parameters of the process were determined: temperature 30–40 °C; pressure 0.25 MPa; the initial hydrogen peroxide : allyl alcohol ratio = 1:(3-4)mass., methanol concentration in the reaction mixture 12–13 mol/l. Hydrogen peroxide conversion is 98%, the yield of the glycidol – 94%, the selectivity is no less than 95%. The process includes three main stages: (1) raw materials preparation, (2) liquid-phase epoxidation of allyl alcohol, (3) distillation of the target product. The scheme involves recirculation of unreacted allyl alcohol and the solvent – methanol. The developed technological process provides the following indicators (per 1 t of commercial glycidol): consumption of allyl alcohol no more than 0.843 t; consumption of hydrogen peroxide no more than 0.50 t (calculated for 100% hydrogen peroxide); consumption of methanol is no more than 0.022 tons All the waste products correspond to the 3-rd or 4-th hazard class.

Keywords: hydrogen peroxide, epoxidation, allyl alcohol, glycidol, catalyst, methanol, waste water.

**For citation:** Leont'eva S.V., Flid M.R., Trushechkina M.A., Babotina M.V., Flid V.R., Sulimov A.V. Lowwaste technology of glycidol production by peroxide method. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 49-56. (in Russ.)

#### Введение

Композиционные полимеры и вещества на основе эпокси-соединений (оксиды олефинов, циклические ацетали и др.) в настоящее время применяются в различных областях промышленности и медицине. Получаемые с их использованием продукты являются перспективными материалами нового поколения, востребованными во многих производствах [1–3].

В связи с этим практический интерес может представлять глицидол (ГД) – оксид аллилового спирта. ГД является ценным промежуточным продуктом в производстве синтетического глицерина и его производных, а также поверхностно-активных веществ, пластификаторов, текстильных красителей, лекарственных препаратов, пестицидов, ряда каучуков, лаков, термореактивных смол и пластмасс [4, 5]. Данный вид сырья востребован в лакокрасочной промышленности, в частности, он необходим для производства высококачественных лаков. ГД является одним из основных разбавителей эпоксидных смол, помимо этого, он используется как стабилизатор технических масел и виниловых полимеров.

Глицидол используется также в производстве уретановых каучуков [6]. Уретановые каучуки являются универсальным материалом, на основе которого изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие материалы. Также они используются для изготовления изделий с высокой прочностью, маслобензостойкостью, хорошими амортизационными свойствами, устойчивостью к среде кислорода и озона, уникальной износостойкостью.

Ранее глицидол производился фирмой "DEGUSSA" (ФРГ) с использованием гомогенного вольфраматного катализатора [7]. Выход продукта составлял 97%, но стабильным он оставался только при -18 °С. В СССР глицидол выпускался в течение 15 лет опытным заводом ВНИИОС (Новокуйбышевск) с использованием гетерогенного вольфраматного гранулированного катализатора, при этом получался стабильный глицидол с выходом 98.5% [7].

В последние годы на российский рынок поставки глицидола, по данным федеральной таможенной службы, осуществляются одной компанией – "Evonik" (Германия), поскольку собственные производства отсутствуют. Создание промышленного производства глицидола на предприятиях химического комплекса России является перспективной задачей, решающей проблему импортозамещения.

## Краткая характеристика известных технологий получения глицидола

Впервые ГД был синтезирован в 1950 году. В качестве исходных веществ были использованы глицерин и циклические алкеновые карбонаты (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, 1,2- или 2,3-бутиленкарбонат):

Позднее был предложен способ получения ГД, основанный на разложении глицеринкарбоната:

$$\begin{array}{cccc} H_2C - CH - CH_2 \longrightarrow H_2C - CH - CH_2 - OH + CO_2 \\ & & & \\ OH & O & O \\ & & C = O \end{array}$$

получаемого из глицерина и мочевины [8]:

Синтез ГД осуществляют при температуре 175– 225 °С, пониженном давлении 100 мм рт. ст., в присутствии неорганических солей (хлорид лития, бромид натрия, хлорид натрия, ацетат натрия, карбонат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калыция, карбонат калия, хлорид бария, ацетат бария, хлорид калия, фосфат калия и т.п.) или цеолита типа А и γ-глинозема. Выход ГД не превышал 70%.

В патентной литературе приводятся варианты

1 стадия – получение (гидро)карбоната калия:

$$KOH + CO_2 \longrightarrow KHCO_3$$

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

2 стадия – синтез 3-хлор-1,2-пропандиола:

$$\begin{array}{cccc} H_2C-CH-CH_2 + HCl &\longrightarrow & H_2C-CH-CH_2 + H_2O\\ | & | & | & | & | \\ HO & OH & OH & & HO & OH & Cl \end{array}$$

3 стадия – синтез карбоната глицерина и ГД:

Кроме того, ГД может образовываться по реакции щелочного дегидрохлорирования 3-хлор-1,2-пропандиола побочно получаемым КОН:

$$\begin{array}{cccc} H_2C-CH-CH_2+KOH & \longrightarrow & H_2C-CH-CH_2-OH + KCI + H_2O\\ & & & HO & OH & CI \end{array}$$

На первой стадии происходит химическое поглощение диоксида углерода водным раствором гидроксида калия с образованием (гидро)карбоната калия и воды. На второй стадии глицерин реагирует с хлористым водородом в присутствии кислотного катализатора, в результате образуется хлоргидрин. На третьей стадии хлоргидрин взаимодействует с (гидро)карбонатом калия с образованием глицеринкарбоната, ГД, хлорида калия, воды и диоксида углерода. После удаления КСІ фильтрованием выделение и очистку карбоната глицерина и ГД осуществляют фракционной перегонкой в вакууме, при остаточном давлении 0.1 мм рт. ст.

Получение карбоната глицерина и ГД из карбоната калия осуществляется при температуре 80 °С, мольном соотношении хлоргидрин – карбонат калия, равном 3 : 1. Суммарный выход продуктов 80%.

технологического оформления данного процесса [9]. Однако подобранные условия (катализатор цеолит типа 3А или 4А, температура 183-185 °C) так и не привели к повышению выхода ГД более 75-80%.

Для устранения указанных недостатков в работе [10] был предложен способ совместного получения карбоната глицерина и ГД из глицерина и диоксида углерода. Данный процесс состоит из трех стадий: Альтернативным вариантом синтеза ГД является взаимодействие монохлоргидрина глицерина с раствором едкого калия в метиловом спирте с последующими операциями фильтрации выпавшего хлорида калия, сушки фильтрата сульфатом натрия, отгонки растворителя и перегонки сырца под вакуумом.

Однако данные способы обладают рядом недостатков, присущих традиционному хлоргидринному процессу, и характеризуются относительно невысоким выходом целевого продукта (60-75%). Всё это ограничивает возможность промышленной реализации хлоргидринного способа для получения ГД. Кроме того, в процессе образуются диоксид углерода, что требует затрат на улавливание и возможную рециркуляцию, а также сточные воды, содержащие различные соли.

Учитывая сложность технологического оформления и недостатки, присущие хлоргидринному методу, появляется большое количество работ, посвященных поискам новых, более экологичных и экономичных методов получения эпоксидных соединений.

## Альтернативная технология получения глицидола

Альтернативным методом получения ГД может являться прямое окисление аллилового спирта (AC) водным раствором пероксида водорода (ПВ). Это гетерогенно-каталитический процесс, который осуществляется в присутствии наноструктурированного силикалита титана (HCT) в среде метанола (MC).

Пероксид водорода считается «идеальным окислителем», поскольку единственным образующимся из него побочным продуктом является вода, а по процентному содержанию кислорода среди известных соединений пероксид водорода стоит на втором месте после молекулярного кислорода.

Получение глицидола осуществляется по следующей схеме:



Примечание: *АУ* – активированный уголь, применяется для разложения пероксида водорода на воду и кислород.

Наряду с основной реакцией протекают побочные реакции, приводящие к образованию 3-метокси-1,2-пропандиола (МПД) и глицерина (ГЛ). МПД образуется при взаимодействии ГД с метанолом; глицерин образуется при взаимодействии ГД с водой.

Реакция экзотермическая, тепловой эффект реакции  $\Delta$ H равен 271.8 кДж/моль. Ввиду экзотермичности процесса растворитель является не только гомогенизатором смеси исходных реагентов процесса эпоксидирования – аллилового спирта и пероксида водорода, обеспечивая их взаимодействие на поверхности твердого катализатора, но и препятствует перегреву реакционной массы. Также он принимает активное участие в стабилизации Ті-пероксокомплекса, поэтому увеличение размеров алкильного радикала R в молекуле спирта и соответственно размеров переходного комплекса усложняет подход молекулы олефина к активированному комплексу и затрудняет акт передачи кислорода. В связи с этим, самый высокий выход глицидола достигается при использовании в качестве растворителя метанола.

Для создания оптимального профиля температур в катализаторной зоне процесс следует проводить при повышенном давлении. Исследовательские испытания процесса жидкофазного эпоксидирования глицидола показали, что оптимальными параметрами проведения процесса являются: температура 30–40 °C; давление 0.25 МПа; начальное массовое соотношение пероксид водорода – аллиловый спирт = 1 : (3-4); концентрация метанола в реакционной смеси 12-13 моль/л [11, 12]. При этом степень превращения пероксида водорода составляет 98%, выход глицидола – 94%, селективность – 95%, что выгодно отличает предлагаемый способ от ранее существующих (табл. 1).

На основании исследовательских экспериментальных данных разработана схема получения глицидола в промышленных условиях [13, 14]. Мощность производства по указанной технологии задана 10 тыс. тонн в год с учетом реальной потребности в данном продукте и исключения его импорта, а также импорта эпоксидных смол. Схема производства включает в себя три основные технологические стадии: (1) приготовления сырьевой смеси, (2) жидкофазного эпоксидирования аллилового спирта, (3) выделения целевого продукта (рисунок). В схеме предусмотрена рециркуляция непрореагировавшего аллилового спирта, а также растворителя – метанола.

Применяемые технологии	Число протекающих химических реакций	Максимальный выход ГД, %	Наличие побочных продуктов
Разложение глицеринкарбоната в присутствии катализатора (соли калия или натрия или бария) [8]	2	70	Есть
Разложение глицеринкарбоната в присутствии катализатора (цеолит типа 3А или 4А) [9]	2	80	Есть
Совместное получение карбоната глицерина и глицидола [10]	8	75	Есть
Окисление аллилового спирта пероксидом водорода	1	94	Сточные воды содержат следы примесей





С-1 – смеситель; Р-1 – реактор эпоксидирования АС; В1 – колонна разложения ПВ; К-1 – колонна отгонки МС; К-2 – колонна выделения азеотропной смеси АС-В; К-3 – колонна отгонки АС; К-4 – колонна отгонки воды;
К-5 – колонна выделения товарного ГД; Т-1 – теплообменник; Т-2 – холодильник; Т-3, Т-5, Т-7, Т-9, Т-11 – кипятильники ректификационных колонн; Н1–7 – насосы; Т-4, Т-6, Т-8, Т-10, Т-12 – конденсаторы ректификационных колонн.

Технологическая схема получения глицидола жидкофазным эпоксидированием аллилового спирта.

В соответствии со схемой получения ГД: исходное сырье (АС, 40%-ый водный раствор ПВ и МС) вместе с потоками рециркулирующих АС и МС поступает через смеситель С-1, насос Н-1 и теплообменник Т-1 в реактор эпоксидирования Р-1.

Поток, выходящий из реактора P-1, кроме целевого продукта – ГД, содержит воду и непрореагировавшие AC, ПВ, МС и в небольших количествах побочные продукты ГЛ и МПД.

Для разложения непрореагировавшего ПВ реакционный раствор пропускают через заполненную активированным углем колонну В-1. Предусмотрен сброс в атмосферу газовой фазы, не содержащей вредных примесей. Кубовый раствор из В-1 поступает в ректификационную колонну К-1, дистиллят которой (МС) возвращается на стадию синтеза в качестве растворителя. Кубовый остаток колонны К-1 поступает в ректификационную колонну К-2 для отделения непрореагировавшего АС.

Дистиллят колонны К-2 представляет собой азеотропную смесь АС–В, направляемую в ректификационную колонну К-3 для разделения азеотропа АС–В.

В колонне К-3 отбирается AC, направляемый на рецикл в реактор эпоксидирования. Кубовый продукт колонны К-3 – сточные воды – направляется на очистку.

В ректификационной колонне К-4 поступающая кубовая жидкость из колонны К-2 отделяется от воды и поступает в ректификационную колонну К-5 для выделения товарного ГД. Дистиллят колонны К-5 представляет собой товарный ГД с содержанием основного вещества не менее 97.0% масс., кубовый остаток колонны К-5, содержащий тяжелокипящие побочные продукты (ГЛ и МПД), направляется на обезвреживание (сжигание).

Разработанный технологический процесс обеспечивает следующие показатели (в расчете на 1 т товарного ГД):

- расход АС не более 0.843 т;

- расход ПВ не более 0.50 т (в пересчете на 100%ый ПВ);

- расход МС не более 0.022 т.

Характеристики отходов производства и возможные направления их утилизации при использовании метода жидкофазного эпоксидирования аллилового спирта представлены в табл. 2.

Газовые выбросы происходят из колонны разложения ПВ (В-1) – до 4 м<sup>3</sup>/ч. Поскольку в составе газовых выбросов кроме кислорода содержится в небольших количествах метанол, то сбрасываемые газы должны быть подвергнуты дополнительной санитарной очистке. После очистки газы сбрасываются в атмосферу.

Жидкие органические отходы из кубового остатка колонны К-5 в количестве до 100 кг/ч собираются в накопительные емкости и далее направляются на сжигание. Сточные воды, представляющие собой дистиллят колонн К-3 и К-4, в количестве 1.3 м<sup>3</sup>/ч собираются в накопительные емкости и направляются на локальную адсорбционную установку очистки сточных вод, после чего могут быть направлены на сброс в водоемы санитарно-бытового назначения.

В производстве ГД образуется также два вида твердых отходов.

Первый – отработанный катализатор, замену которого можно осуществлять, в среднем, один раз в год. Проведенные испытания показали, что только в течение первых 25-35 ч наблюдается незначительное падение активности катализатора в пределах 0.2-0.5%, в дальнейшем падения активности катализатора практически не происходит. На протяжении данного периода времени состояние катализатора позволяет поддерживать уровень конверсии пероксида водорода на уровне 98% и выход глицидола выше 90%. Отработанный катализатор после обработки его паром с целью извлечения остаточных продуктов реакции собирается в контейнеры и вывозится на полигон. Органические продукты, извлеченные паром, собираются в емкости и направляются на сжигание на общезаводскую станцию сжигания горючих отходов.

Второй – отработанный активированный уголь, который после обработки его паром с целью извлечения остаточных продуктов реакции собирается в контейнеры и направляется на сжигание на общезаводскую станцию.

Все отходы производства соответствуют 3-му или 4-му классу опасности.

Наименование отхода,	Место складирования,	Периодичность	Характеристика отходов	
аппарат	аппарат транспорт, тара		Химический состав, % масс.	Класс опасности
<ol> <li>Отход органический (куб колонн К-5)</li> </ol>	Собирается в накопительные емкости и направляется на сжигание	Постоянно	ГЛ – 15.78 МПД – 84.22	3
2. Сточные воды после колонн отгонки воды (К-3, К-4)	Сточные воды направляются на очистку	Постоянно	Вода – 100 Метанол – следы	3
3. Катализатор отработанный (реактор Р-1)	Собирается в контейнеры и вывозится на полигон для захоронения	Периодически	Катализатор НСТ – 95 Вода – 5.0 Метанол – следы	4
<ol> <li>Уголь активированный (АУ) отработанный (колонна В-1)</li> </ol>	Собирается в контейнеры и вывозится на сжигание	Периодически	АУ – 95.0 Вода – 4.0 Метанол – 0.9 ГД – 0.1	3
5. Абгазы колонны В-1	Сбрасываются в атмосферу	Постоянно	Кислород > 99.9% Метанол – следы	3

Таблица 2. Характеристика и способы утилизации отходов производства

#### Заключение

Технологический процесс получения глицидола путем жидкофазного эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на данное время не реализован в промышленном масштабе в России, однако является перспективным. Эти перспективы связаны, прежде всего, с более высокими выходом и селективностью процесса по сравнению с традиционной «хлоргидринной» технологией, а также с существенно более низким образованием загрязненных сточных вод. Процесс технологически прост и не требует использования специального дорогостоящего оборудования. Процесс не требует использования хлора, с наличием которого обычно связано значительное количество производственных ограничений. Разра-

## Список литературы:

1. Гуськов А.К., Макаров М.Г., Швец В.Ф. Реакционная способность спиртов и гликолей в реакциях с альфа-оксидами // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 5. С. 660–665.

2. Kozlovskiy I.A., Kozlovskiy R.A., Koustov A.V., Makarov M.G., Suchkov J.P., Shvets V.F. Kinetics and products distribution of selective catalytic hydration of ethylene- and propylene oxides in concentrated aqueous solutions // Organic Process. Research & Development. 2002. V. 6. Iss. 5. P. 660–664. DOI: 10.1021/op010099.

3. Платэ Н., Сливинский Е. Основы химии и технологии мономеров: учебное пособие. М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. 696 с.

4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.

5. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В. [и др.] Технология полимерных материалов / Под ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. 544 с.

6. Каучук и резина. Наука и технология / Под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича. М.: Интеллект, 2011. 768 с.

7. Новые процессы органического синтеза / Под ред. С.П. Черных. М.: Химия, 1989. 400 с.

8. Uno M., Okutsu M. Process for production of glycidol: pat. 20090318718 USA. № 20070304740; filled 14.06.2007, publ. 24.12.2009.

9. Yoo J.-W., Mouloungui Z., Gaset A. Method for producing an epoxide, in particular of glycidol and installation for implementation: pat. 1998040371 WO. № PCT/FR98/00451; filled 06.03.1998, publ. 17.09.1998.

10. Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Ochoa-Gomez J.R., Pesquera- Rodriguez A. Solvent-free synthesis of glycerol carbonate and glycidol from 3-chloro-1,2-propanediol and potassium (hydrogen) carbonate // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2010. V. 85. Iss. 12. P. 1663–1670. DOI: 10.1002/jctb.2478.

11. Сулимов А.В., Данов С.М., Овчарова А.В., Овчаров А.А., Флид В.Р. Исследование закономерностей синтеза глицидола жидкофазным эпоксидированием аллилового спирта пероксидом водорода // Изв. ботанная технология предполагает соблюдение действующих нормативов ПДК в воздухе рабочей зоны, в частности, для метанола – 5 мг/м<sup>3</sup>; для аллилового спирта – 2 мг/м<sup>3</sup>, для глицидола – 5 мг/м<sup>3</sup>.

Ограничением может являться использование значительных количеств пероксида водорода, вопрос обеспечения которым требует дополнительной проработки. Должен быть также решен вопрос с созданием производства катализатора.

## **References:**

1. Gus'kov A.K., Makarov M.G., Shvets V.F. the reactivity of alcohols and glycols in reactions with  $\alpha$ -oxides. *Kinetika i kataliz* = Kinetics and Catalysis. 1997; 38(5): 660-665. (in Russ.)

2. Kozlovskiy I.A., Kozlovskiy R.A., Koustov A.V., Makarov M.G., Suchkov J.P., Shvets V.F. Kinetics and products distribution of selective catalytic hydration of ethylene- and propylene oxides in concentrated aqueous solutions. *Organic Process. Research & Development.* 2002; 6(5): 660-664. DOI: 10.1021/ op010099.

3. Platé N., Slivinsky E. Fundamentals of chemistry and technology of monomer. Moscow: Nauka Publ.: MAIK "Nauka / Interperiodika", 2002. 696 p. (in Russ.)

4. Timofeev V.S., Serafimov L.A. The principles of technology of general organic and petrochemical synthesis. M.: Vysshaya shkola Publ., 2003. 536 p. (in Russ.)

5. Nikolaev A.F., Kryzhanovskii V.K., Burlov V.V. [et al.] The technology of polymeric materials. Ed. by V.K. Kryzhanovsky. Saint Petersburg: Professiya Publ., 2008. 544 p. (in Russ.)

6. The Science and Technology of Rubber. Ed. by J. Mark, B. Erman, F. Eirich. Elsevier academic Press, Third Edition, 2005.

7. New processes of organic synthesis. Ed. by S.P. Chernykh. M.: Khimiya Publ., 1989. 400 p. (in Russ.)

8. Uno M., Okutsu M. Process for production of glycidol: pat. 20090318718 USA. No. 20070304740; filled 14.06.2007, publ. 24.12.2009.

9. Yoo J.-W., Mouloungui Z., Gaset A. Method for producing an epoxide, in particular of glycidol and installation for implementation: pat. 1998040371 WO. No PCT/FR98/00451; filled 06.03.1998, publ. 17.09.1998.

10. Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Ochoa-Gomez J.R., Pesquera- Rodriguez A. Solvent-free synthesis of glycerol carbonate and glycidol from 3-chloro-1,2-propanediol and potassium (hydrogen) carbonate. *J. Chem. Technol. & Biotechnol.* 2010; 85(12): 1663-1670. DOI: 10.1002/jctb.2478.

11. Sulimov A.V., Danov S.M., Ovcharova A.V., Ovcharov A.A., Flid V.R. Regularities of glycidol synthesis by the liquid-phase epoxidation of allyl alcohol with hydrogen peroxide. *Russ. Chem. Bull.* 2014; 63(12): 2647-2651. АН. Сер. хим. 2014. № 12. С. 2647–2652.

12. Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д., Сулимов А.В., Флид В.Р., Брук Л.Г. Эпоксидирование аллилового спирта в глицидол пероксидом водорода на титансодержащем силикалите // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 26–34.

13. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Брук Л.Г., Пастухова Ж.Ю., Сулимов А.В., Данов С.М., Овчарова А.В., Овчаров А.А., Флид М.Р., Трушечкина М.А. Способ получения гранулированного катализатора эпоксидирования олефинов повышенной прочности: пат. 2618528 Рос. Федерация. № 2016114666; заявл.15.04.2016; опубл. 04.05.17, Бюл. № 13. 5 с.

14. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Флид М.Р., Сулимов А.В., Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д., Брук Л.Г. Способ получения глицидола: пат. 2604835 Рос. Федерация. № 2015149259, заявл. 17.11.2015; опубл. 10.12.16, Бюл. № 34. 5 с. 12. Pastukhova Zh.Yu., Nasybulin F.D., Sulimov A.V., Flid V.R., Bruk L.G. Epoxidation of allyl alcohol to glycidol with hydrogen peroxide at titanium silicalite. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2016; 11(4): 26-34. (in Russ.)

13. Flid V.R., Leont'eva S.V., Bruk L. G., Pastukhova Zh.Yu., Sulimov A.V., Danov S.M., Ovcharova A.V., Ovcharov A.A., Flid M.R., Trushechkina M.A. A method of obtaining a granulated catalyst for the epoxidation of olefins increased strength: pat. 2618528 Russian Federation. No. 2016114666; filled15.04.2016; publ. 04.05.17. (in Russ.)

14. Flid V.R., Leont'eva S.V., Flid M.R., Sulimov A.V., Pastukhova Zh.Yu., Nasybulin F.D., Bruk L.G. A method for producing glycidol: Pat. 2604835 Russian Federation. No. 2015149259, filled 17.11.2015; publ. 10.12.16. (in Russ.)

#### Об авторах:

**Леонтьева Светлана Викторовна,** кандидат химических наук, доцент кафедры экологической и промышленной безопасности, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского 86).

**Флид Марк Рафаилович,** доктор технических наук, генеральный директор ООО НИИЦ «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского 86).

*Трушечкина Марина Александровна,* старший научный сотрудник, ООО НИИЦ «Синтез» (119571 Россия, Москва, пр-т Вернадского 86).

**Баботина Марина Владимировна,** старший научный сотрудник, ООО НИИЦ «Синтез» (119571 Россия, Москва, пр-т Вернадского 86).

**Флид Виталий Рафаилович,** доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского 86).

**Сулимов Александр Владимирович,** доктор технических наук, профессор кафедры «Технология органических веществ», Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49).

#### About the authors:

**Svetlana V. Leont'eva**, Ph.D. (Chem.), Associate Professor of the Chair of Environmental and Industrial Safety, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Mark R. Flid, D.Sc. (Eng.), CEO Research Engineering Center "Sintez" (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Marina A. Trushechkina, Senior Research Associate, LLC Research Engineering Center "Sintez" (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Marina V. Babotina, Senior Research Associate, LLC Research Engineering Center "Sintez" (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Vitaly R. Flid,** D.Sc. (Chem.), Professor, Head of Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Alexander V. Sulimov,** D.Sc. (Eng.), Professor of the Chair "Technology of Organic Substances", Dzerzhinsky Polytechnic Institute, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University (49, Gaidara St., Dzerzhinsk, 606026 Russia).

УДК 661.666.4

## ОКИСЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## В.Х. Нгуен<sup>а</sup>, А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев, А.И. Николаев

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия @Автор для переписки, e-mail: nguyenvanhuy281190@gmail.com

Предложено рассматривать процесс окислительной активации углеродных материалов с позиций топохимических реакций, предполагающих хемосорбцию активирующего агента (окислителя) на активных центрах поверхности материала и последующий акт химического взаимодействия. Подобный подход дает возможность управлять процессом создания углеродного материала с заданными характеристиками пористого пространства. Высказано предположение, что активными центрами хемосорбции окислителя является аморфный углерод, локализующийся на границах кристаллитов материала. Изменение протяженности этих границ приведет к изменению скорости процесса. Показано, что количество таких активных центров на поверхности углеродного материала, зависящее от размеров кристаллитов, будет оказывать существенное влияние не только на скорость активации, но и на возможность протекания процесса по поверхности или с порообразованием. Рассмотрены математические модели, описывающие изменение удельной поверхности углеродного образца в процессе окисления и позволяющие количественно оценить долю углерода, окисляющегося на поверхности образца, с образованием пор, а также количество пор. Соотношение процессов порообразования и окисления по поверхности зависит от температуры, природы и расхода окислителя: с ивеличением расхода окислителя и повышением температиры доля порообразования снижается. Экспериментально установлено, что для получения материала с более развитым пористым пространством и высокой удельной поверхностью в качестве окисляющего агента предпочтительнее использовать диоксид углерода.

**Ключевые слова:** сорбент, удельная поверхность, активация, окислитель, порообразование, обгар, кристаллиты, математическая модель

**Для цитирования:** Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Николаев А.И. Окисление дисперсных углеродных материалов // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 57-63.

## **OXIDATION OF DISPERSE CARBON MATERIALS**

## V.H. Nguyen<sup>@</sup>, A.S. Filimonov, B.V. Peshnev, A.I. Nikolaev

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia @Corresponding author e-mail: nguyenvanhuy281190@gmail.com

It is proposed to consider the process of carbon materials oxidative activation from the positions of topochemical reactions involving chemisorption of the activating agent (oxidizer) on the material surface active centers followed by chemical interaction. Such an approach makes it possible to control the process of creating a carbon material with the desired characteristics of the porous space. It is

assumed that the oxidizer chemisorption active centers are amorphous carbon, which is localized on the material crystallites boundaries. The change in the length of these boundaries will lead to a change in the process rate. It is shown that the number of such active centers on the carbon material surface depends on the size of the crystallites. It will have a significant impact not only on the rate of activation, but also on the possibility of the process flow on the surface or with porosity formation. Mathematical models describing the carbon sample specific surface changing in the oxidation process are proposed. They allow quantifying the proportion of carbon that is oxidized on the sample surface or with pores formation, as well as quantifying the number of pores. It is shown that the ratio of pore formation and surface oxidation processes depends on the oxidation temperature, the oxidizer nature and its flow rate. The proportion of porosity formation decreases with the increase in the oxidant flow rate and the increase in temperature. It was experimentally shown that in order to obtain a material with a more developed porous space and a high specific surface it is preferable to use carbon dioxide as an oxidizing agent.

*Keywords:* sorbent, specific surface, activation, oxidizer, pore formation, burn, crystallites, mathematical model.

**For citation:** Nguyen V.H., Filimonov A.S., Peshnev B.V., Nikolaev A.I. Oxidation of disperse carbon materials. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 57-63. (in Russ.)

## Введение

Углеродные материалы считаются эффективными сорбентами и носителями катализаторов, что обусловлено их высокой адсорбционной поверхностью и инертностью к активным компонентам катализаторов. Прекурсорами таких материалов являются углеродные волокна, композиты типа «сибунит», коксы, активные угли и т.п. Технология их получения предполагает активацию исходного образца окисляющим агентом, в качестве которого наиболее часто рассматривают воздух, диоксид углерода, водяной пар и/ или их смеси.

Принято считать, что процесс взаимодействия окисляющего агента с углеродным материалом хорошо изучен. Известно [1–3], что повышение температуры процесса сопровождается меньшим порообразованием и большим обгаром (окислением по поверхности) материала. Указывается, что на протекание процесса (порообразование или окисление по поверхности) влияет расход окислителя [4] и природа окисляемого материала [5–9]. Отмечается [10], что при использовании воздуха (кислорода) процесс следует проводить при более низких температурах.

По нашему мнению, сделанные в вышеуказанных работах выводы носят эмпирический, статистический характер, однако они хорошо объяснимы, если процесс активации углеродных материалов рассматривать с точки зрения топохимических реакций. Кроме того, при таком подходе возникают перспективы создания управляемого процесса получения новых углеродных материалов с заданными характеристиками пористого пространства.

Несомненно, что первой стадией в схеме механизма окисления углеродного материала является стадия адсорбции (более вероятно, хемосорбции) активирующего агента, причем возможна хемосорбция не по всей поверхности материала, а только по активным центрам. В этом случае при прочих равных условиях концентрация активных центров на поверхности материала будет существенно влиять на скорость процесса и закономерности его протекания (порообразование или обгар). Более того, можно допустить, что при использовании различных окисляющих агентов будут образовываться материалы, различающиеся по сорбционной способности.

Ранее [11] при изучении механизма образования пироуглерода было высказано предположение о возникновении его зародышей на границах кристаллитов подложки. Проведенные нами исследования показали [12], что содержание высокомолекулярных углеводородов в отходящих газах пиролиза обратно пропорционально протяженности границ кристаллитов подложки. Это не противоречило результатам П.А. Теснера [11] и свидетельствовало о том, что образование пироуглерода происходит через стадии адсорбции высокомолекулярных продуктов пиролиза на активных центрах, локализующихся на границах кристаллитов подложки, и их последующей карбонизации. Показано также, что активными центрами являются ненасыщенные углерод-углеродные связи аморфного углерода, формирующего границы его кристаллитов, и локализующиеся там же функциональные группы [13].

Закономерно допустить, что хемосорбция активирующего агента проходит по таким же активным центрам. Увеличение размеров кристаллитов углерода приведет к сокращению их границ и должно сопровождаться снижением скорости окисления, меньшим порообразованием.

Предложены математические модели, позволяющие по данным об изменениях удельной поверхности

образца и его кажущегося объема оценить изменения, происходящие с материалом в процессе активации [14]. Модели разработаны для окисления углеродных волокон в предположении, что окисление обусловлено только порообразованием (образуется только одна пора) или только уменьшением габаритных размеров тела в результате обгара. Оценить долю протекания того или иного процесса предлагаемые модели позволяли только качественно. С использованием изложенных в [14] принципов нами были построены математические модели, описывающие изменения относительной удельной поверхности и относительного кажущегося объема образца (отношение текущего значения показателя к начальной величине) в процессе окисления сферических частиц: моделировали сажевые частицы и зерна графита. При построении моделей сделаны допущения о монодисперсности частиц (шар диаметром D), при окислении в теле образца образуется N сферических пор равного диаметра или уменьшаются внешние размеры тела при сохранении его формы. С учетом этих допущений относительную поверхность материала (S $_{_{\rm OTH}})$  и его относительный кажущийся объем (V<sub>отн</sub>) для случая только порообразования можно рассчитать по следующим формулам:

$$S_{\rm oth} = \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} \tag{1}$$

$$V_{\rm oth} = \frac{1}{1-q} \tag{2}$$

Если окисление протекает только с изменением габаритных размеров образца, его кажущийся объем не меняется ( $V_{orr} = 1$ ), а относительная поверхность равна

$$S_{\text{OTH}} = \frac{1}{\sqrt[3]{1-q}}$$
(3)

где q – степень окисления, т.е. отношение убыли массы образца при окислении к величине его исходной навески.

В реальных условиях одновременно протекают процессы порообразования и обгара, и экспериментально определенные значения относительной поверхности (S<sup>эксп</sup>) и относительного кажущегося объема (V<sup>эксп</sup>) складываются из поверхностей и объемов частиц, окислившихся как с образованием пор, так и с обгаром. Математически это можно выразить следующим образом:

$$S^{_{3KCII}} = \alpha \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} + \beta \frac{1}{\sqrt[3]{1 - q}}$$
(4)

$$V^{_{3KC\Pi}} = \alpha \frac{1}{1-q} + \beta \tag{5}$$

где α и β – доли углерода, окислившегося с порообразованием и обгаром, соответственно.

Учитывая, что  $\alpha + \beta = 1$ , уравнения (4) и (5) можно записать как

$$\mathbf{S}^{_{3KCII}} = \alpha \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} + \frac{1 - \alpha}{\sqrt[3]{1 - q}}$$
(6)

$$V^{\operatorname{sken}} = \alpha \frac{1}{1-q} + (1-\alpha) \tag{7}$$

Совместное решение уравнений (6) и (7) позволяет по экспериментальным значениям удельной поверхности образца, его кажущегося объема и степени окисления количественно оценить долю углерода, окислившегося в результате порообразования или обгара, и количество образовавшихся пор

$$\alpha = \frac{(1-q)}{q} (V^{\text{\tiny 3KCII}} - 1), \quad \beta = 1 - \alpha$$
(8)

$$N = \frac{\left[S^{3KC\Pi}(1-q) - (1-\alpha)\sqrt[3]{(1-q)^2} - \alpha\right]^3}{\alpha^3 q^2}$$
(9)

Данные о количестве образующихся пор, рассчитанные по уравнению (9), условны, но, как нам представляется, их достаточно для сравнения материалов не только не только на качественном уровне, но и количественном.

Целью настоящей работы явилось подтверждение предположения о влиянии протяженности границ кристаллитов углерода на скорость его окисления и оценка количества углерода, окисляющегося с порообразованием или обгаром при различных условиях проведения процесса.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования служил технический углерод марок N220 и N234, те же образцы, подвергнутые термообработке при температуре ~ 2300 °C (N220гр и N234гр). При расчете протяженности границ кристаллитов кристаллиты углерода рассматривались как круг диаметром  $L_a$ . Активирующими агентами выступали диоксид углерода и воздух, расходы которых варьировали от 5 до 50 мл/мин, а также водяной пар. Равномерность активации образца достигалась минимизацией навески образца, которая составляла  $0.05\div0.10$  г. Такое соотношение расхода окислителя и активируемого материала обеспечивало время контакта т, которое рассчитывали как отношение объема окисляемого образца к расходу окислителя, от ~0.2 до ~2.0 с. В процессе эксперимента регулярно фиксировали изменение массы образца, его адсорбционную поверхность и кажущийся объем (отношение объема образца к его массе). Время между замерами варьировали от 1 до 10 мин. Общая продолжительность экспериментов (в зависимости от условий и заданной степени окисления) составляла 10÷180 мин. Степень окисления рассчитывали как отношение убыли массы образца к исходной навеске.

Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа в области температур 450–1000 °С.

Размер сажевых частиц и удельную поверхность исходных и окисленных образцов определяли по методике КомпАС [15], в основе которой лежит низкотемпературная адсорбция азота.

## Результаты и их обсуждение

При исследовании процесса пироуплотнения, который также следует рассматривать как топохимическую реакцию [13], выявлено непостоянство скорости химической реакции во времени. Оно проявляется и для скорости в абсолютном выражении (мг/мин), и для скорости, отнесенной к единице поверхности (мг/(м<sup>2</sup>·мин)). Связано это с изменением в ходе процесса поверхности, доступной для осаждения смол, а также с изменением границ контактов, на которых происходила хемосорбция смол.

При окислении углеродных материалов их поверхность значительно меняется, однако это не отражается на скорости процесса (рис. 1). Видно, что характер изменения массы образца во времени имеет линейную зависимость, что свидетельствует о постоянстве скорости реакции.



Рис. 1. Изменение адсорбционной поверхности и массы образца технического углерода марки N234 в процессе окисления: температура 550 °С, окисляющий агент – воздух, расход воздуха 5 мл/мин, время контакта 1.8 с.

Следует отметить, что при активации диоксидом углерода при степенях окисления ~80% наблюдается некоторое снижение скорости реакции.

При повышении температуры, а также при сокращении времени контакта скорость реакции увеличивается: при активации образца технического углерода N234 воздухом при 450 °C (время контакта 1.8 с) скорость реакции составляла ~0.23 мг/мин, при 700 °C (время контакта то же) она возросла до 0.46 мг/мин. Дальнейшее повышение температуры до 800 °C не приводило к увеличению скорости. Влияние расхода газа (времени контакта) на скорость реакции в значительной степени связано с температурой процесса. Так, в результате повышения расхода газа от 5 до 50 мл/мин при температуре 450 °C скорость реакции возросла от 0.23 до 0.53 мг/мин, а при 800 °C – от 0.46 до 4.18 мг/мин.

В случае активации образца технического углерода N234 диоксидом углерода скорости реакции были значительно ниже: при 900 °C скорость не превышала 0.5 мг/мин, а при 1000 °C – 2.5 мг/мин (расход CO<sub>2</sub> 40 мл/мин, время контакта 0.23 с). Наблюдаемое постоянство скорости реакции в ходе окисления подтверждает предположение, что адсорбция окисляющего агента происходит не по всей поверхности материала. Очевидно, базисные плоскости кристаллитов углерода, сформированные его гексагонами, инертны в адсорбции окисляющих агентов, и последние способны сорбироваться только по аморфному углероду, формирующему границы кристаллитов.

Ранее уже высказывалось предположение о том, что увеличение протяженности границ кристаллитов должно приводить к возрастанию скорости реакции. Справедливость этого предположения подтверждают результаты, приведенные в таблице.

При расчете протяженности границ кристаллитов сажевую частицу рассматривали как шар определенного диаметра и делали допущение, что кристаллиты имеют форму круга диаметром L<sub>a</sub> и расположены параллельно поверхности частицы. Видно (таблица), что при возрастании протяженности границ кристаллитов скорость реакции увеличивается.

Изменение протяженности границ кристаллитов углерода приводит к изменению не только скорости процесса, но и характера его протекания (рис. 2). В результате сокращения границ контактов кристаллитов снижается число пор, образующихся при окислении, и увеличивается доля процессов, приводящих не к порообразованию, а к обгару образца.

Важно подчеркнуть, что соотношение процессов, протекающих с порообразованием или приводящим к обгару, не постоянно во времени. По мере развития процесса доля порообразования снижается. Возможно, это вызвано конкуренцией процессов диффузии окислителя вглубь поры и его взаимодействием с более графитированным (менее реакционноспособным) углеродом, формирующим стенки поры. По той же причине, возможно, и не-

сколько замедляется скорость процесса, которая фиксировалось при высоких степенях окисления.

Влияние протяженности границ кристаллитов углеродного материала на скорость его окисления: температура 1000 °C, окисляющий агент CO<sub>2</sub>, τ = 0.3 с

	Xap	Create and the approximate			
Исходный образец	Средний размер частиц, нм	Средний размер         Размер кристаллитов         Протяженность границ           частиц, нм         углерода L <sub>a</sub> , нм         кристаллитов, нм		окисления, мг/мин	
N220гр	27	7.6	1200	0.15	
N234гр	32	7.5	1700	0.36	
N220	27	3.2	2900	0.79	
N234	32	3.0	4300	0.88	



Рис. 2. Изменение количества образующихся пор и доли порообразования в процессе окисления образцов N220 (1) и N220гр (2): окисляющий агент – диоксид углерода, температура 1000 °С, время контакта 0.3 с.

На область протекания процесса и количество образующихся пор влияют также температура, природа и расход активирующего агента (рис. 3 и 4). Очевидно, что с повышением температуры снижается доля углерода, окисляющегося с образованием пор. К снижению порообразования приводит и увеличение расхода окислителя.



Рис. 3. Влияние условий и продолжительности активации на область протекания процесса (время контакта 1.8 с): 1 – окисляющий агент – диоксид углерода, температура 900 °C; 2 – окисляющий – агент воздух, температура 450 °C; 3 – окисляющий агент – воздух, температура 800 °C.

Из данных, приведенных на рис. 3, явствует, что соотношение между процессами порообразования и обгара при окислении тестируемого образца диоксидом углерода (температура 900 °C) и воздухом (температура 450 °C) сопоставимо. Однако при использовании диоксида углерода образуется большее число пор (рис. 4). Вероятно, именно этим объясняются большие значения удельной поверхности образца, достигнутые при использовании диоксида углерода. Так, при окислении технического углерода СО, был получен материал с удельной поверхностью более 1000 м<sup>2</sup>/г (степень окисления 0.48), а при окислении воздухом (степень окисления 0.46) удельная поверхность составляла 750 м<sup>2</sup>/г (условия активации соответствуют данным рис. 3 и 4). Представленные результаты позволяют также предположить, что при использовании активирующих агентов различной природы формируются поры разного размера.

#### Заключение

Полученные результаты подтвердили предположение о целесообразности рассмотрения реакции окисления углеродных материалов как топохимической. Такой подход создает предпосылки для прогнозиро-



Рис. 4. Влияние условий и продолжительности активации на число образующихся пор (время контакта 1.8 с): 1 – окисляющий агент – диоксид углерода, температура 900 °C; 2 – окисляющий агент – воздух, температура 450 °C.

вания свойств образующегося материала. Связано это с тем, что, как показали результаты исследований, адсорбция активирующего агента происходит не по всей поверхности образца, а только по активным центрам, локализующимся на границах кристаллитов. Зная раз-

## Список литературы:

1. Henschke B., Schubert H., Blocker J., Atamny F., Schlogi R. Mechanistic aspects of the reaction between carbon and oxygen // Thermochim. Acta. 1994. V. 234. P. 53–83.

2. Сергеев В.М. Химическое взаимодействие углеродных материалов с кислородсодержащими газами // Химия твердого топлива. 1999. № 6. С. 66–71.

3. Balykin V.P. Zum einfluss der mischbedingungen auf die bildung der bindemittelschicht in kohlenstoffpech-kompositionen / Freiberger forschungshefte: Vorträge zum Bergund Hüttenmännischen Tag 1990 in Freiberg. Leipzig, 1992. S. 118–129.

4. Herawan S.G., Ahmad M.A., Putra A., Yusof A.A. Effect of CO2 flow rate on the Pinang frondbased activated carbon for methylene blue removal // The Scientific World Journal. Volume 2013. Article ID 545948, 6 pages. http://dx.doi.org/10.1155/2013/545948.

5. Ефремова О.А. Каталитические закономерности процессов газофазного окисления искусственных углеродных материалов: дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2006. 145 с.

6. Бакланова О.Н., Княжева О.А., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Талзи В.П., Лихолобов В.А., Суровикин Ю.В., Горбунова О.В. Влияние условий модификации углеродного материала Сибунит на изменение его текстуры // Химия твердого топлива. 2015. Т. 49. № 1. С. 23–27. DOI: 10.7868/S002311771501003X.

7. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Углеродные материалы семейства Сибунит и некоторые методы регулирования их свойств // Химия твердого топлива. 2014. Т. 48. № 6. С. 26. DOI: 10.7868/S0023117714060036.

8. Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Пучков С.С., Пьянова Л.Г. Регулирование свойств углеродных материалов семейства Сибунит для каталитических и сорбционных приложений // Материалы 10-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Россия, Москва, г. Троицк. 6–9 июня 2016 г. С. 52.

9. Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Седанова А.В. Модифицированные углеродные сорбенты: синтез, свойства и применение // Материалы 10-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Россия, Москва, г. Троицк. 6–9 июня 2016 г. С. 359.

10. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Ак-

меры кристаллитов исходного материала, можно заранее прогнозировать характер процесса, протекающего при окислении дисперсных углеродных материалов: будет ли преобладать при окислении порообразование или обгар.

## **References:**

1. Henschke B., Schubert H., Blocker J., Atamny F., Schlogi R. Mechanistic aspects of the reaction between carbon and oxygen. *Thermochim. Acta.* 1994; 234: 53-83.

2. Sergeev V.M. Chemical interaction of carbon materials with oxygen-containing gases. *Khimiya tverdogo topliva* = Solid Fuel Chemistry. 1999; 6: 66-71. (in Russ.)

3. Balykin V.P. Zum einfluss der mischbedingungen auf die bildung der bindemittelschicht in kohlenstoffpech-kompositionen. Freiberger forschungshefte: Vorträge zum Bergund Hüttenmännischen Tag 1990 in Freiberg. Leipzig, 1992. S. 118-129.

4. Herawan S.G., Ahmad M.A., Putra A., Yusof A.A. Effect of CO2 flow rate on the Pinang frondbased activated carbon for methylene blue removal. *The Scientific World Journal.* Volume 2013. Article ID 545948, 6 pages. http://dx.doi.org/10.1155/2013/545948.

5. Efremova O.A. Catalytic regularities of gasphase oxidation of artificial carbon materials: Ph.D. (Eng.) Thesis. Chelyabinsk, 2006. 145 p. (in Russ.)

6. Baklanova O.N., Knyazeva O.A., Drozdov V.A., Gulyaeva T.I., Talzi V.P., Likholobov V.A., Surovikin Yu.V., Gorbunova O.V. Effect of the modification conditions of the carbon material Sibunit on its texture changes. *Solid Fuel Chemistry*. 2015; 49(1): 20-24. DOI: 10.7868/S002311771501003X.

7. Plaksin G.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. Carbon materials from the Sibunit family and methods for controlling their properties. *Solid Fuel Chemistry*. 2014; 48(6): 349-355. DOI: 10.7868/ S0023117714060036.

8. Baklanova O.N., Likholobov V.A., Lavrenov A.V., Puchkov S.S., Pyanova L.G. Carbon materials properties regulation of the Sibunit family for catalytic and sorption applications. *Proceed. of the 10<sup>th</sup> Int. Conf. "Carbon: Fundamental Problems of Science, Materials Science, Technology". Russia, Moscow, Troitsk. 6–9* June 2016. P. 52. (in Russ.)

9. Pyanova L.G., Baklanova O.N., Likholobov V.A., Lavrenov A.V., Sedanova A.V. Modified carbon sorbents: Synthesis, properties and application. *Proceed.* of the 10<sup>th</sup> Int. Conf. "Carbon: Fundamental Problems of Science, Materials Science, Technology". Russia, Moscow, Troitsk. 6–9 June 2016. P. 359. (in Russ.)

10. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Active carbons of Russia. Moscow: Metallurgiya Publ., 2000. 352 p. (in Russ). тивные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.

11. Теснер П.А., Головина Н.Б., Городецкий А.Е. Кинетика образования пироуглерода из метана // Химия твердого топлива. 1976. № 1. С. 129–135.

12. Пешнев Б.В., Филимонов А.С., Баулин С.В., Следзь О.С., Асилова Н.Ю. Механизм образования пироуглерода в процессе пиролиза углеводородного сырья // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 4. С. 36–42.

13. Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Суровикин Ю.В., Трофимова Н.Н., Асилова Н.Ю. Влияние углеродной поверхности на закономерности образования пироуглерода // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 6. С. 99-102.

14. Пешнев Б.В. Технология получения высокоадсорбционных материалов на основе углеродных нановолокон: дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2007. 288 с.

15. Печуро Н.С., Песин О.Ю., Эстрин Р.И., Ройтер Л.А. Метод комплексного анализа саж (метод «КомпАС») // Промышленность синтетического каучука, шин и резиновых технических изделий. 1987. № 2. С. 16–19. 11. Tesner P.A., Golovina N.B., Gorodetskii A.E. Kinetics of the formation of pyrolytic carbon from methane. *Khimiya tverdogo topliva* = Solid Fuel Chemistry. 1976. 1: 129-135. (in Russ.)

12. Peshnev B.V., Filimonov A.S., Baulin S.V., Sledz O.S., Asilova N.Yu. The pyrocarbon formation mechanism during the hydrocarbon pyrolysis process. Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies. 2017; 12(4): 36-42. (in Russ.)

13. Filimonov A.S., Peshnev B.V., Surovikin Yu.V., Trofimova N.N., Asilova N.Yu. Carbon surface influence on the pyrocarbon formation regularities. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2014; 12(6): 99-102. (in Russ).

14. Peshnev B.V. Technology for obtaining highly absorbent materials based on carbon nanofibers: D.Sc. (Eng.) Thesis. Moscow, 2007. 288 p. (in Russ.)

15. Pechuro N.S., Pesin O.Yu., Estrin R.I., Roiter L.A. The method of complex analysis of soot (method "COMPAS"). *Promyshlennost'sinteticheskogo kauchuka, shin i rezinovikh tekhnicheskikh izdelij* (Industry of Synthetic Rubber, Tires and Rubber Technical Products). 1987; 2: 16-19. (in Russ.)

## Об авторах

**Нгуен Ван Хуи,** аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Филимонов Алексей Сергеевич,** ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Пешнев Борис Владимирович,** доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Николаев Александр Игоревич,** доктор технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова 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:

**Van Huy Nguyen,** Postgraduate Student, A.N. Bashkirov Chair of Petrochemical Synthesis and Synthetic Liquid Fuel Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Alexey S. Filimonov,** Assistant of Professor, A.N. Bashkirov Chair of Petrochemical Synthesis and Synthetic Liquid Fuel Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Boris V. Peshnev,** D.Sc. (Eng.), Professor, A.N. Bashkirov Chair of Petrochemical Synthesis and Synthetic Liquid Fuel Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Alexander I. Nikolaev,** D.Sc. (Eng.), Associate Professor, A.N. Bashkirov Chair of Petrochemical Synthesis and Synthetic Liquid Fuel Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

УДК 553.493:662.725+553.491+553.493.54

## ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПИРОХЛОР-МОНАЦИТ-ГЁТИТОВЫХ РУД

## Н.А. Пермякова<sup>1,2,@</sup>, Е.И. Лысакова<sup>1</sup>, С.И. Ануфриева<sup>2</sup>, Е.Г. Лихникевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского, Москва, 119017 Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: permyakovana@mitht.ru

Работа посвящена выявлению особенностей поведения редкоземельных металлов при гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского рудного поля, являющегося потенциальным источником получения РЗМ. Указанные руды практически необогатимы. Предложены гидрометаллургические методы их комплексной переработки. Изучено агитационное и автоклавное азотнокислое выщелачивание в зависимости от таких технологических параметров, как температура, концентрация HNO<sub>3</sub>, продолжительность процесса, отношение Т:Ж и др. Рассмотрена возможность перевода марганца, в значительных количествах присутствующего в руде, в азотнокислый раствор пероксидом водорода. На основании результатов проведенных исследований дана оценка распределения РЗМ по продуктам гидрометаллургического передела. Выявлено, что при агитационном выщелачивании имеет место неполное вскрытие рудного материала: степень извлечения РЗМ в раствор составляет в среднем 60%. Решена задача очистки азотнокислых растворов от фосфора, затрудняющего последующее экстракционное извлечение и разделение ионов РЗМ, которые образуют с фосфором прочные комплексы. Удаление фосфора из раствора достигается путем проведения процесса под давлением при повышенных температурах (200–230 °C). Установлено, что оптимальными условиями разложения, обеспечивающими перевод почти 99% РЗМ в азотнокислый раствор, являются: автоклавное выщелачивание 25%-ым раствором HNO₂, крупность руды -0.071 мм; 5% об. H₂O₂; t (160 °C) = 1 ч; t (230 °C) = 1 ч, последовательное повышение температуры от 160 до 230 °C; Т:Ж=1:8. Автоклавное азотнокислое выщелачивание позволяет обеспечить отделение РЗМ от основной части железа, фосфора и ниобия.

**Ключевые слова:** пирохлор-монацит-гётитовые руды, редкоземельные металлы, агитационное выщелачивание, автоклавное выщелачивание, азотная кислота, обесфосфоривание, пероксид водорода.

**Для цитирования:** Пермякова Н.А., Лысакова Е.И., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г. Поведение редкоземельных металлов при гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 64-71.

## BEHAVIOR OF RARE-EARTH METALS IN HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF PYROCHLOR-MONAZITE-GOETHITE ORES

## N.A. Permyakova<sup>1,2,@</sup>, E.I. Lysakova<sup>1</sup>, S.I. Anufrieva<sup>2</sup>, E.G. Likhnikevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>N.M. Fedorovsky All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources, Moscow 119017, Russia

<sup>®</sup>Corresponding author e-mail: permyakovana@mitht.ru

The article is dedicated to finding out the specific features of the behavior of rare-earth metals in hydrometallurgical processing of pyrochlore-monazite-goetite ores of the Chuktukonsky ore field is shown in the work. Chuktukonsky ore field is a potential source of rare earth metals. The mentioned ores are practically unenforceable. Hydrometallurgical methods for their complex processing were suggested. Agitational and autoclave nitric acid leaching depending on such technological parameters as temperature, HNO<sub>3</sub> concentration, process duration, S:L ratio and the use of  $H_2O_3$  were studied. The possibility of transferring manganese (that is present in a significant amount in the ore) into a nitric acid solution by hydrogen peroxide was considered. Based on the results of the conducted studies, the distribution of REM in the products of the hydrometallurgical conversion of pyrochlore-monazitegoetite ore was estimated. It was found out that incomplete opening of the ore material was observed during agitational leaching: average REM recovery into the solution is 60%. The study made it possible to solve the problem of purifying nitric acid solutions from phosphorus that hinders the subsequent extraction and separation of rare earth metal ions forming strong complexes with rare earths. Removal of phosphorus from the solution was achieved by conducting the process under pressure at elevated temperatures (200-230 °C). It was found that the optimal decomposition conditions ensuring the transfer of almost 99% of the REM into the nitric acid solution are: 25% solution of HNO,, ore size – 0.071 mm; 5% by volume  $H_2O_3$ ;  $t(160 \,^{\circ}C) = 1$  h;  $t(230 \,^{\circ}C) = 1$  h, gradual temperature increase from 160 to 230 °C; S:L = 1:8. Autoclave nitric-acid leaching allows selecting rare earth metals from the main part of iron, phosphorus and niobium.

*Keywords:* pyrochlor-monazite-goethite ores, rare-earth metals, agitational leaching, autoclave leaching, nitric acid, dephosphorization, hydrogen peroxide.

**For citation:** Permyakova N.A., Lysakova E.I., Anufrieva S.I., Likhnikevich E.G. Behavior of rare-earth metals in hydrometallurgical processing of pyrochlor-monazite-goethite ores. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 64-71. (in Russ.)

#### Введение

Уникальные физико-химические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) определяют возможность их широкого использования как в виде коллективного редкоземельного концентрата, так и в виде индивидуальных металлов. Они активно вовлечены в сферу высокотехнологичных производств: сегодня РЗМ играют исключительно важную роль в развитии современных и перспективных технологий в электронике, «зеленой» энергетике, военной и аэрокосмической промышленности и т.п. [1].

Россия располагает мощным минерально-сырьевым потенциалом РЗМ. Запасы РЗМ учтены Госбалансом в 17 месторождениях, в том числе в 4 комплексных месторождениях, в которых РЗМ - основной компонент: Ловозерское, Катугинское, Томторское и Чуктуконское. Однако из 17 месторождений РЗМ в настоящее время разрабатывают только одно – Ловозерское, в котором РЗМ выступают основными полезными компонентами наряду с танталом, ниобием и титаном [2, 3]. Таким образом, для восстановления и дальнейшего развития промышленного производства РЗМ Россия остро нуждается в освоении и разработке новых месторождений. Потенциальным источником получения РЗМ могут стать пирохлор-монацит-гётитовые руды Чуктуконского рудного поля. Среднее содержание РЗМ в этих рудах колеблется в интервале 5.11-5.34%. Руды содержат всю сумму РЗМ, причем доминирующую роль играют элементы цериевой подгруппы.

Главными породообразующими минералами руд Чуктуконского месторождения являются оксиды и гидроксиды железа (гётит, гематит) и марганца (пиролюзит, псиломелан). Минералы РЗМ представлены флоренситом и монацитом. Ниобиевую минерализацию несут минералы группы пирохлора, представленные стронциевой, бариевой и цериевой разновидностями. Железистые минералы по содержанию значительно превалируют над пирохлором и монацитом [4]. Следует отметить, что указанные руды практически необогатимы вследствие высокой дисперсности минералов, образования сложных типов срастаний гидроксидов железа с пирохлором, монацитом, тонких прорастаний с минералами группы крандаллита, повышенной хрупкости пирохлора и склонности его к переизмельчению. Поэтому при разработке технологии и выборе метода переработки руды, который позволит достичь полного раскрытия рудного материала и добиться высоких показателей извлечения, необходимо учитывать его текстурно-структурные особенности.

При разработке технологии комплексной переработки пирохлор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского рудного поля исследованы гидрометаллургические методы [5–7], которые являются более экономичными по сравнению с пирометаллургическими, а также дают возможность с высокими технологическими показателями селективно извлекать ценные компоненты в продукты гидрометаллургического передела. Цель работы – определение оптимальных режимов переработки пирохлор-монацит-гётитовых руд гидрометаллургическим методом и оценка распределения РЗМ по продуктам гидрометаллургического передела.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования служила рудная проба, отобранная на Чуктуконском рудном поле, минеральный состав которой представлен в табл. 1<sup>1</sup>.

Таблица 1. Минеральный состав пробы руды Чуктуконского рудного поля

Минерал	Теоретическая формула	Содержание, % масс.
Гетит	FeO(OH)	40
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
Минералы группы крандаллита	CaAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )(PO <sub>3</sub> OH)(OH) <sub>6</sub>	9
Монацит	(Ce,La,Nd,Th)PO <sub>4</sub>	11
Пирохлор	(NaCa) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F)	1
Апатит (франколит)	(Ca,Sr) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,OH,Cl)	0.5
Кварц	SiO <sub>2</sub>	1
Анатаз	TiO <sub>2</sub>	0.5
Пиролюзит	MnO <sub>2</sub>	4
Голландит	MnBaMn <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	1
Псиломелан	mMnO·MnO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	3–5

Выщелачивание проводили водными растворами технической 57%-ной азотной кислоты (ОСТ 113-03-270-90). Ввиду наличия в руде значительного количества марганца (1.51–27.11% MnO) целесообразно рассматривать также возможность его извлечения из азотнокислых растворов. Для перевода марганца в раствор использовали 37%-ный технический пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) марки А.

Агитационное выщелачивание вели в стеклянном стакане, снабженном механической стеклянной мешалкой, автоклавное – в стальных (сталь марки Ст-3) автоклавных бомбочках вместимостью 70 см<sup>3</sup> (рис. 1). Они состоят из корпуса (1), закрывающегося



Рис. 1. Автоклавная бомбочка.

пробкой (3). Герметизация достигается с помощью уплотнительного кольца из фторопласта (5), прижимного кольца (4) и накидной гайки (2). Коэффициент заполнения автоклавной бомбочки 0.7; скорость вращения 30–40 об/мин.

На рис. 2 приведена схема установки для автоклавного вскрытия. Стальные бомбочки (рис. 1) закрепляются в гнездах перпендикулярно к валу (10), вращающемуся внутри воздушного термостата (3), представляющего собой разъемную электропечь. Вал приводится в движение с помощью электродвигателя (8) посредством редуктора (7). Для измерения и регулирования температуры используется пироме-



Рис. 2. Установка для автоклавного выщелачивания.

<sup>1</sup>Минеральный и химический состав рудной пробы устанавливали в аналитическом сертификационном испытательном центре ФГБУ «ВИМС» методом рентгенофазового анализа и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой, соответственно.

трический милливольтметр со шкалой 0–400 °С (6) в комплекте с термопарой (2) и реле (4). Контрольный термометр (5) служит для точного измерения температуры. Автоклавы с приводом укреплены на подвижной каретке (8). Вся установка монтируется на сварной подставке (1).

Измельченную руду и выщелачивающий раствор загружали в автоклавную бомбочку, помещали в термостат, где и выдерживали при заданных условиях опытов. Перемешивание пульпы обеспечивает вращение автоклавной бомбочки «через голову». По завершении опыта автоклавную бомбочку охлаждали в течение 3-5 мин в проточной холодной воде, открывали и фильтрацией отделяли жидкую фазу от нерастворившегося остатка. Фильтрат и нерастворившийся остаток анализировали на содержание ценных компонентов.

## Результаты и их обсуждение

Как показали предварительные исследования [8, 9], перспективным методом вскрытия пирохлор-монацит-гётитовых руд является азотнокислое выщелачивание. Выбор азотной кислоты в качестве вскрывающего реагента для гидрометаллургической переработки, с одной стороны, обусловлен особенностями ее взаимодействия с рудными минералами [10], с другой – предопределяет возможность разделения РЗМ экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ) из азотнокислых растворов, успешно зарекомендовавшей себя в промышленной практике. Для оценки поведения РЗМ при гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд были проведены исследования на пробе руды, характеризующейся повышенным содержанием не только РЗМ, но и таких элементов, как ниобий, марганец, железо и фосфор, % масс.: 0.98 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 12.0 Mn; 3.90  $P_2O_5$ ; 34.0 Fe; 5.55  $\Sigma$ P3M; 0.14 Y; 0.050 Th; 3.47 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.68 TiO<sub>2</sub>. Цериевая подгруппа РЗМ в этой пробе превалирует над иттриевой и составляет порядка 98%. Основная доля (~95%) РЗМ цериевой подгруппы приходится на лантан, церий, празеодим, неодим.

С целью определения оптимальных условий разложения руды исследовали влияние концентрации азотной кислоты (10–56%), продолжительности выщелачивания (1–3 ч), крупности исходной руды (-0.071 мм; -0.2 мм), температуры автоклавного выщелачивания (от 140–160 до 210–230 °C) на показатели извлечения ценных компонентов в раствор (РЗМ, Мп).

Установлено, что при агитационном выщелачивании наблюдается неполное вскрытие рудного материала, а степень извлечения РЗМ в раствор составляет в среднем 60%. Кроме того, с увеличением концентрации HNO, до 56% (табл. 2) и продолжительности агитационного выщелачивания до 3 ч (табл. 3) повышается степень извлечения в раствор не только РЗМ, но и фосфора, и железа. Указанные примеси в дальнейшем могут отрицательно сказаться на процессе экстракции. Извлечение марганца в раствор не превышает 40% даже при условии добавления в выщелачивающий раствор Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (табл. 4), что, по всей видимости, связано с разложением пероксида водорода на воздухе, в отличие от проведения процесса в герметично закрытой аппаратуре (автоклаве).

При гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд необходимо решить задачу очистки азотнокислых растворов от фосфора, затрудняющего экстракционное извлечение и разделение РЗМ вследствие комплексообразования.

Таблица 2. Влияние концентрации HNO	з на показатели извлечения ценнь	ых компонентов в раств	ор при агитационном
выщелач	ивании: крупность руды -0.071	мм, Т:Ж = 1:4, t = 80±	5 °С, т = 1 ч, 5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Концентрация	Степень извлечения полезного компонента в раствор, %					
азотной кислоты	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∑РЗО*	
20%	25.1	30.4	10.5	13.8	50.0	
25%	35.2	40.4	13.7	11.3	67.4	
56%	39.8	53.2	18.4	0	88.2	

\*∑РЗО – сумма оксидов РЗМ.

**Таблица 3.** Влияние продолжительности процесса на показатели извлечения ценных компонентов в раствор при агитационном выщелачивании: крупность руды -0.071 мм, Т:Ж = 1:4, t = 80±5 °C, C<sub>HNO3</sub> = 25%, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Продолжительность	Степень извлечения полезного компонента в раствор, %				
процесса	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∑РЗО*
1 ч	35.2	40.4	13.7	11.3	67.4
2 ч	36.4	45.7	19.1	8.3	81.1
3 ч	40.3	55.2	35.4	1.4	89.0

Присутствие пероксида	Степень извлечения полезного компонента в раствор, %				
водорода в выщелачивающем растворе	MnO	$P_2O_5$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∑РЗО
с добавлением $H_2O_2$	35.2	40.4	13.7	11.3	67.4
без добавления $H_2O_2$	14.5	32.0	10.9	2.9	62.7

**Таблица 4.** Влияние  $H_2O_2$  на показатели извлечения ценных компонентов в раствор при агитационном выщелачивании: крупность руды -0.071 мм, Т:Ж = 1:4, t = 80±5 °C,  $\tau$  = 1 ч,  $C_{HNO3} = 25\%$ 

Удаление фосфора из раствора достигается проведением процесса под давлением при повышенных температурах (200–230 °С). В этом случае образуется оксид железа(III), а фосфор осаждается в виде малорастворимых гидроксофосфатов железа:

$$MPO_{4(TB)} + 3(H^{+} + NO^{-3})_{(p-p)} \rightarrow (M_{3}^{+} + 3NO^{-3})_{(p-p)} + H_{3}PO_{4(p-p)}$$
(1)

$$8H_{3}PO_{4(p-p)} + 5Fe_{2}O_{3(TB)} \rightarrow 2Fe_{5}(PO_{4})_{4}(OH)_{3(TB)} + 9H_{2}O$$
(2)

$$2(Fe^{3+} + 3NO^{-3})_{(p-p)} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_{3(TB)} + 6(H^+ + NO^{-3})_{(p-p)}$$
(3)

В связи с этим последовательное повышение температуры автоклавного выщелачивания от 140–160 до 200–230 °С будет способствовать более полному концентрированию фосфора и железа в нерастворимом остатке и позволит уже на следующей стадии извлекать РЗМ из обесфосфоренных азотнокислых растворов экстракцией трибутилфосфатом [5].

Уменьшение крупности руды от -0.2 до -0.071 мм практически не влияет на показатели извлечения ценных компонентов (MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, оксиды P3M).

Увеличение продолжительности выщелачивания от 0.5 до 1 ч при увеличении температуры до 210–230 °С (процесс в автоклавных условиях) способствует повышению степени извлечения РЗМ в раствор от 73 до 89% (табл. 5). Однако дальнейшее увеличение продолжительности выщелачивания до 3 ч с одновременным повышением температуры до 230 °C сопровождается уменьшением степени извлечения РЗМ от 89 до 47%, что может быть связано либо с окислением Ce<sup>3+</sup> до Ce<sup>4+</sup>, либо с осаждением оксидов РЗМ на развитой поверхности железосодержащих минералов.

В табл. 6–8 приведены данные по влиянию расхода реагента (Т:Ж), концентрации HNO<sub>3</sub>, введения пероксида водорода на показатели извлечения при автоклавном выщелачивании (выделены условия максимального извлечения).

Из представленных данных видно, что увеличение соотношения Т:Ж до 1:8 и концентрации азотной кислоты до 25% приводит к повышению степени извлечения ∑РЗМ в раствор от 30% до практически количественного. Введение пероксида водорода (2.5–7.5% об.) практически не оказывает влияния на

**Таблица 5.** Влияние продолжительности процесса на показатели извлечения ценных компонентов в раствор при автоклавном выщелачивании: крупность руды -0.071 мм, Т:Ж = 1:4, t = 160–230 °C, C<sub>HNO3</sub> = 25%, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Продолжительность процесса,	Степень извлечения полезного компонента в раствор, %				
ч (температура, °С)	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∑РЗО
0.5 (160 °С) + 0.5 (230 °С) = 1 ч	94.0	53.5	30.0	25.08	72.7
1 (160 °С) + 1 (230 °С) = 2 ч	94.3	0	13.9	7.39	89.2
1 (160 °C) + 2 (230 °C) = 3 ч	94.2	36.6	25.2	24.0	47.4

Таблица 6. Влияние расхода реагента (Т:Ж) на показатели извлечения ценных компонентов в раствор при автоклавном выщелачивании: крупность руды -0.071 мм, 1 ч (160 °C) + 1 ч (230 °C), С<sub>нхоз</sub> = 25%, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Отношение Т:Ж	Степень извлечения полезного компонента в раствор, %				
	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∑РЗО
1:2	78.0	2.46	26.8	19.9	57.6
1:4	94.3	0	13.9	7.39	89.2
1:6	92.3	6.35	30.8	13.0	88.6
1:8	96.2	0	1.53	0	100

Таблица 7. Влияние концентрации HNO <sub>3</sub>	на показатели извлечения	ценных компонентов	в раствор при автоклави	IOM
выщелачивании: кру	/пность руды -0.071 мм, 1	I ч (160 °C) + 1 ч (2	30 °С), Т:Ж=1:4; 5% Н	,0,

Концентрация	Степень извлечения полезного компонента в раствор, %				
азотной кислоты	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∑РЗО
10%	96.0	11.7	8.73	5.64	30.25
18%	96.3	23.0	12.2	7.07	52.1
25%	94.8	2.14	21.7	15.8	90.2

**Таблица 8.** Влияние добавок H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на показатели извлечения ценных компонентов в раствор при автоклавном выщелачивании: крупность руды -0.071 мм, 1 ч (160 °C) + 1 ч (230 °C), T:Ж=1:4, C<sub>HNO3</sub> = 25%

Присутствие пероксида	Степень извлечения полезного компонента в раствор, %				
водорода в выщелачивающем растворе	MnO	$P_2O_5$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	∑РЗО
Без добавления $H_2O_2$	16.3	92.7	19.6	16.9	84.2
С добавлением $H_2O_2$	94.3	0	13.9	7.39	89.2

степень извлечения P3M в раствор, но степень извлечения марганца в раствор возрастает от 16 до 94% за счет перевода его в кислоторастворимую форму по реакции:

$$MnO_2 + 2HNO_3 + H_2O_2 = Mn(NO_3)_2 + O_2 + 2H_2O_3$$

#### Заключение

Нами выявлены особенности поведения P3M при гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд, руководствуясь которыми можно определить оптимальные режимы переработки сырья подобного состава с целью получения качественных промежуточных и товарных продуктов переработки, а также показать эффективность и целесообразность выбранной технологии переработки сырья. Установлено, что:

 для разложения пирохлор-монацит-гётитовых руд оправданно и целесообразно применение автоклавного режима выщелачивания, при котором удается достичь отделения РЗМ и марганца от железа, фосфора и ниобия;

- оптимальными условиями разложения пирохлор-монацит-гётитовых руд являются: 25%-ный раствор HNO<sub>3</sub>, крупность руды -0.071 мм; 5%  $H_2O_2$ ;  $\tau$  (160 °C) = 1 ч;  $\tau$  (230 °C) = 1 ч, последовательное повы-

## Список литературы

1. Быховский Л.З., Левченко Е.Н., Онтоева Т.Д., Пикалова В.С., Рогожин А.А. Перспективы обеспечения потребностей высокотехнологичных производств России редкометалльным минеральным сырьем // Разведка и охрана недр. 2016. № 9. С. 106–115.

2. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И. О перспективах и очередности освоения минерально-сырьевого потенциала редкоземельного и (4)

шение температуры от 160 до 230 °C; Т: $\mathcal{K} = 1:8$ , при этом степень извлечения в раствор  $\Sigma$ P3M составила почти 99%, MnO – 95-96%; Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 1-2%;

 ниобий, железо и фосфор практически полностью концентрируются в кеке выщелачивания, который может быть переработан щелочными [11] или сольвометаллургическими [12–14] методами с получением ликвидной товарной продукции.

Следует отметить, что помимо сложного характера руд Чуктуконского рудного поля, характерной их чертой является радиоактивность, обусловленная наличием урана, тория и продуктов их распада. Содержание радиоактивных металлов в руде составляет порядка 0.1-0.2% по оксиду тория и около 0.01% по оксиду урана. При автоклавном азотнокислотном выщелачивании в оптимальных условиях радиоактивные примеси полностью концентрируются в азотнокислом растворе и впоследствии могут быть удалены гидролизом или экстракцией по стандартным технологиям.

### **References:**

1. Bykhovskiy L.Z., Levchenko E.N., Ontoeva T.D., Picalova V.S., Rogozhin A.A. Prospects for high-tech industries Russia needs rare metal mineral raw materials. *Razvedka i okhrana nedr* (Prospect and Protection of Mineral Resources). 2016; (9): 106-115. (in Russ.).

2. Bykhovskiy L.Z., Potanin S.D., Kotelnikov E.I. On the prospects and priorities for developing the mineral and raw materials potential rare-earth and scandium raw скандиевого сырья России // Разведка и охрана недр. 2016. № 8. С. 3–8.

3. Быховский Л.З., Архипова Н.А. Рудная база стратегических редких металлов России: состояние, перспективы освоения и развития // Горный журнал. 2017. № 7. С. 4–9.

4. Лихникевич Е.Г., Пермякова Н.А., Сычева Н.А. Особенности поведения марганца и редкоземельных элементов при гидрометаллургической переработке комплексных редкометалльно-редкоземельных руд // Разведка и охрана недр. 2016. № 7. С. 51–54.

5. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М. [и др.] Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга I: Учебник для вузов. М.: МИСИС, 1996. 376 с.

6. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 432 с.

7. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. Учебное пособие для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.

8. Кузьмин В.И., Шабанов В.Ф., Кузьмин Д.В. Способ переработки железистых редкоземельных фосфатных руд: пат. 2551332 Рос. Федерация. № 2013153434/02; заявл. 02.12.2013; опубл. 20.05.2015. Бюл. № 14.

9. Лихникевич Е.Г., Петрова Н.В., Михайлова Н.С. [и др.] Комплексная переработка ниобий-редкоземельно-фосфатных руд гидрометаллургическим способом // Разведка и охрана недр. 1999. № 1. С.42–43.

10. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2009. 543 с.

11. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. Ниобий и тантал. М.: Металлургия, 1990. 296 с.

12. Чекмарев А.М. Сольвометаллургия – перспективное направление металлургии редких и цветных металлов. М.: ЗАО «Изд-во Атомиздат», 2004. 190 с.

13. Громов П.Б., Муждабаева М.А., Копкова Е.К., Серба Н.В. Извлечение ниобия и тантала при разложении висмутотанталита минеральными кислотами // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 28–33.

14. Громов П.Б., Дрогобужская С.В., Копкова Е.К., Муждабаева М.А. Выщелачивание ниобия(V) и тантала(V) из плюмбомикролита неводным растворителем на основе одноатомных алифатических спиртов // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 1. С. 39–45.

materials of Russia. *Razvedka i okhrana nedr* (Prospect and Protection of Mineral Resources). 2016; (8): 3-8. (in Russ.).

3. Bykhovskiy L. Z., Arkhipova N. A. Ore base of strategic rare metals of Russia: State, prospects for development and development. *Gornyi zhurnal* (Mining Journal). 2017; (7): 4-9. (in Russ.).

4. Likhnikevich E.G., Permyakova N.A., Sycheva N.A. The behavior of manganese and rare earth elements in the hudrometallurgical processing of complex raremetal-rare-earth ores. *Razvedka i okhrana nedr* (Prospect and Protection of Mineral Resources). 2016; (7): 51-54. (in Russ.).

5. Korovin S.S., Zimina G.V., Reznik A.M. [et al.] Rare and scattered elements. Chemistry and technology. In three books. Book I. Moscow: MISIS Publ., 1996. 376 p. (in Russ.).

6. Zelikman A.N., Korshunov B.G. Metallurgy of rare metals. 2nd edition. Moscow: Metallurgiya Publ., 1991. 432 p. (in Russ.).

7. Vol'dman G.M., Zelikman A.N. The theory of hydrometallurgical processes. 4th edition. Moscow: Intermet Engineering Publ., 2003. 464 p. (in Russ.).

8. Kuzmin V.I., Shabanov V.F., Kuzmin D.V. Method for processing ferrous rare-earth phosphate ores: pat. 2551332 Russian Federation. No. 2013153434/02; filled 02.12.2013; publ. 20.05.2015.

9. Likhnikevich E.G., Petrova N.V., Mikchailova N.S. [et al.] Complex processing of niobium-rare-earthphosphate ores by hydrometallurgical method. *Razvedka i okhrana nedr* (Prospect and Protection of Mineral Resources). 1999. (1): 42-43. (in Russ.).

10. Philippov A.P., Nesterov Yu.V. Redox processes and intensification of metal leaching. Moscow: Publishing House "Ruda i Metally" ("Ore and Metals"), 2009. 543 p. (in Russ.).

11. Zelikman A.N., Korshunov B.G., Elyutin A.V., Zakharov A.M. Niobium and tantalum. Moscow: Metallurgiya Publ., 1990. 296 p. (in Russ.).

12. Chekmarev A.M. Solvometallurgy-perspective direction of metallurgy of rare and non-ferrous metals. Moscow: Atomizdat Publ., 2004. 190 p. (in Russ.).

13. Gromov P.B., Muzhdabaeva M.A., Kopkova E.K., Serba N.V. Extraction of niobium and tantalum at decomposition of the vismutotantalit mineral acids. *Tsvetnye metally* (Non-Ferrous Metals). 2018; (1): 28-33 (in Russ.).

14. Gromov P.B., Drogobuzhskaya S.V., Kopkova E.K., Muzhdabaeva M.A. Leaching of niobium(V) and tantalum(V) from plumbomicrolita non-aqueous-based solvent of monohydric aliphatic alcohols. *Khimicheskaya tekhnologiya* (Chemical Technology). 2015; 16(1): 39-45. (in Russ.).

## Об авторах:

**Пермякова Наталия Анатольевна,** аспирант кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д.86); младший научный сотрудник технологического отдела ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского (119017, Россия, Москва, пер. Старомонетный, д.31).

**Лысакова Елена Иосифовна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Ануфриева Светлана Ивановна**, кандидат химических наук, заведующий технологическим отделом ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского (119017, Россия, Москва, пер. Старомонетный, д. 31).

**Лихникевич Елена Германовна,** кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник технологического отдела ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского (119017, Россия, Москва, пер. Старомонетный, д. 31).

#### About the authors:

**Nataliya A. Permyakova,** Postgraduate Student, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanosized and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia); Junior Research Assistant of the Technological Department, N.M. Fedorovsky All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources (31, Staromonetny per., Moscow 119017, Russia).

**Elena I. Lysakova**, Ph.D. (Chem.), Docent, Associate Professor of K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanosized and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Svetlana I. Anufrieva**, Ph.D. (Chem.), Chief of the Technological Department, N.M. Fedorovsky All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources (31, Staromonetry per., Moscow 119017, Russia).

**Elena G. Likhnikevich,** Ph.D. (Eng.), Leading Researcher of the Technological Department, N.M. Fedorovsky All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources (31, Staromonetny per., Moscow 119017, Russia).

УДК 678.674:679.7.022.45

## РАСТРЕСКИВАНИЕ ЛИСТОВОГО МОНОЛИТНОГО ПОЛИКАРБОНАТА В НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

## А.В. Марков<sup>*a*</sup>, П.А. Семеняк

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

В работе исследовался процесс растрескивания листового монолитного поликарбоната, ускоренный воздействием внешнего напряжения. Растрескивание поликарбонатных органических стекол при эксплуатации, приводящее к падению ударной прочности и прозрачности, является их главным недостатком. Основную роль в ускорении процесса растрескивания играют напряжения, возникающие при их формовании и монтаже. Целью данной работы являлось исследование зависимости времени начала растрескивания от величины напряжения, приложенного к листовому монолитному поликарбонату. Это делает возможным прогнозирование срока службы поликарбонатных изделий. Эксперименты проводились на воздухе и в контакте с адсорбционно-активной средой (смесью толуола и н-пропанола). Приложенные к образцам напряжения изменялись в диапазоне от 25 до 55 МПа.

Показано, что зависимость времени начала растрескивания поликарбоната от величины приложенного напряжения может быть описана известным экспоненциальным уравнением Журкова. Рассчитаны коэффициенты этого уравнения для процессов растрескивания на воздухе и в контакте с адсорбционно-активной жидкостью. Установлено, что величина энергии активации процесса растрескивания поликарбоната (129.5 кДж/моль) близка по величине энергии активации термоокислительной деструкции (около 145-155 кДж/моль). В контакте с адсорбционно-активной смесью толуола (25% мас.) и н-пропанола величина энергии активаций растрескивания снижается до 99.5 кДж/моль. Одновременно структурный коэффициент в уравнении Журкова («активационный объем») увеличивается с 1.45 до 2.45 нм<sup>3</sup>.

Анализ полученных результатов позволил сделать прогноз о сроках эксплуатации листов монолитного поликарбоната и изделий из них при различных действующих напряжениях.

**Ключевые слова:** поликарбонатный лист, напряжение, растрескивание, уравнение *Журкова, толуол, н-пропанол.* 

**Для цитирования:** Марков А.В., Семеняк П.А. Растрескивание листового монолитного поликарбоната в напряженном состоянии // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 72-78.

# CRACKING OF MONOLITHIC POLYCARBONATE SHEETS IN A STRESSED STATE

## A.V. Markov<sup>®</sup>, P.A. Semenyak

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia @Corresponding author e-mail: markov@mirea.ru
The accelerated stress cracking of monolithic polycarbonate sheets was investigated. Cracking of polycarbonate organic glasses during operation leading to a drop in impact strength and transparency is their main disadvantage. The main role in the acceleration of the process of cracking is played by the stresses that arise when they are formed and mounted. The aim of this work was to investigate the dependence of the cracking start time on the stress applied to the sheet monolithic polycarbonate. This makes it possible to predict the lifetime of polycarbonate products. The experiments were carried out in air and in contact with an adsorption-active medium (a mixture of toluene and n-propanol). The stresses applied to the samples varied in the range from 25 to 55 MPa.

It is shown that the dependence of the cracking start time of a polycarbonate on the applied stress can be described by Zhurkov exponential equation. The coefficients of this equation for the processes of cracking in air and in contact with the adsorption-active liquid are calculated. It is established that the activation energy of the polycarbonate cracking process (129.5 kJ/mol) is close in magnitude to the activation energy of the thermal-oxidative destruction (about 145-155 kJ/mol). In contact with the adsorption-active mixture of toluene (25% mass.) and n-propanol, the activation energy of the cracking is reduced to 98.5 kJ/mol. At the same time, the structural coefficient in the Zhurkov equation ("activation volume") increases from 1.45 to 2.45 nm<sup>3</sup>.

The analysis of the obtained results made it possible to predict the lifetime of monolithic polycarbonate sheets and products made of them at various operating stresses.

Keywords: polycarbonate sheet, stress cracking, Zhurkov equation, toluene, n-propanol.

**For citation:** Markov A.V., Semenyak P.A. Cracking of monolithic polycarbonate sheets in a stressed state. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 72-78. (in Russ.)

#### Введение

Появление микротрещин в органических стеклах при формовании, хранении и эксплуатации не только ухудшает прочностные характеристики изделий, но и снижает их прозрачность [1–3]. Это явление является серьезным недостатком изделий из листового монолитного поликарбоната (ПК), применение и мировое производство которого устойчиво растет, в том числе для остекления, и в настоящее время превышает 3.5 млн. тонн в год. В России листы и изделия из них составляют в структуре потребления ПК более 80% [4].

Процесс растрескивания оргстекол протекает в несколько стадий. На начальных стадиях растрескивания возникают нанотрещины размером менее 100 нм, не видимые глазом. Они не нарушают полностью целостность материала, но если продолжают расти, то превращаются в микротрещины или «крейзы» размером в несколько сотен микрометров. С этим связан оптический эффект «синевы» вследствие отражения света от возникающих микроповерхностей на границах воздух–полимер. Дальнейший рост микротрещин приводит к формированию макротрещин (трещин «серебра»), видимых невооруженным глазом, благодаря увеличению зеркальных поверхностей отражения. Этот этап растрескивания оргстекол заканчивается разрушением материала.

Процессы, связанные с растрескиванием органических стекол из полиметилметакрилата (ПММА), используемого с 40-ых годов прошлого века, достаточно хорошо исследованы [1, 2], чего нельзя сказать об органических стеклах из ПК. Эти исследования показали, что главной причиной явления растрескивания органических стекол являются напряжения: «внешние» механические, возникающие в изделиях из них при монтаже, и остаточные («внутренние») напряжения, которые возникают в них при формовании заготовок и изделий.

Возникновению первичных нанотрещин предшествуют радикальные процессы разрыва молекул полимера вследствие термоокислительной деструкции. Именно рост их числа и размеров до мактротрещин приводит к разрушению изделия. Очевидно, что времена начала растрескивания могут быть связаны с действующим напряжением уравнением Журкова для времен долговечности (разрушения) полимеров [5–7]. Поэтому аналогичное уравнение может быть применено и для описания процесса начала растрескивания – крейзообразования (т.):

$$\tau_c = \tau_0 e^{\frac{U_c - \alpha\sigma}{RT}} \tag{1}$$

где  $\tau_0$  – постоянная, связанная с частотой колебаний атомов молекул в тепловом движении,  $\tau_0 = 10^{-13}$  с; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, R = 8.31 Дж/(моль·К);  $\alpha$  – структурно-чувствительный параметр («активационный объем»), м<sup>3</sup>/моль;  $U_c$  – энергия активации процесса растрескивания, Дж/моль. Энергия активации растрескивания определяется прочностью химических связей полимера, как и энергии термоокислительной деструкции макромолекул  $U_{\rm ro}$ , которая для поликарбоната составляет 140–155 кДж/моль [8, 9]. Энергия напряжения, равная ασ (Дж/моль), способствует разрыву молекул и ускоряет растрескивание.

Существует и эмпирический подход к описанию процесса растрескивания, предложенный Гудимовым, который предложил использовать для описания зависимости времени растрескивания ( $\tau_c$ ) полиакрилатных оргстекол от действующего напряжения степенной закон [2]:

$$\tau_{c} = \theta \sigma^{-\gamma} \tag{2}$$

Эмпирические коэффициенты  $\theta$  и  $\gamma$  определяются на основе экспериментальных данных.

Целью данной работы являлось исследование зависимости времени начала растрескивания от величины напряжения, приложенного к листовому монолитному поликарбонату, для ее использования при прогнозировании срока службы ПК-изделий без растрескивания.

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образцы, вырезанные из листа монолитного бесцветного светостабилизированного поликарбоната Novattro производства ООО «СафПласт», Казань (ТУ 2246-03-81057157-2008). Образцы пластины толщиной 3.0±0.1 мм и шириной 30±1 мм вырезали вдоль направления экструзии листа.

Нагружение образцов проводили с использованием универсальной испытательной машины GoTechAL-7000 LA5 с приставкой для горизонтального деформирования образцов. Эта установка автоматически поддерживала постоянство напряжения после нагружения образца. Тензометрическая система универсальной испытательной машины позволяла проводить параллельное измерение нагрузки (P, H) и деформации ( $\varepsilon = l/l_o - 1$  в относительных единицах) с выводом информации на монитор компьютера. Деформация не превышала 5%. Зафиксированная в процессе испытания образцов нагрузка автоматически пересчитывалась в истинное напряжение ( $\sigma$ , МПа) по формуле:

$$\sigma = P(1+\varepsilon)/s_0 \tag{3}$$

где s<sub>0</sub> – начальное поперечное сечение образца, м<sup>2</sup>. Скорость деформирования составляла 1 %/с, что соответствовало скорости нагружения образца приблизительно 1 Па/с.

Для фиксации момента появления микротрещин в нагруженных образцах (освещенных под углом 45°) использовалась цифровая фотокамера Nikon с микрообъективом, настроенная на автоматическую периодическую фиксацию изображений через заданные промежутки времени (от 1 с) с использованием специального программного обеспечения.

По рекомендации одного из производителей аналогичных поликарбонатных листов EVONIK-RÖHM GmbH для оценки влияния адсорбционно-активной среды использовали методику смачивания образцов тестовой смесью *н*-пропанола (х.ч., ТУ 6-09-402-87) с 25% мас. толуола (х.ч., ТУ 2631-065-44493179-01). По данной методике допустимое время до начала растрескивания листового монолитного ПК при контакте с этой тестовой жидкостью не должно превышать 3 мин (180 с)<sup>1</sup>.

Использованная тестовая смесь толуола и *н*-пропанола наносилась на внешнюю светостабилизированную поверхность центральной части исследуемого образца на расстоянии не менее 5 мм от его краев (попадание тестовой смеси на края приводила к ускоренному росту краевых трещин). Для устранения испарения компонентов тестовой жидкости смоченная поверхность накрывалась прозрачным покровным стеклом. Появление микротрещин фиксировалось, как было описано выше.

### Результаты и их обсуждение

Существуют различные методики оценки уровня напряжений в органических стеклах, [3]. Например, оптико-поляризационные методы анализа напряженного состояния прозрачных полимерных изделий [10], в том числе по величине двойного лучепреломления [7, 11]. Исследование интерференционных изображений изделий в скрещенных поляроидах позволяет оценить напряженное состояние в целом, но эти методику можно считать количественной только для ПК-лазерных дисков [12–14].

В ряде методик используются испытания, дозированно ускоренные механо-термическим воздействием [15, 16], но эти методики требуют сложного и дорогого оборудования. Также рекомендуется<sup>2</sup> использовать ускоряющее воздействие адсорбционно-активных сред (эффект Ре́биндера) [17, 18]. Последний подход нашел применение как для полиакрилатных, так и для ПК-оргстекол и изделий из них. Мы выбрали именно этот метод, так как он моделирует реальный процесс растрескивания.

Возникающие микротрещины (крейзы) при освещении под углом 45° выглядят, как яркие штрихи. В качестве примера на рис. 1 приведен набор фотографий образцов, полученных при различных временах нагружения при напряжении, в образце ПК, равном 47 МПа.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Руководство по практической работе компании EVONIK-RÖHM GmbH. 2011 P. 7. http://orgsteklo-shop.ru/articles/.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>ГОСТ 12020-1972. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред.



**Рис. 1.** Фотографии образцов поликарбоната при различных временах (цифры в мин на фотографиях) нагружения при напряжении 47 МПа. Сужение изображений образцов связано с расположением объектива фотокамеры под углом 45°.

Результаты подсчета количества этих дефектов на 1 см<sup>2</sup> поверхности нагруженного образца ( $N_c$ ) приведены на рис. 2. Стадии процесса растрескивания в полулогарифмических координатах проявляются более четко.



Рис. 2. Зависимость количества микротрещин на образцах от времени выдержки под нагрузкой: 1 – 57 МПа; 2 – 52 МПа; 3 – 47 МПа; 4 – 43 МПа; 5 – 40 МПа, 6 – 35 МПа.

На кривых, описывающих зависимости N<sub>c</sub> от продолжительности нагружения, можно выделить три области, различающиеся скоростями роста N<sub>c</sub>. Первую стадию растрескивания при малых временах нагружения (на рис. 2 граница этой области при напряжении 47 МПа обозначена касательной у кривой 3) можно охарактеризовать как индукционный период (включая возникновение невидимых нанотрещин). Небольшое количество видимых микротрещин на этой стадии возникают в местах, где дефекты уже присутствовали в ненагруженных образцах, а нагружение их лишь выявило, вследствие их размеров. На второй стадии растрескивания рост N<sub>c</sub> ускоряется, то есть появляются новые микротрещины в местах активирования напряжением дефектов. Затем на третьей стадии рост N<sub>c</sub> замедляется, однако при этом рост размеров имеющихся микротрещин продолжается. Аналогичный характер имеют зависимости при других напряжениях. Предельные значения  $N_c$  микротрещин на третьей стадии растрескивания снижаются с уменьшением напряжений. Это можно объяснить увеличением доли «неактивированных» при невысоких напряжениях дефектов в материале. По нашему мнению, подобные данные можно использовать для анализа содержания различных по опасности исходных дефектов (спектров дефектности) для сравнения различных видов оргстекол.

Анализ полученных зависимостей  $N_c = f(\tau)$  позволяет определить точки пересечения касательных к линиям первой и второй стадий как времен начала растрескивания образцов ( $\tau_c$ ). Полученные данные были обработаны с использованием приведенных выше уравнения (1) Журкова и уравнения (2) Гудимова. Графически обработанные с использованием уравнения (1) результаты эксперимента в полулогарифмических координатах  $ln\tau_p = f(\sigma)$  представлены на рис. За (кривая 1):

$$ln\tau_{c} = \left( ln\tau_{0} + \frac{U_{c}}{RT} \right) - \frac{\alpha}{RT} \sigma , \qquad (4)$$

где обозначения соответствуют обозначениям в уравнении (1). Видно, что экспериментально полученные значения  $\tau_c = f(\sigma)$  достаточно хорошо ложатся на прямую линию, соответствующую уравнению (4). Это можно считать очередным подтверждением активационного характера процесса растрескивания ПК и позволяет оценить величины коэффициентов этого уравнения.

В свою очередь, знание этих коэффициентов (таблица) позволяет рассчитывать времена начала растрескивания ПК при меньших действующих напряжениях и спрогнозировать, в течение какого времени изделия из ПК могут эксплуатироваться под действием известного напряжения без растрескивания. Экстраполяция линии тренда экспериментальной зависимости на рис. За дает «разумные» значе-



Рис. 3. Экспоненциальная (a) и степенная (б) зависимости времени начала растрескивания (τ<sub>c</sub>) образцов поликарбоната от действующего напряжения (σ) на воздухе (1) и в контакте с тестовой адсорбционно-активной смесью толуола (25%) и *н*-пропанола (75%) (2).

ния напряжений и времен. Например, при величине действующего напряжения 10 МПа прогнозируемый срок эксплуатации листового ПК составляет 10 лет.

На рис. 36 (кривая 1) те же результаты представлены в степенном виде, где обозначения соответствуют обозначениям в уравнении (2):

$$ln\tau_c = ln\theta - \gamma ln\sigma \tag{5}$$

Экспериментально полученные зависимости  $\tau_c = f(\sigma)$  в этих координатах имеют тенденцию к отклонению от линейности и замедлению роста  $\tau_c$  при снижении  $\sigma$ , а экстраполяция линии тренда экспериментальной зависимости на рис. Зб уходит в столетия даже при высоких напряжениях (16-17 МПа). Такой прогноз явно преувеличен.

Аналогичные исследования были проведены с нагруженными образцами, находящимися в контакте с адсорбционно-активной смесью толуола и *н*-пропанола (зависимости 2 на рис. 3a и  $3\delta$ ). В этом случае использование экспоненциальной зависимости также является более корректным. В таблице приведены значения коэффициентов экспоненциального уравнения (1), рассчитанные для линий тренда зависимостей, представленных на рис. 3a.

Значения коэффициентов экспоненциального уравнения (1)

Условия испытания (среда)	$U_c$ , кДж/моль	<i>U</i> <sub>то</sub> *, кДж/моль	α, м <sup>3</sup> /моль	α, нм <sup>3</sup>	σ <sub>p</sub> ** , МПа	σ <sub>10</sub> ***, МПа
Воздух (1)	129.5	140-155	9.0.10-4	1.5	62-63	63.5
Тестовая жидкость (2)	99.5	—	14.5.10-4	2.45	—	19.5

\* по данным [8, 9];

\*\* экспериментальное значение прочности при растяжении, определенное по ГОСТ 11262-80, при котором начало растрескивания сопровождается разрывом образца;

\*\*\* расчетное значение напряжения  $\sigma_{10}$  при  $\tau_c = 10$  с, равном времени нагружения до  $\sigma_p$ .

Как и следовало ожидать, величина  $U_c$  для ПК оказалась меньше величины энергии активации его термоокислительной деструкции ( $U_{\rm to}$ ). Интересно, что экспериментальное значение прочности при растяжении  $\sigma_p$ , при котором начало растрескивания практически совпадает с разрушением образца, близко по значению к величине напряжения ( $\sigma_{10}$ ), полученной экстраполяцией линии тренда зависимости (1) к времени нагружения образцов при используемой скорости 1 МПа/с до момента его разрушения (~10 с).

Контакт с адсорбционно-активной жидкостью снижает величину U<sub>c</sub> с 130 до 100 Дж/моль. Это можно считать следствием снижения поверхностной энергии при возникновении и росте микротрещин и проявлением эффекта Ребиндера. Одновременно адсорбцион-

но-активная жидкость увеличивает «активационный объем» при растрескивании ПК в напряженном состоянии ( $\alpha$ ) от 1.45 до 2.45 нм<sup>3</sup>. Отметим, что при увеличении содержания толуола в смеси с *н*-пропанолом величина «активационного объема» растрескивания»  $\alpha$  продолжает расти. Так, при контакте образцов с чистым толуолом  $\alpha$  составляет уже 3.45 нм<sup>3</sup>.

Если принять экспоненциальную зависимость (по Журкову) как корректно описывающую процесс растрескивания напряженного монолитного ПК, то предлагаемая производителем методика оценки качества листового монолитного ПК [18] с использованием тестовой смеси толуола и *н*-пропанола указывает на отсутствие в образце напряжений выше ~10 МПа (кривая 2 и штриховые линии на рис. 3*а*). То есть отсутствие растрескивания ПК при контакте с указанной выше тестовой жидкостью в течение 3 мин свидетельствует о том, что напряжения в нем не превышают 10 МПа. Важно, что сопоставление зависимостей 2 и 1 на рис. 3a позволяет сделать вывод о том, что при напряжении, равном ~10 МПа (кривая 1 и штриховые линии на рис. 3a), время растрескивания составит 10 лет. Это время обычно указывается производителями монолитного ПК и изделий из него в качестве гарантийного срока службы.

Используя полученные коэффициенты уравнения (1), можно рассчитать времена начала растрескивания ПК при различных действующих напряжениях.

На рис. 4 приведены результаты этих расчетов в виде зависимости, позволяющей, задав величину действующего напряжения, оценить срок эксплуатации листового ПК. Наоборот, задав гарантийный срок службы, можно оценить допустимый уровень действующего напряжения в ПК.



Рис. 4. Зависимость прогнозируемой продолжительности эксплуатации листового монолитного поликарбоната без растрескивания от величины действующего напряжения.

Может возникнуть вопрос, корректно ли использовать результаты испытаний, проведенных в закрытом помещений при нормальных условиях, для прогнозирования поведения ПК-листов и изделий из них на открытом воздухе при воздействии солнечного

### Список литературы:

1. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981. 215 с.

2. Гудимов М.М. Образование неориентированных трещин серебра в органическом стекле под действием внутренних растягивающих напряжений // Авиационная промышленность. 1997. № 5-6. С. 43–47.

3. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. М.: Изд-во ЦИПКК АП, 1997. 260 с.

4. Америк В.В., Радзинский С.А., Золкина И.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Поликарбонат – анализ рынка и перспективы развития // Пластические массы. 2013. № 11. С. 10–13.

излучения, перепадах температур, ветровых и других нагрузках. По нашему мнению, это прогнозирование корректно. Во-первых, ПК-листы, в том числе исследованные нами, имеют защитный поверхностный слой, содержащий УФ-абсорберы в количествах, достаточных для защиты ПК от вредного воздействия солнечного излучения. Во-вторых, с учетом того, что средняя годовая температура в России ниже 20 °С (5-6 °C) можно предположить, что реальные сроки эксплуатации будут больше, чем приведенные на рис. 4. Однако учет этого фактора требует дополнительных исследований, так как изменение температуры может сопровождаться изменением «активационного объема» а. Наконец, увеличение действующего напряжения за счет ветровых нагрузок, осадков и других факторов должно быть учтено соответствующими расчетами, что является обычной практикой при проектировании строительных конструкций.

### Заключение

Установлено, что зависимость времени растрескивания листового монолитного поликарбоната от приложенного к нему механического напряжения может быть описана экспоненциальным уравнением долговечности Журкова.

Рассчитаны коэффициенты этого уравнения. Величина энергии активации процесса растрескивания поликарбоната, равная 129.5 кДж/моль, оказалась близка к величине энергии активации процесса его термоокислительной деструкции, но меньше ее.

В контакте с адсорбционно-активной смесью толуола и *н*-пропанола процесс растрескивания поликарбоната ускоряется, что связано с уменьшением величина энергии активации до 98.5 кДж/моль и увеличением «активационного объема» с 1.5 до 2.45 нм<sup>3</sup>.

Анализ полученных результатов делает возможным прогнозирование поведения листового монолитного поликарбоната в нагруженном состоянии.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной субсидии (базовая часть) № 496332017/54 от 01.02.2017.

#### **References:**

1. Gudimov M.M., Perov B.V. Organic glass. Moscow: Khimiya Publ., 1981. 215 p. (in Russ.)

2. Gudimov M.M. Formation of undirected cracks in the organic glass under the influence of internal tensile stresses. *Aviatsionnaya promyshlennost'* = Aviation Industry. 1997; (5-6): 43-47 (in Russ.)

3. Gudimov M.M. Cracks on organic glass. Moscow: TsIPKK AP Publ., 1997. 260 p. (in Russ.)

4. Amerik V.V., Radzinsky S.A., Zolkina I.Yu., Simonov-Emelyanov I.D. Polycarbonate – market analysis and development prospects. *Plastmassy* (Plastics). 2013; (11): 10-13 (in Russ.) 5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

6. Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт, 1994. 368 с.

7. Власов С.В., Марков А.В. Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2014. 138 с.

8. Задорина Е.Н., Вишневский Г.Е., Зеленев Ю.В. О релаксационной природе процессов термической деструкции полимеров // Высокомол. соедин. 1981. Сер. А. Т. 23. № 5. С. 1159–1165.

9. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.

10. Шарафутдинов Г.З., Мартынова Е.Д. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. 28 с.

11. Князев В.С., Кононова И.Б. Руководство к лабораторным занятиям по общей петрографии. М.: Недра, 1991. 128 с.

12. Герасимов С.И. Применение метода фотоупругости для анализа остаточных напряжений в поликарбонатных дисках // Прикл. механика и техн. физика. 2004. Т. 45. № 3. С. 176–180.

13. Чернышев Г.Н., Попов А.Л., Козинцев В.М. Полезные и опасные остаточные напряжения // Природа. 2002. № 16. 2002. С. 17–24.

14. Ke J., Ma Y., Zhao C. Measurement of residual stresses by modern optical methods // Proc. SPIE. 1985. V. 599. P. 216–223.

15. Pechersky M.J., Miller R.F., Vikram C.S. Residual stress measurement with laser speckle correlation interferometry and local heat treating // Opt. Eng. 1995. V. 34. № 10. P. 2964–2971.

16. Vikram C.S., Pechersky M.J., Feng C., Engelhaupt D. Residual stress analysis by local laser heating and speckle correlation interferometry // Exp. Techniques. 1996. V. 20. No 6. P. 27–30.

17. Petrie S.P., Dibenedetto A.T., Miltz J. The effects of stress cracking on the fracture toughness of polycarbonate // Polymer Eng. & Sci. 1980. V. 20. № 6. P. 385–392.

18. Hawinkels R.J.H. Fatigue crack propagation in polycarbonate. Eindhoven: Eindhoven Univ. of Technology Publ., 2011. 35 p. 5. Tager A.A. Physicochemistry of polymers. Moscow: Nauchny mir Publ., 2007. 576 p. (in Russ.)

6. Kuleznev V.N. Structure and mechanical properties of polymers. Moscow: Labirint Publ, 1994. 368 p. (in Russ.)

7. Vlasov S.V., Markov A.V. Orientational phenomena in the processing of polymeric materials. Moscow: MITHT Publ., 2014. 138 p. (in Russ.)

8. Zadorina E.N., Vishnevsky G.E., Zelenev Yu.V. About the relaxation nature of the processes of thermal destruction of polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A* = Polymer Science. Ser. A. 1981; 23(5): 1159-1165. (in Russ.)

9. Smirnova O.V., Erofeeva S.B. Polycarbonates. Moscow: Khimiya Publ., 1975. 288 p. (in Russ.)

10. Sharafutdinov G.Z., Martynova E.D. Polarization-optical method for studying stresses. Moscow: Lomonosov Moscow State University Publ., 2011. 28 p. (in Russ.)

11. Knyazev V.S., Kononova I.B. Manual for laboratory studies in general petrography. Moscow: Nedra Publ., 1991. 128 p. (in Russ.)

12. Gerasimov S.I. Photoelastic method for analyzing residual stresses in compact disks. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 2004; 45(3): 453-456.

13. Chernyshev G.N., Popov A.L., Kozintsev V.M. Useful and dangerous residual stresses. *Priroda* (Nature). 2002; (16): 17-24. (in Russ.)

14. Ke J., Ma Y., Zhao C. Measurement of residual stresses by modern optical methods. *Proc. SPIE.* 1985; (599): 216-223.

15. Pechersky M.J., Miller R.F., Vikram C.S. Residual stress measurement with laser speckle correlation interferometry and local heat treating. *Opt. Eng.* 1995. 34(10): 2964-2971.

16. Vikram C.S., Pechersky M.J., Feng C., Engelhaupt D. Residual stress analysis by local laser heating and speckle correlation interferometry. *Exp. Techniques.* 1996; 20(6): 27-30.

17. Petrie S.P., Dibenedetto A.T., Miltz J. The effects of stress cracking on the fracture toughness of polycarbonate. *Polym. Eng. & Sci.* 1980; 20(6): 385-392.

18. Hawinkels R.J.H. Fatigue crack propagation in polycarbonate. Eindhoven: Eindhoven Univ. of Technology Publ., 2011. 35 p.

## Об авторах:

**Марков Анатолий Викторович,** доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Семеняк Полина Александровна,** студент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов 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:

**Anatoly V. Markov,** D.Sc. (Eng.), Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Polina A. Semenyak, Student of the Chair of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA-Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

УДК 678.742.2/678.4

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТНЫХ КАУЧУКОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЗВЕНЬЕВ ВИНИЛАЦЕТАТА

## М.В. Сяйлева<sup>1,@</sup>, А.М. Буканов<sup>1</sup>, К.А. Звезденков<sup>2</sup>, В.Н. Волошин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>2</sup>ОАО «Всероссийский научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт кабельной промышленности», Москва 111024, Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: msyayleva@mail.ru

Исследовано влияние содержания винилацетатных звеньев в этиленвинилацетатых каучуках на физико-механические, эксплуатационные и электроизоляционные свойства вулканизатов на их основе. По результатам исследования установлено, что отличительной особенностью этиленвинилацетатных каучуков по сравнению с каучуками общего назначения является их термопластичность и относительно низкая вязкость, а высокая стойкость вулканизатов к воздействию озона, термо- и маслостойкость, и хорошие физико-механические характеристики делают данный вид полимерных материалов весьма перспективными для создания современных изделий. В работе показано, что с увеличением количества звеньев винилацетата в каучуке повышаются значения модиля упругости, прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, сопротивление раздиру резин, а также снижается величина набухания в углеводородных средах. С увеличением содержания функциональных групп в каучуке электрическая прочность практически не изменяется, однако увеличение полярности каучука приводит к заметному снижению удельного объемного сопротивления резин. Вулканизаты с содержанием звеньев винилацетата 40-45% имеют удовлетворительные электроизоляционные характеристики и хорошую влагостойкость, что позволяет применять их в качестве основы изоляционных резин, а вулканизаты с содержанием винилацетатных звеньев 60-70% обладают повышенной масло- и термостойкостью, поэтому наиболее эффективно их использование в резинах для оболочек кабелей. Исследование свойств этиленвинилацетатных каучуков и их вулканизатов позволило разработать рецептуры изоляционных и шланговых резин и определить наиболее перспективные области их применения для современных кабельных изделий специального назначения в нефтехимической, авиакосмической, транспортной, судостроительной промышленности

**Ключевые слова:** эластомеры, этиленвинилацетатные каучуки, содержание винилацетатных звеньев, вулканизаты

**Для цитирования:** Сяйлева М.В., Буканов А.М., Звезденков К.А., Волошин В.Н. Исследование свойств вулканизатов на основе этиленвинилацетатных каучуков с различным содержанием звеньев винилацетата // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 79-85.

## THE STUDY OF THE PROPERTIES OF VULCANIZATES BASED ON ETHYLENE VINYL ACETATE RUBBERS WITH DIFFERENT CONTENT OF VINYL ACETATE UNITS

## M.V. Syayleva<sup>1,@</sup>, A.M. Bukanov<sup>1</sup>, K.A. Zvezdenkov<sup>2</sup>, V.N. Voloshin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>Russian Cable Scientific Research and Development Institute, Moscow 111024, Russia <sup>@</sup>Corresponding author e-mail: msyayleva@mail.ru The article studies the structure and properties of ethylene vinyl acetate rubbers and the influence of the vinyl acetate (VA) units content in the rubber on the technological, physical-mechanical, operating and electrical properties of vulcanizates. The results of the study prove that the distinctive feature of ethylene vinyl acetate rubbers compared to other rubbers is their thermoplastic properties and low viscosity. Besides, the high resistance to ozone, heat and oil resistance and good mechanical properties of vulcanizates based on them make this type of polymer materials very promising for the creation of modern products. It is shown that the values of elasticity modulus, strength, elongation and tear resistance are increased with increasing VA units content in the rubber. Besides, swelling in hydrocarbon media decreases. Vulcanizates containing 40–45% of VA have satisfactory electrical characteristics and good moisture resistance and can be used as the base insulating rubber. Vulcanizates with a high content of vinyl acetate units (60–70%) have high oil and heat resistance. Therefore, their use in rubber compounds for cable jackets is most effective. The study of the properties of ethylene vinyl acetate rubbers and their vulcanizates allowed to develop formulations of insulating and jacket rubbers and to determine the most promising areas of their application for modern cable products of special purpose in the petrochemical, aerospace, transport and shipbuilding industries.

Keywords: elastomers, ethylene vinyl acetate rubbers, content of vinyl acetate units, vulcanizates

**For citation:** For citation: Syayleva M.V., Bukanov A.M., Zvezdenkov K.A., Voloshin V.N. The study of the properties of vulcanizates based on ethylene vinyl acetate rubbers with different content of vinyl acetate units. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 79-85. (in Russ.)

### Введение

В качестве основы эластомерных композиций в настоящее время широкое применение находят этиленвинилацетатные каучуки (ЭВА), представляющие собой сополимеры этилена и винилацетата с содержанием функциональных звеньев винилацетата (ВА) 40-70% мас. [1]. Они относятся к группе каучуков специального назначения, на основе которых изготавливают материалы, обладающие высокой термо-, масло-, атмосферо- и озоностойкостью, хорошими электроизоляционными и высокими физико-механическими характеристиками, в том числе повышенным сопротивлением раздиру [2, 3]. ЭВА-каучуки находят все большее применение в резинотехнической промышленности для получения формовых и шприцованных изделий, рукавов, медицинских инструментов, а также в кабельной промышленности в качестве основы изоляционных и шланговых материалов [4, 5].

Из литературных данных [1, 6, 7] известно о зависимости свойств этиленвинилацетатных сополимеров от содержания функциональных звеньев винилацетата в полимере. Сополимеры ЭВА, содержащие от 5 до 40% винилацетатных звеньев (известные как СЭВА), сополимеры с высоким (80÷100%) содержанием звеньев ВА (поливинилацетат) имеют свойства термопластичных полимеров, которые хорошо изучены и широко освещены в литературе [8, 9]. Имеющейся информации о каучукоподобных сополимерах ЭВА, содержащих от 40 до 80% звеньев ВА (ЭВА-каучуки), недостаточно, и практически отсутствуют данные об отечественных исследованиях свойств этих каучуков и материалов на их основе. Вероятно, это связано с отсутствием промышленного выпуска сополимеров этилена и винилацетата с содержанием функциональных групп винилацетата 40–80% как в СССР, так и в России. В настоящее время на российском рынке представлен широкий ассортимент ЭВА-каучуков иностранного производства (компании Vinaten, ARLANXEO, Arkema, DuPont и др.). В связи с этим их всестороннее исследование является актуальной задачей, а изучение влияния содержания звеньев винилацетата на свойства эластомерных материалов на основе ЭВА-каучуков позволит разрабатывать рецептуры резин для создания современных кабельных изделий, отвечающих международным требованиям и стандартам.

## Экспериментальная часть

С целью исследования влияния содержания звеньев ВА в полимерах на физико-механические, эксплуатационные и электрические свойства модельных резин на их основе в качестве объектов исследования были выбраны производимые в настоящее время этиленвинилацетатные каучуки с содержанием ВА-групп от 40 до 70% (марки Levapren 400, 450, 600, 700, ARLANXEO). Исследования проводили на модельных резиновых смесях на основе этиленвинилацетатного каучука, наполненных дегидратированным каолином и микротальком в количестве по 50.0 мас.ч. на 100.0 мас.ч. каучука соответственно. В качестве вулканизующей группы были использованы: пероксид – 1,4-бис(трет-бутилпероксидиизопропил)-бензол (БПИБ-40) в дозировке 6.0 мас.ч. и соагент вулканизации - триметилолпропантриметилакрилат (TRIM/S) в количестве 1.4 мас.ч. В исследуемые резиновые смеси вводили технологическую добавку в количестве 1.0 мас.ч. стеариновой кислоты, а для улучшения взаимодействия каучука с наполнителем – кремнийорганическую добавку – винилтрис(2-метоксиэтокси)силан (А-172) в количестве 1.5 мас.ч.

Модельные образцы резиновых смесей в количестве 300–1000 г изготавливались на лабораторных вальцах (ГОСТ 14333-79), имеющих размер валков 160×320 мм, с фрикцией 1.27. Температура валков при смешении составляла 30–50 °C.

При изготовлении резиновых смесей соблюдался определенный порядок смешения ингредиентов, что имеет важное значение. Вначале на вальцы загружали каучук в виде гранул, который обрабатывался до образования сплошной шкурки. Далее вводились последовательно кремнийорганическая добавка с небольшим количеством наполнителя и соагент вулканизации. В получившуюся композицию добавляли стеариновую кислоту, а затем, для лучшего диспергирования, в два этапа – наполнители. Вулканизующий агент (БПИБ-40), во избежание подвулканизации резиновой смеси, вводили в конце процесса смешения.

Резиновые смеси, в соответствии с указанным выше составом, были изготовлены и свулканизованы при температуре 180 °С. Оптимальное время вулканизации выбрано согласно результатам исследований вулканизационных характеристик (ГОСТ Р 54547-2011) на реометре вибрационного типа Rubber Processability Analyzer (RPA 2000, Alpha Technologies), предназначенного для комплексной оценки перерабатываемости материалов. Было выявлено, что в зависимости от соотношения мономеров в ЭВА-каучуках оптимальное время вулканизации практически не меняется и составляет 10 мин.

Определение упруго-прочностных свойств резин при растяжении согласно ГОСТ 270-75 проводили на машине универсальной испытательной Zwick\ Roel. Сопротивление раздиру резин определяли в соответствии с ГОСТ 262-93 по методу С для серповидных образцов.

Оценку масло- и влагостойкости резин проводили по ГОСТ 9.030-74, определяя изменение массы образцов после пребывания в стандартном жидком растворителе (СЖР-2) и в дистиллированной воде. Стойкость резин к озонному растрескиванию определяли по методам ускоренных испытаний в испытательной озонной камере Argentox по ГОСТ 9.026-74. Физико-механические показатели резин при повышенных и пониженных температурах определялись в соответствии с ГОСТ Р МЭК 60811-1-4-2011 в испытательной камере на машине универсальной испытательной Zwick\Roel. Оценку работоспособности резин при пониженных температурах проводили на приборе Эргометр типа ЭР-1-2 по методике ОАО «ВНИИКП» (п. 3.1.5 ТУ 16. К71-098-90), где определялась температура, при которой наблюдалось появление трещин при изгибе образца на 180°.

Электроизоляционные показатели ЭВА-каучуков до и после увлажнения в воде определяли по ГОСТ 6433.2-74, 6433.4-71, 6433.3-71, согласно [4].

## Результаты и их обсуждение

Результаты предыдущих исследований этиленвинилацетатных каучуков [10] показали, что в зависимости от содержания функциональных звеньев винилацетата значительно изменяется их структура и свойства. В ЭВА-каучуках, содержащих 40-45% ВА-звеньев, установлено наличие кристаллической фазы с температурой плавления около 60 °C, в то время как каучуки с содержанием ВА-звеньев 60-70% являются полностью аморфными. Отличительной особенностью ЭВА-каучуков является их относительно высокая термопластичность и низкая вязкость при температуре выше 50 °C по сравнению с другими каучуками, что облегчает процесс изготовления резиновых смесей и снижает энергозатраты на их переработку. Показано, что для каучуков с содержанием ВА-звеньев 60-70% характерно высокое межмолекулярное взаимодействие из-за большего количества полярных групп, а каучуки с содержанием ВА-звеньев 40-45% из-за наличия кристаллической фазы имеют высокие значения когезионной прочности при нормальной температуре.

В процессе изготовления модельных резиновых смесей на основе этиленвинилацетатных каучуков с содержанием ВА-звеньев 40–45% при повышении температуры валков выше 50 °C наблюдалось резкое снижение вязкости резиновой смеси, увеличение липкости и повышение адгезии к поверхности перерабатывающих валков, что вероятно связано с плавлением кристаллической фазы полимера. Для каучуков с содержанием ВА 60–70% такие изменения вязкости менее выражены по сравнению с ЭВА-каучуками с 40% ВА, что объясняется их более высоким межмолекулярным взаимодействием. Таким образом, рекомендуется изготовление резиновых смесей на основе ЭВА-каучуков проводить при температуре не выше 50 °C.

Результаты испытаний упруго-прочностных свойств резин при растяжении и определения сопротивления раздиру представлены в табл. 1. Для сравнительного анализа также приведены показатели серийной изоляционной резины на основе этиленпропиленового каучука марки СКЭПТ-40Д с применением тех же наполнителей.

Проведенные исследования физико-механических свойств резин показали, что по комплексу физико-механических показателей резины на основе ЭВА-каучуков превосходят серийную резину на

Покоротоли	Серийная резина	Резины на основе ЭВА с содержанием ВА, % мас.					
Показансли	на основе СКЭПТ	40	45	60	70		
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	3.4	9.5±0.81	9.8±0.93	10.2±1.05	11.1±1.19		
Условная прочность при растяжении, МПа	7.6	10.4±1.01	11.2±1.16	13.0±1.28	13.9±1.40		
Относительное удлинение при разрыве, %	200	160±15	170±15	180±18	190±18		
Относительная остаточная деформация, %	15	21±1.8	21±2.1	22±2.1	21±2.0		
Сопротивление раздиру, кН/м	24	41±3.6	36±3.9	29±2.1	31±2.8		

Таблица 1. Физико-механические показатели резин в зависимости от содержания ВА-звеньев в каучуке

основе СКЭПТ. Для резин на основе ЭВА-каучуков характерны более высокие прочностные показатели и сопротивление раздиру. Из данных табл. 1 видно, что с увеличением количества звеньев винилацетата в каучуке повышаются значения модуля прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и снижается показатель сопротивления раздиру, что связано с уменьшением кристалличности полимера.

Результаты измерений эксплуатационных характеристик резин представлены в табл. 2. Условия испытаний выбраны в соответствии со стандартами и требованиями, предъявляемыми к оболочкам кабельных изделий.

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики резин в зависимости от содержания ВА-звеньев в полимере

	Серийная резина	Резины на основе ЭВА с содержанием ВА, % мас.			
Показатели	на основе СКЭПТ	40	45	60	70
Изменение массы резин после пребывания в дист. воде при температуре 70 °С в течение 14 суток, %	1.53	1.0	1.0	1.5	2.1
Изменение массы резин после пребывания в СЖР-2 при температуре 120 °С в течение 18 ч, %	68	50	42	20	13
Морозостойкость по эргометру, °С	-45	-22	-19	-17	-12
Относительное удлинение при разрыве, % при температуре «минус» 15 °C	155	140	120	150	110
Относительное удлинение при разрыве, % при температуре «плюс» 160 °C	100	84	91	80	70
Стойкость резин к воздействию озона при температуре 25 °С в течение 24 ч, концентрации озона 0.025% об. и растяжении 20%	отсутствие трещин	отсутствие трещин	отсутствие трещин	отсутствие трещин	отсутствие трещин

По результатам испытаний выявлено, что с увеличением содержания винилацетатных звеньев в каучуке наблюдается значительное снижение набухания образцов резин после пребывания в СЖР-2, что говорит о более высокой устойчивости резин на основе ЭВА-каучука с содержанием винилацетатных звеньев 60–70% к воздействию углеводородных сред. Показано, что вулканизаты на основе ЭВА-каучука с содержанием ВА 40–45% имеют хорошую влагостойкость, которая с увеличением количества функциональных звеньев винилацетата снижается. Все исследованные вулканизаты не теряют свою работоспособность при повышенных температурах и являются стойкими к воздействию озона. Однако морозостойкость резин на основе ЭВА-каучука хуже, чем серийной резины на основе этиленпропиленового каучука, а с увеличением содержания ВА-звеньев в каучуке заметно ухудшается.

Для оценки возможности использования этиленвинилацетатных каучуков в качестве основы изоляционного материала были определены электроизоляционные показатели до и после увлажнения в воде. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Выявлено, что у резин на основе ЭВА-каучука электроизоляционные свойства ниже, чем у серийной резины на основе этиленпропиленового каучука, однако остаются на достаточно высоком уровне для применения в электротехнической промышленности. Из данных табл. 3 видно, что с увеличением содержания ВА-звеньев в каучуке происходит ухудше-

	Серийная резина	Резины на основе ЭВА с содержанием ВА, % мас.			
Показатели	на основе СКЭПТ	40	45	60	70
Электроизоляционны	е характеристики в	в исходном со	остоянии:		
- удельное объемное сопротивление, Ом м	3.0·10 <sup>13</sup>	2.4·10 <sup>11</sup>	$1.1 \cdot 10^{11}$	6.8·10 <sup>10</sup>	9.0·10 <sup>10</sup>
- тангенс угла диэлектрических потерь	0.002	0.017	0.014	0.025	0.025
- диэлектрическая проницаемость	2.7	4.2	4.2	5.0	5.4
- электрическая прочность, МВ/м	31.0	33.9	33.9	32.8	31.9
Электроизоляционные характеристики после увлажнения в воде при температуре 20 °C в течение 1 суток:					
	1 2.10 <sup>13</sup>	2 2.1011	0.1.1010	2 1.1010	2 4.1010

Таблица 3. Электроизоляционные характеристики исследованных резин

в течение 1 суток:					
- удельное объемное сопротивление, Ом м	$1.2 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{11}$	$9.1 \cdot 10^{10}$	3.1·10 <sup>10</sup>	$2.4 \cdot 10^{10}$
- тангенс угла диэлектрических потерь	0.008	0.018	0.020	0.028	0.033
- диэлектрическая проницаемость	2.7	4.4	4.5	5.4	5.8
- электрическая прочность, МВ/м	31.7	33.6	33.7	32.9	31.6

ние электроизоляционных показателей: снижается удельное объемное сопротивление и электрическая прочность, а тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость возрастают. У вулканизатов с большим содержанием полярных групп показатели удельного объемного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь после увлажнения ухудшаются в большей степени (в 2–3 раза), чем у резин с содержанием ВА-групп 40–45%.

## Выводы

Этиленвинилацетатные каучуки по сравнению с традиционно применяемыми в кабельной промышленности каучуками имеют относительно высокую термопластичность и низкую вязкость, что обеспечивает хорошую технологичность процесса изготовления резиновых смесей и снижает энергозатраты на их переработку.

Показано, что вулканизаты на основе ЭВА-каучуков превосходят серийную резину на основе этиленпропиленового каучука по комплексу упруго-прочностных показателей и сопротивлению раздиру резин, а также характеризуются более высокой масло- и термостойкостью. С увеличением количества винилацетатных звеньев в каучуке повышаются значения модуля прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, сопротивления раздиру резин, снижается набухание в углеводородных средах, однако при этом происходит снижение их морозостойкости.

## Список литературы:

1. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Какшин М.А. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Волгоград: ВолгГТУ, 2008. 321 с.

2. Fischer C., Wrana C., Ismeier J., Taschner F. Crosslink architecture of EVM based vulcanisates and

Установлено, что с увеличением содержания функциональных групп винилацетата в каучуке электрическая прочность практически не изменяется, однако увеличение полярности каучука приводит к заметному снижению удельного объемного сопротивления резин.

Выявлено, что вулканизаты с содержанием ВА-звеньев 40–45% имеют удовлетворительные электроизоляционные характеристики и хорошую влагостойкость, поэтому их целесообразно применять для разработки изоляционных резин, а в качестве основы резин для оболочек кабельных изделий наиболее эффективно использование ЭВА-каучуков с содержанием ВА-звеньев 60–70%, обладающих повышенной масло- и термостойкостью.

Исследование свойств этиленвинилацетатных каучуков и их вулканизатов позволило определить, что наиболее перспективными областями их применения в качестве основы эластомерных материалов, отвечающих международным стандартам и требованиям, являются современные кабельные изделия специального назначения для нефтехимической, авиакосмической, транспортной, судостроительной промышленности и др.

По результатам проведенных исследований ЭВА-каучуков и с учетом особенностей кабельных резин были разработаны рецептуры изоляционных резин для низковольтных кабелей общепромышленного назначения на рабочую температуру до 90 °C, в том числе и в негорючем исполнении, а также резина для оболочек судовых кабелей [11].

### **References:**

1. Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Kakshin M.A. Materials and the creation of formulas for rubber compounds for the tire and rubber industries. Volgograd: VolgGTU Publ., 2008. 321 p. (in Russ.).

2. Fischer C., Wrana C., Ismeier J., Taschner F. Crosslink architecture of EVM based vulcanisates and its

its influence on technologically relevant properties // German Rubber Conference Proceed. Nuremberg, Germany. July 3–6, 2006.

3. Андрей С., Добреску В. Новые исследования этиленвинилацетатных сополимеров, обладающих свойствами эластомеров // Материалы Междунар. конф. по каучуку и резине "Rubber 84". Москва, 4–8 сентября 1984 г. Препринт А23.

4. Григорьян А.Г., Дикерман Д.Н., Пешков И.Б. Технология производства кабелей и проводов с применением пластмасс и резин: учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Б. Пешкова. М.: Машиностроение, 2011. 368 с.

5. Henderson A.M. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review // Electrical Insulation Magazine. IEEE. 1993. V. 9(1). P. 30–38.

6. Choi Sung-Seen, Yu Yeon Chung. Considering factors for analysis of crosslink density of poly(ethylene-co-vinyl acetate) compounds // Polymer Testing. 2018. V. 66. P. 312–318.

7. Meisenheimer H. Properties of EVM compound in relation to the vinyl acetate content of the polymer // KGK Kautschuk Gummi Kunstsoffe. 1999. V. 52. № 11. P. 724–733.

8. Хузаханов Р.М., Стоянов О.В., Мухамедзянова Э.Р. Свойства смесей промышленных сэвиленов // Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 5. С. 103–105.

9. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. 176 с.

10. Буканов А.М., Волошин В.Н., Звезденков К.А., Сяйлева М.В. Исследования влияния содержания функциональных групп в этиленвинилацетатном каучуке на свойства кабельных резин // Сб. тезисов XVI Междунар. конф. «Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты». Алушта, 19–24 сентября 2016. М.: Фирма «Знак», 2016. С. 79–80.

11. Новиков Д.В., Харченко Д.А., Звезденков К.А., Меркулова Т.А., Сяйлева М.В., Левит Р.Г., Волошин В.Н. Полимерная композиция: пат. 2645939 Рос. Федерация. № 2016127208; заявл. 06.07.2016, опубл. 01.03.2018.

influence on technologically relevant properties. *German Rubber Conference Proceed*. Nuremberg, Germany. July 3–6, 2006.

3. Andrey S., Dobresku V. New studies of ethylenevinyl acetate copolymers with elastomer properties. *Proceed. of the Int. Conf. on Rubber "Rubber 84"*. Moscow, September 4–8, 1984. Preprint A23. (in Russ.)

4. Grigor'yan A.G., Dikerman D.N., Peshkov I.B. Technology of production of cables and wires with the use of plastics and rubbers. Moscow: Mashinostroyeniye Publ., 2011. 368 p. (in Russ.)

5. Henderson, A.M. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review. *Electrical Insulation Magazine, IEEE.* 1993; 9(1): 30-38.

6. Choi Sung-Seen, Yu Yeon Chung. Considering factors for analysis of crosslink density of poly(ethylene-co-vinyl acetate) compounds. *Polymer Testing.* 2018; 66: 312-318.

7. Meisenheimer H. Properties of EVM compound in relation to the vinyl acetate content of the polymer. *KGK Kautschuk Gummi Kunstsoffe*. 1999; 52(11): 724-733.

8. Khuzakhanov R.M., Stoyanov O.V., Mukhamedzyanov E.R. Properties of mixtures of industrial sevilenes. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* (Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology). 2002; 45(5): 103-105. (in Russ.)

9. Rosenberg M.E. Polymers based on vinyl acetate. Moscow: Khimiya Publ., 1983. 176 p. (in Russ.)

10. Bukanov A.M., Voloshin V.N., Zvezdenkov K.A., Syayleva M.V. Investigations of the effect of the content of functional groups in ethylene-vinyl acetate rubber on the properties of cable rubbers. *Proceed. Int. Conf. "Electromechanics, Electrotechnologies, Electrotechnical Materials and Components MCEE-2016".* Alushta, September 19–24, 2016. Moscow: The Company "Znak", 2016. P. 79-80. (in Russ.)

11. Novikov D.V., Kharchenko D.A., Zvezdenkov K.A., Merkulova T.A., Syayleva M.V., Voloshin V.N. Polymer composition: pat. 2645939 Russian Federation. No 2016127208; filled 06.07.2016; publ. 01.03.2018. (in Russ.)

#### Об авторах:

**Сяйлева Мария Валерьевна,** аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Буканов Александр Михайлович,** кандидат технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Звезденков Константин Александрович,** кандидат технических наук, заведующий лабораторией резин и технологии их производства ОАО «Всероссийский научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт кабельной промышленности» (111024, Россия, Москва, ш. Энтузиастов, д. 5). Е-mail: rubber@vniikp.ru.

**Волошин Виктор Николаевич,** научный сотрудник лаборатории резин и технологии их производства ОАО «Всероссийский научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт кабельной промышленности» (111024, Россия, Москва, ш. Энтузиастов, д. 5).

## About the authors:

*Maria V. Syayleva*, Postgraduate Student of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Alexander M. Bukanov,** Ph.D. (Chem.), Professor of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Konstantin A. Zvezdenkov,** Ph.D. (Chem.), Head of the Laboratory of Rubber Manufacture and Technology, Russian Cable Scientific Research and Development Institute (5, Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russia).

**Viktor V. Voloshin,** Researcher of the Laboratory of Rubber Manufacture and Technology, Russian Cable Scientific Research and Development Institute (5, Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russia).

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-64884 от 10 февраля 2016 г.				
Подписано в печать 02.07.2018	Формат 60×90/8	Печать цифровая		
Учизд. листов 10.5	Тираж 100 экз.	Заказ 560		
МИРЭА - Российский технологический университет 119454, Москва, пр. Вернадского, 78.				

Цена 998.90 руб.