

использоваться при производстве моющих и чистящих средств для стекол и ковров.

Кубовые остатки всех разгонок планируется отправлять на сжигание, ввиду содержания компонентов нитразепама и промежуточных продуктов синтеза.

Реализация предлагаемой технологии позволит решать вопросы ресурсосбережения, а именно: регенерировать бензол и ацетон, получить основу для моющих средств, а также минимизировать загрязнение атмосферы продуктами термического разложения.

Таблица 4 – Данные по изучению равновесия жидкость-жидкость в системе бензол – изопропиловый спирт вода при температуре 20 °С

Брутто-состав (состав исходной гетерогенной смеси), % мол.			Состав равновесного водного слоя, % мол.			Состав равновесного органического слоя, % мол.		
Б	ИПС	В	Б	ИПС	В	Б	ИПС	В
45,00	10,00	45,00	0,15	6,57	93,28	85,65	13,22	1,24
35,00	30,00	35,00	0,36	13,75	85,89	54,93	39,35	5,72
25,00	50,00	25,00	0,47	16,37	83,16	28,6	54,94	16,47
10,00	80,00	10,00	10,00	80,00	10,00	10,0	80,00	10,00

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент США N 4155904, кл. 260-239;
2. Патент СССР N 550980, кл. А 61 К 31/55;
3. Горелова О.М., Сартакова О.Ю., Полякова Л.Ф., Санникова Е.Ю. Исследования по созданию технологии переработки отходов, содержащих органические растворители, на примере фармакологических производств // Ползуновский Вестник. – 2006. - № 2. – с. 234-236.
4. Справочник химика. - М.,Л.: Химическая литература, 1963, т.2. -1072 с.

5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Органические растворители. Физические и химические методы очистки. - М.: ил., 1958, - 518 с.
6. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. - М., Л.: Наука, 1966. т. 1, т.2. - 1357 с.
7. Равновесие жидкость-пар./Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. и др.// Под ред. А.М.Богомольного. - Л.: Химия, 1987. – 336с.
8. Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С., Горелова О.М. Малоотходные ресурсосберегающие технологии на основе ректификации. Монография. – изд-во АлтГТУ, 2013. – 129 с.

УДК 66.962

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Бахтина И.А., Христенко М.С., Аржанова И.Н.

Проведена экспертная оценка производства органических растворителей (бутилцеллозольва и бутилкарбитола) на Заводе органических продуктов ОАО «Казаньоргсинтез», выявлены основные проблемы. Разработаны альтернативные варианты ресурсосберегающих малоотходных технологических схем получения бутилцеллозольва и бутилкарбитола. Определена оптимальная технология для реализации на предприятии.

Ключевые слова: органические растворители, бутилцеллозольв, бутилкарбитол, технологическая схема разделения, ректификация.

В настоящее время активно развивается производство нефтехимического синтеза с получением различных полиэтиленов, композиционных материалов, органических продуктов, технических газов и др. Как правило, при получении целевых продуктов образуются отходы, содержащих ценные вторичные продукты. Данные отходы, как правило, сжигаются или захораниваются, что приводит к неоправданному загрязнению окружающей среды

и потере ценных продуктов. В связи с вышесказанным создание малоотходных и ресурсосберегающих производств является актуальным для предприятий органического синтеза.

Одним из крупнейших химических предприятий Российской Федерации является ОАО «Казаньоргсинтез». В состав предприятия входит Завод органических продуктов, а одним из видов получаемых продуктов явля-

ется бутилцеллозольв (бутилгликоль). При производстве бутилцеллозоля получают катализат, содержащий остатки исходных реагентов: оксид этилена (ОЭ) и бутиловый спирт (БС), целевые компоненты: бутилцеллозольв (БЦ), бутилкарбитол (БК) (бутидигликоль), и побочные продукты реакции: этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ). В настоящее время из реакционной смеси выделяются ОЭ, БС, целевой БЦ. При этом значительная часть БЦ и весь БК теряются с оставшейся смесью растворителей, которая является отходом производства и в настоящее время сжигается.

Следует отметить, что, бутилцеллозольв и бутилкарбитол являются ценными растворителями, имеют широкий спектр применения в различных отраслях промышленности и пользуются спросом как на российском, так и на мировом рынках сбыта. Стоимость 1 кг БЦ в настоящее время составляет 2,3 \$, 1 кг БК – 2,4 \$.

Разработка малоотходной технологии разделения катализата БЦ позволит при условии минимизации затрат наряду с решением актуальной задачи ресурсосбережения снизить вредное воздействие на окружающую среду и улучшить экологические и экономические показатели производства.

В настоящее время на Заводе органических продуктов ОАО «Казаньоргсинтез» в цехе производства органических растворителей работают три ректификационные колонны непрерывного действия при пониженном давлении, в которых последовательно выделяются в качестве верхних продуктов остатки реагентов – окись этилена, бутанол и целевой бутилцеллозольв. Кубовый остаток третьей колонны содержит значительное количество целевого продукта, при этом чем выше его содержание в катализате, тем выше его потери – от 120 до 170 т/год.

На производстве имеются также две колонны периодического действия, предназначенные для разделения кубовых остатков производства БЦ. Однако, существующая технология, предусмотренная регламентом, не позволяет получить растворители заданного качества. Колонны в настоящее время простаивают, а кубовый остаток является отходом производства и сжигается.

Выделение окиси этилена на первой колонне происходит без осложнений и в дальнейшем не рассматривается. Во II колонну поступает 400 кг/ч разделяемой смеси, состав которой приведен в таблице 1.

По результатам экспериментального исследования и математического описания парожидкостного равновесия в бинарных со-

ставляющих исходной смеси получены параметры бинарного взаимодействия для моделирования процесса ректификации [1].

Таблица 1 – Состав разделяемой смеси.

Наименование компонентов	БС	БЦ	ЭГ	БК	ДЭГ
Содержание, (% масс.)	7,0-8,0	70,0-95,0	0,2-1,5	6,0-15,0	0,1-0,5

Установлено, что на выделение целевых компонентов накладываются следующие термодинамические ограничения: азеотропия в системе ЭГ–БК, явление тангенциальной азеотропии при пониженном давлении в системах БЦ–ЭГ и БК–ДЭГ, которое становится более выраженным при повышении давления, что приводит к появлению минимального азеотропа в системе БК–ДЭГ при давлении 760 мм рт.ст.. Установлены его состав и температура кипения в зависимости от изменения давления [1].

Таким образом, смесь при пониженном давлении характеризуется наличием одного бинарного азеотропа – ЭГ–БК. Специальный метод разделения данной азеотропной смеси нецелесообразен по технико-экономическим соображениям, т.к. азеотроп обогащен ЭГ, содержание которого в разделяемой смеси не превышает 1,5 % мол. Вышеуказанную азеотропную смесь, называемую в дальнейшем сопутствующим продуктом, можно использовать в производствах, где применяются одновременно ЭГ и БК, а именно, в производстве растворителей, моющих средств, печатных красок, композиционных материалов и т.д..

Таким образом, разделение катализата включает в себя четыре основные стадии:

- выделение БС;
- выделение БЦ;
- получение сопутствующего продукта (азеотропа ЭГ – БК);
- выделение БК из кубовых остатков производства БЦ.

На основе термодинамико-топологического анализа структуры диаграммы исходной пятикомпонентной смеси и ее составляющих меньшей размерности проведен синтез возможных вариантов технологических схем разделения и выявлены альтернативные схемы.

С целью установления оптимальной технологической схемы разделения (ТСР) проведена поэтапная параметрическая оптимизация технологических комплексов альтернативных вариантов ТСР, которая прово-

дидась в вычислительном эксперименте. Оптимальными считались параметры, позволяющие получить заданную кондицию продуктов разделения при минимальных затратах энергии. Диапазон изменения параметров ограничивался технологическими характеристиками имеющегося оборудования. Рассчитаны материальные балансы схем с учетом рецикловых потоков, что позволило оценить затраты, провести сравнение схем и установить оптимальный вариант (рисунок 1), называемый в дальнейшем – ТСР 1.

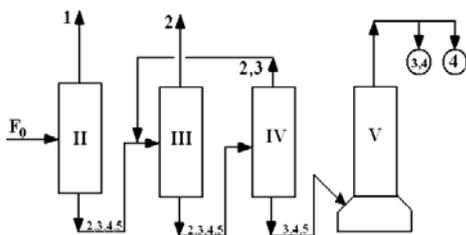


Рисунок 1 – ТСР1 смеси БС(1)–БЦ(2)–ЭГ(3)–БК(4)–ДЭГ(5).

Оптимизация режима выделения БС (колонна II) позволяет вернуть его в количестве 262,8 т/год на стадию реакции оксиэтилирования, при этом расходный коэффициент по исходному сырью снижается на 13,06 %, а энергозатраты на данной стадии уменьшаются в сравнении с производственными в 2,3 раза.

Стадия выделения БЦ (колонна III) является наиболее энергоемкой, колонна работает с флегмовым числом $R=2.0$ и долей отбора в дистиллят от питания $D/F_0=0.92-0.94$. Вместе с тем известно, что высокая доля отбора в дистиллят $D/F_0 > 0.90$ и, соответственно, малая доля отбора в куб $W/F_0 < 0.10$ обуславливает неустойчивый режим разделения.

Установлено, что стабилизация режима выделения БЦ во всем диапазоне колебаний составов разделяемой смеси достигается лишь в двухколонном комплексе с взаимосвязанными потоками (колонны III и IV).

Данная технологическая организация обеспечивает полное выделение БЦ, однако требует установки дополнительной ректификационной колонны.

Рассчитан срок окупаемости дополнительных капиталовложений на новую колонну, который составит около 0,5 года.

При разделении кубового продукта двухколонного комплекса в дистилляте периодической колонны V (рисунок 1) получаем: полупродукт, содержащий смесь азеотропного состава ЭГ–БК, и целевой БК. Выход БК составляет 87,5 % от потенциала.

Кубовый остаток в количестве 14,7 т/год содержит 7,1 т/год БК и является отходом производства. Потери целевого БК в данном случае неизбежны ввиду большого диаметра колонны периодического действия и малого содержания ДЭГ.

Таким образом, установлено, что полное выделение компонентов на имеющемся производственном оборудовании без привлечения специальных видов ректификации и дополнительных компонентов невозможно, однако разработанная технология позволяет существенно сократить затраты и увеличить выход целевых компонентов по сравнению с имеющимся производством. Сравнение по удельным затратам греющего пара (G) и охлаждающей воды (V) на кг готового продукта представлено в таблице 2.

Для реализации малоотходной технологии разделения катализата бутилцеллозолева в настоящей работе предлагается использовать дополнительный компонент – тяжелокипящий гомолог ДЭГ – триэтиленгликоль (ТЭГ), который также производится на Заводе органических продуктов ОАО «Казаньоргсинтез» [3].

С использованием описанной ранее методологии [1, 2] получена математическая модель фазового пространства шестикомпонентной смеси [3]. Синтезированы варианты альтернативных технологических схем разделения, проведена их структурная и параметрическая оптимизация. Установлено, что наибольший выход целевых продуктов при минимуме эксплуатационных затрат обеспечивают ТСР2 и ТСР3 (рисунки 2, 3, соответственно).

ТСР 2 (см. рисунок 2) включает в себя выделение БЦ на двухколонном технологическом комплексе (как в ТСР1) и выделение БК из кубового продукта производства БЦ на колонне периодического действия с использованием ТЭГ в качестве высококипящей добавки.

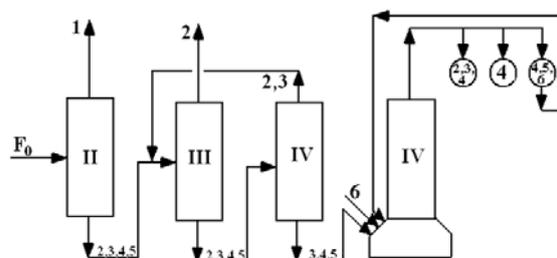


Рисунок 2 – ТСР2 смеси БС(1)–БЦ(2)–ЭГ(3)–БК(4)–ДЭГ(5)–ТЭГ(6).

Таблица 2 – Сопоставление вариантов ТСР по эксплуатационным затратам

Наименование	Производство БЦ			Производство БК		
	расход		выход,	Расход		выход,
	G, (кг/кг)	V, (м ³ /кг)	(т/год)	G, (кг/кг)	V, (м ³ /кг)	(т/год)
Производство	1,183	0,027	2820,72	0,000	0,000	0,00
ТСР1	0,600	0,017	2917,96	2,512	0,036	220,15
ТСР2	0,600	0,017	2917,96	2,328	0,036	286,96
ТСР3	0,600	0,017	2900,44	1,583	0,038	286,96

Таблица 3 – Сопоставление ТСР по экологическим критериям

Наименование	Потери целевых		Количество отходов,	
	компонентов, (т/год)		(т/год)	(кг/кг)
	БЦ	БК		
Производство	120,00 – 170,00	130,00 – 180,00	270,00 – 350,00	0,960 – 1,132
ТСР2	1,31	19,33	1,54	0,001
ТСР3	20,85	19,33	1,54	0,001

Для организации двухколонного комплекса, как было отмечено ранее, необходима установка новой ректификационной колонны. Рассчитан срок окупаемости дополнительных капиталовложений на новую колонну, который составит около 0,5 года.

Реализация ТСР3 (рисунок 3) возможна на имеющемся оборудовании, однако характеризуется некоторыми потерями целевого БЦ.

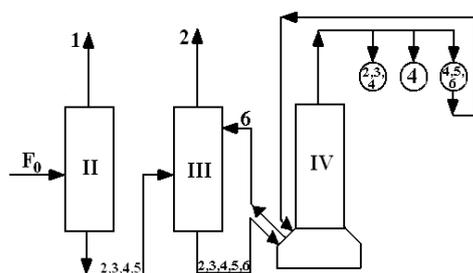


Рисунок 3 – ТСР3 смеси
БС(1)–БЦ(2)–ЭГ(3)–БК(4)–ДЭГ(5)–ТЭГ(6).

В этом варианте прием для выделения БК с высококипящей добавкой, использован для выделения БЦ в непрерывном режиме. Количество ТЭГ, используемое при выделении БК на колонне периодического действия, определило необходимую кратность добавки в колонне выделения БЦ. Она составила 10 % от разделяемой смеси, поступающей в колонну III. Такая организация процесса обеспечила устойчивый режим разделения во всем диапазоне колебаний составов разделяемой смеси.

Данный вариант характеризуется наибольшими потерями целевого БЦ. При содержании БЦ в разделяемой смеси до 90 % масс. его потери с кубовым продуктом составят до 19,5 т/год. При увеличении содержания БЦ до 95 % масс. потери целевого компонента уменьшатся до 1,7 т/год.

Для оценки вариантов по экологическим критериям использован показатель удельного количества отходов на кг готового продукта. Количество БЦ, теряемого по 3 варианту, в общей сумме отходов не учитывалось, так как он содержится в составе сопутствующего продукта. Результаты сравнения представлены в таблице 3.

Сравнение предложенных вариантов ТСР по экономическому эффекту также показало их сопоставимость.

В условиях нового строительства производства БЦ с учетом более жестких экологических требований следует рекомендовать 2 вариант, так как он обеспечивает минимальные потери целевых БЦ и БК.

В качестве основной ресурсосберегающей малоотходной технологии на ОАО «Казаньоргсинтез» предлагается 3 вариант, так как его реализация возможна на имеющемся оборудовании.

Таким образом, разработанная технология является ресурсосберегающей и позволяет:

1) снизить расходный коэффициент по исходному сырью БС на 13,06 %, а эксплуатационные затраты в 2,3 раза.

2) получить новые товарные продукты – целевой бутилкарбитол с содержанием основного вещества не менее 99 % масс. в количестве 286,96 т/год; сопутствующий, содержащий смесь азеотропного состава ЭГ–БК – 46,13 т/год;

3) увеличить выход целевого бутилцеллольва на 2,83 % при уменьшении эксплуатационных затрат на 18,76 % и снижении себестоимости на 8,94 %.

Разработанная технология является запатентованной [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтина И.А., Христенко М.С., Комарова Л.Ф. Исследование фазового равновесия в бинарных составляющих катализата бутилцеллозолява. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71, №6. – С.907 – 910.
2. Бахтина И.А., Христенко М.С., Комарова Л.Ф. Фазовые равновесия в тройных составляющих катализата бутилцеллозолява. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71, №6. – С.1078 – 1080.
3. Бахтина И.А., Христенко М.С., Комарова Л.Ф. Фазовые равновесия в смеси катализата бутил-

целлозолява в смеси с триэтиленгликолем. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71, №11. – С.1783 – 1786.

4. Патент РФ № 2159224. Способ выделения бутиловых эфиров моно- и диэтиленгликоля из продуктов оксиэтилирования бутилового спирта/ Бахтина И.А., Христенко М.С., Полякова Л.В., Комарова Л.Ф., Габутдинов М.С., Черевин В.Ф., Петров Ф.К., Габов В.А., Евдокимов Г.М., Аксанов И.М. – Москва: Российское агентство по патентам и товарным знакам, зарегистрирован 20.10.2000 г. – 10 с.

УДК: 541.183:543.8

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДсорбЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Краснова Т.А., Тимощук И.В., Горелкина А.К., Ожерельева А.В.

Исследовано влияние модифицирования активных углей на адсорбцию органических веществ из индивидуальных растворов и их смесей. Показано, что модифицирование АУ раствором соляной и серной кислот не влияет на адсорбцию формальдегида и хлороформа из смесей, однако приводит к увеличению адсорбционной емкости сорбентов по отношению к фенолу в 1,5 раза и хлорфенолу - в 2 раза.

Ключевые слова: адсорбция, активные угли, фенол, хлорфенол, хлороформ, формальдегид

Одной из наиболее важных задач при внедрении адсорбционных технологий является повышение ёмкости адсорбента по отношению к извлекаемому компоненту. Эта задача может быть достигнута изменением структуры и состояния поверхности адсорбента при использовании модификаторов различного типа [1]. В качестве модификаторов применяются растворы минеральных кислот, оснований, органических реагентов и т.п.

С целью изучения возможности повышения сорбционной емкости активных углей было выполнено исследование влияния предварительной обработки широко используемых в практике водоподготовки активных углей (АУ) марок АГ-ОВ-1, АГ-3, СКД-515, БАУ растворами соляной и серной кислот (2 моль/дм³) на эффективность адсорбции фенола, хлорфенола, хлороформа и формальдегида. Кроме того, для выяснения влияния концентраций модификатора на адсорбцию органических веществ было изучено влияние предварительной обработки АУ АГ-ОВ-1 растворами соляной и серной кислоты (4 моль/дм³) на эффективность адсорбции фенола и хлорфенола.

Известно [2,3], что обработка минеральными кислотами, в частности HCl, обычно проводится для удаления соединений железа, которые могут каталитически разлагать некоторые органические вещества. Кроме того, одновременно с удалением ионов железа на поверхности АУ происходит гидролиз эфирных групп и перегруппировка фенольных групп в хиноидные за счет адсорбции кислоты на поверхности угля. Таким образом взаимодействие минеральных кислот с углеродной поверхностью может приводить не только к частичной адсорбции модификатора на поверхности адсорбента, но и активации кислородсодержащих поверхностных групп (КФГ).

Исследования структурных характеристик модифицированных АУ (на примере сорбента марки АГ-ОВ-1) показали, что обработка АУ соляной кислотой практически не изменяет параметры пористости адсорбента - количество и соотношение микро- и мезопор не меняется (таблица 1).

Однако происходит изменение соотношения качественного и количественного состава КФГ поверхности сорбента, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии.