
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 661.048.3

Создание ресурсосберегающих технологий в производстве кремнийорганических эмалей на основе ректификации

М. Н. КЛЕЙМЕНОВА, Л. Ф. КОМАРОВА, Ю. С. ЛАЗУТКИНА

*Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
проспект Ленина, 46, Барнаул 656038 (Россия)**E-mail: htie@mail.ru*

(Поступила 10.07.12)

Аннотация

Проведен термодинамико-топологический анализ бутанольно-толуольной смеси, образующейся в качестве отхода в лакокрасочной промышленности. Экспериментально изучено равновесие жидкость – жидкость в системе этанол – толуол – хлорбензол – вода. Синтезированы основные пути разделения бутанольно-толуольной смеси в виде потоковых графов. Проведен ректификационный анализ исследуемой системы. Осуществлен выбор разделяющего агента (бензола). Предложены варианты принципиальных технологических схем разделения бутанольно-толуольной смеси путем сочетания простой и азеотропной ректификации.

Ключевые слова: ректификация, ресурсосберегающая технология, бутанольно-толуольная смесь, равновесие жидкость – жидкость, ректификационный анализ, хроматография, термодинамико-топологический анализ, пентатоп, принципиальная технологическая схема разделения, азеотропный разделяющий агент

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при выпуске основной продукции приоритетным направлением деятельности большинства крупных химических предприятий является создание экологически безопасных ресурсосберегающих технологий, которые позволяют уменьшать количество образующихся отходов, более полно выделять целевые компоненты, получать дополнительные товарные продукты, снижать расходные нормы сырья.

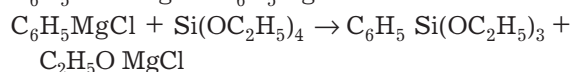
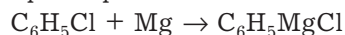
Цель настоящих исследований – разработка малоотходной технологии разделения смеси растворителей, образующейся в производстве кремнийорганических эмалей марок КО-174,

КО-1163 и КО-1164. Последние применяют в строительной технике в качестве атмосферостойких декоративных покрытий изделий из бетона, асбоцемента, а также для отделки наружных и внутренних элементов зданий и сооружений.

Процесс получения эмали марки КО-174 состоит из следующих стадий:

– образование реакционной смеси путем смешения тетраэтоксисилана, хлорбензола и бромэтила;

– получение финишной пасты синтезом Гриньяра по схеме



- получение силанола в результате гидролиза финишной пасты при добавлении соляной кислоты, толуола и бутанола;
- разделение силанола на растворитель БСТ (бутанол с толуолом, бутанольно-толуольная смесь) и смолу марки Ф-9К;
- получение лака марки КО-85 путем смешения смолы марки Ф-9К с толуолом, этилацетатом, бутилацетатом, смолой марки БМК-5 и ацетоном;
- образование эмали марки КО-174 при перемешивании лака марки КО-85 и диоксида титана [1].

Таким образом, при производстве кремний-органических эмалей на стадии отгонки растворителя образуется смесь БСТ следующего состава, мас. %: этиловый спирт (ЭС) 72.4, вода (В) 6.6, бутиловый спирт (БС) 9.7, толуол (Т) 6.8, хлорбензол (ХБ) 4.5. Ежегодно только на предприятии ОАО «Алтайхимпром» (г. Яровое, Алтайский край) термической деструкции подвергается около 1500 т таких отходов, что сопровождается потерями непрореагировавшего сырья, целевого и побочных компонентов и загрязнением окружающей среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез принципиальных технологических схем разделения (ПТСР) – одна из основных задач при проектировании ресурсосберегающих малоотходных технологий. Задачи синтеза могут быть различными в зависимости от свойств исходной смеси, от используемых разделительных элементов и комплексов, от требований к качеству получаемых продуктов. Однако в любом случае ПТСР должна обеспечивать возможность выделения целевых компонентов в технологически приемлемых условиях при допустимых энергетических и капитальных затратах [2].

Основной способ разделения органических смесей сложного состава – процесс ректификации.

Разработка технологических схем ректификации неидеальных полиазеотропных смесей базируется на изучении структур диаграмм фазового равновесия жидкость – пар, получившем название термодинамико-топологический анализ (ТТА). Основы его разработаны в научной школе Л. А. Серафимова и В. Т. Жарова [3, 4]. Термодинамико-топологический анализ представляет собой область знаний, в которой сформулированы общие законы, устанавливающие соотношения между особыми точками различных типов (азеотропами различной размерности и чистыми компонентами) в диаграммах состав – свойства. В случае фазового равновесия жидкость – пар речь идет о законах формирования фазового портрета диаграмм, отражающих физико-химические свойства объектов исследования посредством термодинамико-топологических методов.

Для исходной смеси БСТ число возможных бинарных, тройных и четверных составляющих Z определяется по уравнению [4]

$$Z = n!/r!(n - r)! \quad (1)$$

где n – количество компонентов смеси; r – определяемые составляющие.

В табл. 1 приведены данные по составу пятикомпонентной смеси. Видно, что в системе имеется 10 бинарных, 10 тройных и пять четверных составляющих, в том числе азеотропные, которые могут существенно усложнить процесс разделения смеси на индивидуальные компоненты. В исходной пятикомпонентной системе на основании литературных и собственных экспериментальных данных выявлено наличие семи бинарных и пяти тройных азеотропов [5–8].

Для разработки малоотходной технологии разделения смеси БСТ целесообразно установить точный состав и закономерности рас-

ТАБЛИЦА 1

Составляющие пятикомпонентной смеси

Компоненты смеси	Количество компонентов n	Определяемые составляющие r	Число возможных составляющих Z
Бинарные	5	2	10
Тройные	5	3	10
Четверные	5	4	5

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс разгонки БСТ по истинным температурам кипения

Фракции	Интервал отбора фракций, °С	Количество отобранных фракций		Фракция	Примечания
		г	мас. %		
I	74.3–74.4	19.10	9.55	ЭС–Т–В	Гетерогенный азеотроп
II	74.4–76.5	10.05	5.03	Переходная	ЭС–Т–В
III	76.5–76.6	10.81	5.41	ЭС–Т	Гомогенный азеотроп
IV	76.6–77.3	4.87	2.44	Переходная	ЭС–Т–Хб–В
V	77.3–77.4	24.51	12.26	ЭС–Хб–В	Гетерогенный азеотроп
VI	77.4–78.0	7.42	3.71	Переходная	ЭС–Хб–В
VII	78.0–78.5	89.01	44.81	ЭС–В	–
Кубовый остаток	127.0	26.40	13.20	БС	–
Потери	–	7.20	3.60	–	–
Итого	–	200.00	100.00	–	–

Примечание. Прочерк – нет данных.

пределения компонентов по фракциям в процессе ректификации. Это можно сделать с помощью ректификационного анализа, который включает разгонку исходной смеси на колонне периодического действия относительно высокой эффективности и анализ распределения компонентов по фракциям.

Разгонка БСТ осуществлялась на лабораторной ректификационной колонне с высотой ректифицирующей части 1100 мм и диаметром 20 мм при атмосферном давлении. В качестве насадки использовались стеклянные кольца, обеспечивающие общую эффективность 30 теоретических тарелок по смеси бензол – дихлорэтан. Колонна выводилась на режим, после чего при флегмовом числе $R = 10$ отбиралась порция дистиллята для анализа.

Аналитический контроль органической части осуществляли на хроматографе “Хромос ГХ-1000” с пламенно-ионизационным детектором. При разработке методики анализа в качестве неподвижной фазы был выбран Chromatron N-AW с добавкой 15% (по массе) ФФАР, газ-носитель – водород, скорость потока $30 \text{ см}^3/\text{с}$. Температуру в колонке изменяли от 70 до 130 °С. Содержание воды во фракциях титровали с помощью реактива Фишера по ГОСТ 14870–77 [9]. В табл. 2 приведены данные о полученном материальном балансе разгонки по истинным температурам кипения (ИТК) смеси БСТ. Очевидно, что ни один из компонентов системы невозможно выделить в чистом виде обычной ректификаци-

ей ввиду наличия во фракциях азеотропов различной размерности с близкими температурами кипения. В этой связи необходимо обратиться к специальным методам разделения.

Анализ литературных данных по расслаиванию для шести бинарных и пяти тройных составляющих исследуемой смеси БСТ показал [10, 11], что смеси ЭС–Т–В и ЭС–Хб–В при определенных соотношениях компонентов образуют стойкие гетерогенные системы, поэтому наибольший интерес представляет изучение расслаивания четырехкомпонентной смеси ЭС–Т–Хб–В. Для эксперимента приготавливали смесь компонентов ЭС/Т/Хб/В в соотношении 75.8 : 10.2 : 7.1 : 6.9 (по массе) соответственно. Этот состав соответствует дистилляту после выделения бутанола на ректификационной колонне согласно разгонке по истинным температурам кипения смеси БСТ. Анализ образующихся слоев осуществлялся на хроматографе

ТАБЛИЦА 3

Данные по расслаиванию в системе ЭС–(Т–Хб)–В

Содержание компонентов в слое, мас. %					
Органический слой			Водный слой		
ЭС	Т + Хб	В	ЭС	Т, Хб	В
34.8	63.8	1.4	60.9	18.5	20.6
12.2	84.7	3.1	56.6	10.6	32.8
12.8	86.3	0.9	61.3	5.1	33.6
6.7	88.6	4.7	52.7	3.1	44.2
5.1	89.5	5.4	41.1	0.9	58.0
5.5	92.9	1.6	43.4	0.7	55.9

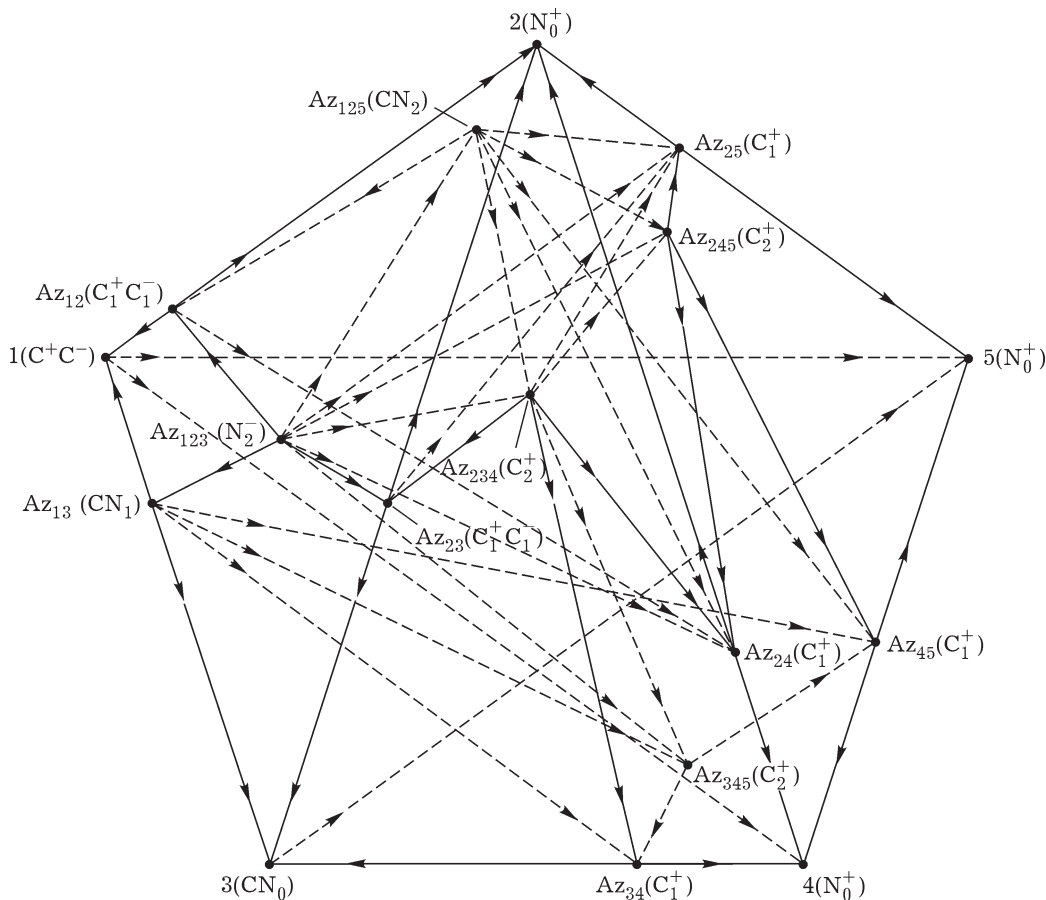


Рис. 1. Структура фазовой диаграммы исходной смеси БСТ. В скобках указан тип особой точки.

“Хромос GX-1000” по методике, описанной выше. Данные по расслаиванию в исследуемой системе представлены в табл. 3. Видно, что толуол с хлорбензолом практически не растворяются в этиловом спирте и воде, а при концентрации этих ароматических компонентов в смеси порядка 80 мас. % и выше образуется стойкая гетерогенная система. Благодаря этому, простым расслаиванием можно отделять толуол с хлорбензолом от этилового спирта и воды.

На основе данных по азеотропии и гетерогенным свойствам составляющих БСТ можно провести ТТА. Изучаемый симплекс представляет собой пентагоп ЭС(1)–В(2)–Т(3)–БС(4)–Хб(5) (рис. 1). Концентрационная диаграмма изучаемого симплекса содержит 17 особых точек: один неустойчивый узел (N_2^-) – Az_{123} ; три устойчивых узла (N_0^+) – 2, 4, 5; семь неустойчивых седел (C_2^-, C_1^-, C_0^-) – Az_{125} , Az_{13} , Az_{24} , Az_{25} , Az_{34} , Az_{45} , 3; шесть

устойчивых седел (C_2^+, C_1^+, C_0^+) – Az_{245} , Az_{345} , Az_{234} , Az_{12} , Az_{23} и 1. Многомерность концентрационного пространства не позволяет строго зафиксировать положение фигуративной точки состава исходной смеси. Однако возможно определить начальные и конечные точки пучка дистилляционных линий путем понижения размерности симплекса, например, рассмотрев входящий в состав пентагопа один из тетраэдров – ЭС–В–Т–БС (рис. 2).

В указанной системе имеются десять особых точек: четыре вершины, соответствующие чистым компонентам, пять бинарных и два тройных азеотропа. Азеотропы Az_{12} , Az_{13} , Az_{234} , Az_{23} , Az_{24} , Az_{34} и вершина 1 соответствуют “седлам”. Вершины 2, 3 и 4 – устойчивые узлы (N_0^+), азеотроп Az_{123} – неустойчивый узел (N_0^-). Такое сочетание особых точек приводит к образованию трех областей дистилляции и двенадцати областей

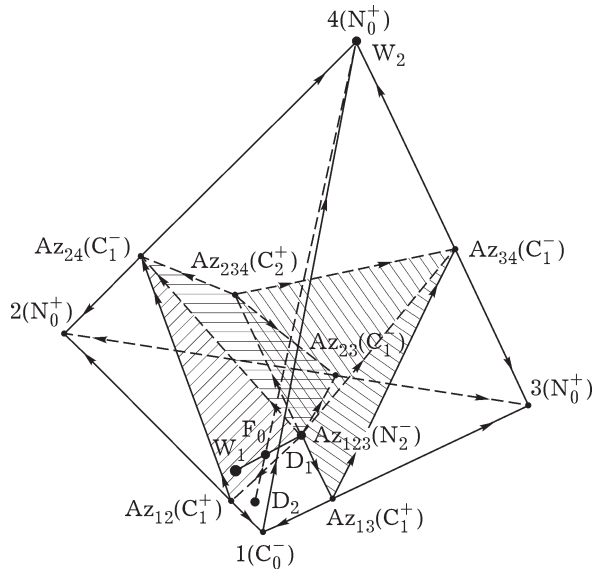


Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси 1 (ЭС) – 2 (В) – 3 (Т) – 4 (БС).

ректификации. Точка исходного состава смеси принадлежит к области ректификации $Az_{123}Az_{12}Az_{24}4$, в которой может быть реализована следующая последовательность разгонки смеси на индивидуальные компоненты.

По первому заданному разделению в дистиллат выделяется целевой компонент Az_{123} . При этом в качестве кубового продукта получается смесь 124. Второе заданное разделение смеси позволяет отделить БС (4) в качестве кубового остатка, а в дистиллате будет находиться смесь 123. Аналогично рассматриваются и другие составляющие тетраэдры пятикомпонентной смеси.

Таким образом, чередуя первое и второе заданные разделения и учитывая гетерогенность тройных составляющих изучаемой смеси, в качестве продуктов можно получать необходимые компоненты. На рис. 3 показаны син-

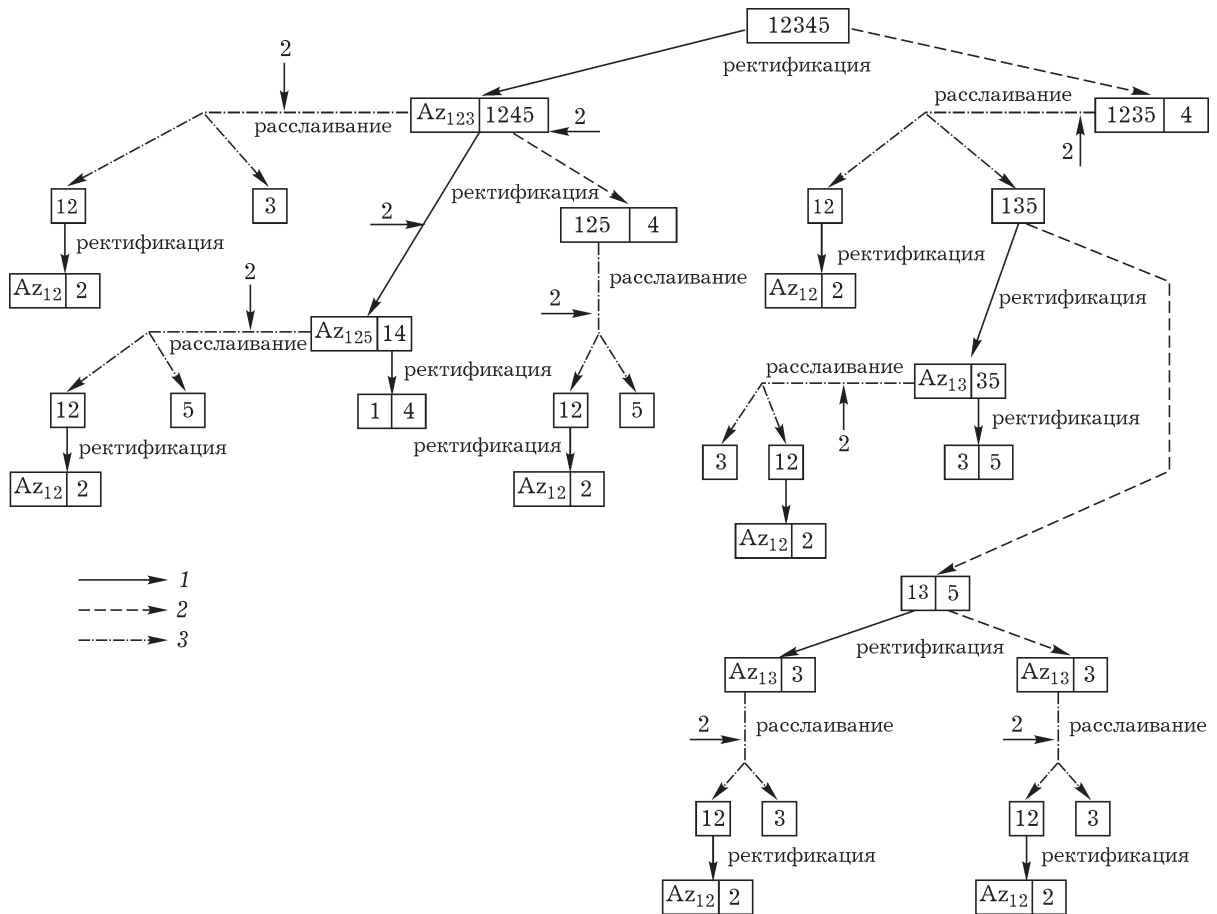


Рис. 3. Поточные графы разделения смеси 1 (ЭС) – 2 (В) – 3 (Т) – 4 (БС) – 5 (ХБ): 1 – ректификация (первое заданное разделение), 2 – ректификация (второе заданное разделение), 3 – расслаивание.

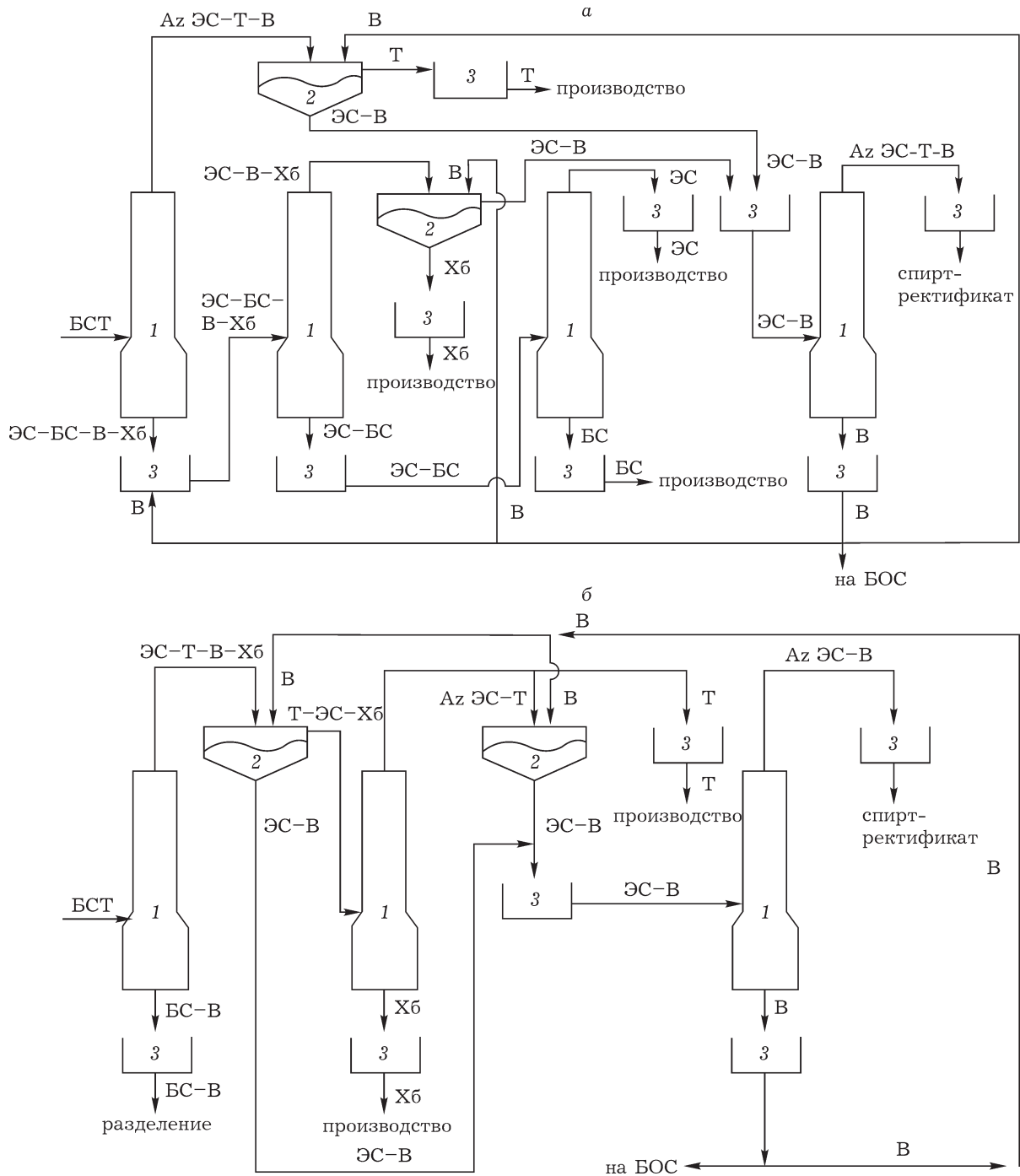


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема разделения БСТ: а – вариант 1 (первое заданное разделение), б – вариант 2 (второе заданное разделение): 1 – ректификационная колонна, 2 – расслаиватель, 3 – емкость

тезированные нами потоковые графы разделения БСТ, которые используются для синтеза ПТСР изучаемой смеси [2] с учетом следующих технологических условий и ограничений:

1. Толуол, бутиловый спирт и хлорбензол являются не прореагировавшими сырьевыми ком-

понентами, и для их возврата на стадию получения кремнийорганических эмалей содержание примесей не должно превышать 0.5 мас. %.

2. Качество этилового спирта – побочного продукта производства эмалей – должно соответствовать качеству спирта-ректификата.

3. При разделении в опытно-промышленном производстве образуются небольшие по величине материальные потоки.

4. Необходимо соблюдать минимизацию потерь указанных выше компонентов на всех стадиях разделения.

5. Вся вода из исходной смеси при ректификации отгоняется в виде гетерогенных азеотропов, что значительно упрощает процесс разделения БСТ.

Первоначально для разработки нами предложено два альтернативных варианта ПТСР (по первому и второму заданным разделением на основе колонн периодического действия), предусматривающих сокращение количества отходов при разделении реакционной смеси, регенерацию сырьевых компонентов и получение дополнительного товарного продукта (рис. 4). Однако при анализе образующихся материальных потоков оказалось невозможным осуществить расслаивание промежуточных фракций ЭС–В–Хб в варианте 1 и ЭС–В–Т–Хб в варианте 2. Это связано с тем, что количество воды, необходимое для получения устойчивой гетерогенной системы, в несколько десятков раз превышает объем исходной смеси, поступающей на расслаивание. При этом верхний органический слой составляет менее 3% от общего количества, и отделить его невозможно. В связи с этим дальнейшее разделение данных промежуточных фракций целесообразно проводить путем азеотропной ректификации, для чего экспериментальным путем в качестве разделяющего агента выбран бензол [12]. Он позволяет отделить этанол и воду от толуола и хлорбензола в виде тройного гетерогенного азеотропа, разделяемого затем в ректификационной колонне при пониженном давлении до 100 мм рт. ст. на гетерогенный азеотроп ЭС–В–Б и смесь ЭС–В.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика хроматографического анализа БСТ на хроматографе “Хромос ГХ-1000” с температурным программированием от 70 до 130 °С. В качестве жидкой фазы выбраны FFAP, нанесенный на Chromatron N-AW, и Separon.

2. Получены экспериментальные данные по равновесию жидкость – жидкость в сис-

теме этиловый спирт – толуол – хлорбензол – вода, которые можно использовать в качестве справочных данных.

3. Проведен ректификационный анализ исследуемой системы на лабораторной ректификационной колонне.

4. На основе термодинамико-топологического анализа исходная смесь представлена в виде пентатопа, содержащего 17 особых точек, в том числе семь бинарных, пять тройных азеотропов и пять чистых компонентов.

5. Рассмотрены возможные варианты разделения смеси БСТ в виде потоковых графов по первому и второму заданному разделением.

6. Осуществлен выбор азеотропного агента (бензола) для разделения смесей этиловый спирт – вода – хлорбензол и этиловый спирт – вода – бутиловый спирт – хлорбензол, что обеспечивает выделение (через ряд промежуточных фракций) чистых компонентов путем первоначального отделения этилового спирта и воды в составе тройного азеотропа с бензолом.

7. По результатам изучения концентрационных пространств, потоковых графов и разгонки по ИТК предложено два альтернативных варианта разделения БСТ на индивидуальные вещества путем сочетания простой и азеотропной ректификации. Внедрение данных схем на предприятии позволит выделить из исходной пятикомпонентной смеси – отхода производства – сырьевые компоненты и вернуть их на стадию получения кремний-органических эмалей, а также уменьшить количество отходов производства, подвергающихся термической деструкции, и снизить нагрузку на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Технический регламент № 23–2002 (цех № 2).
- 2 Кафаров В. В., Мешалкин В. П. Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991. 432 с.
- 3 Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
- 4 Серафимов Л. А. // ЖФХ. 1969. Т. 43, № 4. С. 1753.
- 5 Огородников С. К. Азеотропные смеси: справ. / Под ред. С. К. Огородникова, Т. М. Лестевой, В. Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 848 с.
- 6 Людмирская Г. С., Барсукова Т. А., Богомольный А. М. Равновесие жидкость–пар: справ. / Под ред. А. М. Богомольного. Л.: Химия, 1987. 336 с.
- 7 Клейменова (Тарасова) М. Н., Лазуткина Ю. С., Комарова Л. Ф. // Изв. Самарск науч. центра РАН. Спецвыпуск: “Безопасность. Технологии. Управление”. 2007. Т. 1. С. 53–56.

- 8 Клейменова (Тарасова) М. Н., Лазуткина Ю. С., Комарова Л. Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2009. Т. 52, № 5. С. 90–93.
- 9 ГОСТ 14870–77. Продукты химические. Методы определения воды. Введ. 1978-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1989. 22 с.
- 10 Френсис А. Равновесие жидкость – жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
- 11 Аржанов П. Г. Исследование процесса разделения смеси спиртов, ароматических углеводородов и их производных в присутствии воды на примере промышленных отходов производства фенилсилоксановых смол: Дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 1978. 148 с.
- 12 Клейменова М. Н., Лазуткина Ю. С., Комарова Л. Ф. // Материалы 4-й Всерос. НПК студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием “Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности”. Бийск, 2011. С. 34–38.