

Полученные данные показывают, что установки респондентов в отношении И. Воронина и М. Афанасьевой «жестко конкурируют», находясь на равном удалении от установки молодых волжан в отношении «идеального политика». В случае если другие исследовательские материалы дают возможность экстраполировать полученные результаты на волжский электорат в целом, можно утверждать, что установки избирателей прямым образом отражаются на результатах выборов.

СЕКЦИЯ ХИМИЯ, ПРОЦЕССЫ, ТЕХНОЛОГИИ

СИНТЕЗ ТЕМПЛАТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Судницина М.В., Кондруцкий Д.А., Каблов В.Ф.

Тяжелые металлы из-за их высокой токсичности для живых организмов, а также способности к биоаккумуляции и биомагнификации относятся к загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах.

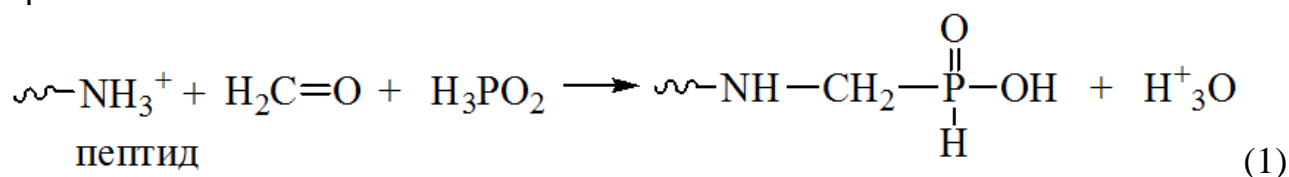
Одним из основных направлений охраны окружающей среды от тяжелых металлов следует считать очистку сточных вод промышленных предприятий (горнодобывающей, черной и цветной металлургии, гальванических цехов, машиностроительных заводов).

Для эффективной очистки сточных вод часто требуется провести селективное разделение и удаление конкретных металлов. Это возможно с использованием методов ионного обмена.

Но представленные на рынке классические ионообменные материалы в виду их низкой селективности не способны в полной мере удовлетворить потребность в очистке технологических и производственных сточных вод от ионов металлов, особенно, если речь идёт о растворах с малой концентрацией (менее 4 мг/м³) или о смеси ионов.

Сегодня перспективными являются материалы, способные концентрировать целевые ионы металлов в одну стадию. Для получения таких материалов и придания им уникальных адаптивных селективных свойств был исследован темплатный синтез, позволяющий путем введения в реакционную массу ионов определённого (целевого) металла, выступающих в качестве шаблона, формировать «сайты» ионного распознавания. Синтез осуществляется при постоянном перемешивании и нагревании последовательным введением в подготовленный водный раствор пептидов (в качестве их источника исследовался ихтиокол) фосфорноватистой кислоты и формальдегида.

Схематично основная реакция может быть представлена следующим образом:



В условиях темплатного синтеза реакция фосфонометилирования преимущественно протекает на координированных по шаблонам – ионам металла – аминогруппах, при этом формируется уникальная электронная и стерическая структура, соответствующая ионному “отпечатку” данного вещества (синтез проводился с использованием ионов меди (II), никеля (II)).

Селективные свойства материала на основе ионов никеля изучались при конкурирующей сорбции из 0,1 н. растворов сульфата меди (II) и хлорида никеля (II) в зависимости от pH среды (pH=1-4,5). Установлено, что материал имеет преимущество в сорбции “родных” ионов никеля, комплементарных его сорбционным центрам, во всем интервале pH.

С использованием современных инструментальных методов (ИК-Фурье-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия) предложена структура и изучено химическое строение материалов. Сканирующая растровая электронная микроскопия показала микро-наногетерогенную структуру продукта, обеспечивающую высокую удельную поверхность и доступность центров комплексообразования и ионного обмена.

Полученные материалы имеют высокие значения селективности (90-95 %) и статической обменной ёмкости (более 4,5 мг-экв/г) и могут быть использованы для извлечения ионов металлов и разделения их смеси в различных процессах, а также при разработке месторождений благородных, цветных, редкоземельных металлов и для эффективного освоения бедных месторождений, нерентабельных при использовании традиционных технологий.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ИЗОЦИАНАТАМИ

Бутов Г.М., Бурмистров В.В., Першин В.В.

По реакции Курциуса получены 1-изоцианатоадамантан, 1-изоцианато-(3,5-диметил)адамантан, 1-изоцианатометиладамантан и 1-изоцианатометил-(3,5-диметил)адамантан. Исследована возможность получения аминопроизводных адамантана реакцией гидролиза соответствующих изоцианатов. Найдены условия, позволяющие получать солянокислые соли адамантансодержащих аминов с выходом 95-99%. Исследованы реакции 1,3 дегидроадамантана с алифатическими и ароматическими изоцианатами.

Одним из путей решения проблемы синтеза новых и поиска рациональных методов получения уже известных адамантансодержащих изоцианатов, на наш

взгляд, может быть синтез изоцианатов с помощью перегруппировки азидов соответствующих карбоновых кислот по Курциусу.

В качестве исходных соединений использовались адамантанкарбоновая, адамантануксусная, 3,5-диметиладамантилкарбоновая и 3,5-диметиладамантануксусная кислоты.

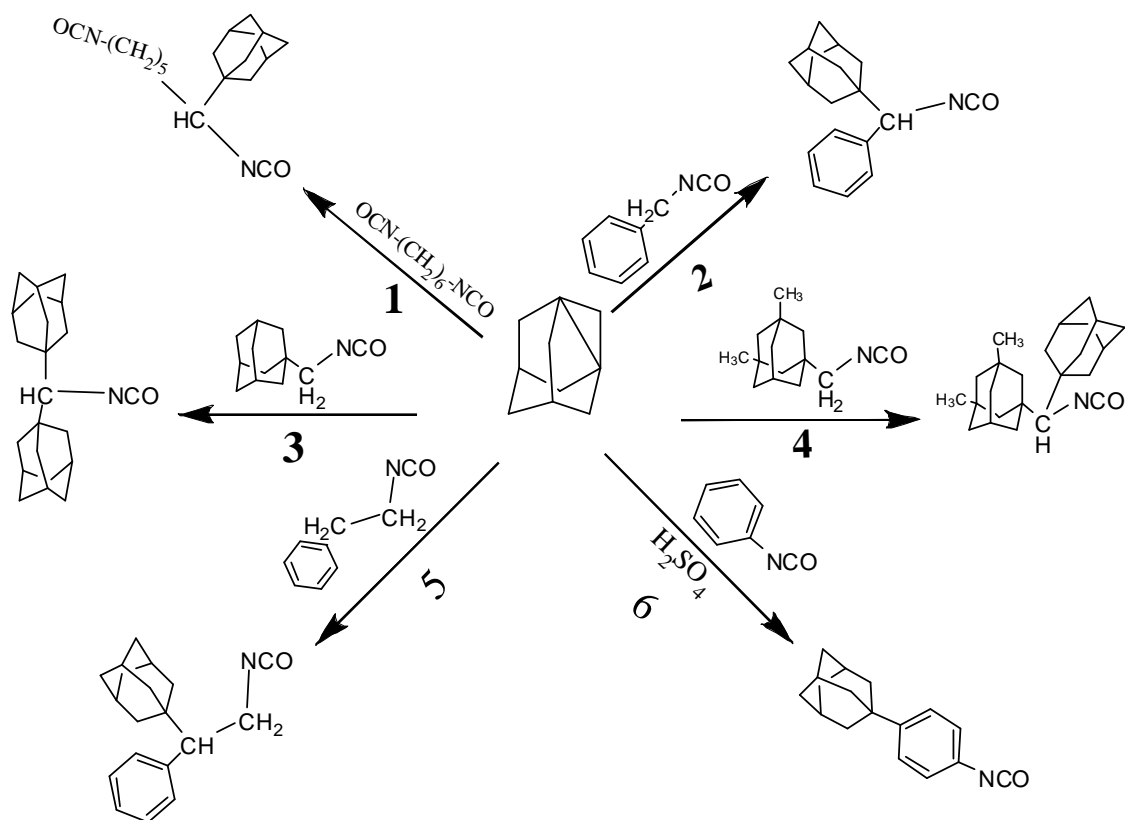
Обработкой хлористым тиоилом кислоты превращали в хлорангидриды, которые при взаимодействии с азидом натрия давали соответствующие ацилазиды. Ацилазиды при постепенном нагревании в органическом растворителе перегруппировывались в изоцианаты, которые после упаривания растворителя перегоняли в вакууме.

Этим методом были получены 1-изоцианатоадамантан, 1-изоцианато-(3,5-диметил)адамантан, 1-изоцианатометиладамантан и 1-изоцианатометил-(3,5-диметил)адамантан.

Строение синтезированных изоцианатов подтверждается данными хромато-масс- и ИК-спектроскопии.

Другой путь - взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с различными органическими соединениями, в том числе с изоцианатами.

В качестве исходных реагентов были использованы: 1,6-гексаметилендиизоцианат (1), бензилизоцианат (2), 1-изоцианатометиладамантан (3) и 1-изоцианато-3,5-диметиладамантан (4), фенетилизоцианат (5) и фенилизоцианат (6). Выбор указанных изоцианатов обусловлен рядом факторов, позволяющих оценить их реакционную способность в зависимости от строения. 1,6-Гексаметилендиизоцианат представляет собой стерически незатрудненную молекулу с шестью возможными реакционными центрами (метиленовыми группами), находящимися между двух электроноакцепторных изоцианатных групп; в случае бензилизоцианата и фенетилизоцианата – наличие двух электроноакцепторных радикалов, соединенных одной или двумя метиленовыми группами, а следовательно наличие спейсера с С-Н кислотностью; 1-изоцианатометиладамантан и 1-изоцианатометил-3,5-диметиладамантан представляют собой молекулы, имеющие с одной стороны электроноакцепторную изоцианатную группу, а с другой адамант-1-ильную или 3,5-диметиладамант-1-ильную группы, которые являются донорами электронов. Кроме того, доступ к метиленовой группе в этих изоцианатах затруднен стерическим влиянием адамант-1-ильной или 3,5-диметиладамант-1-ильной группы. В случае фенилизоцианата была доказана возможность получения ароматических изоцианатов, имеющих адамантильный заместитель в кольце.



Исследована возможность получения аминопроводных адамантана реакцией гидролиза соответствующих изоцианатов.

Найдены условия, позволяющие получать солянокислые соли адамантансодержащих аминов с выходом 95-99%.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА

Василькова Л.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф.

Целью работы является разработка и исследование огнезащитного покрытия для несущих конструкций зданий на основе фосфорборсодержащего олигомера.

Предлагаемое покрытие относится к огнезащитным вспучивающимся материалам. Это относительно новый класс материалов, интерес к которым вызван как их достаточно высокой огнезащитной эффективностью, так и удобством применения. При воздействии огня и теплового излучения покрытие образует огнезащитный вспененный теплоизолирующий слой, имеющий объем во много раз больше первоначального объема покрытия. Этот обильный вспененный угольный слой аддитивно усиливает общий огнезащитный эффект.

В качестве фосфорборсодержащего олигомера использовался продукт, полученный на кафедре ВТПЭ по ТУ-40-461-806-66-07. Наполнителями являлись древесная мука (ГОСТ - 16361 – 87), натриевая соль гликолевого эфира целлюлозы (ТУ 2231-034-07507908), эпоксидная смола (ГОСТ 10587-84).

Соотношение компонентов в исследуемых составах было следующим: фосфорборсодержащий олигомер 25-100 масс. ч., эпоксидная смола 25–100 масс. ч., древесная мука 12,5-50 масс. ч., натриевая соль гликолевого эфира целлюлозы 13,3-29 масс. ч.

Были проведены исследования, посвященные изучению свойств огнезащитного покрытия на основе фосфорборсодержащего олигомера. Установлено влияние содержания наполнителей на физико-механические свойства покрытия. Выявлена зависимость свойств покрытия от количества вводимого в композицию наполнителя.

Выявлены закономерности влияния содержания наполнителей на коксообразование, вспучивание, влагопоглощение, теплостойкость огнезащитных композиций на основе фосфорборсодержащего олигомера. Установлено, что введение большого количества водорастворимых наполнителей приводит к увеличению растворимости состава. Выявлено, что начало прогрева образцов, независимо от природы и количества наполнителей, происходит при 150-200 °С. Оценка теплостойкости показала, что образцы, содержащие наименьшее количество ФБО и ЭД-20, обладают более высокой теплостойкостью. Выявлено влияние природы и содержания наполнителей на значение коэффициента вспучивания и установлено, что повышенным вспучиванием обладают образцы, наполненные КМЦ.

Было смоделировано поведение огнезащитного покрытия для строительных конструкций в условиях пожара, при допустимой температуре 250 С. Целью математического моделирования являлось выявление пределов изменения теплофизических характеристик покрытия за счет изменения различных физико-химических параметров. По результатам моделирования выбраны оптимальные значения изменяемых параметров: деформация вспучивания 300 %, тепловой эффект пиролиза 1 МДж/кг.

Также спроектирована возможность практического применения разрабатываемого покрытия для огнезащиты конкретного объекта. Расчет толщины покрытия и его расход проводился в соответствии с требованиями нормативной огнестойкости для каждого элемента несущего каркаса.

РАЗРАБОТКА ВОДНЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ПОЛИЭФИРНЫХ И АНИДНЫХ ВОЛОКОН

Туренко С.В., Смородина А.С., Кириличева А.В.

Создание надежных резинокордных конструкций (шины, клиновые ремни, транспортерные ленты и др.) связано с образованием прочного адгезионного

контакта между резиной и армирующим материалом. При креплении резин к армирующим материалам на основе синтетических (полиэфирное, капроновое, амидное) волокон требуется применение специальных адгезивов. Чаще всего используются латексно-резорцинформальдегидные (ЛРФ) пропиточные составы. Однако для полиэфирных (ПЭ) и амидных (А) волокон, а также получаемых из них армирующих материалов, характерны особенно низкие адгезионные свойства из-за особенностей химической и надмолекулярной структуры волокнообразующих полимеров. Для этих типов волокон применение ЛРФ не решает проблему адгезии.

Известно, что для повышения прочности крепления полиэфирных и амидных волокон, кроме латексно-резорцинформальдегидных пропиточных составов, используют дополнительную обработку поверхности волокон составами, содержащими блокированные диизоцианаты. Опыт ведущих фирм по производству адгезивноактивного полиэфирного корда показывает, что наиболее эффективной является двухстадийная пропитка, где первая стадия заключается в пропитке корда дисперсиями блокированных диизоцианатов, а вторая стадия – ЛРФ составами. На сегодняшний день в России отсутствуют производители адгезивов для первой стадии пропитки ПЭ и амидных волокон.

В настоящей работе изучалось влияние типа блокирующего агента, применяющегося при получении блокированного диизоцианата (БД), на адгезионные и коллоидно-химические свойства его водных дисперсий. Кроме того, исследовалась возможность применения для первой стадии пропитки водных растворов низкомолекулярных веществ, в частности борной кислоты, ϵ -капролактама, салициловой кислоты, канифоли и др..

Исследования показали, что применение салициловой кислоты для блокирования диизоцианата совместно с капролактамом приводит к получению плохо диспергируемых и склонных к агломерации в водной фазе продуктов. Причем, с увеличением содержания салициловой кислоты в составе БД, склонность к агломерации и размер частиц диспергируемой фазы возрастает. Дисперсии, получаемые из таких БД, характеризуются крупным размером частиц, что, в свою очередь, приводит к снижению уровня прочности связи резины как с полиэфирным, так и с амидным кордом. В то же время, было установлено, что пропитка на первой стадии 0,25 % водной дисперсией блокированного капролактамом диизоцианата позволяет повысить прочность связи резин с полиэфирным волокном на 14 % и с амидным волокном на 5 %.

Таким образом, было установлено, что использование блокированных салициловой кислотой диизоцианатов не приводит к повышению уровня прочности связи резины с ПЭ и амидным кордом. Вероятно, для более корректной оценки влияние салициловой кислоты в составе БД требуется проведение исследований по определению диспергатора, обеспечивающего необходимые коллоидно-химические свойства и, прежде всего, близкий к коллоидному уровню размер частиц водных дисперсий.

Из исследованных растворов низкомолекулярных веществ для первой пропитки наибольшее повышение прочности связи к анидному и полиэфирному корду обеспечивает раствор капролактама с салициловой кислотой. Наблюдаемое повышение прочности связи в случае анидного волокна составляет 11 %, в случае полиэфирного корда - 34 %.

В результате исследований было также установлено, что при применении раствора канифоли для пропитки анидного корда происходит повышение прочности связи на 20 %; а при применении раствора канифоли совместно с боратом натрия для пропитки полиэфира прочность связи его с резиной возрастает на 33 %.

Отмеченные эффекты повышения прочности крепления резины к пропитанным в две стадии волокнам можно объяснить, с одной стороны, возможностью образования дополнительных химических связей на границе раздела резина-корд за счет низкомолекулярных полифункциональных веществ, с другой, - улучшением смачиваемости волокон ЛРФ составами на второй стадии пропитки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРАТОВ ЦИНКА СОВМЕСТНО С БЛОКИРОВАННЫМИ ДИИЗОЦИАНАТАМИ В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ РЕЗИН К МЕТАЛЛОКОРДУ Туренко С.В., Пучков А.Ф., Лапин С.В., Баженова А.И., Панасенко Е.А.

Известно, что армирование резин латунированным металлокордом, несмотря на способность латуни образовывать довольно прочные адгезионные соединения с резиной за счет формирования на границе раздела металлокорд-резина нестехиометрических сульфидов меди в виде древовидных кристаллических образований, требует применения в составе резины модификаторов. Роль последних заключается в следующем:

- повышение исходной прочности связи резины с ЛМК, в случае, если латунное покрытие отличается сравнительно невысокими адгезионными характеристиками;
- обеспечение стабильности адгезионного соединения при воздействии на него различных агрессивных факторов (термоокислительное старение, паровоздушное старение, солевое старение).

Наиболее распространенными модификаторами являются борсодержащие стеарат кобальта и ацетат кобальта (Манабонд 680). Представленные соли кобальта, включающие в том или ином виде бор, при достаточно высокой эффективности имеют недостаток – высокую стоимость.

В представленной работе исследуется возможность применения в качестве промоторов адгезии резине металлокорду композиционных продуктов,

содержащих блокированные диизоцианаты, соли кобальта, бораты ($Zn(BO_2)_2$) и метабораты ($ZnO \times B_2O_3 \times H_2O$) цинка.

Исследование показали, что присутствие в составе резины метаборатов и боратов цинка придает резино-металлокордным образцам высокий уровень исходной прочности связи и ее стабильности после солевого, паровоздушного и термоокислительного старения. Причем следует отметить, что наилучшие результаты были получены при использовании $Zn(BO_2)_2$ как самостоятельно, так и в составе модифицирующих систем. Было установлено, что применение боратов позволяет сократить содержание металлов переменной валентности в резинах на 50-70 % без ухудшения комплекса свойств резиновых смесей и вулканизатов. Кроме того, во всех случаях, когда в резиновую смесь вводились бораты или метабораты цинка отмечалось повышение стойкости адгезионного соединения к паровоздушному старению на 15-50 %. Более технологичные и имеющие меньшую себестоимость продукты были получены на основе блокированного диизоцианата, боратов или метаборатов цинка, соли кобальта.

СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА ОТ ВЫБРОСА ВРЕДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРУ ПРИ СЖИГАНИИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ. ЭКОНОМИЯ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ И МИНИМИЗАЦИЯ СБРОСОВ НА ФАКЕЛ

Заруднев С.А., Тишин О.А.

Факел предназначен для защиты работников предприятия, жителей соседних населенных пунктов или районов, а также оборудования завода. В аварийной ситуации на факел нефтехимического или нефтеперерабатывающих производств могут сбрасываться десятки, а то и сотни т/ч горючих газов, которые должны быть полностью сожжены. Другое назначение факела — сжечь сбросные газы в процессе нормальной работы завода, в том числе при плановом останове оборудования. Состав и поток этих газов может сильно меняться во времени, но факел должен безопасно их разрушать с минимальным выбросом вредных продуктов в окружающую среду.

Казалось бы, что сброс на факел легко минимизировать или вообще устранить, вернув сбросные газы в топливную систему завода. На деле это трудная задача, так как поток сбросных газов очень нестабилен по величине и составу. Для уменьшения сброса на факел чаще всего оптимизируют технологический процесс и оборудование, чтобы устранить утечки и сократить количество сбросных газов, но, поскольку этот сброс неизбежен, создают установки, предназначенные для возврата сбросных газов в процесс или в топливную систему.

На химкомплексе нашего города, работают две факельные системы – на ОАО «Каучук» по сжиганию сбросных углеводородных газов, и ОАО «Оргсинтез» по

сжиганию и утилизации сбросных (отходящих) продуктов органического синтеза. Продукты, подаваемые на сжигание в данные системы, так или иначе могут представлять собой особую ценность в том же производстве, и постоянная их потеря большая роскошь и крайне нежелательна.

Перед нами задача, на примере нефтехимического производства ОАО «Каучук» показать возможность возврата ценных углеводородов перед сжиганием на факеле обратно в процесс с целью минимизации сырьевых потерь и снижения экологического риска от выброса вредных веществ в атмосферу.

Факельная система ОАО «Каучук» технологически обязана и функционирует в полном соответствии с действующими нормами и правилами в области промышленной безопасности ведения факельного хозяйства предприятий химической, нефтехимической и нефтяной промышленности.

Несмотря на имеющуюся систему отделения углеводородного конденсата от сбросного газа – сепарация газа в большом объеме, действует она недостаточно эффективно, что обусловлено физико-техническими особенностями самого метода. И постоянно на факельных стволах производства сжигаются достаточно большие объемы ценного углеводородного сырья.

На сжигание в факельные системы ОАО «Каучук» поступают сбросные углеводородные газы в количестве 3...3,2 т/час, львиную долю в которых занимают углеводороды C_3 - C_4 (30-40% масс.), являющиеся основным сырьем в производстве основной продукции завода.

Нами предложен способ снижения концентрации ценных углеводородов в сбросных газах перед факельной системой, заключающийся в небольшом ремонте существующей схемы сброса на факел и подачей углеводородного газа после сепараторов в интенсивный конденсатор и далее по существующей технологии сжигания несконденсированных отдувок. Углеводородный конденсат, состоящий в основном из углеводородов C_3 - C_4 , выводится через сифоны в жидкий слой факельных сепараторов с автоматическим сливом в заглубленную емкость и далее откачивается в складские резервуары.

Конденсация производится за счет подачи хладагента в трубное пространство конденсатора. В качестве хладагента предлагается использовать 23% раствор $CaCl_2$ (рассол) или незамерзающую жидкость – антифриз (тосол). Из-за того, что факельные системы в соответствии с нормами и правилами ПБ должны быть обособленными и вынесенными за пределы заводской территории, то предлагается использовать автономную систему захлаживания хладагента – компрессорно-холодильную установку (КХУ). Такие установки неплохо зарекомендовали себя в процессах улавливания и абсорбции паров углеводородного сырья. Такая же установка используется в указанном процессе на ОАО «Каучук» для улавливания паров МТБЭ при их наливке в железнодорожные цистерны.

Предполагается, что внедрение предложенного нами способа минимизации сброса ценного углеводородного сырья на факел, имеет еще и экологический аспект. Снижение содержания углеводородов в сбросных газах позволит

значительно улучшить экологическую ситуацию и, кроме того, даст весомую материальную экономию, как в потребления сырья, так и за счет снижения штрафных санкций за выбросы вредных веществ в атмосферу.

Литература:

1. 12-ТР-И-1-4: Постоянный технологический регламент приема, хранения, отпуска углеводородов, и утилизации газообразных отходов производства МТБЭ и изобутилена. отд.И-1-4_{1,2} цеха И-1-4, ЛВЖ., ОАО «Каучук»;
2. Скоростные винтовые теплообменные аппараты. СВ-метод: снижая затраты и повышая надежность. Каталог теплообменного оборудования – ЗАО «Торгово-промышленное объединение «Уралпромоборудование», г.Екатеринбург, 2009 г.

ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В КОЖУХОТРУБНЫХ РЕАКТОРАХ

Тишин О.А., Климова Е.В., Харитонов В.Н.

Часто, когда стоит задача выбора катализатора для осуществления химического процесса, основной упор делается на активность катализатора. Катализатор с наибольшей активностью считается предпочтительным. Для процессов с тепловым эффектом близким нулю это действительно так. В случае высоко- эндотермических и экзотермических реакций высокая активность катализатора приводит к трудностям теплопередачи.

В работе рассматривается вертикальный кожухотрубный аппарат, так как его конструкция позволяет более эффективно осуществлять теплопередачу. В случае использования других химических реакторов тепловые характеристики будут еще менее стабильными.

Экспериментальные исследования, проводимые на промышленных аппаратах синтеза анилина и морфолина, показали, что в обоих случаях в ходе процесса наблюдается интенсивный рост температуры в лобовой части слоя катализатора. Он вызван высокой чувствительностью скорости реакции к температуре и высокой активностью катализатора. При этом, чем выше активность катализатора, тем значительнее эти изменения. Возникает ряд проблем, связанных с изменением температуры в зоне реакции. Температура реакционной смеси неравномерна по радиусу и по длине трубы, амплитуда температурного скачка может быть существенна, что приводит к:

- 1) старению катализатора, вследствие которого область максимальных температур постепенно перемещается от входа к выходу реактора;
- 2) замене катализатора при наличии активных частиц в нижних слоях;
- 3) образованию побочных продуктов.

Так же активность катализатора может существенно повлиять на занижение результатов измерений, так как условия протекания реакции в штатной трубке и трубке с термопарой отличаются. Что в определенных условиях приводит к:

1) эксплуатации катализатора в зоне температур выше, чем по техпаспорту;

2) потере контроля над объектом, так как для ряда химических процессов существуют критические условия протекания реакции.

На компьютерных моделях процессов синтеза анилина и морфолина, созданных авторами было оценено влияние активности катализатора на температуру в реакционной зоне, и вследствие изменения температуры, на протекание самого процесса. Уменьшение активности моделировалось уменьшением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Возможность такого упрощения подтверждена экспериментально. Осуществлялось разбавление активного катализатора подобными (форма, размер) неактивными гранулами. За основу принята статическая модель идеального вытеснения, представленная дифференциальными уравнениями материального и теплового балансов с кинетикой, полученной на промышленных катализаторах рассматриваемых процессов. Дополнительно был рассчитан температурный профиль в сечении трубки аппарата. Расчет показал, что основной перепад температур в поперечном направлении соответствует пристенной области. Это подтверждает возможность использования модели идеального вытеснения.

По результатам вычислительного эксперимента на модели промышленного объекта синтеза анилина выяснили, что уменьшение активности катализатора выравнивает температурный профиль и значительно снижает перепад температур в трубном пространстве.

Синтез морфолина протекает с образованием побочных продуктов. Уменьшение активности катализатора позволяет снизить количество побочных продуктов за счет смещения области максимального образования продукта к выходу реактора.

В случае экзотермического процесса и при эндотермическом процессе катализаторы, используемые в промышленности анилина и морфолина, очень активны. И чем больше тепловой эффект реакции, тем менее активный катализатор нужно использовать. Для уменьшения активности катализатора в производстве его можно разбавлять неактивными частицами. Другой вариант – определив оптимальную активность катализатора для заданного процесса, рассчитать необходимое количество активных компонентов на его поверхности и учитывать эту информацию при изготовлении катализатора.

По результатам вычислений на модели, адекватность которой была подтверждена ранее, была замечена разница по всему профилю между температурой в зоне реакции в штатной трубке реактора и в трубке с термопарой. При этом результаты моделирования процессов, протекающих в трубке с термопарой, соответствуют показаниям термопар.

Для контроля температуры в зоне реакции в случае высокоэкзотермических реакций необходимо правильно подбирать диаметр труб под термопары. Была разработана методика расчета диаметра, которая учитывает изменение

пористости, количества катализатора, поверхности теплопередачи, соотношения диаметра трубки к эквивалентному диаметру зерна катализатора.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПАРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ГСМ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Кокорина Н. Г., Голованчиков А. Б., Околелова А. А., Уткина Е. Е.

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами вызывает негативные изменения морфологических, физических и химических свойств. Деградация почв в результате их загрязнения нефтепродуктами приводит к тому, что эти территории оцениваются как районы экологического бедствия. Проблема рекультивации загрязненных почв приобретает исключительное значение, особенно в Волгоградской области, на территории которой большие площади отведены под нефтегазодобывающие месторождения. Общее число действующих АЗС достигает нескольких тысяч. На большинстве из них явно выражена детоксикация почв из-за их загрязнения нефтепродуктами. Это вызывает необратимые негативные изменения морфологических, физических и химических свойств. В почвенных горизонтах происходит аккумуляция высокомолекулярных компонентов нефтепродуктов. Наиболее подвижные легкие фракции могут проникать на глубину от 10 до 120 см и более, в зависимости от гранулометрического состава почвы, но значительная их часть разлагается и испаряется в течение года. В связи с этим актуальной является необходимость выявления самоочищающей способности различных почв. Нами проведено исследование эффективности испарения нефтепродуктов из почвы, загрязненной различными видами горюче-смазочных материалов.

Самоочищающую способность изучали на примере аллювиальной почвы, образцы которой были отобраны на территории АЗС р.п. Ахтуба, Среднеахтубинский район Волгоградской области, ООО «Росхимторг-ойл». Отбор проб проводили по ГОСТу 17.4.4.02-84 по периметру четырёх баков, предназначенных для временного хранения нефтепродуктов, с глубины 0-10 см. Из отобранных проб готовили смешанную почву. С целью установления фонового содержания почвенного углерода была отобрана проба незагрязненной нефтепродуктами почвы за территорией АЗС (10 метров от ее границы).

Нами был поставлен ряд модельных опытов с целью изучения интенсивности испарения нефтепродуктов из почвы. Для проведения модельных опытов брали навеску почвы, вносили в образец различные виды горюче-смазочных материалов. Объектами исследования послужили: бензин марки А-80, А-92, А-95 (класса обычного и ЭКО-3); солярка; дизельное топливо; нефтешлам. Предварительно во всех исследуемых пробах почв была определена влажность весовым методом, плотность общая по Н.А. Качинскому и плотность твердой фазы почвы, почвенный углерод определяли ГОСТ Р 51797-2001, почву экстрагировали н-гексаном, затем в экстракте определяли содержание органического углерода на приборе «Флюорат 02-3М ЛЮМЭКС». При расчете

доли углерода учитывали количество почвенного углерода, определенного на незагрязненной нефтепродуктами почве и долю углерода в исследуемой почве до начала опыта. Ход опыта заключался в следующем: навеску почвы, равную 5 г, переносили в бьюксы. Затем в каждый равномерно распределяли 2 мл нефтепродукта, прикрывали бьюкс крышкой и взвешивали. Затем бьюксы открывали и оставляли в открытом состоянии на 30 мин. Опыт повторяли через 30 мин в течение четырех часов, затем через двое и четверо суток. Количество испарившихся фракций определяли весовым методом.

В ходе проведенных исследований нами было установлено, что процесс испарения поллютантов идет неравномерно. Наиболее эффективно испарение бензиновых фракций происходит в первые 90 минут опыта, особенно в первые полчаса. Затем эффективность испарения снижается практически вдвое. За двухсуточный период испарение вновь возрастает. Самая низкая испаряемость спустя четверо суток после начала опыта, в 2-7 раз ниже, чем в первые полчаса. Экологически чистый бензин марки А-80 в первые 90 минут испаряется более интенсивно, чем его аналог. Затем процесс испарения замедляется. УК обычных и экологических видов бензина марок А-90 и А-92 такой закономерности не выявлено, тяжелые виды ГСМ (солярка, дизельное топливо и нефтешлам) испаряются значительно меньше, чем бензины марок А-80, А-92, А-95. Эффективность испарения ниже в 10 и более раз. Из данных видно, что максимальное испарение ГСМ достигается при времени экспозиции, равном 4 суткам. Для каждого вида топлива количество испаряемого вещества различно: для бензинов марки А - 80 колеблется от 1,43 до 1,89; для бензинов марки А - 92 практически не изменяется (1,43 - 1,44); для бензинов марки А - 95 изменяется в очень узком интервале: от 1,45 до 1,47; для солярки эта величина незначительная - 0,22; для дизельного топлива составляет 1,31; для нефтешлама наибольшая и равна 2,6 г. Различие в испарительной способности поллютантов можно объяснить соотношением легких и тяжелых фракций. Легкие фракции по сравнению с тяжелыми обладают большей летучестью, поэтому они в первую очередь улетучиваются. При сравнении испарительной способности топлив одной и той же марки но разного класса было установлено следующее. Бензин марки А-80 (ЭКО-3) в первые 30 минут испаряется в 2,1 раза быстрее, через 60 минут в 1,8, через 4 часа - в 1,34 раза. Затем скорость испарения падает существенно, спустя двое и четверо суток обычного бензина испарилось соответственно 1,49 и 1,53 %, а экологически чистого бензина этой марки меньше - 1,13 и 1,16 %. За первые четыре часа испаряется в первую очередь легколетучая высокооктановая фракция. Кроме того, в бензине экологически чистой марки содержится большое количество присадок, которые усложняют процесс естественного самоочищения почв методом испарения, снижают его эффективность.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОСНОВНОЙ СТАДИИ СИНТЕЗА СУЛЬФЕНАМИДА ДЦ

Бутов Г.М. *, Иванкина О.М. *, Рудакова Т.В. **, Крякунов М.В. **

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,

**ОАО "Волжский Оргсинтез", г. Волжский,

Сульфенамиды, получаемые из 2-меркаптобензтиазола (2-МБТ) и первичных или вторичных аминов, широко используются в резиновой промышленности в качестве ускорителей процессов вулканизации каучуков. Наиболее часто для этой цели применяются сульфенамиды на основе диэтиламина, трет-бутиламина, диизопропиламина, циклогексиламина, дициклогексиламина и морфолина. Ассортимент сульфенамидных ускорителей, выпускаемых в России ограничен сульфенамидами М (на основе морфолина) и Ц (на основе циклогексиламина) [1]. Сульфенамид ДЦ (САДЦ) на основе дициклогексиламина (ДЦГА) не выпускается российской промышленностью. Преимуществом этого сульфенамида является то, что N-нитрозодициклогексилламин, выделяющийся при хранении САДЦ, не является потенциальным канцерогеном. Поэтому производителям рекомендуется заменять токсичный сульфенамид М на малотоксичный САДЦ.

На ОАО «Волжский Оргсинтез» совместно с Волжским политехническим институтом (филиал) ВолгГТУ впервые в России был разработан эффективный способ получения САДЦ, основанный на аминировании натриевой соли 2-МБТ N,N-дициклогексилхлорамином (ДЦХА) в среде растворителя (изопропанола) [3].

Предложенный способ состоит из двух основных стадий:

- синтез ДЦХА из ДЦГА и гипохлорита натрия;
- синтез САДЦ из натриевой соли 2-МБТ и ДЦХА.

Эксперименты показали, что синтез ДЦХА протекает с высокой скоростью и выходом около 99%. Образование САДЦ на второй стадии из натриевой соли 2-МБТ и ДЦХА сопровождается рядом побочных реакций. Установлено, что основная реакция идет с достаточно высокой скоростью, и время синтеза определяется скоростью дозирования исходных растворов натриевой соли 2-МБТ и ДЦХА и скоростью отвода тепла. С учетом высокой скорости реакции в интервале температур 20-40°C, в качестве оптимальной была выбрана температура 20°C ($\pm 5^\circ\text{C}$). Кроме того, было установлено, что селективность реакции аминирования зависит от следующих факторов: концентрации раствора ДЦХА; концентрации раствора натриевой соли 2-МБТ; мольного соотношения ДЦХА: ДЦГА в растворе ДЦХА. Поэтому, для достижения максимально возможного выхода целевого продукта было необходимо определить оптимальные составы этих растворов.

Результат многофакторного эксперимента по оптимизации стадии синтеза САДЦ позволил рассчитать коэффициенты в уравнении регрессии и установить

концентрации исходных растворов, позволяющие достигнуть максимально возможного выхода целевого продукта (91-92%):

- концентрация раствора ДЦХА- 25,0-35,0%;
- концентрация раствора натриевой соли 2-МБТ- 12,0 – 15,0%;
- мольное соотношение ДЦХА: ДЦГА в растворе ДЦХА 0,1-0,3.

При анализе результатов многофакторного эксперимента было установлено, что при увеличении концентрации раствора ДЦХА выше 35% и раствора натриевой соли 2-МБТ выше 15% уменьшение выхода сульфенамида происходит из-за снижения селективности реакции. Это, по-видимому, обусловлено увеличением скорости конкурирующей реакции сульфенилхлорирования. При возрастании мольного соотношения ДЦХА: ДЦГА до 1:0,5 выход уменьшается за счет увеличения растворимости сульфенамида в маточном растворе. Для увеличения съема целевого продукта с единицы объема реактора целесообразно использовать раствор с концентрацией ДЦХА 30,0-35,0%. Кроме достижения максимально возможного выхода САДЦ определенные условия позволяют получать целевой продукт с минимальным количеством примесей. Это обуславливает стабильность САДЦ при длительном хранении (более 1 года без снижения показателей качества) [4].

Литература:

1. **Коваль И.В.** Химия амидов сульфеновых кислот/ Коваль И.В. //Успехи химии – 1996. - Т 65, №5 С. 452.

2. **Иванкина О.М.** Промышленное освоение технологии синтеза сульфенамида ДЦ и изучение его эксплуатационных свойств./ Белоусов Е.К., Бутов Г.М., Иванкина О.М., Рудакова Т.В. //Известия ВолгГТУ.– 2005-№ 1 (10)- С.46-50.

3. **Иванкина О.М.** Способ получения N,N-дициклогексил-2-бензтиазолсульфенамида/ Старовойтов М.К., Рудакова Т.В., Иванкина О.М. и др.// Патент №2203276 РФ. 2003, Бюл. № 12(1 ч.).

4. **Иванкина О. М.** Исследование стабильности ускорителя серной вулканизации сульфенамида ДЦ при длительном хранении/ Иванкина О. М., Бутов Г. М., Рудакова Т. В., Крякунов М. В.// Химическая промышленность. – 2008. – Т. 85, №3. – С. 138.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ПЛАСТИКАТОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Крекалева Т.В., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф.

Широкое применение полимеров показало, что наряду с многочисленными достоинствами и зачастую уникальными свойствами они имеют и недостатки. Одним из самых серьезных недостатков, присущих таким многотоннажным полимерам, как полиолефины, стирольные пластики, полиэфирные и эпоксидные смолы, является их горючесть.

Целью данной работы является разработка рецептуры пластиката, обладающего пониженной горючестью и хорошим уровнем маслобензостойкости и физико-механических свойств. Основой для получения необходимой рецептуры явился пластикат гранулированный маслобензостойкий «Люкспласт-М».

Введение пластификаторов, чаще всего эфиров фталевой, себаценовой, адипиновой и других двухосновных органических кислот резко уменьшает устойчивость ПВХ к воздействию пламени и приводит к необходимости применения тех или иных способов снижения горючести.

Одним из основных способов получения материалов с пониженной горючестью на основе пластифицированного ПВХ является применение в качестве пластификаторов эфиров фосфорных кислот. С этой целью наиболее часто используются триарилфосфаты, арилалкилфосфаты, триалкилфосфаты.

Замена фталатов и других эфиров органических кислот на фосфаты позволяет повысить КИ пластифицированного ПВХ на несколько единиц и получить материалы, затухающие на воздухе при прекращении воздействия на них источников тепловой энергии.

Установлено, что при введении в рецептуру пластификатов трихлорэтилфосфата, можно получать пластикаты с улучшенными физико-механическими свойствами и хорошим уровнем горючести.

Этот выбор обусловлен тем, что трихлорэтилфосфат по своей совместимости с поливинилхлоридом относится к первой группе пластификаторов, так называемых «истинных пластификаторов», который практически неограниченно совмещается с ПВХ, имеет низкую летучесть, обладает высокой химической стойкостью и высокой эффективностью пластифицирующего действия.

Трихлорэтилфосфат содержит в своем составе одновременно атомы фосфора и галогена. Эффективность действия таких антипиренов значительно выше, чем фосфор - и галогенсодержащих антипиренов, применяемых в отдельности.

Трихлорэтилфосфат в процессе горения способствует протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции пластиката. В результате этих процессов образуется так называемая «коксовая шапка», имеющая пористую структуру и низкую теплопроводность.

Это препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям пластиката, и замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе.

Свойства пластикатов, содержащих в своем составе ТХЭФ, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства разработанной рецептуры пластиката

Показатели	Люкспласт М	МТ
Прочность при разрыве, МПа	10,2	10,6
Относительное удлинение при разрыве, %	230	261
Твердость по Шору А, усл.ед.	84	86,5
Изменение массы в масле И-20А, %	0,22	0,16
Изменение массы в нефрасе, %	2	0,38
Изменение объема в смеси изооктан/толуол 1:1, %	15,6	9,8
Водопоглощение, %	0,21	0,14
Горючесть по методу А, сек.	18	самозатухает

Полученные результаты показывают, что использование ТХЭФ в качестве антипирена в разработанной рецептуре пластиката, позволяет понизить горючесть, не ухудшая основных свойств пластиката.

Литература:

1. Гроссман, Ф.Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ/ Ф.Ф. Гроссман. – М.: Издательство «Научные основы и технологии», 2009. – 608 с.;
2. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров/ Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский – М.: Химия, 1982. – 200 с.;
3. Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов/ В.И. Кодолов – М.: Химия, 1990. – 274 с..

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М.

Катализ комплексами переходных металлов [1] позволяет не только ускорить медленно идущие реакции, но и осуществить такие превращения, которые в рамках классической органической химии были невозможны.

Использование различных носителей позволяет получать катализаторы, обладающие различной активностью. ОРЗЭ периодически появляются в научно-технической литературе в качестве составной части катализаторов, отмечена их эффективность в различных процессах: гидрирования, окисления, изомеризации, крекинга и т.д. Исследование оксидов РЗЭ в качестве носителей для катализаторов является довольно актуальной проблемой. В настоящее время РЗЭ начинают активно использовать в различных отраслях промышленности [2].

Целью работы является изучение кинетических характеристик и активности 1% платиновых катализаторов, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов в реакции гидрирования бензальдегида.

Опыты проводились на лабораторной установке [3], при стандартных условиях.

На рисунке представлены кинетические кривые гидрирования бензальдегида на катализаторах 1%Pt/Gd₂O₃, 1%Pt/Ce₂O₃ и 1%Pt/Al₂O₃. Вверх по оси ординат отложен объем водорода, поглощенного в минуту, а вниз по оси абсцисс - время.

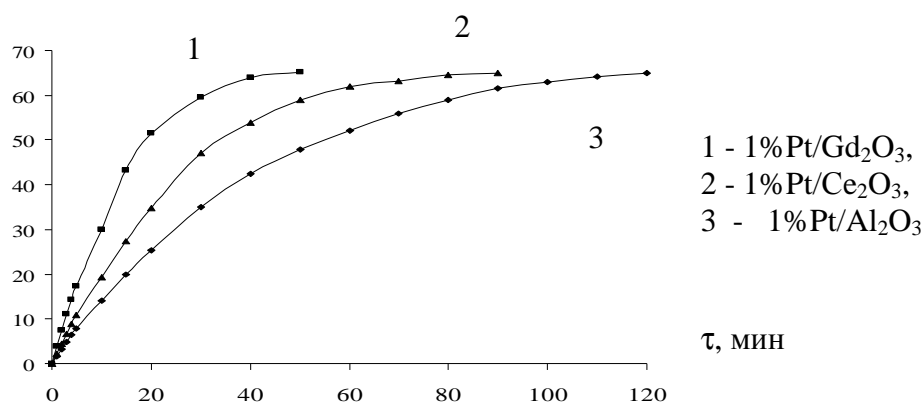


Рисунок 1 - Кинетическая зависимость объема поглощенного водорода (V мл H₂) от времени (τ) в реакции гидрирования бензальдегида: 1- 1%Pt/Gd₂O₃, 2 - 1%Pt/Ce₂O₃, 3 - 1%Pt/Al₂O₃

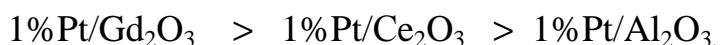
Полное превращение бензальдегида в бензиловый спирт на 1%Pt/Gd₂O₃ катализаторе достигается за 50 минут, на 1%Pt/Ce₂O₃ катализаторе за 90 минут и на 1%Pt/Al₂O₃ катализаторе за 120 минут. При гидрировании 0,2 мл бензальдегида всегда поглощался один и тот же объем водорода (65,3 мл), что соответствовало теоретически рассчитанному. Это свидетельствует о полном или практически полном превращении бензальдегида в бензиловый спирт. Был проведен хроматографический анализ продуктов реакции, содержание бензинового спирта составило ~99,8%.

Протекание реакции в кинетической области позволило воспользоваться уравнениями формальной кинетики для расчета константы скорости и определения порядка реакции. По объему поглощенного водорода в определенный момент времени рассчитывали степень превращения бензальдегида, а затем по кинетическим уравнениям нулевого, первого и второго порядков - константу скорости реакции. Было найдено, что реакция протекает по первому порядку по бензальдегиду. Полученные результаты для всех катализаторов представлены в таблице.

Таблица 1 - Сводные данные по активности катализаторов

№ п/п	1% Pt/ОРЗЭ	W, мл Н ₂ /мин	W×10 ⁴ , моль Н ₂ /мин	W, млН ₂ /(мин·г Кt)	k, мин ⁻¹
1	Ce	2,3	1,03	11,5	0,036
2	Gd	3,8	1,70	19,0	0,061
3	Al	1,7	0,76	8,5	0,025

Анализируя полученные данные по гидрированию бензальдегида на изученных катализаторах, сделан вывод, что по активности они располагаются, следующим образом:



Литература:

1. Дьяконов А.И., Гридер Д.А. Модифицированные катализаторы на основе переходных металлов редкоземельных элементов // Appl Catal. А.- 2000. –192, № 2.- С.235-246.
2. Wu Xiaodong, Weng Duan Анализ и перспективы развития производства катализаторов для очистки выхлопных газов автомобилей в Китае. Development of auto exhaust catalysts and associated application of rare earths in China J. Rare Earths. 2004. 22, № 6, С.837-843.
3. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Каблов В.Ф. и др. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Нефтехимия и нефтепереработка. – 2003. - № 5. – С.29-32.

ГИДРИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА 1 % ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОРЗЭ

Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М., Казначеева В.А.

Металлы платиновой группы широко используются в составе катализаторов гидрирования целого ряда органических веществ [1,2]: соединений с двойной и тройной связью, ароматических углеводородов, нитросоединений и т.д. Реакция гидрирования ароматических соединений является достаточно изученной.

Целью данной работы являлось изучение активности 1% платиновых, палладиевых катализаторах, нанесенных на индивидуальные оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ) в реакции гидрирования ароматических соединений (нитробензола, *o*-нитроанизола, *n*-нитро-толуола и бензальдегида). В качестве катализатора сравнения использовали 1% Pd(Pt)/Al₂O₃.

Опыты проводились на лабораторной установке [3], при стандартных условиях. Скорость реакции определяли по объему поглощенного водорода в единицу времени, ход процесса контролировали потенциометрическим методом.

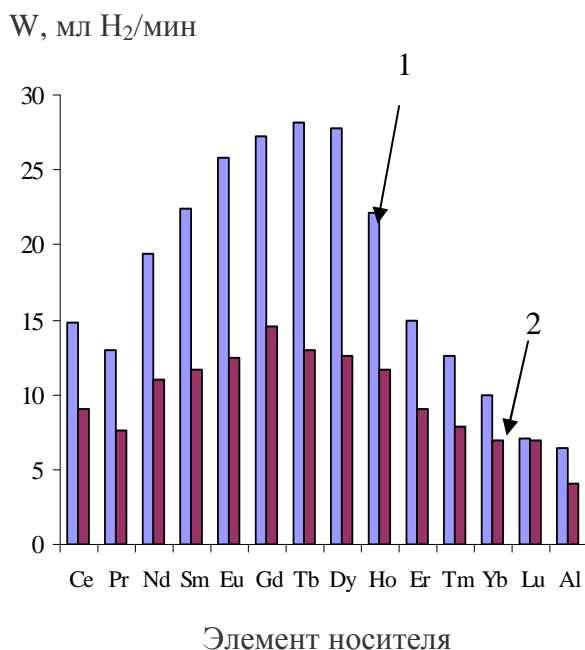


Рисунок 1 - Зависимость активности 1%Pd/ОРЗЭ катализаторов от элемента носителя в реакции гидрирования нитробензола (1), о-нитроанизола (2)

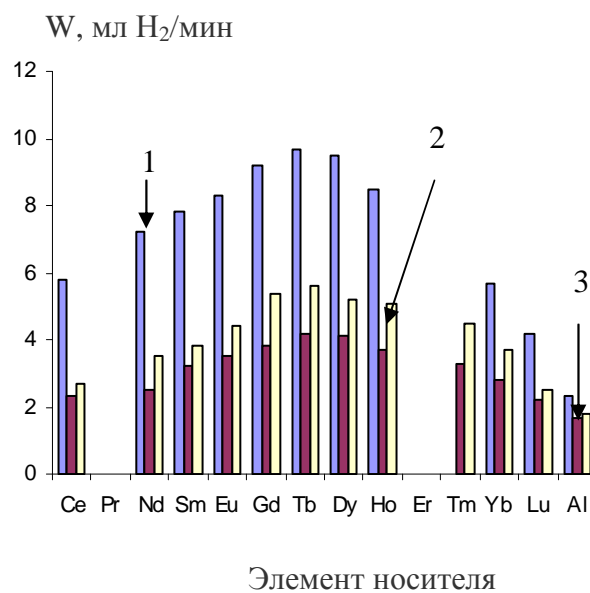


Рисунок 2 - Зависимость активности 1%Pt/ОРЗЭ катализаторов от элемента носителя в реакции гидрирования нитробензола (1), п-нитротолуола (2), бензальдегида (3)

С целью определения сравнительной активности ОРЗЭ в зависимости от их положения в лантаноидном ряду была изучена скорость гидрирования нитросоединений. Из представленных данных на рисунке 1 и 2 видно, что 1% Pd/ОРЗЭ катализаторы обладают большей активностью по сравнению с 1% Pt/ОРЗЭ катализаторами. Все изученные 1% платиновые и палладиевые катализаторы, нанесенные на ОРЗЭ, обладают большей активностью, по сравнению с 1% Pt/Al₂O₃. Наибольшей активностью обладают катализаторы, нанесенные на ОРЗЭ, расположенные в центральной части лантаноидного ряда (1%Pt/Gd₂O₃, 1%Pt/Tb₂O₃, 1%Pt/Dy₂O₃), а наименьшей - катализаторы, нанесенные на ОРЗЭ, расположенные в начале и конце лантаноидного ряда для реакций гидрирования нитробензола, о-нитроанизола, п-нитротолуола и бензальдегида.

В целом, сравнивая графики, можно сделать вывод, что по скорости гидрирования исследуемые вещества можно выстроить в следующей последовательности:

на 1% Pd/ОРЗЭ катализаторе: нитробензол > о-нитроанизола,

на 1% Pt/ОРЗЭ катализаторе: нитробензол > п-нитротолуол > бензальдегид.

Процесс является стационарным на всех изученных катализаторах, поэтому для проведения кинетических расчетов были использованы уравнения формальной кинетики. Определены константы скорости, а также порядок реакции по ароматическим соединениям – первый. Достоверность полученных значений констант скоростей гидрирования подтверждена статистическим методом обработки экспериментальных данных.

Литература:

1. Патент 2188225 Россия МПК C10G35/095, C07C15/00 Способ получения ароматических углеводородов (варианты)/ Ечевский Г.В., Кихтянин О.В., Климов О.В. и др. - №, 2001104362/04. – заявл. 19.02.2001 . – опубл. 27.08.2002. – заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.
2. Liu Ying Xin, Wei Zuo Jun, Chen Ji Xiang, Zhang Ji Yan, Li Xin Xue, Wei Xiong Hui Новый катализатор жидкофазного гидрирования м-динитробензола до м-фенилендиамина. A novel catalyst for liquid phase hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine // Chin. Chem. Lett.. 2005. 16, № 4, С. 531-533.
3. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Каблов В.Ф. и др. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Нефтехимия и нефтепереработка. – 2003. - № 5. – С.29-32.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РОТОРНЫХ АППАРАТОВ

Лапшина С.В.

Роторные испарители предназначены для упаривания термически нестойких продуктов в химической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности. Следует отметить перспективы применения роторно-пленочных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью [1].

Преимуществами рассмотренного пленочного аппарата являются кратковременный контакт раствора с поверхностью нагрева и некоторый рост коэффициента теплопередачи. Недостатками пленочных аппаратов с подвижным ротором являются их сравнительная небольшая производительность, сложность регулирования процесса при колебаниях давления греющего пара и начальной концентрации раствора, большая чувствительность к содержанию твердых частиц в выпариваемом растворе, наличие подвижных узлов требующих ухода и ремонта, а также при их размещении необходимы большие производственные территории. Производительность пленочных аппаратов ограничена размерами ротора [2,3]. Однако с увеличением диаметра и длины аппарата значительно усложняется балансировка ротора.

Из числа технологических методов интенсификации теплообмена следует, прежде всего, отметить использование пленочного течения жидкости. Распределение жидкости по поверхности теплообмена в виде пленки позволяет в несколько раз повысить коэффициенты теплоотдачи по сравнению с получающимся при движении жидкости в трубах сплошным потоком. Это объясняется более благоприятным распределением скоростей в пленке. Особенной ценностью пленочных аппаратов является малое время пребывания в нем жидкости, что имеет исключительно большое значение при обработке термически нестойких веществ.

Эффективная работа пленочного аппарата возможна лишь при условии образования устойчивой пленки жидкости. На пленку, стекающую по поверхности аппарата, действуют силы тяжести и поверхностного натяжения. Особое внимание при моделировании пленочного испарителя было уделено минимальной плотности орошения, соответствующей нижней границе устойчивого пленочного течения в аппарате.

Для исследования работы роторно-пленочного испарителя в математической среде Mathcad создана модель. Разработанная модель базируется на уравнениях материального и теплового балансов, учитывает изменения начальных и конечных концентраций, вязкости, теплопроводности и плотности раствора, параметров теплоносителя.

Получена зависимость коэффициента теплоотдачи от основных технологических параметров:

$$\alpha = \left[\frac{5.5 \cdot \eta^{-0.33} \text{Pr}^{0.15} + \text{Pr}}{\rho \cdot \text{Pr}^{0.75} + 25} \cdot \left(1 + \frac{1.5}{\eta^{0.6} + \text{Pr}^{0.2}} \right) \right] \cdot \frac{U_*}{v_{жс}} \cdot \lambda_{жс}$$

где плотность орошения $U_* = 0.82 \left(\frac{K_N}{\text{Re}_{цб}} \cdot \frac{D}{v_{ср}} \right)^{0.25} nD$,

где Pr – критерий Прандля, D – диаметр, b, c, β – геометрические размеры лопасти, m – масса лопасти, ρ – плотность рабочей среды, модифицированный критерий Рейнольдса $\text{Re}_{цб} = \frac{nD^2}{v_{жс}}$ коэффициент мощности $Kn = 15.5 \frac{2m_{лн}}{\rho_{к} D^2} \cdot \frac{b+2c}{b+c} \cdot \sin 2\beta$.

При анализе математической модели получены зависимости коэффициента теплоотдачи от теплового потока при различных числах оборота ротора, коэффициента теплоотдачи и плотности орошения при различной частоте вращения ротора, влияние плотности орошения на поверхность теплообмена и время и качества протекания процесса. Математическая модель описывает влияние изменения толщины стекающей пленки раствора на интенсивность протекания процесса выпаривания и позволяет определить оптимальные параметры аппарата. Кроме того, она исследует взаимосвязь числа оборотов ротора и эффективности работы пленочного аппарата, учитывает изменения тепловой нагрузки, что в свою очередь позволяет гибко управлять процессом.

Литература:

1. Олевский В.М. Роторно – плёночные тепло– и массообменные аппараты, 1977 г., 208 с.
2. Доманский И.В. Машины и аппараты химических производств, 1982 г., 385 с.
3. Айнштейн В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии, 2002 г., 1760 с.

АДАМАНТИЛИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛОВ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНОМ

Лысых Б.А.¹, Паршин Г.Ю.¹, Бутов Г.М.¹, Конюшкин Л.Д.², Фирганг С.И.²

¹Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, г.Волжский Волг.обл.,

²Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия

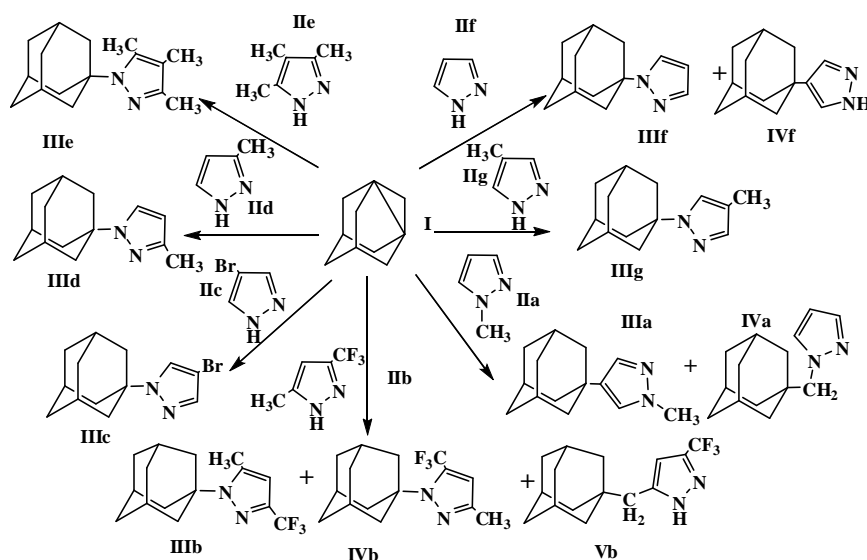
Пиразолы, а также их адамантилсодержащие производные активно исследуются как потенциальные лекарственные препараты. Однако существующие способы получения адамантилсодержащих пиразолов имеют ряд недостатков: многостадийность, не универсальность в синтезе, невысокие выходы целевых продуктов, необходимость применения сильно кислых сред [1].

Удобным путем синтеза N-адамантилзамещенных азолов является использование в качестве адамантилирующего реагента напряженного [3.3.1] пропеллана, 1,3-дегидроадамантана (I).

Ранее нами разработан одностадийный метод синтеза N-адамант-1-илсодержащих азолов, основанный на прямом адамантировании азолов 1,3-дегидроадамантаном [2].

Нами осуществлено адамантирование пиразолов (IIb-c, IIe-g) в отсутствие катализаторов, при температуре 66 °С в среде инертного растворителя, при эквимольных соотношениях реагентов и продолжительности реакции 1,5-3 часа.

Адамантирование пиразолов (IIд, IIг) проводили при температуре 85 °С в массе, при эквимольном соотношении реагентов.

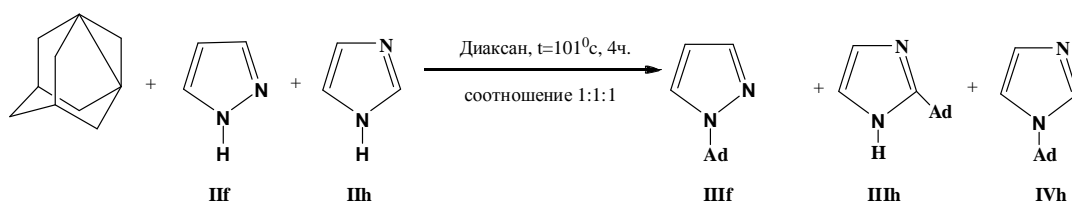


Реакция идёт преимущественно по протоноподвижной NH-связи и приводит к N-адамантилсодержащим пиразолам с хорошим выходом. Наряду с N-адамантилированием для пиразолов (**IIIb**, **IIIc**) идёт также C-адамантилирование.

При адамантилировании азола (**IIIb**) образуется пара изомерных соединений (**IIIb**, **IVb**), что связано с изомерией в исходном пиразоле.

Применение кислого катализа при адамантилировании пиразола (**IIIa**), при температуре 101 °С в среде инертного растворителя, при эквимольных соотношениях реагентов и продолжительности реакции 2,5-3,0 часа, приводит к C-адамантилсодержащим пиразолам с хорошим выходом.

Нами была осуществлена конкурентная реакция 1,3-дегидроадамантана с пиразолом и имидазолом.



Соотношение полученных продуктов составляет 6:2:1 соответственно и объясняется большей протоноподвижностью пиразола (pKa=14,0), чем имидазола (pKa=14,2) [3].

Структура продуктов подтверждена методом масс-спектрометрии, а состав – хромато-масс-спектрометрией.

Разработанный способ позволяет получать N- и C-адамантилсодержащие пиразолы с высокой селективностью, в одну стадию, с хорошим выходом.

Литература:

1. М. –Г.А. Швехгеймер, В.П. Литвинов. Химия гетериладамантанов. Ч.2. Пятичленные гетериладамантаны. // ЖОрХ.- 1999.- т. 35.- № 2.- С. 183-220
2. Бутов Г.М., Паршин Г.Ю., Панюшкина О.А., Мохов В.М. Новые методы синтеза (адамант-1-ил) азолов // Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений «Азотсодержащие гетероциклы». Т. 2 / Под. ред. В.Г. Карцева - М.: МБФНП (ICSPF), 2006. – С. 60.
3. Begtrup, M. and Larsen, P., 1990. Alkylation, Acylation and Silylation of Azoles. -Acta Chem. Scand. 44: 1050-1057.