

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Дашкин Ратмир Ринатович**

**Разработка основ технологии  
некаталитического бесфосгенного метода  
синтеза изоцианатов термическим  
разложением карбаматов**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

МОСКВА – 2020

Работа выполнена на кафедре химии и технологии органического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

Кандидат химических наук

**Мантров Сергей Николаевич**

доцент кафедры ХТОС

РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, доцент

**Куткин Александр Валерьевич**

заместитель генерального директора

по инновационному развитию

Государственного научно-

исследовательского института органической

химии и технологии

Доктор химических наук, профессор

**Офицеров Евгений Николаевич**

профессор кафедры ХТБМП

РХТУ им. Д.И. Менделеева

Доктор технических наук

**Флид Марк Рафаилович**

генеральный директор

ООО «Научно-исследовательский

инженерный центр «Синтез»

Защита состоится 10 декабря 2020 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.Р.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).


С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» [https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.Р.05

д.х.н. профессор



Бухаркина Т.В.

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность работы.** Данная работа посвящена изучению бесфосгенного способа получения изоцианатов термическим разложением карбаматов. В соответствии с Распоряжением правительства Российской Федерации от 15 декабря 2017 г. № 2834-р, которое утвердило «План мероприятий ("дорожная карта") по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года», требуется активное развитие на территории страны собственных технологий получения химических продуктов, в том числе малотоннажных. Список приоритетных направлений включает: химические средства защиты растений, клеи, герметики, химические реактивы и растворители, пластики и каучуки специального назначения. Большинство из этих продуктов включает в свой состав в том или ином виде производные карбаминовых кислот – особенно изоцианаты, производство которых связано с вовлечением в технологию токсичных соединений, поэтому для организации данных производств требуются новые экологически привлекательные, эффективные и безопасные технологии, позволяющие производить конкурентоспособную продукцию. Для этого требуется углубленное изучение физико-химических закономерностей процессов. Это позволит обеспечить создание более безопасных процессов с исключением сильнодействующих ядовитых и взрывоопасных веществ, требующих повышенных мер безопасности, что в свою очередь приведет к более низкой стоимости и высокому качеству целевых продуктов.

Нарастающая потребность российского рынка в изоцианатах, которая в настоящий момент почти полностью удовлетворяется за счёт импорта, на фоне общей тенденции к импортозамещению сопряжена с широким спектром применения изоцианатов в химической промышленности. Ещё одним ограничением является отсутствие конкурентоспособных отечественных технологий изоцианатов, что приводит к привлечению зарубежных лицензиаров для организации данных производств. Для решения указанной проблемы выполнялась данная диссертационная работа в рамках федеральной целевой программы по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России (проект № 2019-05-579-0001 «Разработка импортозамещающей технологии получения метиленидифенилдиизоцианата (МДИ)»), что безусловно официально подтверждает актуальность тематики данной квалификационной работы.

**Степень разработанности темы.** Направления, связанные с получением различных производных карбаминовых кислот, включая мочевины, карбаматы, хлорформиаты и изоцианаты, успешно развиваются на кафедре ХТОС РХТУ им. Д.И. Менделеева, начиная с 50-х годов 20 века. Первые технологии были связаны с фосгенными методами получения данного класса соединений: работы выполнялись известными химиками-технологами Ю.А. Стрелихеевым, А.Л. Чимишкяном. Под их руководством в 60-80-х годах совместно с Государственным институтом азотной промышленности были разработаны и внедрены непрерывные технологии получения ароматических и алифатических изоцианатов –

метилендифенилдиизоцианата и гексаметилендиизоцианата. В продолжение данной тематики совместно с ВНИИ химических средств защиты растений велись разработки бесфосгенных методов получения карбаматов и мочевины, часть разработок была внедрена в 80-х годах на производствах агрохимических препаратов.

Изучение кинетических закономерностей разных направлений получения производных карбаминовых кислот велось с начала 80-х годов; были получены данные по процессам получения мочевины и карбаматов, обобщенные в диссертациях С.Н. Мантрова и А.А. Орловой. В диссертации Д.А. Гордеева представлены первые количественные данные по получению изоцианатов газофазным термолизом карбаматов. Эти данные позволяют сделать вывод, что выбранное направление является весьма перспективным в синтезе алифатических изоцианатов с технико-экономической точки зрения.

**Цель работы** состояла в разработке методов синтеза и технологии получения алифатических изоцианатов для малотоннажной химии в результате изучения количественных закономерностей процесса термического разложения карбаматов, как основы бесфосгенной экономически обоснованной технологии.

**Задачи работы.** Для достижения поставленной цели в ходе выполнения работы требовалось решить следующие задачи:

1. Создание лабораторной установки получения алифатических изоцианатов термическим разложением карбаматов;
2. Изучение процессов получения алифатических изоцианатов на примере *n*-бутилизоцианата, циклогексилизоцианата и бензилизоцианата;
3. Разработка аналитических методик для идентификации состава получаемых продуктов;
4. Построение аналитических и математических модели образования изоцианатов в трубчатом реакторе в неизотермическом режиме;
5. Обобщение кинетических закономерностей процесса получения изоцианатов и получение кинетических параметров – энергии активации и предэкспоненциального множителя, позволяющих рассчитывать технологическое оборудование при масштабировании технологии;
6. Проведение технико-экономических расчетов технологии получения *n*-бутилизоцианата на примере фунгицидного препарата "беномил" (О-метил-N-{1-[(бутиламино)карбонил]бензимидазол-2-ил}карбамат).

**Научная новизна:**

1. Проведенное исследование физико-химических особенностей ведения процесса в неизотермическом реакторе вытеснения при варьировании времени пребывания и температурного профиля по длине реактора на созданной лабораторной исследовательской установке термического разложения О-метил-N-алкилкарбаматов, а также полученные при этом данные позволили построить аналитическую модель зависимости степени превращения от профиля температур, скорости потока и длины реактора и математическую модель процесса в

трубчатом реакторе в информационной среде COMSOL Multiphysics, которые впервые позволяют определять параметры процесса в каждой точке реактора;

2. Разработанная аналитическая модель позволила впервые получить кинетические параметры – энергию активации и предэкспоненциальный множитель – для реакции термического разложения О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата и О-метил-N-бензилкарбамата с получением алифатических изоцианатов;

**Теоретическая значимость работы.** Адекватность разработанных моделей (аналитической модели зависимости степени превращения от профиля температур, скорости потока и длины реактора, а также математической модели процесса в трубчатом реакторе в информационной среде COMSOL Multiphysics, отражающая параметры процесса в каждой точке реакторного оборудования) и их проверка на основании экспериментальных данных позволяет рекомендовать эти модели для теоретического моделирования и вычисления кинетических параметров процессов – энергий активации и предэкспоненциальных множителей – не только для синтеза изоцианатов, но и других неизотермических процессов.

**Практическая значимость работы.** Созданная лабораторная установка термического разложения карбаматов, позволяет реализовать последовательное выполнение двух процессов – получение изоцианата из карбамата и дериватизацию изоцианата под действием алкиламина с образованием соответствующей N-алкил-N'-метил-N'-бензилмочевины как аналитической формы, пригодной для анализа методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора. Лабораторная установка позволяет получать практически значимые карбаматы и мочевины без выделения соответствующего изоцианата. Разработан интерфейс SCADA-системы лабораторной установки, позволяющий автоматически управлять и собирать информацию о протекании процесса, что безусловно сокращает время поведения исследования. Разработаны аналитические методики, позволяющие определять не только основной продукт реакции, но также побочные продукты и исходные реагенты. Разработанный бесфосгенный способ получения изоцианатов некаталитическим термическим разложением карбаматов в трубчатом реакторе в газовой фазе в неизотермическом режиме является более безопасным на фоне известных способов с использованием фосгена и его аналогов. Выполненные технико-экономические расчёты процесса могут быть применены в реализации разработанной трехстадийной технологии производства известного фунгицидного препарата “беномил” мощностью 1500 т/год.

**Методы исследования.** Структура полученных соединений была подтверждена методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии; составы реакционных масс определены методом ВЭЖХ с использованием УФ- и рефрактометрического детекторов; аналитические стандарты промежуточных и целевых продуктов получены синтетически и очищены с использованием препаративной хроматографии; расчётные и проектные работы выполнены с применением современных САПР-программ: MathCAD, COMSOL Multiphysics, ChemCAD.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов исследования обеспечивается применением точных и современных методов химического анализа (<sup>1</sup>H ЯМР спектроскопия, ВЭЖХ с УФ и рефрактометрией) при изучении состава реакционных смесей в ходе экспериментов и корректным использованием математического аппарата при построении кинетической модели.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Создание исследовательской установки, позволяющей осуществлять термическое разложение карбаматов;
2. Кинетические закономерности процесса термического разложения О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата, О-метил-N-бензилкарбамата;
3. Математическая модель реактора вытеснения в неизотермических условиях;
4. Принципиальная технологическая схема промышленной установки получения беномила.

**Личный вклад автора** заключается в:

- 1) постановке задач и плана работы, обосновании методов и направлений исследования;
- 2) создании лабораторной установки термического разложения карбаматов в газовой фазе;
- 3) разработке программного обеспечения для управления лабораторной установкой;
- 4) разработке аналитических методик идентификации продуктов реакции термолиза карбаматов, а также синтезе аналитических стандартов для качественного и количественного определения продуктов реакции;
- 5) разработке математической модели процесса термолиза карбаматов;
- 6) разработке технологических решений технологии получения беномила.

**Апробация работы.** Результаты исследований, проведённых в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях: VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019); VIII Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2019); Международная научная конференция "Высокие технологии и инновации в науке" (Санкт-Петербург, Май 2020); Международная научная конференция "Наука. Исследования. Практика" (Санкт-Петербург, Август 2020); LXXXIV Международная научно-практическая конференция "Естественные и технические науки: структурные преобразования и перспективные направления развития в XXI веке" (Казань, 2020); V Международная конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2020) (Казань, 2020). Работа является победителем программы Молодёжного научно-инновационного конкурса «УМНИК» (2019-2021 гг.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК, 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных

Scopus или Web of Science, опубликовано 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получено 5 патентов.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, определения условий эксперимента, описания установки термолитиза, экспериментальной части, обсуждения и интерпретации результатов, технологической части, заключения и списка литературы. Работа изложена на 226 страницах, содержит 69 таблиц и 101 рисунок. Список цитируемой литературы включает 117 источников.

### **Содержание работы**

**Во введении** охарактеризовано общее состояние проблемы и обоснована актуальность темы диссертационной работы. Приведены цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен обзор литературы, состоящий из пяти разделов, в которых обобщены сведения о газофазных и жидкофазных методах получения изоцианатов разложением N-алкил-О-алкилкарбаматов, кинетике и механизме прохождения данных процессов, а также программных продуктах, используемых для моделирования химико-технологических процессов. На основании обзора литературы сформулированы задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** был проведен выбор условий проведения экспериментов. В качестве объектов исследования были выбраны О-метил-N-(*n*-бутил)карбамат, О-метил-N-циклогексилкарбамат, О-метил-N-бензилкарбамат, являющиеся исходными продуктами для синтеза промышленно значимых алифатических изоцианатов – *n*-бутилизоцианата, циклогексилизоцианата, бензилизоцианата.

Химическая схема превращений для проведения кинетического исследования представлена на рисунке 1. Она включает взаимодействие электрофильного агента **A** (диметилкарбоната) и первичного амина **B** с образованием требуемого карбамата **C**, который далее подвергают термическому разложению в реакторе вытеснения в интервале температур 250-600°C. Затем реакционная масса, содержащая в качестве основных продуктов целевой изоцианат **D** и непрореагировавший карбамат **C**, поглощается сорбционным раствором, содержащим N-метил-N-бензиламин **E** и 3,5-дибромпиридин в качестве внутреннего стандарта. В результате реакции изоцианата **D** и N-метил-N-бензиламина **E** образуется несимметричная мочевина **F**. Для улучшения разделения пиков при анализе методом ВЭЖХ в процессе пробоподготовки мольный избыток амина **E** по отношению к карбамату **C** связывают уксусным ангидридом **G**, с получением соответствующего ацетамида **H**. Получаемая проба может быть направлена на анализ с целью получения мольного соотношения продуктов реакции.

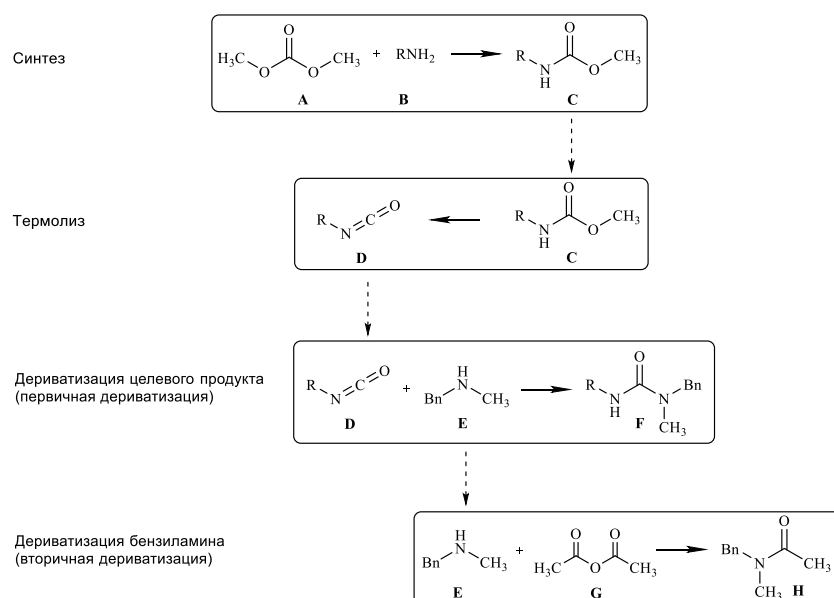


Рисунок 1 – Химическая схема превращений

Для качественного и количественного анализа получаемых смесей продуктов после термолиза были определены все условия аналитических измерений, а также выбрана стратегия по разработке конструкции установки термического разложения и сформулированы требования к разрабатываемым аналитическим методикам.

В третьей главе описана разработанная установка термического разложения карбаматов. Для проведения процесса термолиза спроектирована и изготовлена лабораторная установка. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 2, она включает в себя узел подачи исходных реагентов, систему преднагрева, реакторный узел термического разложения, узел сорбции продуктов реакции, систему управления установкой.

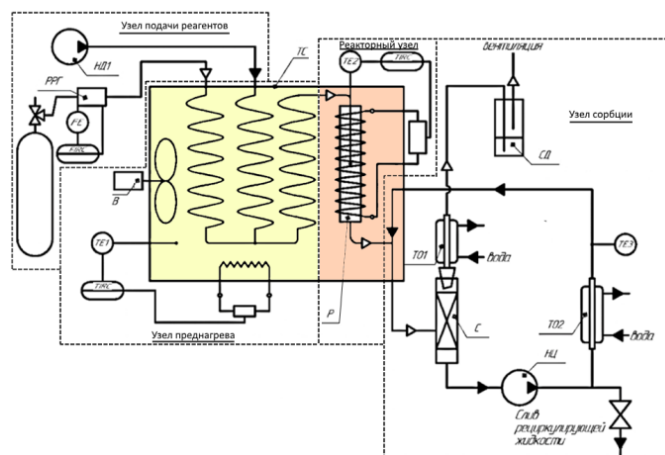


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки термолиза карбаматов

НД1 – насос дозирующий, РРГ – регулятор расхода газа, ТС – термостат, Р – реактор, С – сепаратор, НЦ – насос циркуляционный, ТО1, ТО2 – теплообменники, СД – склянка Дрекслея

В четвертой главе приводятся методы получения и очистки исходных реагентов и стандартных образцов; описывается разработка и проверка методики анализа продуктов реакции с возможностью получения достоверных результатов по составу проб, включая исходные карбаматы, получаемые изоцианаты и побочные продукты синтеза с помощью ВЭЖХ с



использованием ультрафиолетового и рефрактометрического детекторов. Основной экспериментальной частью является методика проведения кинетических экспериментов в реакторе вытеснения в газовой фазе с получением экспериментальных данных в широком интервале температур и времён пребывания для различных карбаматов – О-метил-N-бензилкарбамата, О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата и О-метил-N-циклогексилкарбамата, позволяющих рассчитать кинетические параметры данного процесса.

Таблица 1 – Результаты кинетических экспериментов термоллиза О-метил-N-бензилкарбамата

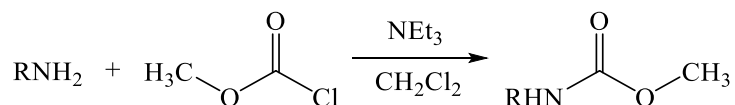
№ эксперимента	Максимальная температура в реакторе ( $T_{\max}$ ), °С	Время пребывания, с	Поток газа-носителя, л/мин	Кол-во вещества карбамата, ммоль	Кол-во вещества мочевины, ммоль
1	250	1,880	0,08	0,394	0,158
2	300	0,948	0,15	0,358	0,193
3	350	2,703	<b>0,05</b>	0,040	0,504
4	350	0,540	0,25	0,311	0,240
5	400	2,577	<b>0,05</b>	0,045	0,502
6	400	0,322	0,40	0,257	0,286
7	450	2,465	<b>0,05</b>	0,039	0,512
8	450	0,164	0,75	0,207	0,347
9	500	2,363	<b>0,05</b>	0,043	0,511
10	500	0,078	1,50	0,250	0,304
11	550	2,272	<b>0,05</b>	0,016	0,537
12	550	0,045	2,50	0,324	0,227
13	<b>600</b>	2,188	<b>0,05</b>	0,008	0,544
14	<b>600</b>	1,367	0,08	0,003	0,540
15	<b>600</b>	0,729	0,15	0,012	0,543
16	<b>600</b>	0,546	0,20	0,018	0,535
17	<b>600</b>	0,364	0,30	0,026	0,520
18	<b>600</b>	0,273	0,40	0,042	0,505
19	<b>600</b>	0,218	0,50	0,030	0,518
20	<b>600</b>	0,145	0,75	0,050	0,504
21	<b>600</b>	0,109	1,00	0,075	0,467
22	<b>600</b>	0,072	1,50	0,148	0,401
23	<b>600</b>	0,054	2,00	0,122	0,427
24	<b>600</b>	0,043	2,50	0,201	0,348
25	<b>600</b>	0,036	3,00	0,233	0,318

Результаты кинетических экспериментов по термическому разложению О-метил-N-бензилкарбамата представлены в таблице 1, результаты остальных экспериментов представлены в диссертации.

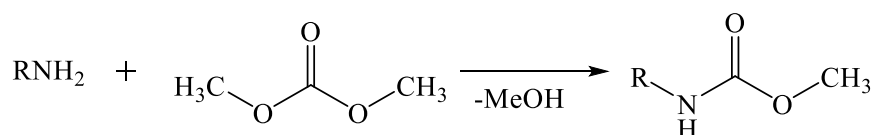
**Пятая глава** – обсуждение и интерпретация результатов, состоит из пяти разделов. Первый раздел посвящен разработке методов синтеза карбаматов в различных условиях, второй – анализу состава и закономерностей получаемых продуктов термоллиза. Третий раздел посвящен разработке кинетической модели протекания химического процесса в реакторе вытеснения в неизотермических условиях, а четвертый – моделированию потока в реакторе с помощью программного продукта COMSOL Multiphysics. Пятый раздел посвящен сравнению результатов,

полученных при моделировании в программных продуктах MathCAD и COMSOL Multiphysics с экспериментальными данными, и получению кинетических параметров процесса.

**В 1 части пятой главы** описано исследование синтеза карбаматов. Получение карбаматов классическим способом проводится взаимодействием аминов с хлорформатами, данный способ отличается высокими выходами и практической значимостью, но в то же время имеет серьезное ограничение – большинство хлорформатов получается по фосгенной технологии взаимодействием соответствующего спирта с фосгеном.



Применение хлорформатов не позволит в полной мере осуществить бесфосгенную технологию получения изоцианатов, поэтому в качестве альтернативы была выбрана схема получения карбаматов через взаимодействие диметилкарбоната с аминами. Диметилкарбонат получают бесфосгенными методами в промышленном масштабе.



Получены данные, включающие выход карбаматов и условия реакции, в сравнении с методами, использующими в качестве ацилирующих агентов метилхлорформат и диметилкарбонат, результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Условия и выходы проведенных реакций

Исходный амин	Метилхлорформат		Диметилкарбонат	
	Условия реакции	Выход, %	Условия реакции	Выход, %
<i>n</i> -Бутиламин	10 ч, 25°C	81	48 ч, 25°C 9 ч, 100°C	68 40
Циклогексиламин	10 ч, 25°C	74	48 ч, 25°C 9 ч, 100°C	53 35
Бензиламин	10 ч, 25°C	70	48 ч, 25°C 9 ч, 100°C	49 32

Таким образом, метод получения карбаматов с применением диметилкарбоната является перспективным с учётом большей безопасности проводимых процессов, несмотря на невысокие выходы продукта. В перспективе методика может быть оптимизирована в плане условий синтеза (температура, время, количество катализатора и др.) и применима для промышленного получения карбаматов по бесфосгенной технологии.

**Во 2 части пятой главы** описана проверка установки на выполнение требуемых технических характеристик, заложенных при проектировании. Основными параметрами установки для проведения кинетических исследований являются температурный профиль по длине реактора термолитиза, время пребывания, стационарность работы установки и требования по очистке оборудования. Были получены температурные профили по длине реактора при

различных максимальных температурах и потоках газа-носителя. На основании полученных данных была выведена температурная зависимость (1) по длине реакторе с учётом расхода газа-носителя и максимальной температуры, позволяющая для различных экспериментов с высокой точностью моделировать профиль температуры по длине реактора – коэффициент детерминации составляет  $R^2 = 99,802 \%$ , среднее значение абсолютной ошибки =  $2,56^\circ\text{C}$ , коэффициенты уравнения представлены в диссертации.

$$T(l, \dot{V}, T_{max}) = ((af * \dot{V} + bf) * l^4 + (da * \dot{V}^2 + at * N + bt) * l^3 + (as * \dot{V} + bs) * l^2 + (a * \dot{V} + b) * l + d) * (at * T_{max} + bt) + dt \quad (1)$$

где  $l$  – длина реактора,

$\dot{V}$  – объемная скорость,

$T_{max}$  – максимальная температура в реакторе,

В условиях проводимых экспериментов время пребывания зависит не только от скорости потока газа-носителя, но и от температурного профиля. Для расчёта фактического времени пребывания выведено уравнение:

$$\tau = \frac{SP_{общ}}{N_I R} \int_0^L \frac{dl}{T(l, \dot{V}, T_{max})} \quad (2)$$

где  $P_{общ}$  – общее давление в реакторе, равное 1 атм,

$N_I$  – мольный расход инертного газа,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

**В 3 части пятой главы** описаны результаты анализа реакционных масс термического разложения карбаматов. В ходе проведения экспериментов с использованием О-метил-N-бензилкарбамата были проанализированы составы проб, полученных не только в конце эксперимента, но и во всех точках от его начала до завершения. Временные зависимости состава продуктов, полученные при работе установки, представлены на рисунке 3.

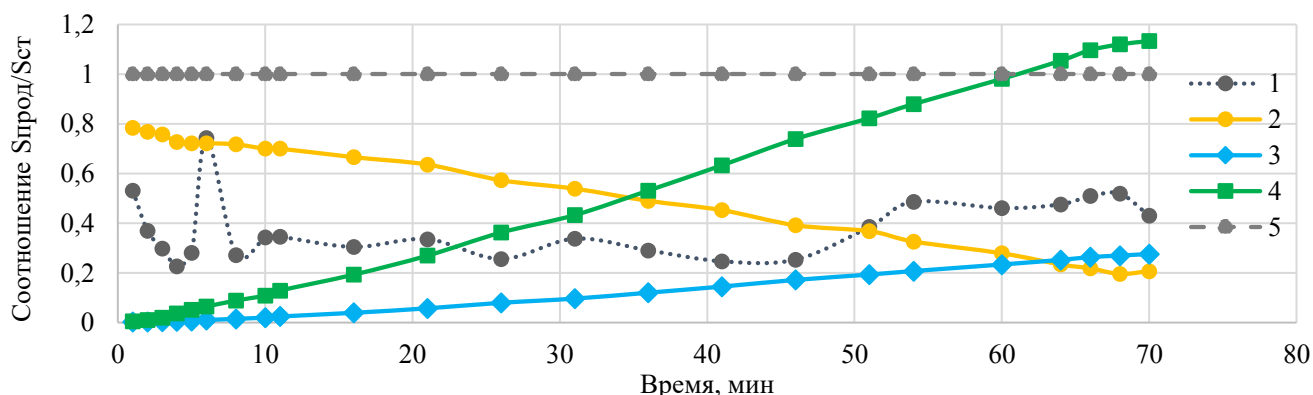


Рисунок 3 – Зависимость относительных площадей пиков на хроматограммах от времени протекания процесса для эксперимента №24 из таблицы 1–, 1 – Примесь, 2 – N-бензил-N-метилацетамид, 3 – N-бензил-O-метилкарбамат, 4 – N,N'-добензил-N-метилмочевина, 5 – 3,5-дибромпиридин

На рисунке 4 представлены зависимости степеней превращения от времени проведения опыта для экспериментов №2, №10 и № 24 из таблицы 1–. Из данных зависимостей можно

сделать вывод, что в начальные моменты степень превращения имеет большое отклонение от средней величины. Данный факт объясняется низкими концентрациями компонентов в сорбционном растворе в начальный момент времени и, как следствие, увеличением погрешности измерения с помощью хроматографической методики. На основании вышесказанного были рассчитаны степени превращения для всех экспериментов по изучению кинетики термического разложения. Результаты расчётов представлены в диссертации.

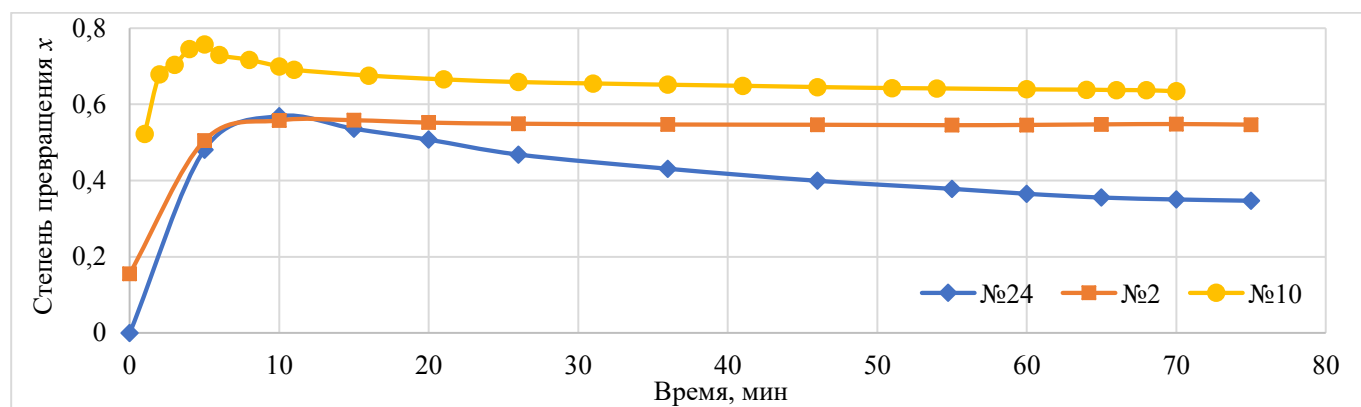


Рисунок 4 – Зависимость степени превращения N-бензил-O-метилкарбамата во время проведения эксперимента в сорбционном растворе от времени эксперимента

Данные эксперименты позволяют показать отсутствие побочных процессов в ходе термоллиза и выявить возможные артефакты хроматографического анализа.

**В 4 части пятой главы** описана аналитическая модель реактора вытеснения. Работа в изотермическом режиме по длине реактора при необходимости выполнения требования по времени пребывания от 0,03 до 5 с и температуре от 250 до 600°C не представляется возможной из-за сопоставимого времени прогрева оборудования с учётом теплопотерь в окружающую среду со временем пребывания реагентов при высоких температурах. Данный факт требует анализа результатов экспериментов с учётом неизотермического режима по длине реактора. Для разработки аналитической модели процесса была выбрана гидродинамическая модель идеального вытеснения, её верификация проводилась в следующей главе с помощью численных методов в информационной среде COMSOL Multiphysics.

Неизотермический режим сильно усложняет математическую модель, тем самым для того, чтобы решить обратную кинетическую задачу необходимо учесть следующие параметры – профиль температур по длине реактора, зависимость плотности газа от температуры. В качестве допущения было принято, что в условиях процесса объемный поток зависит от температуры и может быть выражен через уравнение Менделеева – Клапейрона для идеального газа. Были построены материальный и тепловой балансы процесса, определен порядок химической реакции. Таким образом, была получена в дифференциальном виде зависимость степени превращения вещества A по длине реактора с учетом мольного потока инертного газа, мольного потока A на входе в реактор и температурного профиля:

$$\frac{d}{dl} X_A = S \cdot (N_{A_0})^{m-1} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT(l)}\right) \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{N_I \cdot R \cdot T(l)}\right)^m \cdot (1 - X_A)^m \quad (3)$$

Для математического описания температурного профиля по длине реактора при различных расходах газа-носителя берется полиномиальная функция (1) температуры от длины реактора и объемного расхода инертного газа, которая подставляется в уравнение (3). Для определения кинетических параметров необходимо представить степень превращения  $X_A$  в виде конечно-разностной аппроксимации. Для решения этой задачи необходимо представить длину реактора в виде набора  $n$  отрезков конечной длины и задать степень превращения  $X_{A_i}$  на каждом отрезке. В таком случае, в результате численного интегрирования нелинейного дифференциального уравнения с параметром:

$$X_{A_{i+1}} = X_{A_i} + \left( S \cdot (N_{A_0})^{m-1} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot 10^3}{R \cdot (T(100 \cdot l_i) + 273)}\right) \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{N_i \cdot R \cdot (T(100 \cdot l_i) + 273)}\right)^m \cdot (1 - X_A)^m \right) \cdot h$$

$$i = 0..n - 1 \quad (4)$$

где  $h = \frac{L}{n}$ ,  $X_0 = 0$ .

Задание минимизационной функции позволяет методом градиентного спуска найти на основе экспериментальных данных (температурный профиль реактора, поток газа-носителя и степень превращения) значения  $E_A$  и  $k_0$ . Разностная схема – явная схема Эйлера. В качестве критерия минимизации в данной функции была использована квадратичная функция потерь двух векторов – вектора экспериментальных данных степени превращения и вектора расчётных данных.

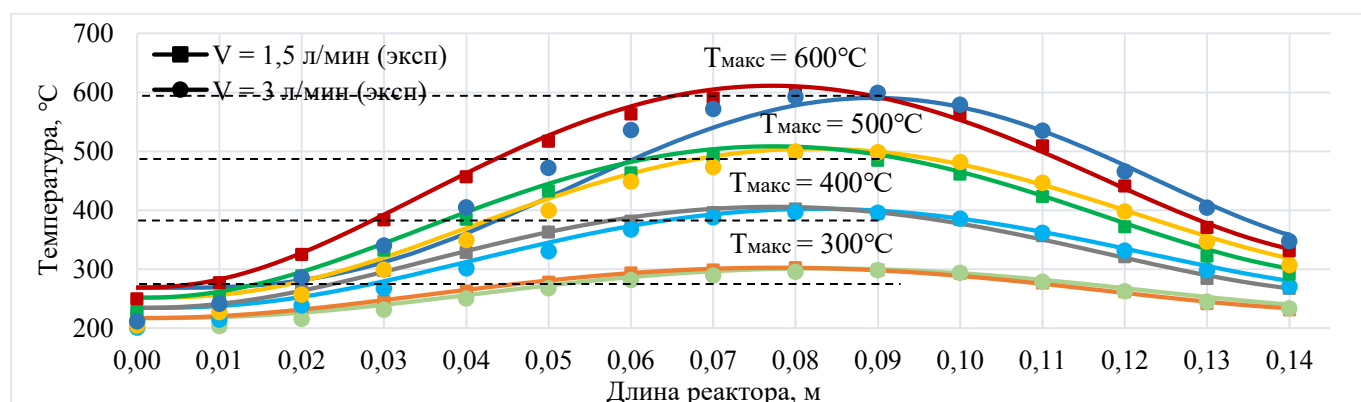


Рисунок 5 – Сравнение экспериментально полученных профилей температур с данными полученными с помощью COMSOL Multiphysics

**В 5 части пятой главы** описана разработанная математическая модель процесса в трубчатом реакторе в информационной среде COMSOL Multiphysics. Основной целью данного моделирования является включение в расчёт градиента температур по сечению трубчатого реактора вытеснения, который сильно зависит от скорости потока и выбранного типа насадочных устройств, что является важным при проектировании опытного и промышленного технологического оборудования. Создание модели включало два этапа:

1. Проверка адекватности гидродинамического режима с помощью расчёта зависимости температуры по длине реактора с учётом типа используемой насадки, её насыпной плотности, пористости и проницаемости, а также верификации полученных расчётных данных с экспериментальными. На рисунке 5 представлено сравнение экспериментально полученных

профилей температур по длине реактора при разных температурных режимах и скорости газа носителя с профилями, полученными с помощью COMSOL Multiphysics;

2. Расчёт степени превращения на выходе из реактора с целью сравнения с экспериментальными результатами. Профили температуры, скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента №3 из таблицы 1 – представлены на рисунке 6. Для остальных проводимых экспериментов профили температур, скоростей реакции и степеней превращения представлены в диссертации.

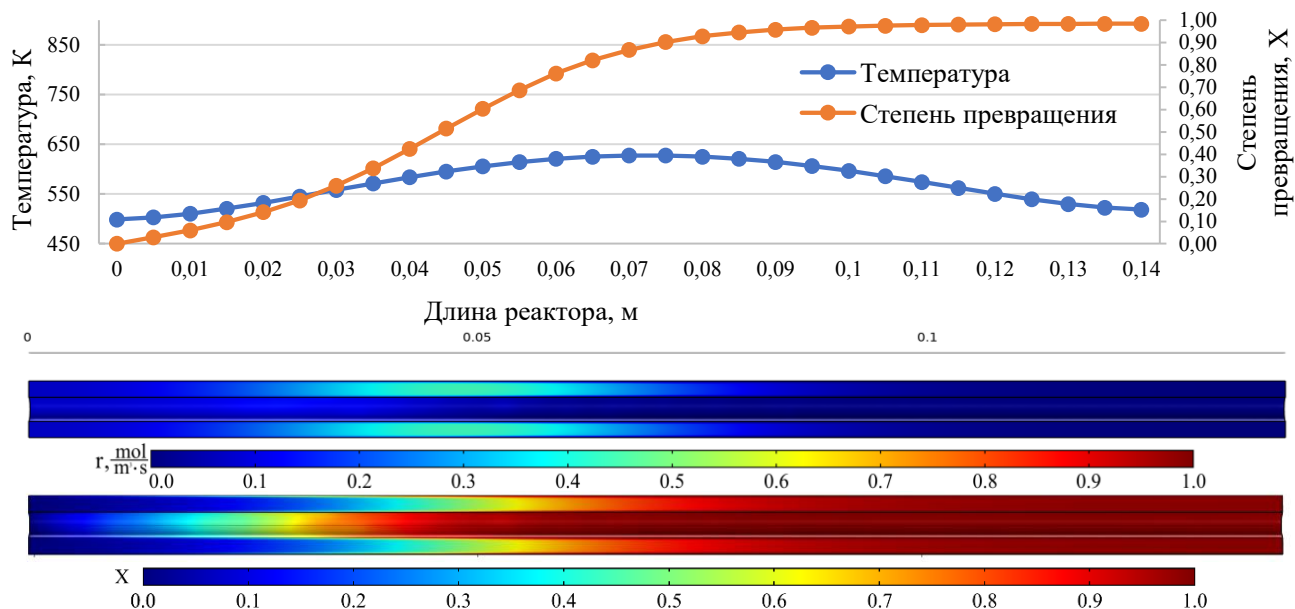


Рисунок 6 – Профили температуры, скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента №3 из таблицы 1 – ( $T_{\max}=350^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{V}=0,05$  л/мин)

В 6 части пятой главы сравниваются результаты моделирования процесса, протекающего в реакторе, с помощью аналитической модели и математической модели в информационной среде COMSOL Multiphysics с экспериментальными данными, результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Кинетические параметры процессов термического разложения карбаматов

№	Получаемый изоцианат	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^{-5}$ , $\text{c}^{-1}$
1	Бензилизоцианат	58,8	5,99
2	<i>n</i> -Бутилизоцианат	52,0	0,125
3	Циклогексилизоцианат	55,4	0,215

В шестой главе описаны технико-экономические расчеты технологии получения фунгицидного препарата “беномил”. Данная технология является практическим примером того, что изученный в рамках данной работы метод некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов может быть применен для получения биологически активных веществ. Так, была разработана технологическая схема производства фунгицидного препарата “беномил” мощностью 1500 т/год, представленная на рисунке 8.

Химическая схема процесса получения беномила из карбендазима включает в себя 3 химических стадии – получение карбамата, термическое разложение полученного карбамата и взаимодействие карбендазима и *n*-бутилизоцианата с образованием беномила. Схема представлена на рисунке 7.

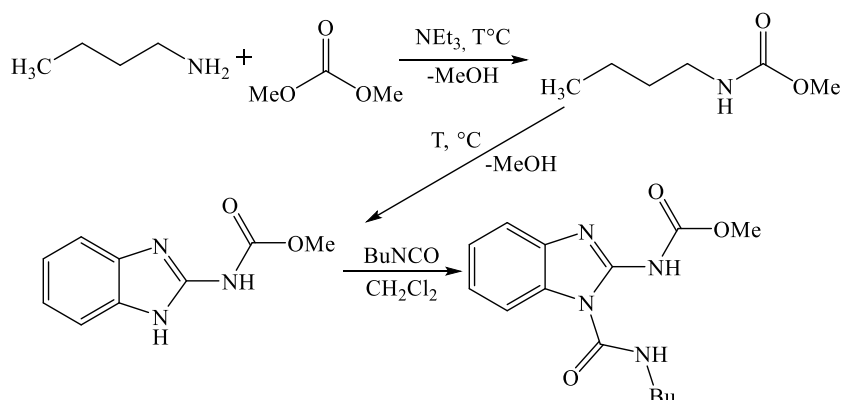


Рисунок 7 – Химическая схема процесса производства беномила

В результате технико-экономических расчётов была определена себестоимость производства беномила, структура себестоимости представлена в таблице 4. Технико-экономические показатели разрабатываемого производства представлены в таблице 5.

Таблица 4 – Структура себестоимости продукта

Статьи затрат	Затраты в год, руб.	Затраты на 1 кг продукта, руб.	Доля в себестоимости
Сырьё	653 372 603,84	435,58	77,54%
Электроэнергия	2 327 197,10	1,55	0,28%
ФОТ	35 169 624,00	23,45	4,17%
Аренда помещений	3 888 000,00	2,59	0,46%
Операционные	694 757 424,94	463,17	82,45%
Амортизационные отчисления	8 135 642,71	5,42	0,97%
Накладные расходы	69 475 742,49	46,32	8,24%
Общезаводские расходы	69 475 742,49	46,86	8,34%
<b>Себестоимость</b>	<b>841 844 552,64</b>	<b>561,77</b>	<b>100,00%</b>

Таблица 5 – Технико-экономические показатели производства беномила

№	Показатели	Значение
1	Мощность производства, т/год	1 500
2	Точка безубыточности, т/год	1 071
3	Срок окупаемости, лет	4,1
4	Себестоимость, руб./кг	561,77
5	Цена продукта с учётом НДС, руб./кг	713,75
6	Норма прибыли, %	20

Итоговая стоимость составляет 713,75 руб./кг, стоимость данного продукта, ввозимого из-за границы (Китай), выше на 10-20%. На рисунке 8 приведена технологическая схема производства беномила, в основе которого лежит технология некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов. Данная схема включает в себя узлы, необходимые для синтеза и последующего термолиза карбамата, а также для получения и очистки непосредственно беномила.

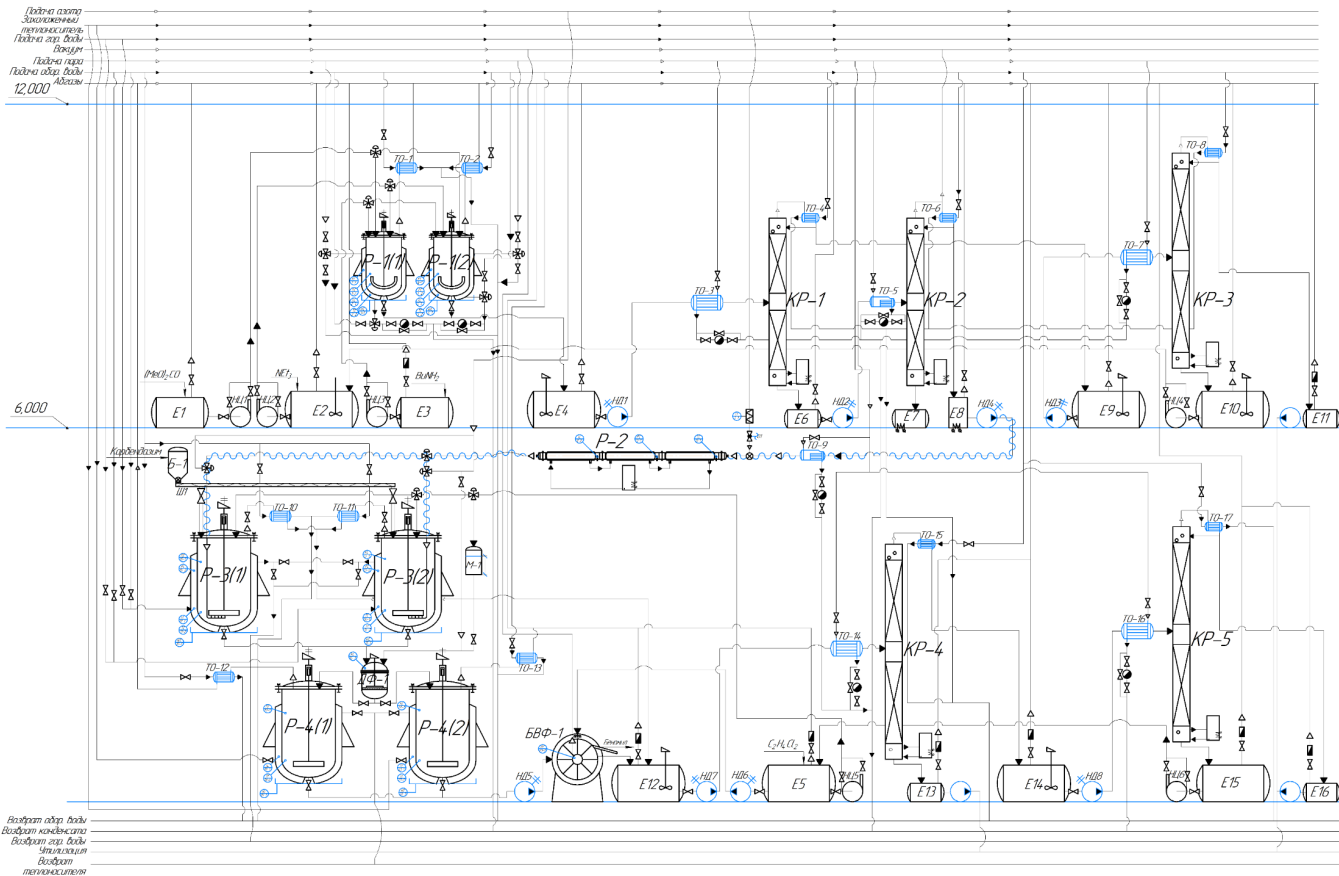


Рисунок 8 – Технологическая схема производства бензоила (на схеме указаны только датчики АСУТП)

P-1 – реактор синтеза карбамата, P-2 – реактор термоллиза карбамата, P-3 – реактор синтеза бензоила, P-4 – реактор-кристаллизатор



## Выводы

1. Впервые установленные кинетические параметры ( $E_a$  и  $k_0$ ) термического разложения *O*-метил-*N*-(*n*-бутил) карбамата, *O*-метил-*N*-циклогексилкарбамата и *O*-метил-*N*-бензилкарбамата с образованием соответствующих изоцианатов в газовой фазе позволяют рассчитывать технологическое оборудование для их производства.
2. Разработанная и созданная лабораторная установка термического разложения карбаматов позволяет в непрерывном реакторе вытеснения в неизотермических условиях проводить термолиз различных карбаматов. На примере термолиза *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата, *O*-метил-*N*-циклогексилкарбамата и *O*-метил-*N*-бензилкарбамата с получением соответствующих изоцианатов показано, что использование данной установки позволяет получать изоцианаты с выходом более 90% при существенном уменьшении количества побочных продуктов.
3. Полученные на лабораторной установке данные являются достаточными для разработки математической модели процесса термического разложения *O*-метил-*N*-алкилкарбаматов до алкилизоцианатов в реакторе вытеснения в неизотермических условиях с учетом кинетики процесса и плотности потока при различных температурах, с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics.
4. Проведенный сравнительный анализ степеней превращения карбаматов, полученных экспериментально, а также рассчитанных с помощью COMSOL Multiphysics и с использованием аналитической модели, показывает, что данные хорошо согласуются между собой. На основании проведенного сравнения сделан вывод об применимости каждой из разработанных моделей.
5. Показана принципиальная возможность проведения аминолита диметилкарбоната различными алкиламинами в периодическом режиме, что в перспективе позволяет синтезировать широкий набор *O*-метил-*N*-алкилкарбаматов.
6. Разработанная принципиальная технологическая схема и рассчитанные технико-экономические показатели процесса могут быть реализованы в виде трехстадийного синтеза широко применяемого фунгицида – бенонила – из карбендазима, *n*-бутиламина и диметилкарбоната мощностью 1500 т/год.

### Основные результаты изложены в следующих работах:

1. Получение изоцианатов на примере бутилизоцианата термолизом карбаматов / Дашкин Р.Р., Гордеев Д.А., Гафуров Х.Х., Мантров С.Н. // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 58, № 4. – с. 40-47.
2. Метод синтеза *O*-метил-*N*-алкилкарбаматов из аминов и диалкилкарбонатов / Дашкин Р.Р., Воробьева Т.Ю., Сеферян М.А., Данилова Д.В., Мантров С.Н. // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 59, № 7. – с. 31-36.
3. Interaction of dimethyl carbonate with anilines in the presence of potassium methylate: Kinetics and the role of the base / Мантров С.Н., Гордеев Д.А., Дашкин Р.Р., Нефедов П.А., Сеферян М.А. // Int. J. of Chem. Kin. – 2019. – Т. 51, № 10. – с. 777-785.

4. Modeling of Isocyanate Synthesis by the Thermal Decomposition of Carbamates / Дашкин Р.Р., Колесников Г.В., Цыганков П.Ю., Лебедев И.В., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В., Гафуров Х.Х., Багомедов А.М. // *Computation*. – 2020. – Т. 8, № 89. – с. 1-26.
5. Development of a mathematical model for kinetics of obtaining isocyanate via a non-phosgene method for example benzylisocyanate / Дашкин Р.Р., Шишанов М.В. // *J. of Env. Treatment Tech.* – Т. 8, №4. – с. 1491-1497.
6. Разработка аналитической методики определения МДИ / Флегонтов П.А., Дашкин Р.Р. // *Химическая промышленность сегодня*. – 2020. – № 4. – с. 80-81.
7. Бесфосгенный метод получения йодокарба / Дашкин Р.Р., Мантров С.Н., Гафуров Х.Х. // VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященная 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000): сборник тезисов доклада. – Пермь, 2019. – с. 115.
8. Лабораторная установка термоллиза N-алкил-О-алкилкарбаматов / Дашкин Р.Р., Мантров С.Н., Гафуров Х.Х. // VIII Молодежная конференция ИОХ РАН: сборник тезисов докладов: 22-23 мая 2019 г. – Москва: МАКС Пресс, 2019. – с.102.
9. Исследование процесса получения МДИ в синтезе с трифосгеном / Дашкин Р.Р., Багомедов А.М., Гафуров Х.Х. // *Высокие технологии и инновации в науке: сборник статей международной научной конференции (Санкт-Петербург, Май 2020)*. – СПб: ГНИИ «Нацразвитие», 2020. – с. 300-303.
10. Кинетическое исследование процесса синтеза МДИ / Дашкин Р.Р., Бурдейный М.Л., Багомедов А.М. // *Наука. Исследования. Практика: сборник избранных статей по материалам Международной научной конференции "Наука. Исследования. Практика" (Август 2020)*. – СПб: ГНИИ «Нацразвитие», 2020. – с. 89-91.
11. Разработка аналитической методики определения метилendifенилдиамина методом газовой хроматографии / Дашкин Р.Р., Флегонтов П.А., Сокрута Е.В. // *Концепции современного образования: вопросы продуктивного взаимодействия наук в рамках технического прогресса. Сборник научных трудов*. – Казань, 2020. – с. 371-375.
12. Development of mathematical model (CFD-model) of MDI-production process / Menshutina N.V., Dashkin R.R., Lebedev E.A., Kolesnikov G.V. // *Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety (ASTICS-2020)*. – Book of Abstracts, 2020. – с. 294-295.
13. Патент РФ RU 2 655 386 C1. Int. C07C263/04. Способ получения алкилизотиоцианатов. / Гордеев Д.А., Нефёдов П.А., Дашкин Р.Р., Мантров С.Н. - заявл. - 19.05.2017. - опубл. – 28.05.2018.
14. Патент РФ RU 2 651 792 C1. Int. C07C 269/04. Способ получения N-(2-гидроксиэтил)-О-изопропилкарбамата. / Гордеев Д.А., Нефёдов П.А., Дашкин Р.Р., Мантров С.Н. - заявл. – 23.12.2016. - опубл. – 24.04.2018.
15. Патент РФ RU 2 641 109 C1. Int. C07D 249/14. Способ получения 1-фенил-3-(4Н-1,2,4-триазол-4-ил)мочевины. / Дашкин Р.Р., Толстова А.В., Нефёдов П.А., Гордеев Д.А., Мантров С.Н. - заявл. – 19.05.2017. - опубл. – 16.01.2018.
16. Патент РФ RU 2 637 317 C1. Int. C07C 269/00. Способ получения N-алкил-О-арилкарбаматов. / Дашкин Р.Р., Мантров С.Н., Гордеев Д.А., Калистратова А.В., Нефедов П.А., Масленко В.К. - заявл. – 25.11.2016. - опубл. – 04.12.2019.
17. Патент РФ RU 2 633 358 C1. Int. C07C 269/00. Способ получения N-арил-О-алкилкарбаматов. / Дашкин Р.Р., Мантров С.Н., Гордеев Д.А., Калистратова А.В., Нефёдов П.А. - заявл. – 25.11.2016. - опубл. – 12.10.2019.