

**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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
С.Н. Мантров

МОСКВА – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Газофазные методы получения изоцианатов разложением N-алкил-О-алкилкарбаматов	11
1.1.1 Основы процесса газофазного термоллиза.....	11
1.1.2 Каталитические и бескаталитические процессы.....	13
1.1.3 Механизм термической деструкции карбаматов в газовой фазе	21
1.1.4 Выводы по описанным газофазным методам получения изоцианатов	24
1.2 Жидкофазные методы получения изоцианатов разложением N-алкил-О-алкилкарбаматов	25
1.2.1 Основы процесса жидкофазного термоллиза.....	25
1.2.2 Жидкофазный термоллиз карбаматов в высококипящих инертных растворителях	25
1.2.3 Другие варианты жидкофазного разложения карбаматов	37
1.2.4 Выводы по жидкофазным методам получения изоцианатов.....	43
1.3 Лабораторные способы получения карбаматов.....	43
1.4 Выводы по обзору литературы.....	45
2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА	46
2.1 Выбор объекта исследования	46
2.2 Выбор способа получения исходных карбаматов	49
2.3 Определение условий термического разложения	50
2.4 Определение методов анализа для изучения кинетики процесса.....	51
2.5 Выбор растворителя для сорбционного раствора	52
2.6 Выбор дериватизирующего агента	53
2.7 Выбор внутреннего стандарта	56
2.8 Условия проведения экспериментов	56
3 УСТАНОВКА ТЕРМОЛИЗА	59
3.1 Выбор схемы лабораторной установки и ее основных узлов	59
3.2 Описание лабораторной установки	62
3.3 Узел подачи исходных реагентов	63
3.4 Система преднагрева	64

3.5	Узел реактора	64
3.6	Узел сорбции	65
3.7	Автоматическая система управления (АСУ) установки.....	66
3.8	Программное обеспечение.....	67
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	72
4.1	Оборудование и реактивы.....	72
4.2	Получение веществ, используемых в качестве стандартов.....	73
4.2.1	Синтез О-метил-N-алкилкарбаматов	73
4.2.2	Синтез N'-алкил-N-бензил-N-метилмочевин	75
4.2.3	Получение и очистка N,N'-диалкилмочевин	77
4.2.4	Синтез N-метил-N-бензилацетамида	78
4.3	Аналитические методики.....	78
4.3.1	Препаративное выделение методом ВЭЖХ	78
4.3.2	ВЭЖХ-анализ проб для исследования кинетики термолиза карбаматов.....	79
4.4	Термическое разложение карбаматов.....	88
4.4.1	Приготовление исходных растворов.....	88
4.4.2	Методика проведения эксперимента.....	90
5	ОБСУЖДЕНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	94
5.1	Синтез карбаматов.....	94
5.2	Определение рабочих характеристик установки термолиза	96
5.2.1	Температура термостата и испарение карбаматов.....	96
5.2.2	Температура реактора.....	98
5.2.3	Определение гидродинамических характеристик реакторной системы	102
5.2.4	Расход газа-носители и время пребывания реакционной смеси в реакторе	106
5.2.5	Контроль качества промывки оборудования	108
5.3	Анализ результатов количественного определения продуктов термолиза	109
5.4	Аналитическая модель реактора	116
5.4.1	Выбор гидродинамической модели реактора.....	117
5.4.2	Материальный баланс для реактора идеального вытеснения	121
5.4.3	Тепловой баланс для реактора идеального вытеснения.....	123
5.4.4	Определение порядка реакции.....	123
5.4.5	Определение кинетических параметров	124

5.5	Моделирование потока с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics	126
5.5.1	Разработка математической модели процесса	127
5.5.2	Построение геометрической модели потока газовой смеси	128
5.5.3	Наложение конечно-элементной сетки.....	129
5.5.4	Выбор моделей реактора в COMSOL Multiphysics.....	130
5.5.5	Настройка расчетного блока	131
5.5.6	Проверка адекватности гидродинамического режима	132
5.5.7	Обработка результатов	134
5.6	Сравнение результатов Моделирования процесса в реакторе с помощью программных пакетов MATHCAD и COMSOL Multiphysics с экспериментальными данными	144
6	ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	155
6.1	Общая характеристика производства	155
6.2	Химизм процесса	157
6.3	Описание процесса производства и технологической схемы	159
6.4	Материальный баланс производства	166
6.5	Рекомендации по утилизации отходов	174
6.6	Расчёт основного реакторного узла	176
6.6.1	Построение химико-технологической схемы реакторного узла	177
6.6.2	Оптимизация температуры в реакторе синтеза <i>n</i> -бутилизоцианата	178
6.6.3	Расчёт реактора вытеснения с учётом теплообмена.....	180
6.7	Технико-экономические показатели.....	183
7	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	193
8	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	194
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	195
	ПРИЛОЖЕНИЕ А ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА БЕНОМИЛА	205
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б СПЕЦИФИКАЦИЯ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ.....	206
	ПРИЛОЖЕНИЕ В РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ.....	207
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г ОБЩИЙ ВИД РЕАКТОРА ВЫТЕСНЕНИЯ.....	225
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д ЭСКИЗ И ГАБАРИТЫ РЕАКТОРОВ СМЕШЕНИЯ.....	226

ВВЕДЕНИЕ

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 «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.

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. Стрепихеевым, 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 – метилendifенилдиизоцианата 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.

Известно, что эфиры N-замещенных карбаминовых кислот могут выступать в роли прекурсоров в синтезе изоцианатов. При этом бесфосгенным методам синтеза карбаматов уделено большое внимание в литературе. Так, изучены количественные закономерности и условия протекания процесса получения карбаматов реакцией карбонилирования нитросоединений [1-3], а также алкоголизом замещенных мочевины [4-6]. Эти процессы являются привлекательными как с точки зрения использования относительно нетоксичных исходных реагентов, так и с точки зрения стоимости последних.

Другим весьма перспективным направлением синтеза алифатических изоцианатов является термическая деструкция N-алкил-О-алкилкарбаматов, которую можно проводить двумя способами: в газовой фазе и в среде растворителя (в жидкой фазе).

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 аналитической и математической моделей 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 (^1H ЯМР спектроскопия, ВЭЖХ с УФ и рефрактоспектрометрией) 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); LXXXIV Международная научно-практическая конференция "Естественные и технические науки: структурные преобразования и перспективные направления развития в XXI веке" (Казань, 2020); Международная научная конференция "Высокие технологии и инновации в науке" (Санкт-Петербург, Май 2020); V

Международная научная конференция «Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности» (Казань, 2020); V Международная конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2020) (Казань, 2020); Международная научная конференция "Высокие технологии и инновации в науке" (Санкт-Петербург, Июль 2020). Работа является победителем программы Молодёжного научно-инновационного конкурса «УМНИК» (2019-2021 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка ВАК, 2 статья в журнале, индексируемом в международной базе данных Scopus, 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 термоллиза, 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.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ГАЗОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ РАЗЛОЖЕНИЕМ N-АЛКИЛ-О-АЛКИЛКАРБАМАТОВ

1.1.1 Основы процесса газофазного термоллиза

Процесс термоллиза сложных эфиров карбаминовой кислоты – карбаматов (уретанов) – в газовой фазе широко описан в патентной литературе [7-13]. Согласно патентным данным деструкцию уретанов можно вести в довольно широком интервале рабочих давлений и температур, в присутствии катализаторов [11, 14-16] или без их участия [17, 18]. Деструкции с целью получения изоцианатов могут быть подвергнуты практически любые карбаматы, образованные термически стабильными спиртами и аминами.

Разложение уретанов можно представить общей схемой, указанной на рисунке 1:

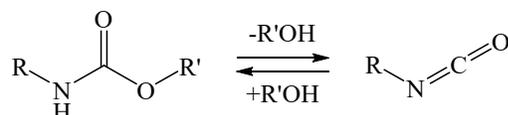


Рисунок 1

Процесс термического разложения уретанов на соответствующие изоцианаты и спирты, представленный на рисунке 1, является обратимым, причем прямая реакция имеет место при температурах более 250°C, а обратное взаимодействие происходит при пониженных температурах. Следовательно, реакцию термического разложения карбаматов необходимо проводить при высоких температурах. С другой стороны, в таких условиях возникает ряд нежелательных побочных процессов, таких как димеризация или тримеризация изоцианата с образованием циануратов, представленных на рисунке 2 [19-21].

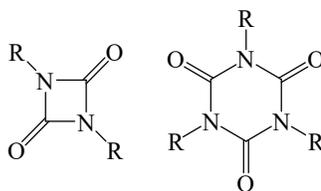


Рисунок 2

Также возможно образование мочевины и карбодиимидов [22, 23]:

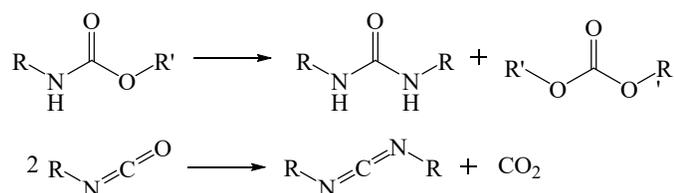


Рисунок 3

Кроме того, известно, что изоцианаты способны присоединяться к мочевинам и карбаматам с образованием биуретов (а) и аллофанатов (б) соответственно [24-26] в соответствии с рисунком 4:

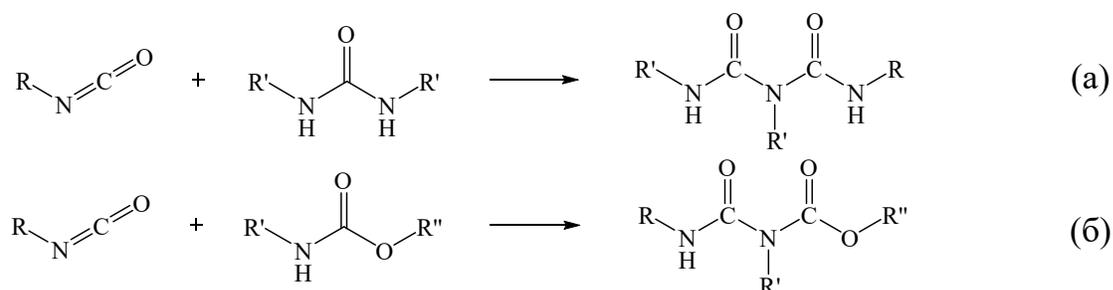


Рисунок 4

Также побочными реакциями процесса термической деструкции карбаматов являются декарбоксилирование уретанов с образованием аминов и олефинизация спиртов с отщеплением воды. Образование последней влечет за собой ряд других нежелательных реакций, основная из которых – необратимое взаимодействие с изоцианатом.

Следует отметить, что во многих рассмотренных патентах, авторы указывают не только условия протекания термолиза, но и способ разделения продуктов реакции: изоцианата и спирта, поскольку их взаимодействие является одной из основных проблем при деструктивном способе получения изоцианатов.

Изучив патентные данные, можно сделать вывод о положительном влиянии на процесс термолиза введение в реакционную смесь газов, инертных по отношению к реагентам. Действительно, последнее действует так же, как и понижение давления, что в случае разложения карбаматов в газовой фазе, описанное на рисунке 1, соответствует принципу Ле Шателье–Брауна и смещает равновесие в сторону целевого продукта.

Следует отметить большое количество опубликованных к настоящему времени патентов, посвященных изучаемой теме. Однако некоторые авторы патентуют весьма широкий интервал параметров, необходимых для осуществления процесса термолиза, при этом приводимые данные нередко противоречивы. Некоторые патенты составлены таким образом, что остается неясным и требует четкого разграничения то, что запатентовано, и то, что в действительности подвергалось экспериментальной проверке. Тем не менее, в обилии патентной информации можно выделить основные направления ведения процесса и остановиться на них подробнее. Других литературных данных, в той или иной степени относящихся к вопросу термического расщепления уретанов, опубликовано сравнительно мало, они будут рассмотрены в главе, касающейся механизма процесса.

1.1.2 Каталитические и бескаталитические процессы

Проанализировав самые ранние патенты, относящиеся к 50-60 годам XX столетия, можно выделить в них общие черты: ведение процесса при высокой температуре в интервале 200-500°C, при атмосферном или пониженном давлении, в токе газа, инертного по отношению к реагентам, с использованием для процесса термолиза трубчатого реактора. Отличием может служить наличие или отсутствие катализатора, причем катализ предлагают проводить как основаниями, так и кислотами.

Так, в источниках [14, 18, 27] авторы предлагают проводить разложение карбаматов без катализатора. Реакцию проводят при давлении ниже атмосферного и при температурах от 100 до 300°C. Источник [14] не так интересен с точки зрения проведения процесса термолиза, но в нем детально описаны общие принципы разделения продуктов реакции, которые заключаются в следующем:

1. Разделять продукты разложения необходимо быстро, чтобы предотвратить их обратное взаимодействие.

2. Для эффективного разделения желательно, чтобы температуры кипения образуемого изоцианата и спирта существенно различались, тогда разделение можно проводить быстрой отгонкой менее высококипящего компонента.

3. Авторы предлагают использовать дополнительный компонент, который может образовывать азеотроп либо со спиртом, либо с изоцианатом, тем самым облегчая удаление спирта или изоцианата из зоны реакции.

В патенте [14] описан способ термического разложения N-алкилзамещенных карбаминовых эфиров, который может быть осуществлен в трубчатом реакторе, изготовленном из кварца, стекла, металла, инертного к реагентам процесса. При этом реактор должен быть снабжен насадкой для равномерного распределения тепла, таким как медь, битое стекло, кремнезем, фарфор.

В источниках [12, 27-30] описывается термолиз карбаматов в присутствии оснований.

Авторы [28] отмечают, что предложенный в [14] способ получения алифатических изоцианатов без катализатора не подходит в случае, если заместитель у атома кислорода в формуле уретана является вторичным или третичным углеводородным радикалом, поскольку подобные карбаматы весьма устойчивы к нагреванию и фактически просто перегоняются без разложения. В таких случаях, включающих также получение

алифатических диизоцианатов термолизом соответствующих карбаматов [12], предлагают вести процесс в присутствии основных катализаторов, таких как оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов, алкоксиды, оксиды или гидроксиды металлов IVB и VIIB групп периодической системы элементов. Термолиз проводят путем пропускания паров карбамата через трубчатый реактор, содержащую катализатор. Отмечается, что основность катализатора должна соответствовать следующему требованию – необходимо, чтобы его 0,1 н водный раствор имел рН от 10 до 13 при 25°C. В эту категорию входят помимо вышеуказанных соединений, соли алифатических карбоновых кислот (например, ацетат натрия). Указывается, что расход катализатора составляет от 2% до 15% от массы карбамата. Общим для процессов каталитического и некаталитического термолиза является температурный режим и ведение процесса при пониженном давлении.

Следует отметить ряд патентов [11, 31, 32], где катализаторами термолиза являются кислоты Льюиса. Эти работы характеризуются общими параметрами процесса термической деструкции карбаматов: термолиз проводят в газовой фазе при температурах от 400 до 600°C при атмосферном или пониженном давлении. В [32] авторам удалось получить изоцианаты с высокими выходами путем применения кислотного катализа. Авторы отмечают, что если исходный карбамат получать методом карбонилирования нитросоединения, то побочный продукт – спирт, полученный на стадии уретанового пиролиза, можно рециркулировать для реакции с органическим нитросоединением с получением исходного уретана. В качестве катализаторов авторы предлагают использовать хлорид железа, хлорид олова, хлорид алюминия, тетрахлорид титана, бромид алюминия, трихлорид галлия, хлорид меди. Концентрация катализатора в этих случаях составляет от 0,5 до 3,0 масс. % от массы уретана и определяется в основном экономической целесообразностью. Для разделения смеси продуктов термолиза авторы предлагают использовать несколько конденсаторов, соединенных последовательно. Несмотря на достаточно высокие выходы целевого изоцианата, рассматриваемый метод имеет ряд недостатков, к которым можно отнести значительное количество побочных продуктов, в частности продуктов реакции полимеризации, а также потери катализаторов вследствие их разложения и коррозию реакционного оборудования.

Более современный патент [11], описывающий применение кислот Льюиса для катализа термической деструкции карбаматов, предполагает нанесение катализатора на

носитель, материалом для которого являются цеолиты. Катализатор подготавливается в соответствии с инструкциями, представленными в технической литературе [33]. В патенте приведено сравнение кинетических данных некаталитического процесса и термолиза с применением 1 мол. % и 10 мол. % катализатора, при этом оказалось, что константы скорости каталитического термолиза превышают этот параметр для некаталитического процесса в 80 раз.

Авторы некоторых патентов ограничиваются лишь небольшими технологическими изменениями в общий ход процесса. Остановимся на некоторых из них. Так, в [17] предлагают усовершенствовать газофазный способ термолиза карбаматов, подавая последний в реакционную зону в виде порошка, при этом время пребывания реагентов в реакторе 15 секунд. Однако такое ведение процесса приводит к образованию побочного твердого полимера и его накоплению в реакторе, что затрудняет проведение непрерывной реакции. Кроме того, подобного рода решения, когда надо подавать большое количество тепла, требуемого для эндотермической пиролизной реакции в короткий период времени, вызывают технологические трудности при внедрении в производство.

Также в качестве катализаторов процесса расщепления уретанов в [34] предлагают использовать высокопористые металлы. К недостаткам этого метода авторы относят потерю каталитической активности металлов вследствие загрязнения их поверхности продуктами коксования и как следствие необходимости дополнительных операций очистки катализатора, что отрицательно сказывается на экономике процесса.

Другим направлением поисков оптимальных условий термолиза является ведение процесса в присутствии углерода [35, 36]. В таком случае удастся избежать недостатков каталитического процесса разложения карбаматов: разложение катализатора или загрязнение его поверхности продуктами коксования. При этом отсутствует необходимость регенерации и утилизации отработанного катализатора, так как он является экологически безопасным и может быть утилизирован без остатка путем сжигания. Кроме того, авторы отмечают экономическую целесообразность метода, поскольку углерод является недорогим материалом и хорошим теплоносителем.

В [36] авторы предлагают использовать углерод в виде порошка и тогда деструкция уретанов проходит в углеродсодержащем псевдооживленном слое. В патенте описаны размеры реакционных аппаратов, а для разделения продуктов реакции авторы используют инертный газ-носитель (авторы использовали азот), температура которого

должна находиться между температурами кипения спирта и изоцианата. Таким образом авторам удалось получить ряд алифатических изоцианатов с выходами 60-80%.

В более поздних патентах не встречаются сведения о практической реализации рассматриваемого метода, однако некоторые авторы заявляют о применении в качестве наполнителей для реакторов насадок, выполненных из угля.

Поскольку диизоцианаты являются наиболее ценными с коммерческой точки зрения изоцианатами, их получению уделено особое внимание. Так, в [37, 38] рассмотрен способ получения гексаметилен-1,6-диизоцианата и других алифатических диизоцианатов термической деструкцией соответствующих алкилуретанов в газовой фазе в присутствии галогенводородов при пониженном давлении и температуре более 300°C. Процесс протекает в несколько стадий: сначала исходный карбамат попадает в испаритель, в котором поддерживается температура достаточная для того, чтобы карбамат испарился без разложения (220-300°C), далее газовая фаза из испарителя поступает в реактор для разложения (310-480°C), в котором поддерживается температура более 300°C и присутствуют галогенводород (HCl или HBr) в количестве от 0,002 до 0,2 мол. %. Следует отметить, что возможны два способа ведения процесса: введение в испаритель смеси уретана и галогенводорода или смешивание непосредственно перед введением в реактор разложения. Реактор может быть трубчатым, наполненным термостойкой насадкой из стали, латуни, меди, цинка, никеля. Отмечается, что ведение процесса в токе инертного к реагентам газа увеличивает чистоту целевого изоцианата. Продукты реакции разделяют методом фракционной конденсации, при этом первая стадия конденсации имеет температурный режим 60-120°C при давлении 15-30 мм рт.ст., а температура второй стадии конденсации определяется температурой кипения образующегося спирта. Таким образом, с хорошими выходами и высокой селективностью были получены гексаметилен-1,6-диизоцианат и другие алифатические диизоцианаты.

Критический анализ патентных данных позволяет сделать общий вывод о том, что вопрос о разделении продуктов термолитиза в большинстве работ описан в общих чертах, между тем по своей значимости эта задача является первостепенной. В более ранних патентах встречаются сведения о применении метода фракционной конденсации для решения этой проблемы [37]. Кроме того, авторы упоминают о различных дополнительных компонентах, которые способны образовывать азеотроп с одним из продуктов термолитиза [14] или являются инертными газами-носителями [36]. Также есть

сведения, что введение газа, например, азота приводит к повышению чистоты целевого изоцианата. Однако в связи с отсутствием фактического экспериментального материала вопрос так и не был решен. В более поздних патентах [39] данной проблеме уделено большее внимание и появляются сведения о применении ректификационных колонн для разделения продуктов термоллиза уретанов.

В [40-42] патентуется метод разложения N-замещенных эфиров карбаминовой кислоты, в котором реактор термоллиза связан с ректификационной колонной. Геометрия реактора позволяет работать в двухфазном режиме, причем объемная доля газовой фазы составляет около 50%, а во время разложения достигает 75-90%. Следует отметить наличие в реакторе нагревательной сердцевины. Выходящие газы из реактора, содержащие образующиеся изоцианат, спирт, неразложившийся карбамат и побочные продукты направляют в ректификационную колонну. Последняя, соединенная непосредственно с реактором, имеет отвод для ввода флегмы в верхней части колонны и по меньшей мере одно боковое выходное отверстие для удаления газообразного или жидкого продукта. Сверху колонны выходят пары, насыщенные изоцианатом, которые попадают в дефлегматор, откуда часть изоцианата отправляется на дальнейшее охлаждение, а часть отправляется в колонну в виде флегмы. Давление в системе реактор – ректификационная колонна пониженное. При этом авторы отмечают, что процесс протекает в непрерывном режиме, а геометрия реактора и расположение нагревательных поверхностей позволяет не скапливаться побочным продуктам в зоне реакции. Продолжением этой темы стал патент [43], в котором подробно описано разделение продуктов реакции в ректификационных колоннах с указанием количественного и качественного состава смеси на тарелках колонны, при этом обычно она имеет 8-25 теоретических тарелок, отвод в верхней части, боковой отвод для удаления продукта с более высокой температурой кипения и отвод для удаления продукта с более низкой температурой кипения. В нижней части колонны скапливается непрореагировавший карбамат, который отправляют на рециркуляцию в реактор. Время пребывания кипящей жидкости в реакторе составляет от 5 до 30 мин, процесс протекает при температуре более 200°C и пониженном давлении. Реактор разложения снабжен внутренним нагревательным элементом. Также допускается применение каскадов из двух и более реакторов.

Следует отметить работу [4], в которой описана лабораторная установка для термической деструкции уретанов и проведены эксперименты по разложению N-метил-О-бензилкарбамата на метилизоцианат и бензиловый спирт. Установка по разложению уретана состоит из испарителя, трубчатого реактора с электрическим подогревом и системы конденсации. Процесс проводят при пониженном давлении, при этом температурный режим работы трубчатого реактора составляет 350-450°C. Продукты разложения собирали методом фракционной конденсации, причем приемник для метилизоцианата был помещен в баню с жидким азотом. Выход метилизоцианата составил 70%. Данная методика делает доступным синтез алифатических изоцианатов в лабораторных условиях.

Заслуживает внимания система и способ получения изоцианатов путем газофазного термолиза, описанные в [44] и пригодные для промышленного применения. Опытная установка, изображенная на рисунке 5, содержит систему подачи, реактор термического разложения, систему конденсации и систему абсорбции. Температура процесса разложения составляет 300-500°C, рабочее давление – атмосферное. Исходный карбамат в форме порошка в токе газа поступает в реактор для термолиза 7, который работает по принципу реактора псевдооживленного слоя. При этом время пребывания в реакторе составляет 0,5-20 секунд. Газообразные продукты процесса поступают в систему конденсации 8, 10, а неконденсирующиеся продукты реакции оттуда поступают в абсорбционную систему для поглощения 13. Система подачи включает в себя шнековые питатели, бункеры. Система подачи газа состоит из расходомера (регулирует скорость потока) и газового подогревателя (регулирует температуру газа). Через газораспределительную пластину газ попадает в реактор 6. В качестве последнего может быть использован азот или диоксид углерода, а дополнительным материалом инертного слоя являться кварцевый песок. Система конденсации состоит из двух колонн (8 и 10), в качестве теплоносителя в первой колонне используется силиконовое масло с температурой 60-80°C, во второй – вода с температурой 10-40°C. В емкостях 9, 11 собирают побочный продукт процесса – спирт. Система абсорбции представляет собой противоточную абсорбционную колонну 13. В качестве абсорбентов предлагается использование таких растворителей, как ацетон, толуол, хлороформ, хлорбензол. Изоцианат, абсорбированный растворителем, собирается в емкости 12. Газы, собранные в 14 поступают на рециркуляцию.

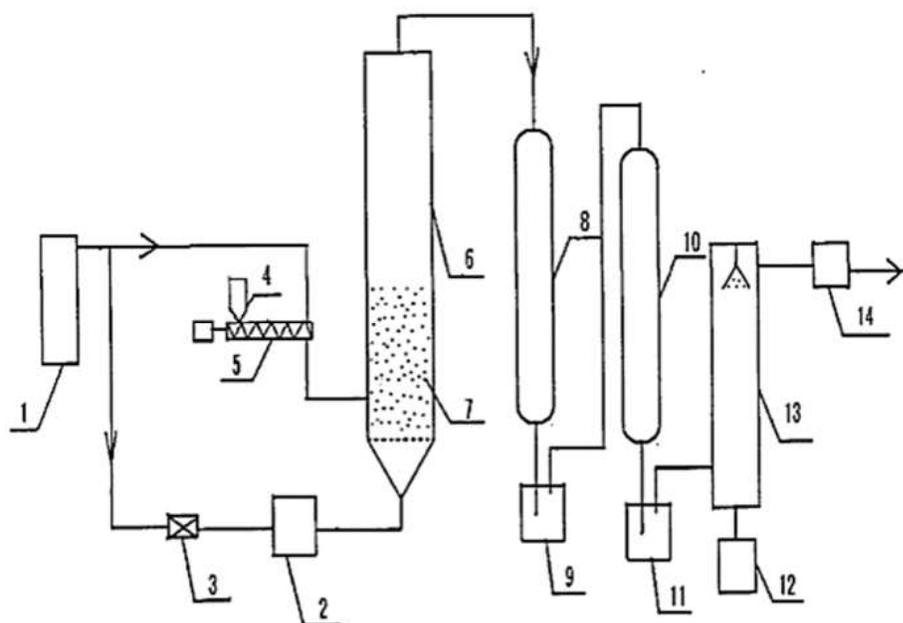


Рисунок 5 – Технологическая схема производства изоцианатов

1 – сборник вспомогательного газа, 2 – система предварительного подогрева газа, 3 – расходомер, 4, 5 – система подачи карбамата, 6 – реактор термоллиза, 7 – материал инертного слоя, 8, 10 – система конденсации, 9, 11 – емкости для спирта, 13 – абсорбционная колонна, 12 – емкость для изоцианата, 14 – сборник вспомогательного газа

Авторы патента отмечают преимущества применения реактора с псевдооживленным слоем перед реактором с неподвижным слоем: равномерное распределение температуры, высокая скорость передачи тепла, высокие коэффициенты массопереноса, а также более высокие скорости разложения уретана. При этом большое количество вспомогательного газа способствует уменьшению побочных реакций термоллиза, таких как коксование и полимеризация.

В своей более поздней работе авторы [44] описывают и патентуют устройство реактора [45] для газофазного способа получения изоцианатов. Устройство патентуемого аппарата представлено на рисунке 6 и представляет собой реактор с псевдооживленным слоем 1, снабженным центральным инжектором 3. Реактор внутри заполнен инертным твердым материалом 2, снабженный входным патрубком для ввода вспомогательного газа 4, и выпускным отверстием 6 для газового продукта. В качестве инертного материала может быть использован кварцевый песок или оксид алюминия, который перед реакцией нагревается до 200-600°C. Процесс протекает при атмосферном давлении. Вспомогательный газ (азот или диоксид углерода) увлекает уретан и вводит его в реактор

через инжектор. Достоинства данного изобретения: увеличение теплопередачи, уменьшение процессов коксования, увеличение выхода целевого продукта.

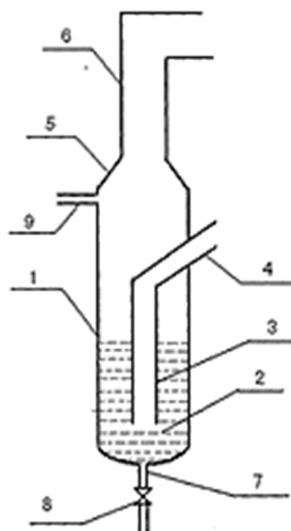


Рисунок 6 – Реактор для газовой фазы пиролиза карбаматов

1 – реактор, 2 – материал инертного слоя, 3, 4 – система подачи уретана в ток газа, инертного по отношению к реагентам процесса, 5 - ниппель, 6 – выход газовой смеси, содержащей продукт реакции, 7 – выпускное отверстие для материала инертного слоя,

8 – клапан, 9 – верхний патрубок для сброса давления

При всем обилии патентной информации о термических способах синтеза изоцианатов, должного внимания не было уделено вопросу очистки от засорения эксплуатируемого оборудования и задаче долгосрочной эксплуатации последних. Побочные продукты термического разложения не только приводят к уменьшению выхода изоцианата, уменьшению селективности процесса, но и к загрязнению стенок реактора полимерными твердыми веществами, что в свою очередь приводит к выходу оборудования из строя. Своей задачей авторы следующих патентов [46-49] видят обеспечение стабильного процесса бесфосгенного синтеза изоцианатов методом термического разложения уретанов.

Так, в [47] патентуется устройство реактора, схема которого изображена на рисунке 7. Последний представляет собой систему полых трубок, свободных от катализатора и насадок. С током вспомогательного газа карбамат попадает внутрь полости трубчатого реактора. При подаче карбамата через систему нагретых полых реакционных труб происходит его термическое разложение в полый внутренней части реакционной трубки. Большое внимание авторы уделяют предварительному синтезу карбамата, который предлагают осуществлять реакцией диалкилкарбоната с аминами в

присутствии ферментов при 55-90°C и затем без выделения и дополнительной очистки вводить через фильтр в полый трубчатый реактор.

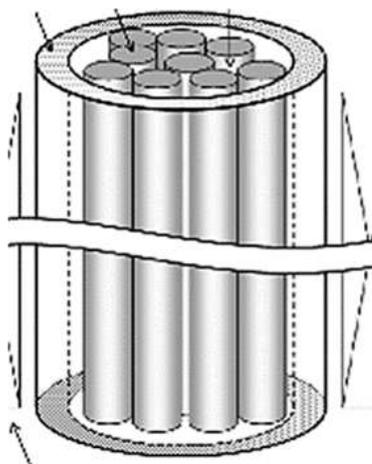


Рисунок 7 – Устройство реактора для термической деструкции уретанов

Устройство, показанное на рисунке 7, включает реакционную полую трубку из нержавеющей стали, имеющую внутренний диаметр 0,5 мм, нагрев которой до 500°C осуществляется кольцевой печью. Нагретая часть полых реакционных труб является зоной термической деструкции уретана, при этом длина зоны пиролиза составляет 600 мм. Для сбора продуктов термоллиза используются ловушки, для сбора целевого продукта последняя нагревается до 70°C, а сборная ловушка для метанола охлаждается до -78°C.

Таким же способом были получены и некоторые алифатические диизоцианаты с помощью реактора, который отличался только размером (внутренний диаметр трубок составлял 1 мм, труба нагревалась до 550°C, а длина зоны пиролиза составляла 1200 мм). Система улавливания продуктов реакции соответствовала описанной выше. В патенте авторы указывают условия протекания процесса термоллиза для различных исходных карбаматов: температура в реакционной трубе, скорость подачи исходных реагентов и время пребывания в реакторе. К достоинствам процесса можно отнести высокие выходы изоцианатов и отсутствие засорения труб реактора.

1.1.3 Механизм термической деструкции карбаматов в газовой фазе

Несмотря на значительное количество патентов по данной теме, остается нераскрытым вопрос о механизме термической деструкции карбаматов. Между тем, чтобы определить оптимальные условия протекания реакции, прогнозировать выход целевого продукта, необходимо детально разобраться в процессе. Выше отмечались основные достоинства схемы производства изоцианатов отщеплением спиртов от

уретанов, как с точки зрения экологии и охраны труда, отсутствия необходимости применения хлорсодержащих реагентов, так и с точки зрения синтеза изоцианатов в малотоннажных масштабах. Несмотря на явные преимущества предлагаемого метода, вопросы, связанные с его промышленной применимостью, остаются открытыми. Это обусловлено недостаточной экспериментальной базой, представленной в литературе, и наличием лишь патентных данных, касающихся непосредственно практической реализации производства изоцианатов.

В нескольких источниках встречаются сведения о кинетике и механизме термоллиза карбаматов. Остановимся на них подробнее.

В [50] указано, что изучению термической деструкции уретанов препятствуют сложности, связанные с большим разнообразием процессов, протекающих при высокой температуре, в результате которых часто образуются одни и те же продукты деструкции. Основными реакциями, по мнению исследователей [51-54], являются:

1. Обратимая термическая диссоциация на изоцианат и спирт:

Рисунок 8

2. Необратимая реакция термического разложения с образованием первичного амина и олефина:

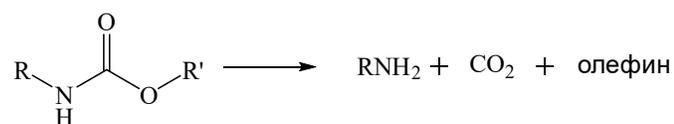


Рисунок 9

3. Образование вторичного амина в соответствии с рисунком 10:

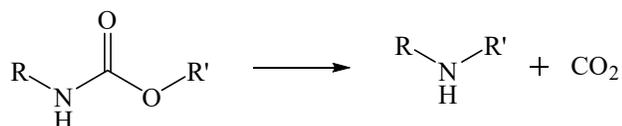


Рисунок 10

Разложение уретана на первичный амин и олефин, представленное на рисунке 9 преобладает в тех случаях, когда спирт, взятый для получения уретана, легко дегидратируется.

Кроме представленных превращений во время термической деструкции уретанов также в соответствии с рисунком 11 могут протекать следующие реакции [50]:

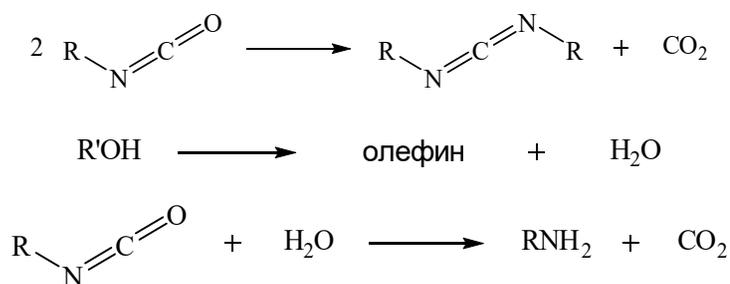


Рисунок 11

Ранее в [55] были предложены два механизма протекания реакции превращения карбамата в изоцианат: радикальный в соответствии с рисунком 12(а) и через отрыв протона (при проведении реакции в растворителе или в присутствии основных катализаторов) от NH-группы и его перенос на эфирный атом кислорода с последующим элиминированием спирта в соответствии с рисунком 12(б).

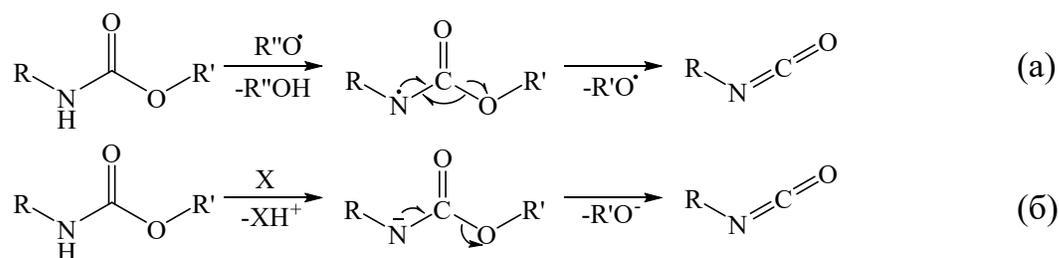


Рисунок 12

Сопоставив результаты квантово-химических расчетов с экспериментальными данными по кинетике термической диссоциации карбаматов из двух механизмов авторы [50] отдают предпочтение последнему. Для побочной реакции представленной на рисунке 9 также более вероятным, чем радикальный, оказался механизм, при котором в соответствии с рисунком 13 происходит перенос протона из β-положения в эфирной части молекулы к карбонильному кислороду:

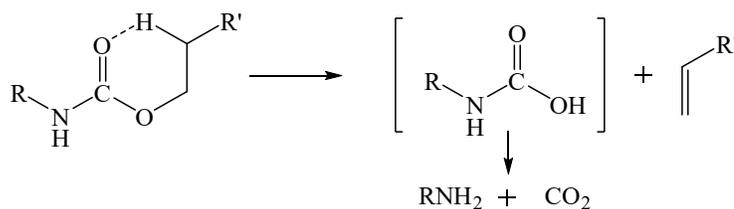


Рисунок 13

Проведенная в [50] оценка прочностей связей в карбаматах показала, что экспериментальные данные для реакции, представленной на рисунке 8, лучше всего коррелируются с энергиями отрыва протона от атома азота уретановой группы, а для реакции на рисунке 9 – с энергиями отрыва протона от β-С-атома алифатической цепочки в эфирной части молекулы карбамата. Авторы делают вывод, что структурные

особенности ближайшего окружения уретановой группы оказывают существенное влияние на соотношение скоростей основных реакций, качественный и количественный состав продуктов термодеструкции.

1.1.4 Выводы по описанным газофазным методам получения изоцианатов

На основании изученных данных о разложении уретанов можно сделать выводы и сформулировать основные требования, предъявляемые к условиям проведения газофазной деструкции алифатических карбаматов:

1. Процесс термического разложения является обратимым. Проведение реакции возможно при атмосферном или пониженном давлении. При этом смещение равновесия в сторону продуктов будет тем сильнее, чем ниже давление.

2. В соответствии с принципами химического равновесия, термолиз карбаматов требует проведения процесса при нагревании, но при высоких температурах образуемый изоцианат легко полимеризуется, что снижает общий выход продукта реакции. Таким образом, в отсутствие катализатора разложение оптимально в диапазоне температур 250-300°C.

3. Для предотвращения обратного взаимодействия продуктов реакции необходимо обеспечить их быстрое разделение. При достаточной разнице в температурах кипения образуемого изоцианата и спирта эффективного разделения можно достигнуть при применении фракционной конденсации или использовании ректификационных колонн.

4. Сместить равновесие в сторону продуктов, а также увеличить чистоту изоцианата можно путем ведения процесса в токе инертного газа. При этом происходит уменьшение парциального давления исходных газообразных веществ, уменьшается доля обратного взаимодействия спирта и изоцианата и заметно снижается количество полимерных побочных продуктов.

5. Одним из ключевых параметров при разложении карбаматов является равномерный нагрев в реакторе, что необходимо учитывать при проектировании и монтаже лабораторной и/или промышленной установки.

6. Процесс термолиза катализируют сильные основания, кислоты Льюиса, галогеноводороды, металлсодержащие катализаторы. Однако их применение не обязательно, так как в ряде случаев процесс идет и без катализа.

1.2 ЖИДКОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ РАЗЛОЖЕНИЕМ N-АЛКИЛ-О-АЛКИЛКАРБАМАТОВ

1.2.1 Основы процесса жидкофазного термолиза

Термолиз карбаматов в газовой фазе протекает при температурах порядка 400°C и имеет ряд недостатков. К последним можно отнести большое количество побочных продуктов, и, как следствие, загрязнение аппаратов, высокие требования к оборудованию и значительное энергопотребление.

Жидкофазные методы синтеза изоцианатов термической деструкцией карбаматов были разработаны с целью снижения температуры процесса и уменьшения нежелательных побочных реакций.

Обзор патентных источников показывает, что существует несколько направлений изысканий оптимального ведения процесса в жидкой фазе. Так, термолиз уретанов можно проводить в высококипящих инертных растворителях [56-60]. Это направление поисков разделяется по типу катализаторов, применяющихся для термолиза.

Представляет интерес способ проведения процесса в растворителях, которые проявляют каталитическую активность в процессе термолиза карбаматов [61]. Отдельно стоит разработка китайских авторов [62, 63], где в качестве растворителя применяются ионные жидкости.

Следует отметить, что методам синтеза алифатических изоцианатов уделено меньшее внимание, чем ароматическим аналогам. Несмотря на то, что первые также являются важными и интересными продуктами химической промышленности, как с практической, так и с коммерческой точки зрения.

Существует ряд патентов, где в описание включены алифатические соединения, но все параметры, кинетические данные и выходы приведены для ароматических аналогов. Такие патенты также учитывались при составлении обзора, они являются интересными с точки зрения выявления общих тенденций процесса, но не являются основополагающими для данной работы.

1.2.2 Жидкофазный термолиз карбаматов в высококипящих инертных растворителях

Предварительный обзор показал, что самое большое число работ посвящено исследованиям термолиза в высококипящих инертных растворителях. При этом может быть применен как гомогенный, так и гетерогенный катализ. Процесс, как правило,

протекает в температурном интервале от 200 до 300°C и атмосферном или пониженном давлении. Условия термолитза зависят от температуры кипения растворителя и выбираются, как правило, таким образом, чтобы свести к минимуму побочные реакции. Время проведения процесса зависит от строения исходного эфира карбаминной кислоты и может изменяться от нескольких минут до нескольких часов. Разделение компонентов смеси продуктов также, как и в случае с газофазными методами, зависит от их температур кипения. Если спирт более низкокипящий, чем изоцианат, то спирт можно либо отгонять из растворителя, либо удалять с помощью вспомогательного газа, проходящего через раствор. Таким образом, рекомбинация спирта и изоцианата сводится к минимуму. Если спирт более высококипящий, чем образовавшийся изоцианат, последний также можно удалить с помощью перегонки, с использованием вспомогательного газа или с использованием подходящего растворителя (растворитель для разделения продуктов реакции), требования к которому такие же, как и к растворителю реакционной среды. В качестве вспомогательных газов могут быть использованы азот, гелий, аргон, диоксид углерода, метан, этан, пропан как по отдельности, так и в смеси. По стоимости и доступности наиболее предпочтительным газом-носителем является азот. В ряде работ применяются помимо катализаторов так называемые «вспомогательные вещества»: хлорангидриды органических кислот, органические соединения олова (IV) [58], которые выступают в качестве стабилизаторов или антиполимеризаторов. Они применяются в количестве 0,001-5 масс. % от массы всей реакционной смеси, служат для ингибирования побочных процессов и должны быть нелетучими, чтобы не загрязнять продукты разложения.

Следует отметить, что некоторые авторы упоминают достаточно широкий спектр подходящих растворителей, но в экспериментальной части описывают лишь 2-3 из них. Очевидно, что в каждом конкретном случае растворитель должен определяться экспериментально и его выбор должен быть экономически целесообразным. Применение различных катализаторов может увеличивать конверсию карбамата и выход целевого изоцианата.

Обзор литературы позволяет выделить общие черты растворителей, пригодных для термолитза уретанов:

- 1) Растворимость карбамата при температуре проведения реакции;
- 2) Термическая стабильность при температуре проведения реакции;

- 3) Химическая инертность по отношению как к исходному веществу – карбамату, так и к конечному продукту – изоцианату, в частности отсутствие подвижного атома водорода, из-за которого возможна реакция с продуктом реакции;
- 4) Температура кипения растворителя при рабочем давлении должна быть не ниже желаемой рабочей температуры, при этом давление паров при температурах термолиза должно быть настолько низким, чтобы растворитель оставался в жидкой фазе во время процесса;
- 5) Температура кипения растворителя должна отличаться от температуры кипения изоцианата. Предпочтительно, чтобы разница показателей была по меньшей мере 10-40°C, так как растворитель должен легко отделяться от целевого продукта;
- 6) Возможность быстрой очистки и отделения от побочных продуктов реакции доступным методом, в частности путем перегонки;
- 7) Коммерческая доступность.

Изучив патенты с применением высококипящих растворителей, можно сделать вывод, что в большинстве случаев в качестве растворителей применялись алифатические или ароматические углеводороды, а в качестве катализаторов термолиза – переходные металлы и их соединения [64-66].

Так, в [64] предложен способ получения изоцианатов термическим разложением уретанов в высококипящем растворителе с применением в качестве катализатора обширного ряда металлов или соединений металлов, таких как марганец, молибден, вольфрам, ванадий, железо, кобальт, хром, медь и никель.

В качестве растворителей авторы патента предлагают использовать алифатические, циклоалифатические или ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения, такие как кетоны или сложные эфиры и соответствующие серосодержащие аналоги. Больше других изучены алифатические (нонан, декан, *n*-гексадекан, эйкозан, сквален) и ароматических соединения (*орто*-ксилол, *мета*-ксилол, *пара*-ксилол, этилбензол, кумол, *мета*-диизопропилбензол, нафталин, различные терфенилы).

Эффективность в качестве катализаторов показали следующие неорганические и органические соединения переходных металлов: оксиды, карбонилы, ацетаты, ацетилацетонаты, стеараты и галогениды железа, кобальта, меди, ванадия, марганца, молибдена, хрома, никеля, цинка. Катализаторы на основе тяжелых металлов могут применяться в виде тонко измельченного или порошкообразного металла. Могут

использоваться смеси металлов (к примеру, смесь тонко измельченных железа и меди) или смешанные соединения металлов (например, молибдат кобальта, молибдат никеля, ванадат кобальта, хромат меди). Предпочтительно, чтобы содержание катализатора находилось в интервале от 0,05 до 5 масс. % в расчете на общую реакционную смесь. В общем случае катализаторы остаются в кубе колонны после дистилляции и могут быть извлечены для повторного использования.

Проведенные авторами патента [64] эксперименты показали, что конверсия карбамата увеличивается при применении катализаторов, а также при повышении температуры с 200 до 260°C. Высокие конверсии карбамата были достигнуты при проведении реакции в среде *n*-гексадекана в присутствии следующих катализаторов: гексакарбонил молибдена, ацетилацетоната ванадия, ацетилацетоната магния, ацетилацетоната кобальта, ацетилацетоната железа, оксид хрома (III), оксид железа (III). В патенте заявлен способ получения как алифатических, так и ароматических изоцианатов, однако в экспериментальной части все данные описаны для толуол-2,4-диизоцианата.

В более поздней работе тех же авторов [67] исследуется некаталитическое разложение карбаматов в среде таких высококипящих растворителей как *орто*-терфенил, тетралин, *n*-октадекан. При этом конверсия карбамата и выход целевого изоцианата остаются на приемлемом уровне.

В работах [65, 68] описан способ получения алифатических изоцианатов, включающий две стадии: 1) реакция диамина с диметилкарбонатом в присутствии основного катализатора с образованием уретана; 2) реакция термического разложения последнего при пониженном давлении в высококипящем растворителе в присутствии катализатора, состоящего, по меньшей мере, из одного металлического элемента, выбранного из группы, состоящей из марганца, молибдена, вольфрама, цинка и бериллия или соединения указанного металла. В экспериментальной части описывается применение на второй стадии процесса гидрированного терфенила в качестве растворителя и ацетата марганца или бромида цинка в качестве катализатора. Кроме катализатора, вторую стадию процесса проводят в присутствии стабилизатора – триэфира фосфористой кислоты (в патенте приводятся данные с применением трифенилфосфита). При этом молярное отношение стабилизатора к исходному соединению составляет менее 1:1000. Авторы [68] предлагают применять в качестве исходного реагента

диметилкарбонат. Последний является не токсичным и может быть получен из доступного сырья. Процесс может быть описан схемой реакций в соответствии с рисунком 14:

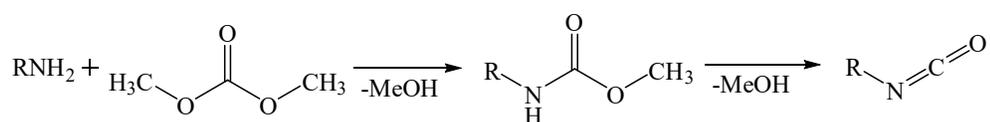


Рисунок 14

В описанном патенте уделено равное внимание как первой стадии процесса, так и второй. В рамках данного обзора интересно описание второй стадии процесса. Авторы отмечают преимущества изобретения: нет необходимости применения высокого давления или газовой фазы, невысокая стоимость оборудования, доступность исходных материалов с коммерческой точки зрения, высокий выход продукта, высокотехнологичность и безопасность процесса.

Следует привести схему потоков веществ установки, представленной на рисунке 15, для осуществления второй стадии, предложенную авторами. Дистилляционная колонна 2, снабженная выводом для флегмы, подведена к реактору 1. Первый конденсатор 3 служит для конденсации изоцианата, второй конденсатор 4 для конденсации метанола, при этом оба конденсатора подсоединены к дистилляционной колонне 2. Катализатор а и растворитель b помещают в реактор 1, далее уретан с загружают при пониженном давлении. Фракция d, обогащенная изоцианатом, из верхней части колонны 2, конденсируется в первом конденсаторе 3, а метанол e конденсируется в конденсаторе 4. Сырая жидкая смесь из реактора 1, непрерывно отводят и подвергают мгновенному испарению в испарителе 5, а побочный продукт с высокой температурой кипения f удаляют. Полученный высококипящий растворитель, обогащенный газовой смесью, конденсируется в конденсаторе 6 и возвращается в реактор 1. Для разделения метанола и изоцианата применяется фракционная конденсация, первый конденсатор для изоцианата поддерживается при высокой температуре, конденсатор для метанола поддерживается при пониженной температуре.

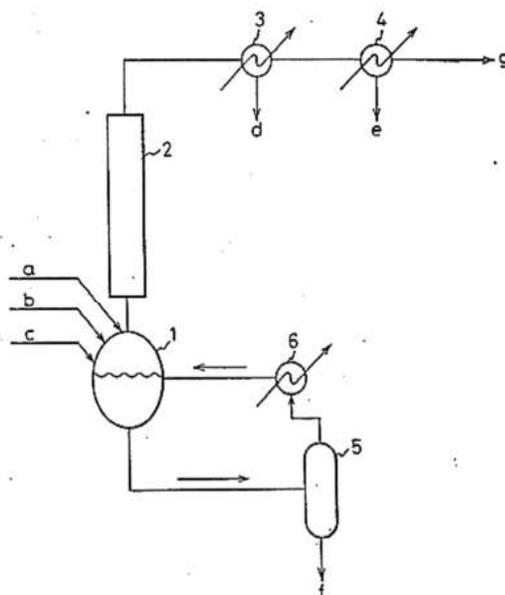


Рисунок 15 – Схема направления потоков веществ на второй стадии процесса
 1 – реактор, 2 – дистилляционная колонна, 3, 4, 6 – конденсаторы, 5 – испаритель,
 а – катализатор, b – растворитель, с – уретан, d – изоцианат, e – метанол,
 f – высококипящий побочный продукт, q – устройство снижения давления в системе

В качестве диаминов применялись изофорондиамин, 1,4-диаминоциклогексан, 1,3-бис(аминометил)циклогексан. Эти диамины являются очень ценными, потому что из них могут быть синтезированы промышленно ценные диизоцианаты, имеющие циклическую структуру и характеризующиеся атмосферостойкостью. Также могут быть использованы линейные алифатические диамины, например, 1,6-гексаметилендиамин. В качестве катализаторов первой стадии предпочтительными являются алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов (наиболее экономически предпочтительным является метилат натрия). Большое внимание в патенте уделено методам очистки полученного на первой стадии уретана, поскольку от степени чистоты последнего зависит выход на второй стадии.

Применение катализатора на стадии термоллиза позволяет увеличить скорость реакции, при этом проводя процесс при пониженном давлении, можно отгонять целевой изоцианат и сохранять его концентрацию на низком уровне, тогда возможно контролировать и сводить к минимуму реакции димеризации и тримеризации изоцианата и взаимодействия с NH-группами уретана. Хлорид, сульфат, ацетат и нафтенат марганца являются предпочтительными в качестве катализаторов, так как являются коммерчески доступными и имеют высокую активность. Ацетат марганца проявляет требуемую активность при самой низкой концентрации. Оптимальное количество катализатора

определяется строением исходного карбамата, температурой процесса и типом катализатора и составляет около 0,0005-5 масс. %. Авторы патента отмечают, что по ходу реакции накапливаются высококипящие побочные продукты, поэтому предпочтительным является растворитель, имеющий такую температуру кипения, чтобы была возможна регенерация в промышленных масштабах. Предпочтение авторы отдают следующим растворителям: *o*-терфенил, *m*-терфенил, *p*-терфенил, дифенил, циклодекан, *n*-гексадекан, *n*-октадекан, эйкозан. Реакцию второй стадии проводят при пониженном давлении, при этом образовавшийся изоцианат постоянно выводят из реакционной смеси отгонкой, в результате чего его концентрация в реакционной смеси поддерживается на низком уровне и достигается высокий выход целевого продукта, оптимальным считается давление 500 мм рт. ст.

Авторы отмечают, что предпочтительным является непрерывное ведение процесса, при котором уретан постоянно подают в растворитель, содержащий катализатор. Таким образом можно достичь оптимального расхода растворителя и использовать не слишком громоздкие аппараты.

Выход изоцианата увеличивается при использовании триэфира фосфористой кислоты (триэтилфосфит, трибутилфосфит, трифенилфосфит) совместно с катализатором. Применение высококипящего трифенилфосфита предпочтительнее, поскольку его испарение во время ведения процесса незначительно. Однако образование изоцианата замедляется, если количество этого вспомогательного вещества слишком велико, предпочтительным является мольное отношение вспомогательное вещество/уретан 1:1000 – 1:100.

Высококипящий побочный продукт накапливается со временем в растворителе и выход целевого продукта уменьшается. Для предотвращения этого недостатка авторы предлагают непрерывно отводить реакционную смесь из реактора и подвергать мгновенному испарению, при этом высококипящий побочный продукт остается в испарителе и, таким образом удаляется из реакционной массы. Переведенная в газообразное состояние смесь, состоящая из растворителя, непрореагировавшего карбамата и изоцианата, конденсируется и возвращается в реактор. В таком случае теряется часть катализатора, поэтому он должен быть дополнительно введен в определенном количестве. Катализатор может быть выделен и восстановлен из отведенной смеси с высококипящим побочным продуктом. Но поскольку используемый

катализатор является относительно дешевым, а используемое количество катализатора мало, эксплуатационная стоимость значительно не увеличивается, даже если катализатор теряется.

Анализ состава реакционной смеси проводили с помощью газовой хроматографии. Влияние катализатора на термическое разложение оценивалось по количеству непрореагировавшего карбамата. Лучшую каталитическую активность показал ацетат марганца при проведении реакции в гидрированном терфениле.

В работах [69, 70] в качестве катализатора жидкофазного термолиза уретанов применяют соединения олова (II) или (IV) в присутствии 0,1-5 масс. % стабилизаторов, ингибирующих образование высококипящих побочных продуктов, структуры данных веществ представлены на рисунке 16.

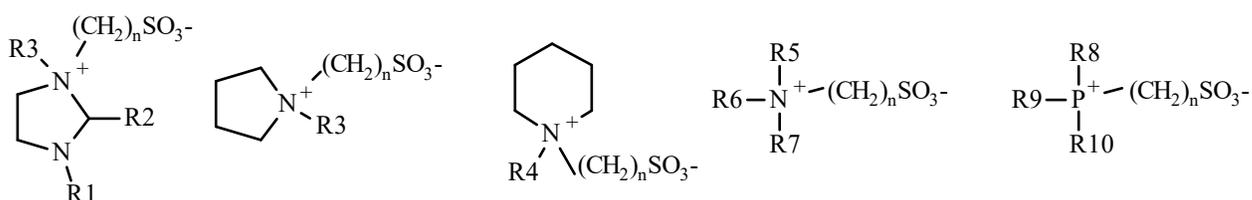


Рисунок 16

В качестве катализаторов авторы [69, 70] предлагают использовать следующие соединения олова (II) или (IV): ди(*n*-бутил)дифенилолово, ди(*n*-бутил)дилаурилолово, диметилолова дихлорид, дифенилолова дихлорид, ацетат олова (II), ацетилацетонат олова (II), хлорид олова (II) в количестве 0,02-3 масс. %. Требования к растворителям процесса описаны выше, при этом подходящими являются: додекан, гексадекан, бифенил, терфенил, бензилтолуол, трифенилметан, диоктилфталат, дифенилсульфон.

В работах были проведены опыты по нахождению оптимальных условий термолиза 1-изоцианато-6-метоксикарбониламиногексана. Эксперименты показали (условия: бензилтолуол, дибутилдилаурилолово, соотношение уретан/растворитель/катализатор 1:5:0,001 по массе, стабилизатор 1-метилимидазолил-3-пропансульфонат), что при увеличении концентрации стабилизатора с 0,05% до 10%, выход диизоцианата увеличился с 86,4% до 95,9%, при этом количество побочных продуктов уменьшилось с 3,7 г до 0,2 г на 100 г исходного карбамата. Результаты экспериментов по варьированию стабилизаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход целевого изоцианата и количество полимерного побочного продукта в зависимости от применяемого стабилизатора

Стабилизатор (0,1%)	Выход гексаметилен-1,6-диизоцианата, %	Выход 1-изоцианато-6-метоксикарбонил-аминогексана, %	Масса полимера на 100 г исходного карбамата, г
1-бутилимидазолил-3-пропансульфонат	92,9	5,2	3,0
1-фенилимидазолил-3-пропансульфонат	92,4	5,7	3,4
1-метилимидазолил-3-бутансульфонат	94,3	4,9	3,2
3-бутиламмония пропансульфонат	93,1	5,5	3,0
1-метилпирролидин-3-пропансульфонат	92,7	6,1	2,2

Также были проведены опыты по нахождению оптимального количества растворителя. Наилучшие результаты были получены при массовом соотношении растворитель/карбамат 20:1, выход диизоцианата составил 97,2%, при этом масса полимерного продукта составила 0,2 г на 100 г исходного карбамата.

Эксперименты по нахождению оптимальных условий показали, что процесс надо вести при пониженном давлении, причем с ростом температуры (выше 250°C) происходит накопление побочных продуктов, а при температуре менее 200°C выход диизоцианата составил всего 70%, оптимальными оказались условия: температура 240°C и давление 10 мм рт. ст.

Скрининг активности катализаторов показал самые хорошие показатели у бис(три(*n*-бутил)олова) оксида (выход диизоцианата 92,7%, масса полимерных продуктов 1,7 г) и ди(*n*-бутил)олова дихлорида (выход диизоцианата 92,3%, масса полимерных продуктов 1,5 г). Самые низкие выходы и самое большое накопление побочных полимерных продуктов показали тетрафенилолово (IV) (79,3%, 2,2 г соответственно) и тетра(*n*-бутил)олово (IV) (83,8%, 2,4 г соответственно).

В работе [69] приведена зависимость выходов диизоцианатов и массы полимерных продуктов от применения различных растворителей. Самый большой выход диизоцианата (около 95%) был получен при применении фенилнафталина и терфенила, при этом количества полимера оказались минимальными. Самое большое содержание

последнего было обнаружено при применении в качестве растворителя дидецилфталата и додекана, (соответственно 3,1 г и 2,4 г).

Для получения ряда алифатических диизоцианатов авторами были выбраны условия: растворитель – бензилтолуол, катализатор ди(*n*-бутил)дилаурилолово, 240°C, 20 мм рт. ст. Выходы диизоцианатов составили 93-96%. Следует отметить, что выбор растворителя и катализатора обуславливается не только выходом целевого изоцианата и количеством побочного полимерного продукта, но и экономической целесообразностью.

В исследовании [71] было показано, что Zn-содержащий гомогенный (ацетат цинка) и гетерогенный (ZnO) катализаторы могут быть успешно применены для разложения диметилгексан-1,6-дикарбамата с получением гексаметилен-1,6-диизоцианата. Авторы объясняют каталитическую активность соединений цинка высокой электроноакцепторной способностью ионов цинка. При этом в работе [71] была исследована смесь карбамат-ZnO при повышенных температурах методом ИК-спектроскопии и предложен возможный механизм ZnO-катализируемого разложения карбамата. Процесс изучали по изменению характеристик амидных связей (групп) в отсутствии или присутствии катализатора. В ходе исследований проводили скрининг катализаторов с целью найти высокоэффективный катализатор для разложения диметилгексан-1,6-дикарбамата. Внимание было приковано именно к гетерогенным катализаторам из-за простоты их использования, выделения после процесса и возможности повторного применения. Для подбора оптимальных условий реакции были исследованы такие параметры как растворитель, температура, время.

Для превращения карбамата в соответствующий изоцианат при 160°C были испытаны гомогенные и гетерогенные катализаторы. Сравнивалась активность следующих гомогенных катализаторов: $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZrCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. В качестве гетерогенных катализаторов были взяты: активированный уголь, Al_2O_3 , BaO , MgO , цеолиты.

Среди гомогенных катализаторов ацетат цинка ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) показал лучшую каталитическую активность – выходы моноизоцианата и диизоцианата составили 41 и 17% соответственно. Авторы замечают, что моноизоцианата образуется больше, чем диизоцианата. Это объясняется тем, что карбамат легче распадается на моноизоцианат, чем на диизоцианат. Таким образом было испробовано несколько гомогенных

катализаторов с ацетатным лигандом и их активность оказалась меньше, чем активность ацетата цинка.

Для исследований авторы выбрали диметиловый эфир полиэтиленгликоля в качестве растворителя. Оказалось, что активность ацетата цинка и оксида цинка в этом растворителе больше, чем в нитробензоле при тех же условиях. Основным продуктом в диметиловом эфире полиэтиленгликоля является диизоцианат в случае обоих катализаторов. Даже в эксперименте без катализатора при 180°C в диметиловом эфире полиэтиленгликоля конверсия карбамата достигает 23%, а выход диизоцианата – 8% (в нитробензоле реакция практически не протекает). Процесс был подробно изучен в интервале температур 160-200°C. Оказалось, что при температурах ниже 160°C активность катализатора существенно снижалась. При температурах более 200°C наблюдалось возрастание доли побочных продуктов. При 160°C и ZnO конверсия карбамата составляла 28%, селективность диизоцианата 50%. Активность ZnO существенно возрастает при 180°C, что обеспечивает конверсию карбамата 96%, общий выход изоцианатов 89%. При 200°C возрастает доля побочных продуктов, таких как изоциануратов, карбодиимидов и полимеров. Кинетика разложения карбамата в диметиловом эфире при катализе ZnO была изучена при 180°C в соответствии с рисунком 17.

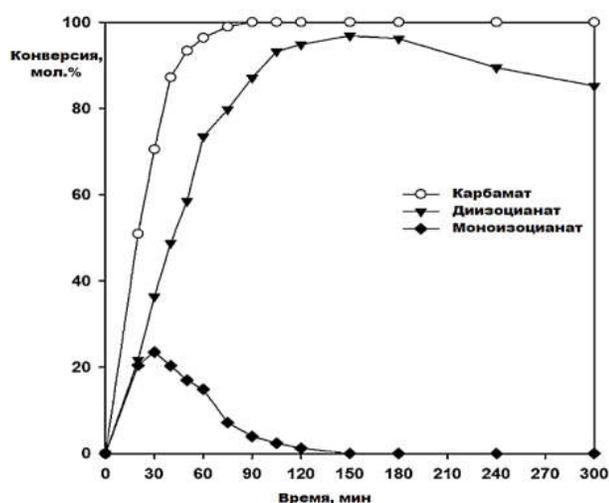


Рисунок 17 – График зависимости степени превращения карбамата и выхода изоцианата от времени

Согласно данным приведенного графика, на начальном этапе реакции моно- и диизоцианат образуются в равных количествах (22% и 20% соответственно через 20 минут после начала реакции). Затем диизоцианат становится главным продуктом из-за более быстрого превращения моноизоцианата в диизоцианат, чем при исходном

превращении карбамата и моноизоцианат в диметилевого эфира полиэтиленгликоля. Когда превращение карбамата заканчивается, выход диизоцианата становится близок к 97%, что наблюдалось через 2,5 часа после начала эксперимента. По истечении 3 часов выход диизоцианата стал снижаться и составил 85%, что обуславливается побочными реакциями. Следовательно, время ведения процесса в течение 2-3 часов оказалось оптимальным для максимального выхода диизоцианата.

Эксперименты по исследованию каталитической активности ZnO показали возможность его повторного использования, при этом активность оксида цинка сохраняется на протяжении 3 циклов.

Предлагаемый в статье [71] механизм расщепления карбамата, катализируемого ZnO основан на исследовании спектральных данных чистого карбамата и его смеси с ZnO, причем исследования проводились при температурах до 200°C. По изменениям интенсивности и сдвигам характерных полос было сделано заключение о механизме. Предложенный механизм представлен на рисунке 18, он включает перенос атома водорода от NH-группы карбамата к атому кислорода ZnO. За этим следует координация фрагмента O-C=O к атому Zn посредством донорно-акцепторного взаимодействия. На завершающей стадии происходит расщепление связи C-O в фрагменте O-C=O с образованием изоцианата. Полученное на поверхности «метоксидное образование», связанное с Zn реагирует с атомом водорода поверхностно-гидроксильного образования, высвобождая метанол из ZnO.

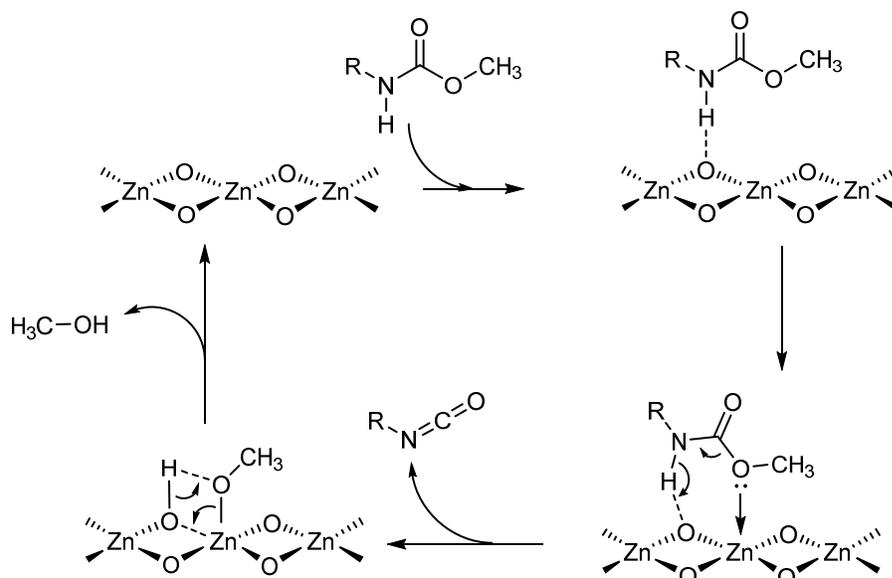


Рисунок 18 – Предполагаемый механизм ZnO-катализируемого термоллиза уретанов

Скрининг катализаторов показал, что Zn-содержащие катализаторы Zn(OAc)₂ и ZnO были очень активны в реакции благодаря электроноакцепторным свойствам цинка.

Кроме того, степень превращения карбамата и выход диизоцианата в присутствии этих двух катализаторов были увеличены с применением диметилового эфира полиэтиленгликоля в качестве растворителя. Исследования показали, что лучшим катализатором в данном случае является оксид цинка, так как ацетат цинка является термически неустойчивым в условиях термолиза. Оптимальными являются время реакции 2-3 часа и температура 180-200°C.

В статье [72] были изучены характеристики катализатора CuO/ZnO для процесса разложения карбамата с образованием диметилгексан-1,6-диизоцианата. Поскольку ранее была обнаружена активность ZnO в таких реакциях, было решено изучить CuO/ZnO катализаторы. Была определена активность и обнаружены интересные свойства таких катализаторов, было произведено замещение Cu²⁺ на Zn²⁺ в малахите и Zn²⁺ на Cu²⁺ в гидроцинкит. Получены различные соотношения Cu/Zn и изучена их активность в реакции разложения. Показано, что активность объясняется взаимодействием наночастиц CuO и ZnO. Оказалось, что в богатых медью катализаторах конверсия карбамата была значительно улучшена по сравнению с активностью ZnO.

1.2.3 Другие варианты жидкофазного разложения карбаматов

Изучив работы, в которых применяются инертные растворители, можно сделать вывод, что их применение позволяет увеличить селективность целевого продукта, однако скорость термолиза уретанов при таком ведении процесса относительно невысока, поэтому ряд работ посвящён ведению процесса в растворителе, который проявляет каталитическую активность в реакции разложения карбамата.

Так, в [61] описан способ получения изоцианата термолизом алкилкарбамата в растворителе, который катализирует реакцию разложения уретана, но при этом неактивен к целевому продукту. Растворитель представляет собой N,N-диалкиланилин. Авторы патента отмечают, что заместитель при атоме азота в молекуле уретана может являться алкильной группой, имеющей менее четырех атомов углерода, поскольку алкилкарбаматы, имеющие алкильную группу с четырьмя или более атомами углерода, вступают в нежелательные процессы с образованием двуокси углерода, амина и других нежелательных продуктов. В число растворителей, подходящих для практического применения настоящего способа, входят третичные амины, где одна группа представляет собой фенильную группу, а две другие представляют собой алкильные группы, например, метильную или этильную.

Хотя триалкиламины являются сильными основаниями и очень эффективными катализаторами в отношении скорости разложения карбаматов, они оказываются неприменимыми в данном случае, потому что они также являются катализаторами побочных процессов образования производных изоцианата. Замена одного из радикалов в третичном амине на фенильную группу снижает основность без существенного снижения каталитического действия растворителя на скорость разложения карбамата до изоцианата. Термическое разложение по настоящему способу проводят в интервале 150-350°C. После проведения термолиза изоцианат, растворитель и спирт разделяют дистилляцией (возможно применение вспомогательного газа). В качестве растворителей используют N,N-диалкиланилин, причем наиболее предпочтительными являются N,N-диметиланилин, N,N-диэтиланилин, N-метил-N-этиланилин или их смеси. Как показывают экспериментальные данные, приведенные в патенте, при одних и тех же условиях, более высокая скорость разложения карбамата наблюдается, когда используются каталитические растворители. В некатализируемых растворителях (дифенилоксид) термолиз либо вообще не протекает, либо идет с очень низкой скоростью (в случае применения диэтилфталата).

В течение последних десятилетий ведутся активные поиски дешевых и экологически безопасных путей синтеза изоцианатов. К числу таких технологий относятся разработки, в которых в качестве растворителя применяется ионные жидкости.

В [62] авторы отмечают достоинства жидкофазного термолиза карбаматов, где в качестве растворителя применяется ионная жидкость. К ним можно отнести мягкие условия реакции, многократное использование ионной жидкости (80-100 раз), высокие селективность и выход целевого продукта, небольшое количество побочных продуктов.

Ионные жидкости состоят из органического катиона и неорганического или органического аниона. К их основным характеристикам можно отнести низкую температуру плавления, широкий рабочий интервал температур и давлений, хорошую ионную, электрическую и тепловую проводимости, высокую теплоемкость, высокую термическую стабильность, практически нулевую летучесть, высокую растворяющую способность для широкого спектра органических и неорганических соединений. Рабочие параметры описанного процесса: атмосферное давление, 100-300°C, катализатор на основе диоксида кремния или оксида алюминия, активный компонент – оксид меди, оксид никеля, оксид цинка, оксид циркония, оксид молибдена. В качестве ионных

жидкостей были исследованы тетрафторборат бутил-N-триметиламмония, тетрафторборат тетрабутил-аммония, тетрафторборат N-метилпирролидина. Массовое отношение дикарбамат/ионная жидкость находилось в районе 1:20. Массовое отношение катализатора: дикарбамата – от 1:10 до 1:100. Приготовление и свойства ионной жидкости описаны в [73]. Выход целевого изоцианата составляет порядка 80-88%.

В [63] та же группа авторов сообщает о применении ионной жидкости в качестве растворителя и оксида металла в качестве катализатора, но предлагают использовать оксид металла в форме дисперсного порошка. Другие параметры процесса: время реакции 0,5-3 часа, 160-220°C. Авторы отмечают, что применение других форм катализатора, например, шариков диаметром 2-5 мм, приводит к большой сопротивляемости течению реакционной смеси и скоплению побочных полимерных продуктов. Причем в случае применения порошка нет необходимости добавлять стабилизатор. Следует отметить применение сверхтонкого порошка ZnO. Кроме него возможно использовать оксид или смесь оксидов металлов на основе никеля, титана, циркония, меди, молибдена, вольфрама, кобальта, железа.

Катион ионной жидкости должен быть выбран из 4-х структур, отображенных на рисунке 19:

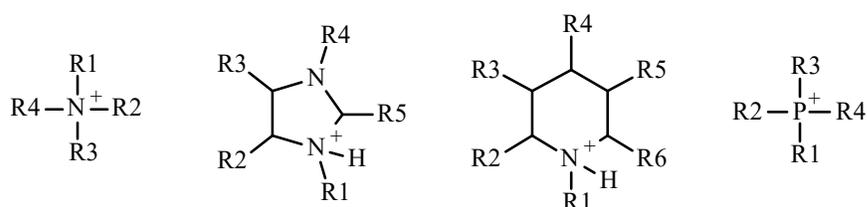


Рисунок 19

Анион может быть выбран из следующей группы: NO_3^- , PF_6^- , ClO_4^- , $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, SCN^- , BF_4^- , H_2PO_4^- , CF_3COO^- , Cl^- , Br^- , I^- .

Предпочтительно чтобы массовое отношение катализатора по отношению к ионной жидкости составляло от 1:300 до 1:15000. Эксперименты проводились при массовом соотношении уретан/ионная жидкость 1:50,1.

Следует отметить большой расход растворителя, что влечет существенное увеличение стоимости продукта. Метод, несомненно, является очень интересным с точки зрения экологической безопасности, однако требует дальнейшего изучения для внедрения в промышленных масштабах.

Описаны способы связывания спирта для предотвращения его рекомбинации с целевым изоцианатом с помощью В-хлоркатехолборана или галогенидов бора в присутствии триэтиламина.

В статье [74] авторы предлагают использовать хлоркатехолборан как реагент для отщепления спирта от молекулы уретана в присутствии триэтиламина в качестве основания в соответствии с рисунком 20.

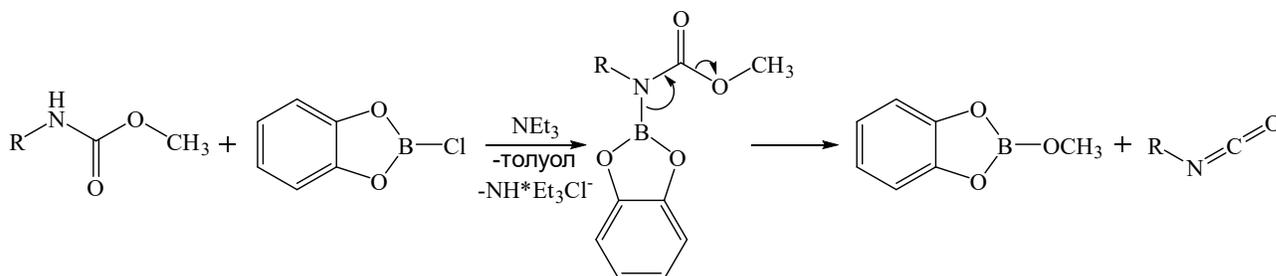


Рисунок 20 – Применение хлоркатехолборана для связывания молекулы спирта при жидкофазном термолизе карбаматов

Этот процесс происходит в одну стадию, при кипении реакционной массы, в качестве растворителя используют толуол. Авторы отмечают отсутствие побочных продуктов. Реакция также может быть выполнена в других неполярных растворителях, включая пентан или бензол, и является высокоэффективным в случае различных алкилуретанов. Триэтиламин необходим для связывания хлороводорода. Авторы отмечают, что в отсутствие основания образуются амины вместо изоцианата. Следует отметить, что необходимо следующее соотношение реагентов уретан/триэтиламин/хлоркатехолборан 1 : 1,2 : 1,2.

Описанный выше метод лежит в основе патента [75], где авторы предлагают превращать уретан в изоцианат реакцией хлор-, бром- или йодоборана в присутствии третичных аминов в неполярном растворителе. В качестве борана описано использование хлоркатехолборана, в качестве третичного амина – триэтиламин (упоминается применение других аминов, показавших меньшую активность, среди которых диизопропилэтиламин, пиридин, хинолин, DABCO) в качестве неполярного растворителя – толуол. Процесс идет с образованием соли триалкиламмония хлорида, которая выпадает в осадок, прекращение выпадения осадка указывает на завершение реакции. Реакция происходит при комнатной температуре, но целесообразно проводить при кипении реакционной смеси. В патенте получен ряд алифатических изоцианатов с выходами 96-98%.

В [76] описано превращение карбаматов в изоцианаты и диизоцианаты, имеющие промышленное значение, под действием BCl_3 в присутствии Et_3N . Галогениды бора BX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) предлагаются как более коммерчески доступная альтернатива хлоркateхолборана. Бромид бора является более сильной кислотой Льюиса, чем хлорид бора, и показывает большую эффективность в противоположность хлориду фосфора (PCl_3), который не проявляет активность, как хлориды алюминия (AlCl_3) и титана (TiCl_4). В работе был получен ряд алифатических изоцианатов с выходами 70-80%.

В [77] предлагают хлорсилан-индуцированное расщепление карбаматов до изоцианатов, включающее обработку карбамата хлорсиланом в присутствии триэтиламина с получением изоцианата и алкоксисилана. Предполагается, что реакция идет через N-силилированное производное. Реакцию инициировали добавлением триэтиламина и хлорсилана (в случае алифатических карбаматов активным оказался лишь триметилхлорсилан) к раствору субстрата в бензоле. Было обнаружено, что реакционная способность силана уменьшается с увеличением числа алкильных заместителей у атома кремния. Также было обнаружено, что расщепление алкилкарбаматов сильно зависит от объема алкильного заместителя.

Несмотря на высокую селективность и эффективность описанных выше методов, они не являются перспективными с точки зрения реализации в промышленном масштабе из-за трудности повторного использования соединений бора и кремния.

В литературе есть примеры применения катализаторов на основе алюмосиликатов для термолиза карбаматов. Например, описан способ термолиза в 1,2-дихлорбензоле при температуре 183°C в присутствии монтмориллонита К-10. Однако, при введении алифатических соединений были получены слишком низкие выходы. В случае же ароматических соединений выходы были достаточно высокими, чтобы использовать эту схему в промышленных масштабах [78].

В [79] описан способ получения гексанаметилен-1,6-диизоцианата методом гетерогенно-каталитического термолиза при $180\text{-}250^\circ\text{C}$ в среде азота и при давлении более 0,2 МПа. При этом достигнута степень превращения карбамата 96%, выход изоцианата 88%. В качестве растворителя использовались нонан, хлорбензол, *o*-дихлорбензол, гексахлорэтан, толуол, нитробензол. Катализатор нанесен на инертный носитель, который может быть изготовлен из диоксида кремния или диоксида циркония, в качестве активного компонента были исследованы оксиды цинка, алюминия, никеля,

кобальта, титана и марганца. К достоинствам предложенного метода можно отнести высокую безопасность и надежность производства.

В [80] описан синтез алифатических и циклоалифатических изоцианатов, подходящий для промышленного производства, ведущийся при рабочем давлении в 1-1,5 атм., температуре 200°C и катализе чистыми металлами (цинк, никель, медь). Авторы отмечают высокий каталитический эффект выбранных соединений при одновременной их дешевизне. Авторы считают, что метод претендует на промышленную реализацию, хотя максимальный выход 1,6-гексаметилендиизоцианата составил 57%.

В [81] разложение карбамата до изоцианата катализируется соединениями висмута, такими как оксид, сульфид, галогенид, нитрат, карбонат в количестве 2-20% от массы уретана. Процесс протекает как гетерогенно-каталитический. Условия процесса: температура 120-300°C, время 10-100 минут, растворитель – хлорбензол, *o*-дихлорбензол, толуол, декалин, диметилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат. Соединения висмута проявили высокую каталитическую активность в изучаемом процессе: конверсия карбамата составила 93,2%, выход целевого изоцианата 76,8%.

В [82] авторы предлагают использовать низкокипящие растворители и повышенное давление для получения 1,6-гексаметилендиизоцианата, при этом раствор с дикарбаматом непрерывно закачивается в испаритель, работающий по типу «падающей пленки». Температура внутренней стенки испарителя контролируют от 220 до 245°C при давлении 0,2-0,6 МПа. Спирт, образующийся во время реакции вместе с небольшим количеством растворителя, удаляется из верхней части испарителя, а 1,6-гексаметилендиизоцианат вместе с большей частью растворителя удаляют из нижней части испарителя. При этом выход продукта составляет более 90%. Применяются следующие низкокипящие инертные растворители: бензол, толуол, 1,1-дихлорэтан, метилэтиловый эфир, диметилсульфоксид, анилин, N,N-диэтиланилин, N,N-метилэтиланилин, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N,N- диэтилацетамид, *o*-дихлорбензол, *n*-дихлорбензол, *n*-дихлорбензол, диэтилфталат, ацетофенон.

В [83] в качестве катализатора применялось соединение из группы, состоящей из органических сульфоновых кислот общей формулой R¹SO₃H или солей щелочных металлов органических сульфокислот, общей формулой R¹SO₃M, где M – Li, Na, K, Cs. Температура процесса составляет 200-300°C.

Количество катализатора находится предпочтительно в диапазоне от 0,001 до 1 масс. %. Инертный растворитель должен быть выбран из группы алифатических, алициклических или ароматических, замещенных или незамещенных углеводородов, сложных эфиров, кетонов, простых эфиров. Примеры: алканы, включая нонан, декан; ароматические углеводороды, включая бензол, толуол, ксилол, бензилтолуол, пирен, бензилнафталин, сложные эфиры, включая дибутилфталат, диоктилфталат, кетоны, включая метилэтилкетон; простые эфиры, включая анизол, дифениловый эфир. В патенте приводятся скорости разложения в зависимости от применения различных сульфоновых кислот. Самые большие скорости оказались при использовании натриевой соли *m*-ксилол-4-сульфоновой кислоты и нафталин- β -сульфоновой кислоты.

1.2.4 Выводы по жидкофазным методам получения изоцианатов

1. Использование жидкофазных методов позволяют получить высокий выход целевого продукта при оптимальном выборе растворителя и катализатора, дополнительно могут быть также применены стабилизаторы.

2. Разложение карбаматов в жидкой фазе можно вести в высоко- и низкипящих инертных растворителях, в растворителях, являющихся каталитическими по отношению к скорости разложения уретанов, и в ионных жидкостях. Однако такие процессы накладывают ряд дополнительных требований к аппаратному оформлению при реализации жидкофазного метода.

3. В качестве катализаторов в большинстве случаев применяются переходные металлы и их неорганические и органические соединения. Эффективным может быть, как гомогенный, так и гетерогенный катализ. Стоит отметить, что в последнем случае процесс выделения катализатора упрощается и есть возможность его повторного применения. Наиболее высокая каталитическая активность в изучаемом процессе у соединений цинка, особенно порошкообразной формы его оксида.

1.3 ЛАБОРАТОРНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМАТОВ

Количество методов синтеза карбаматов, описанных в литературе, крайне обширно, а сами методы достаточно разнообразны как с точки зрения исходных веществ, условий проведения реакции, так и с позиции доступности реагентов и возможности проведения в промышленных условиях.

1. Переэтерификация О-(2-гидроксиэтил)карбаматов в соответствии с рисунком 21:

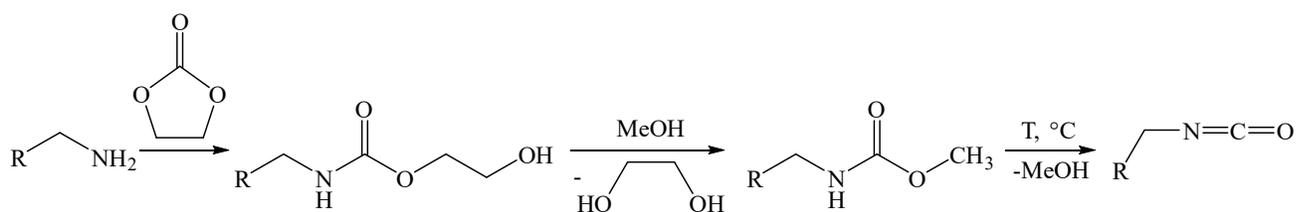


Рисунок 21

В работе Гордеева [84] были проведены эксперименты по переэтерификации О-(2-гидроксиэтил)карбаматов с образованием требуемого карбамата в среде метанола. Несмотря на высокую достоверность описанного метода и доступность исходных реагентов, из-за увеличения количества стадий и, следовательно, увеличения количества отходов и трудозатрат, было решено не использовать данный метод для синтеза необходимых соединений.

2. Аминолиз электрофильными агентами

Одним из широко описанных методов получения карбаматов является взаимодействие различных аминов с электрофильными агентами. Этот способ приводит к хорошим выходам продуктов и является, в том числе, одним из основных способов промышленного получения карбаматов [85].

3. Алкоголиз карбоимилхлоридов

Синтез карбаматов можно осуществить путем алкоголиза карбоимилхлоридов. Однако последние являются труднодоступными реагентами, а также требуют применения основания для связывания хлороводорода. Однако из-за ограничения числа подходящих субстратов, данный метод оказался неприменим для наших целей, так как данным методом удастся получать только ди-N-замещенные карбаматы.

4. Алкоголиз мочевины

Алкоголиз алифатических мочевины является одним из самых перспективных из всех бесфосгенных методов, но требует высоких температур и применения катализаторов [86-94]. Однако к настоящему времени не разработан удобный и универсальный метод, применимый к широкому кругу субстратов.

1.4 ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесфосгенная технология получения алифатических изоцианатов может быть реализована как с помощью газофазных, так и жидкофазных процессов термолиза. Определение оптимального ведения процесса для искомого продукта требует предварительного экономического расчета в каждом конкретном случае.

2. Применение жидкофазных методов позволяет значительно уменьшить накопление нежелательных побочных продуктов. Однако у изучаемого процесса есть недостатки, связанные с необходимостью применения растворителей. Во-первых, метод, связанный с применением высококипящего растворителя, имеет серьезные ограничения, которые обусловлены требованиями к этим растворителям. Кроме того, обработка и хранение растворителей требует значительных дополнительных затрат, как энергетических, так и затрат на аппаратное оформление.

3. Разработка технологии газофазного термолиза уретанов с целью получения изоцианатов требует более сложного аппаратного оформления в сравнении с жидкофазными методами.

4. Использование жидкофазного термолиза в отличие от газофазного требует больших затрат на процессы нагрева и охлаждения инертного растворителя, что может нивелироваться использованием высоких температур для газофазного процесса.

5. Использование газофазного процесса больше применимо для низкокипящих карбаматов с получением моноизоцианатов, жидкофазный процесс больше применим для получения диизоцианатов.

6. Сложности в разделении продуктов термолиза являются актуальными для всех процессов, поэтому требуется поиск вариантов применения данной технологии без выделения целевого изоцианата в чистом виде.

7. Наиболее удобным и перспективным способом с минимальными недостатками является путь получения карбаматов путем реакции аминов с электрофильными агентами. Наиболее доступными среди них можно выделить метилхлорформиат и диметилкарбонат в связи с их использованием в крупнотоннажных процессах.

2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 ВЫБОР ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

На основании данных, приведенных в обзоре литературы, можно сделать вывод, что термическое разложение карбаматов является перспективным способом получения изоцианатов в качестве альтернативы наиболее распространенному в настоящее время способу с использованием фосгена. Особенное внимание уделяется способам получения промышленно важных алифатических моноизоцианатов с невысокими температурами кипения. Подобные изоцианаты потребляются в больших объемах и имеют очень широкую область применения. Они востребованы в синтезе различных средств защиты растений, синтезе активных фармацевтических субстанций, химической модификации поверхностей материалов, например, в кожевенной и меховой промышленности. Ниже в таблице 2 представлены наиболее промышленно значимые алифатические моноизоцианаты и примеры продуктов, получаемые из них [85].

Ранее Гордеевым в его диссертационной работе был разработан метод непрерывного получения широкого спектра алифатических изоцианатов [84]. В качестве исходного реагента им использовались *O*-(2-гидроксиэтил)овые эфиры карбаминовых кислот. Указанный процесс может быть исполнен как в газофазном, так и в жидкофазном варианте. Однако, было установлено, что в случае термоллиза *O*-(2-гидроксиэтил)-карбаматов происходит образование множества побочных продуктов. Основной причиной этого является высокая температура кипения таких карбаматов, что приводит к неполному испарению и протеканию побочных реакций в жидкой фазе с образованием симметричных мочевин, *N*-алкилоксазолидин-2-онов и других побочных продуктов. Также данная реакция сопровождается отщеплением этиленгликоля, который в условиях реакции частично подвергается дегидратации, а выделяющаяся вода реагирует с образующимся при термоллизе изоцианатом. Наличие большого количества побочных продуктов приводит к снижению выхода целевого продукта, а также усложняет задачу разделения и компонентов системы и выделения основного продукта.

Кроме того, ввиду высоких температур кипения *O*-(2-гидроксиэтил)карбаматов по сравнению с *O*-метилкарбаматами возникает необходимость создания более глубокого вакуума или инертной среды за счет сильного разбавления инертным газом, что существенно усложняет аппаратное оформление, а также может привести к большим потерям продукта реакции ввиду высокой летучести алифатических моноизоцианатов.

Перечисленные недостатки описанной схемы синтеза изоцианатов подталкивают к варианту замены О-(2-гидроксиэтил)карбаматов на более низкокипящие О-метилкарбаматы, которые и были выбраны в качестве прекурсоров изоцианатов в данной диссертационной работе.

Таблица 2 – Распространенные в промышленности моноизоцианаты и сферы их применения

Наименование соединения	CAS номер	Производитель	Применение	Мировой объем производства, т/год
Метил-изоцианат	624-83-9	Carbolabs, DuPont, Rhone-Poulenc	Группа инсектицидов N-метилкарбаматов (пропаксур, севин, карбарил)	25 000 – 30 000
Изопропил-изоцианат	1795-48-8	Bayer, SNPE/Tolochimie	Антигипертензивный препарат торасемид	Нет данных
<i>n</i> -Бутил-изоцианат	111-36-4	Bayer, SNPE	Йодокарб, беномил, сульфонилмочевинные противодиабетические препараты (толбутамид, карбутамид)	1 000 – 5 000
Гексадецил-изоцианат/октадецил-изоцианат	1943-84-6/ 112-96-9	Bayer, Mitsubishi, SNPE	Модификация свойств материалов (кожевенная и меховая промышленность): водоотталкивание [95]	Нет данных
Циклогексил-изоцианат	3173-53-3	Bayer, Paushak, SNPE	Сульфонилмочевинные противодиабетические препараты (глибенкламид, гликарамид, глихидон, глипизид, метагексамид)	Нет данных
Бензил-изоцианат	3173-56-6	Merck, TCI	Интермедиаты в синтезе замещенных азотистых оснований (пиримидинов)	Нет данных

С точки зрения промышленного применения и объема рынка представленные алифатические изоцианаты имеют существенные отличия, метилизоцианат производится в больших объемах и применяется в различных отраслях химии, остальные алифатические изоцианаты применяются точно в различных областях малотоннажной химии для производства продукции в фармацевтике, агрохимии и косметических средствах. Имеет смысл разработать универсальную технологию позволяющую производить большой ассортимент изоцианатов для различного применения в малых объемах. Оборудование по данной технологии может быть установлено в

непосредственной близости к рассмотренным выше производствам. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны три алифатических изоцианата имеющих существенные отличия в своей структуре для того, чтобы создать универсальный метод получения. В качестве модельных продуктов выбраны:

1. *n*-Бутилизоцианат – промышленно значимый продукт, имеющий первичную структуру.
2. Циклогексилизоцианат – промышленно значимый продукты, имеющий вторичную структуру.
3. Бензилизоцианат – используется в малых объемах в промышленности, но имеющий в своей структуре в непосредственной близости от изоцианатной группы ароматическое кольцо. Поскольку одной из задач исследования является детальное исследование кинетики процесса термолиза, а в качестве метода анализа была выбрана высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), то было решено включить в список исследуемых карбаматов и *O*-метил-*N*-бензилкарбамат. Это связано с тем, что ароматический карбамат и продукты его деструкции будут иметь высокое значение оптической плотности в ультрафиолетовой (УФ) области, в отличие от алифатических карбаматов. Это позволяет измерять концентрацию продуктов термолиза с более высокой точностью с помощью УФ-детектора при длине волны 254 нм, в отличие от рефрактометрического детектора используемого для алифатических продуктов. Тем самым это позволяет на примере *O*-метил-*N*-бензилкарбамата проанализировать процесс термолиза с большей тщательностью и перенести полученные закономерности на другие алифатические карбаматы.
4. Оставшиеся изоцианаты, применяемые в промышленности, имеют аналогичную структуру и условия их получения по разрабатываемому методу могут быть при необходимости спрогнозированы или изучены в кратчайшие сроки. Метилизоцианат в связи с его большим объемом производства в меньшей степени интересен для данной технологии, так как производства данного продукта по классической технологии уже существуют в достаточно крупном объеме, а кинетика процесса термолиза *O*-метил-*N*-метилкарбамата в литературе достаточно подробно изучена [96, 97].

Таблица 3 – Выбранные О-метил-N-алкилкарбаматы и изоцианаты, а также их некоторых физико-химические свойства [98]

Исследуемый карбамат	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	Образующийся изоцианат	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	-18	194-196	<i>n</i> -Бутилизоцианат	-	114-116
О-метил-N-циклогексилкарбамат	74-75	82 (3 мм. рт. ст)	Циклогексилизоцианат	-	62-68 (15 мм. рт. ст)
О-метил-N-бензилкарбамат	64-65	162 (22 мм. рт. ст)	Бензилизоцианат	-	88-90 (10 мм. рт. ст)

Кроме того, различная химическая природа карбаматов с *n*-бутил-, циклогексил-, и бензил-заместителем, представленными в таблице 3, может позволить выявить влияние структуры исходного карбамата на такие параметры процесса термолиза как $E_{акт}$ и k_0 .

2.2 ВЫБОР СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНЫХ КАРБАМАТОВ

Изучив все возможные варианты, было решено проверить эффективность приведенных в литературе различных методик синтеза выбранных в качестве объекта исследований карбаматов, а также осуществить скрининг существующих и поиск новых, промышленно доступных катализаторов синтеза карбаматов из метилхлорформиата и диметилкарбоната.

Однако, при использовании метилхлорформиата происходит выделение хлороводорода, который необходимо связывать либо избытком исходного амина, либо с помощью введения основания (триэтиламина, карбоната калия, диазабициклоундецена). Кроме того, в отличие от диметилкарбоната, метилхлорформиат обладает высокой токсичностью, что также является дополнительной сложностью при его использовании. И, что самое главное, хлорформиаты в промышленных условиях получают из фосгена, что не позволит в полной мере назвать разрабатываемую технологию бесфосгенной.

Ввиду противоречивости литературных данных и для изучения возможности улучшения метода получения карбаматов из аминов было решено провести дополнительные исследования в этой области.

2.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Из анализа литературы следует, что наиболее промышленно применимой технологией бесфосгенного способа получения изоцианатов из карбаматов является газофазный некаталитический термолиз. Для смещения равновесия основной реакции и с целью получения более чистого изоцианата процесс следует вести с применением инертного газа-носителя или под вакуумом. Расход инертного газа удобнее контролировать, чем величину вакуума по всей длине реактора, и он не зависит от гидравлического сопротивления реактора. Процессы с использованием газа-носителя легко масштабировать, а главное, что он позволяет снижать парциальное давление карбаматов в газовой фазе, что способствует снижению их температуры кипения. Это обеспечивает легкость и полноту испарения карбаматов на входе в реактор термолиза, что приводит к уменьшению образования побочных продуктов.

Важным свойством газа-носителя является его инертность по отношению к компонентам реакционного узла. Наиболее распространенными и доступными инертными газами, отвечающие этим условиям, являются аргон и азот. В проектируемой исследовательской установке было решено использовать аргон, поскольку в лабораторных условиях он был более доступен и имеет более высокую чистоту. Однако, для проектирования опытно-промышленной установки экономически более целесообразно использование азота. Дополнительных исследований для осуществления такой замены не потребуется, поскольку подобные процессы с изменением свойств газа-носителя можно смоделировать с использованием современных программ для проектирования химических производств (например, ChemCAD).

Одним из главных исследуемых параметров при проектировании как исследовательских, так и промышленных установок термолиза, является выбор температурного интервала, позволяющего проводить термолиз в газовой фазе для алифатических карбаматов. Анализ литературных данных показал, что наиболее часто используемый интервал температур для термолиза карбаматов составляет от 300 до 600°C. В связи с достаточно противоречивыми данными и сложностью выбора одного узкого интервала, для выполнения экспериментальных исследований был выбран наиболее релевантный для изучения диапазон 250-600°C. Стоит отметить, что согласно литературным данным, наиболее вероятным нахождением оптимума в диапазоне температур около 400°C. Для установления характера влияния температуры на ход

процесса, эксперименты было решено проводить при различных температурных значениях, взятых с узким шагом (50°C) в обозначенном интервале.

Другой важной характеристикой процесса является время пребывания в реакторе, от которого зависит полнота протекания процесса, а также образование побочных продуктов. С целью более точного описания зависимости процесса разложения от времени пребывания было решено провести исследования термоллиза при временах пребывания от 0,1 до 5 секунд. Такой диапазон времен пребывания в реакторе был выбран исходя из предположения, что диапазоны, указанные в патентной литературе, являются намеренно искаженными в сторону расширения этих интервалов с целью расширения прав на технологии, описываемые в интеллектуальной собственности.

2.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА

Для детального изучения процесса было решено производить измерения концентрации исходных и образующихся соединений. Это даст возможность выявить закономерности образования основных и побочных продуктов. Если скорость накопления продукта будет падать с течением времени, это может свидетельствовать об уменьшении скорости реакции за счёт ингибирования процесса побочными продуктами.

Для разработки методики анализа реакционной массы необходимо провести оценку возможных побочных продуктов, которые могут образоваться при термоллизе. В обзоре литературы было установлено, что при газофазном процессе наблюдается протекание ряда побочных процессов. Для выбранных О-метил-N-алкилкарбаматов не будут наблюдаться процессы образования олефинов из спирта, также будут отсутствовать процессы димеризации и тримеризации изоцианатов ввиду многократного разбавления аргоном. Остаточная влага из газа-носителя и растворителей может приводить к частичному гидролизу изоцианатов, ввиду чего требуется выбор газа-носителя высокой чистоты, предварительная очистка и осушение используемых растворителей. Но при этом полностью данный побочный процесс исключать нельзя.

Исходя из вышесказанного, среди побочных продуктов следует выделить вторичные и первичные амины, которые могут взаимодействовать с изоцианатами с образованием симметричных и несимметричных мочевинов, которые можно обнаружить в реакционной массе методом ВЭЖХ с использованием RID-детектора. Описанные

реакции и образующиеся при их протекании побочные продукты в соответствии с рисунком 22 будут учитываться при разработке методик анализа продукта.

Основной процесс

Образование побочных продуктов

Побочные процессы с участием изоцианатов

Рисунок 22

Основными проблемами при анализе изоцианатов являются их высокая реакционная способность и летучесть. Концентрацию изоцианатов сложно определять непосредственным прямым анализом с помощью ВЭЖХ, так как они могут реагировать и с подвижной, и с неподвижной фазами хроматографической системы, поэтому их необходимо перевести в менее активные соединения. В связи с этим, при проведении экспериментов будет использоваться поглощающий раствор для продуктов термоллиза, включающий в себя дериватирующий агент для изоцианата, растворитель и внутренний стандарт.

2.5 ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО РАСТВОРА

Для равномерного распределения исходного реагента в газовом потоке, был выбран способ подачи карбаматов в виде растворов. Для этого требовалось подобрать соответствующий растворитель и обеспечить техническую возможность равномерной подачи жидкой фазы.

Для поставленных задач растворитель должен удовлетворять представленным требованиям:

- Отвечать общим требованиям, предъявляемым к веществам, используемым в качестве подвижной фазы в ВЭЖХ;
- Обладать достаточной растворяющей способностью по отношению к компонентам сорбционного раствора (исходным веществам, основным и побочным продуктам реакции, внутреннему стандарту);
- Обладать низкой летучестью для предотвращения уноса из зоны поглощения.
- Обеспечивать техническую возможность равномерной подачи жидкой фазы.

Сделать выбор, удовлетворяющий полностью всем поставленным требованиям, является очень сложной задачей. В начале в качестве инертного и высококипящего растворителя был выбран диметилацетамид, однако пробные серии экспериментов показали неприменимость данного растворителя по причине того, что ВЭЖХ-хроматограммы смесей были низкого качества (наблюдался сдвиг фронта, нестабильность времен удерживания компонентов и т.д.). Поэтому в качестве компромиссного варианта был сделан выбор в пользу ацетонитрила, как одного из самых часто используемых растворителей при ВЭЖХ-анализе, и обладающим хорошими растворяющими способностями в отношении многих органических веществ. Кроме того, ацетонитрил обладает высокой термической стабильностью (разложение наблюдается при температурах выше 800°C [99]), что гарантирует отсутствие побочных процессов, связанных с разложением растворителя.

Поскольку ацетонитрил обладает достаточно низкой точкой кипения, то при попадании в него горячего газа на выходе из реактора, возможен его унос, что может повлиять на качество экспериментальных данных. В связи с этим, было решено оснастить систему сорбции эффективной охлаждающей системой, а если унос все-таки будет наблюдаться, наличие внутреннего стандарта должно нивелировать возникающие вследствие уноса искажения.

2.6 ВЫБОР ДЕРИВАТИЗИРУЮЩЕГО АГЕНТА

К дериватизирующему агентам предъявляются следующие требования:

- Однозначность процесса дериватизации и отсутствие побочных процессов;
- Способность к быстрой и полной дериватизации изоцианата;

- Стабильность образующихся в результате реакции изоцианата с агентом дериватов, которые должны быть стабильны в растворе и во время анализа.

Для нашего случая, дериватизирующий агент для алифатических моноизоцианатов должен:

- Содержать в своей структуре фрагмент, который способствует анализу методом ВЭЖХ с применением УФ-детектора;
- Иметь высокую температуру кипения, благодаря которой будет невозможен его унос из поглощающего раствора ввиду упомянутого возможного уноса реакционной массы с газом-носителем;
- Образовывать хорошо растворимые в сорбционном растворе аддукты.

Таким образом среди дериватирующих агентов для изоцианатов был выбран класс соединений алифатических вторичных аминов, содержащих ароматический фрагмент. Амины реагируют с изоцианатами быстро, образующиеся мочевины обладают достаточной химической стойкостью и не вступают во вторичные взаимодействия, которые могли бы исказить результаты эксперимента.

В качестве дериватирующего агента был выбран коммерчески доступный N-метил-N-бензиламин, обладающий высокой температурой кипения и имеющий ароматический фрагмент в своей структуре. Реакция дериватизации протекает в соответствии с реакцией, представленной на рисунке 23.

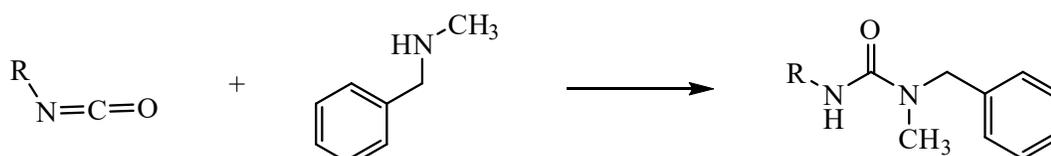


Рисунок 23

Ввиду того, что дериватизация должна протекать быстро и однозначно, а точных кинетических исследований реакции N-метил-N-бензиламина с исследуемыми изоцианатами в литературе ранее никем не были приведены, был проведен ряд экспериментов по определению скорости прохождения процесса связывания изоцианатов данным амином в условиях, аналогичных условиям в сорбционном растворе. Для этого на основе анализов ВЭЖХ была построена зависимость площади пиков N-алкил-N'-бензил-N'-метилмочевин от времени, прошедшему после смешения растворов N-метил-N-бензиламина и изоцианатов.

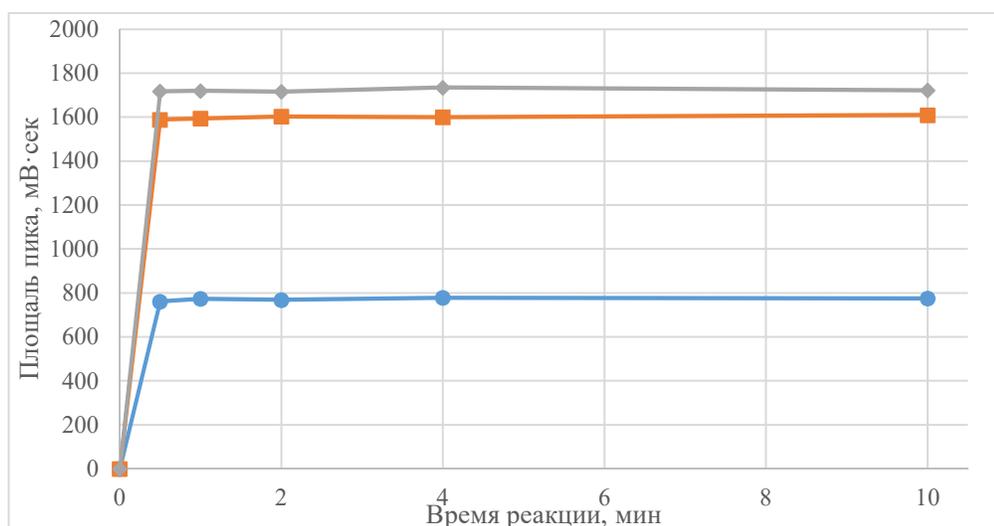


Рисунок 24 – Зависимость сигнала хроматографа от времени выдержки реакционной массы для трёх изоцианатов

Полученные данные свидетельствуют об установлении концентрации образующейся мочевины на постоянном уровне через 0,5 мин после начала реакции, что свидетельствует о полном превращении изоцианата под действием дериватирующего агента и возможности его использования в сорбционном растворе в исследуемой установке.

Согласно требованиям, предъявляемым к пробам при ВЭЖХ анализе, они не должны содержать сильноосновные соединения (в том числе амины), так как это будет препятствовать полному эффективному разделению компонентов смеси. Поэтому было принято решение о необходимости введения дополнительного дериватирующего агента, который будет применяться после первичной дериватизации для связывания избыточного количества первоначального дериватизата. Для вторичной дериватизации был выбран уксусный ангидрид, имеющую высокую реакционную способность в реакциях с аминами и не реагирующий с другими продуктами синтеза.

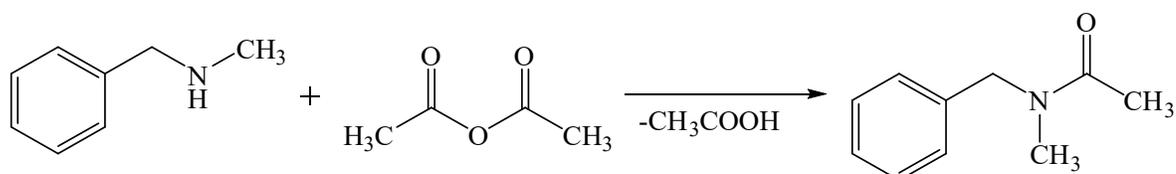


Рисунок 25

В результате взаимодействия ангидрида с N-метил-N-бензиламином, в соответствии с рисунком 25, образуется N-метил-N-бензилацетамид [100], пригодный для анализа методом ВЭЖХ.

2.7 ВЫБОР ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Как упоминалось ранее о возможном уносе части реакционной массы, разрабатываемая аналитическая методика не позволит достоверно оценить количественный состав компонентов реакции без использования внутреннего стандарта, постоянная концентрация которого позволяет делать корректировки при обработке экспериментальных данных. К внутреннему стандарту предписываются следующие требования:

- Отсутствие взаимодействия со всеми компонентами реакционной смеси, а также со всеми компонентами сорбционного раствора;
- Как и для первичного дериватирующего агента, обладание высокой температурой кипения, препятствующей его уносу;
- Наличие высокого калибровочного коэффициента у внутреннего стандарта для возможности его добавления к сорбционному раствору в минимальных количествах;
- Хорошая растворимость в подобранном сорбционном растворе.

Для описанных требований доступным и достаточно подходящим внутренним стандартом стал 3,5-дибромпиридин, обладающий температурой кипения 222°C и хорошей растворимостью в ацетонитриле. На основе литературных данных нельзя оценить калибровочный коэффициент данного соединения, но исходя из общих представлений в органической химии, от гетероароматической структуры, связанной с атомом галогена, следует ожидать высокого значения молярного калибровочного коэффициента.

2.8 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходя из литературных данных были определены условия термического разложения карбаматов. Для качественного и количественного анализа получаемых смесей продуктов после термолиза были определены все условия аналитических измерений.

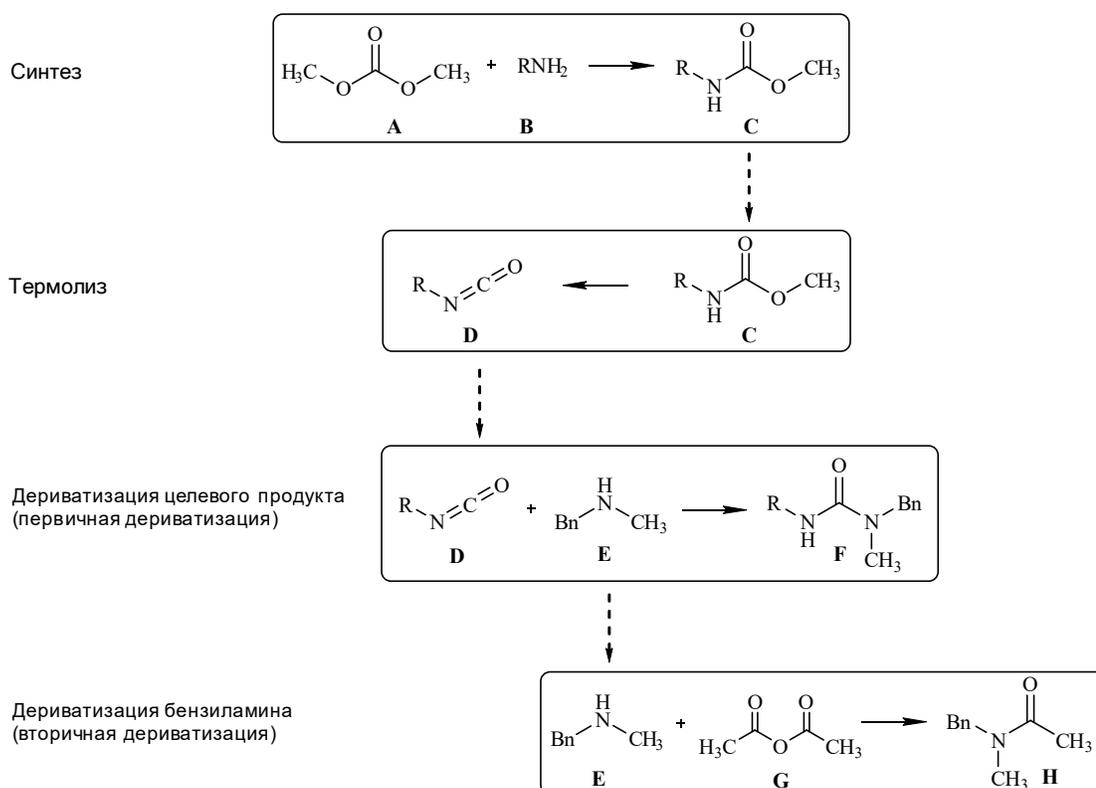


Рисунок 26

Получаемый методом взаимодействия электрофильного агента **A** и первичного амина **B** (диметилкарбоната) карбамат **C** далее разлагают при нагревании в интервале температур 250-600°C. Затем реакционная масса, содержащая основной продукт изоцианат **D**, поглощается раствором, содержащим N-метил-N-бензиламин **E** и 3,5-дибромпиридин в качестве внутреннего стандарта. В результате этой реакции образуется несимметричная мочевина **F**. Мольный избыток амина **E** по отношению к карбамату **C** связывается с уксусным ангидридом **G**, образуя соответствующий ацетамид **H** в соответствии с рисунком 26.

Кроме того, есть вероятность протекания побочных процессов на каждом из этапов в соответствии с рисунком 27. При этом исключить нежелательные продукты мы можем только на стадии синтеза исходных карбаматов. Однако исходя из литературных данных, не считая высокомолекулярных полимерных побочных продуктов, наиболее распространенным является продукт диспропорционирования исходного карбамата на диметилкарбонат и симметричную мочевину **I**.

Вне зависимости от того, протекают ли побочные реакции в заметном количестве или нет, мы можем определить весь состав реакционной смеси на выходе из реактора. Исходный карбамат и побочно образующаяся симметричная мочевина определяются напрямую, а целевой изоцианат через продукт первичной дериватизации (мочевину **F**).

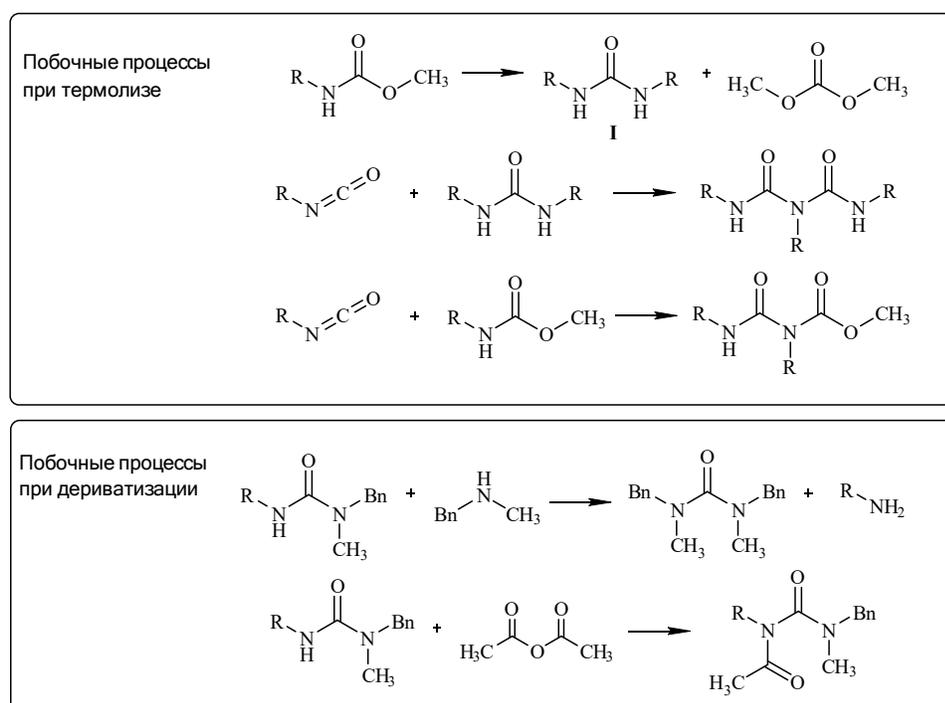


Рисунок 27

В случае присутствия побочных продуктов, недетектируемых на УФ-детекторе ВЭЖХ, определение их состава возможно с применением RID-детектора. В таблице 4 приведен сравнительный анализ методов идентификации компонентов.

Таблица 4 – Возможность детектирования исследуемых компонентов с помощью ВЭЖХ-анализа.

Компонент	Идентификация с помощью RID-детектора	Идентификация с помощью УФ-детектора
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	+	-
О-метил-N-циклогексилкарбамат	+	-
О-метил-N-бензилкарбамат	+	+
N-метил-N-бензилацетамид	+	+
N-(<i>n</i> -Бутил)-N'-бензил-N'-метилмочевина	+	+
N-Циклогексил-N'-бензил-N'-метилмочевина	+	+
N-Бензил-N'-бензил-N'-метилмочевина	+	+
Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина	+	-
Дициклогексилмочевина	+	-
Дибензилмочевина	+	+

Использование данных детекторов одновременно позволяют идентифицировать все перечисленные компоненты сорбционного раствора, включая исходные вещества, основные и побочные продукты реакции термоллиза карбаматов, а также определять их концентрацию с высокой точностью.

3 УСТАНОВКА ТЕРМОЛИЗА

При проектировании и сборке экспериментальной установки были учтены спецификации оборудования, требования к безопасности оператора, физико-химические свойства материалов, а также литературные данные, согласно которым был выбран интервал температур проведения реакции термолиза карбаматов.

3.1 ВЫБОР СХЕМЫ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ И ЕЕ ОСНОВНЫХ УЗЛОВ

На основании выбора газофазного процесса термолиза карбаматов в качестве основного предмета изучения была разработана лабораторная установка. В её основе лежит реактор, гидродинамический режим которого наиболее близок к режиму реактора идеального вытеснения. Прежде всего были определены основные узлы экспериментальной установки в соответствии с рисунком 28:

1. Узел подачи исходных реагентов,
2. Система преднагрева,
3. Узел реактора,
4. Узел сорбции,
5. Система управления установкой.

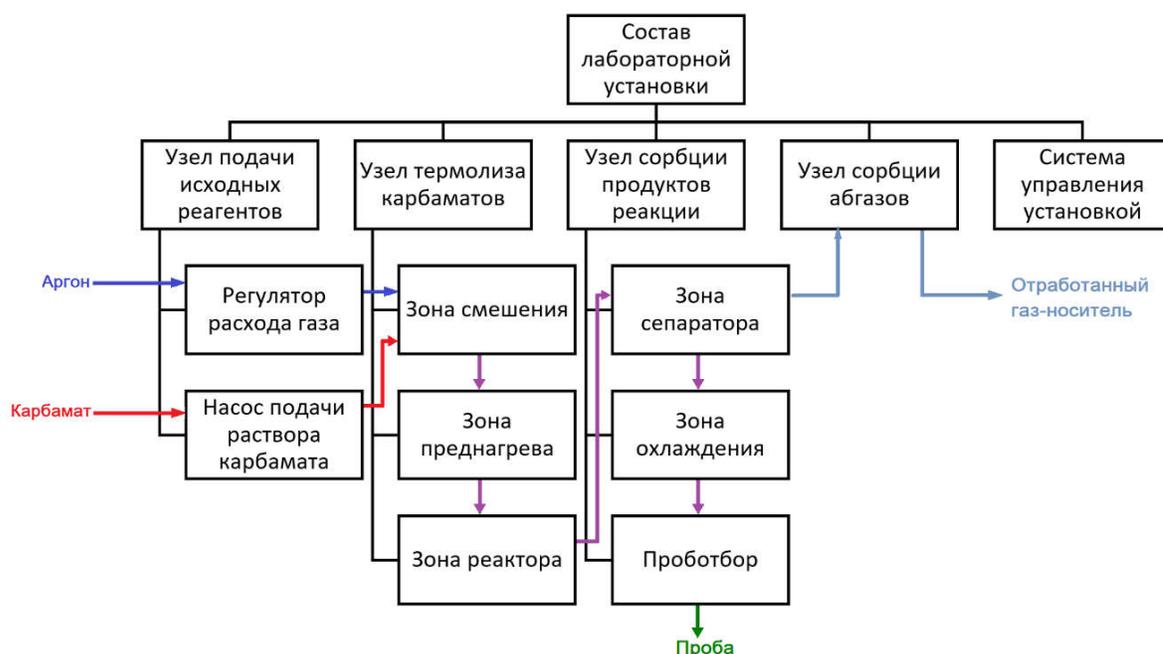


Рисунок 28 – Блок-схема экспериментальной установки термолиза карбамата

Перед подачей карбамата в реакционную ячейку необходимо предварительно испарить и после перевести его в гомогенную смесь с инертным газом-носителем. Это приводит к снижению парциального давления паров карбамата, за счет чего понижается

его температура кипения, что дало возможность проводить эксперименты в удобных и реализуемых на практике интервалах температур. Равномерную и точную подачу газаносителя было решено технически осуществить посредством автоматических регуляторов расхода газа. Важность точной и тонкой регулировки объясняется тем, что параметр расхода газовой фазы является определяющим фактором, влияющим на время пребывания в реакторе.

В качестве устройства подачи раствора карбамата использовался шприцевой насос. Для исключения возможных химических взаимодействий карбамата и растворителя с поверхностями шприца, был выбран шприц, изготовленный из химически стойких материалов, а именно стеклянный шприц с фторопластовым поршнем.

Следующим узлом, является узел термолиза карбаматов, включающий собственно реактор и систему преднагрева жидкой и газовой фазы. Преднагрев компонентов необходим для обеспечения передачи всех компонентов реакции в виде газовой фазы в реактор термолиза. Наличие в реакторе термолиза жидкой фазы, т.е. частично не испарённого карбамата, является причиной появления побочных реакций. Таким образом, превращение вещества в газовую фазу в узле нагрева, а не в самом реакторе было необходимо для разделения процессов испарения и разложения в пространстве [37, 38], что позволило более точно изучить особенности протекания реакции разложения.

Для выполнения условия полного испарения карбаматов в узле преднагрева было необходимо определить физико-химические параметры исследуемых карбаматов, а именно парциальные давления при температуре, установленной в системе преднагрева. Поэтому в первую очередь была выбрана оптимальная температура предварительного нагрева компонентов реакционной смеси. Из литературных данных [4, 37, 38] нижним порогом реакции термолиза является 250°C . На основании этого была выбрана температура преднагрева в 200°C , при которой не наблюдалась реакции термолиза до попадания исходных компонентов в реактор.

Компоненты исходной смеси нагревали по отдельности и далее смешивались в узле испарителя. Таким образом, система преднагрева включает в себя следующие подузлы:

1. Преднагрев газа-носителя,
2. Преднагрев раствора карбамата,
3. Смеситель

Далее следует реакционный узел, в качестве которого был выбран трубчатый реактор, что обусловлено типом химической реакции и возможностью вести процесс непрерывно.

Определение температуры реакционной смеси было осуществлено с помощью термопары. Для этого в реакторное пространство было решено установить гильзу, позволяющую проводить измерение температуры по всей длине реактора.

На выходе из реактора ожидалось получить сложную смесь веществ, состоящую из газа-носителя, ацетонитрила, непрореагировавшего карбамата, и соединений, образовавшихся в ходе реакции термоллиза алкилизоцианата и спирта, а также побочных продуктов. Конечный узел установки должен был выполнять следующие цели: охлаждение реакционной смеси, частичное разделение компонентов (газообразных от жидких) и перевод неустойчивого продукта реакции в более удобное для анализа химическое соединение. Для этого на выходе из реактора было решено поглощать продукты реакции сорбционным раствором, состоящим из раствора амина в ацетонитриле для дериватизации образующегося изоцианата. Помимо этого, в проект установки был включен сепаратор для разделения компонентов, насос для циркуляции сорбционного раствора и теплообменники. При разработке установки была заложена возможность изменения состава сорбционного раствора в целях модернизации установки под конкретные цели при необходимости.

Поскольку основной вклад в обеспечение процесса термоллиза вносит реактор, расчет и подбор оборудования следовало бы начинать именно с него. Однако ввиду особенностей насосных систем и требования обеспечения постоянного расхода карбамата, что важно в кинетических исследованиях, логичным ограничением по подбору оборудования, в том числе обеспечивающим в конкретном случае упрощение проектирования реактора, было определение объемного расхода растворенного карбамата. Время подачи было задано исходя из необходимости проведения кинетических исследований, что позволило бы получить определенный набор данных, пригодных для обработки. Таким образом, был определен объемный расход в 10 мл/ч, соответствующий 153 мкл/мин, что соответствует времени дозирования в 65 минут.

На основании технических ограничений к проектируемой установке и доступности тех или иных материалов был осуществлен подбор оборудования, его монтаж и создание системы управления. Для каждого спроектированного узла подбор материалов и

оборудования был подобран на основании опыта автора в создании и проектировании химико-технологического и биотехнологического оборудования.

3.2 ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Для выполнения работ по термолизу была разработана лабораторная установка, схема установки представлена на рисунке 29. В разработанной лабораторной установке было реализовано последовательное выполнение двух химических превращений, включающих получение изоцианатов из карбаматов и взаимодействия изоцианатов с вторичным амином с образованием мочевины в аналитических целях.

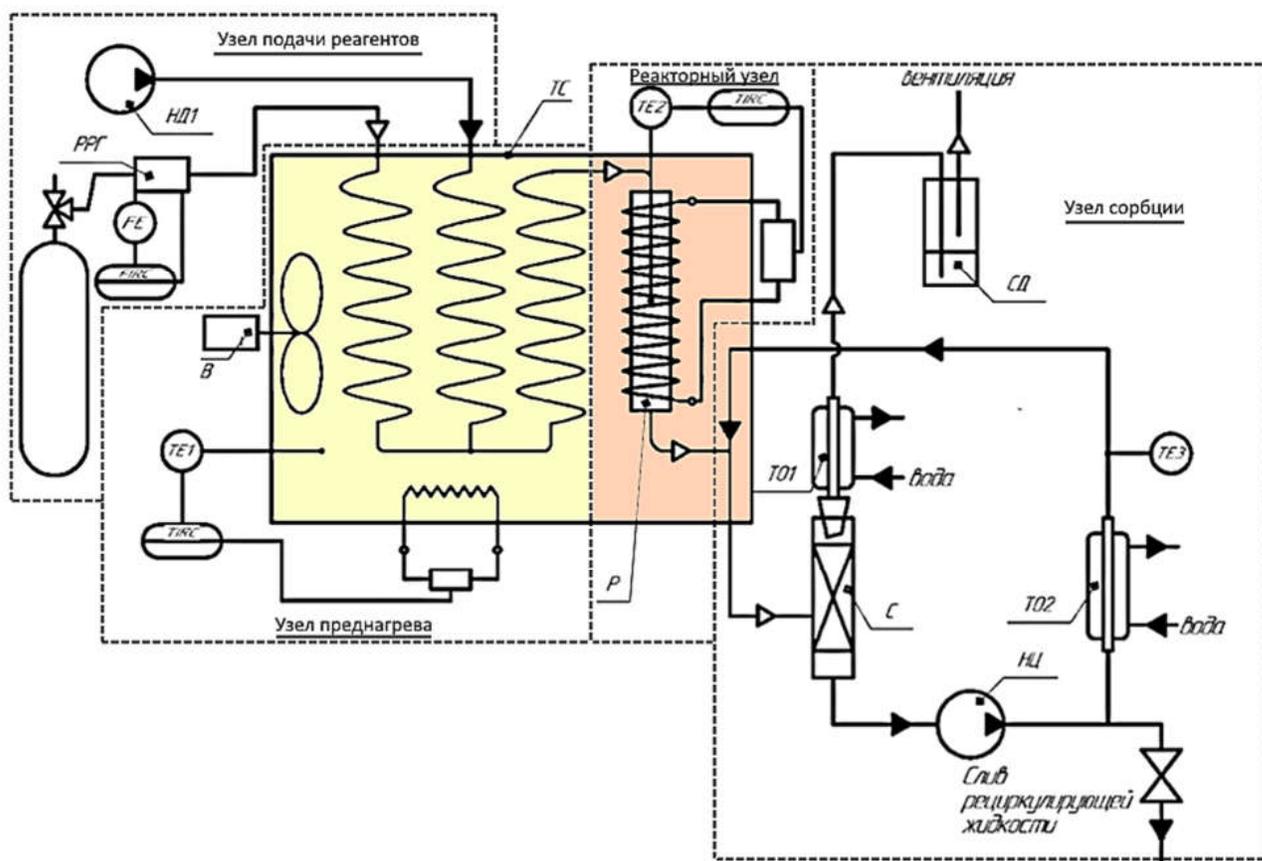


Рисунок 29 – Схема лабораторной установки термолиза карбаматов

Основу узлов преднагрева и термолиза составляет термостат (ТС). Термостат представляет собой теплоизолированный короб с габаритами 250x300x330 мм из нержавеющей стали марки AISI304 (08X18H10). В свою очередь, эта секция делится на 2 термические зоны с различными выполняемыми ими функциями. К термостату снаружи подведены системы подачи исходных компонентов с одной стороны и элементы узла сорбции с другой. Характеристики наиболее важных компонентов лабораторной установки представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Состав и характеристики компонентов установки термоллиза

Обозначение	Наименование	Кол-во	Характеристики
РРГ	Регулятор расхода газа	1	0,9-180 л/час
ТС	Термостатируемый шкаф	1	T = 25-200°C
В	Вентилятор	1	—
НШ	Насос шприцевой дозирующий	1	V = 10 мл v = 1-14000 мкл/мин
T01, T02	Теплообменники	2	F = 20,7 см ²
Р	Реактор	1	T = 25-450°C, L = 130 мм, D _{вн} = 10мм, d _{нар} = 7 мм
НЦ	Насос циркулирующий шестеренчатый	1	v = 0-30мл/мин
С	Сепаратор	1	—

Для создания и сборки лабораторной установки был проведен анализ рынка промышленного и лабораторного оборудования на предмет соответствия требуемым параметрам разработанной технологической схемы лабораторной установки. Часть комплектующих, такие как реактор разложения карбаматов, сепаратор и теплообменник в связи с отсутствием продаваемых аналогов, были спроектированы автором диссертационной работы и изготовлены на заказ компанией ООО «НПК «Креахим».

3.3 УЗЕЛ ПОДАЧИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ

В термостатируемую зону (термостат ТС) снаружи подведены два входящих потока: подача газа-носителя и подача раствора карбамата. Газ-носитель подается из баллона (Б1) через полиэтиленовый пневматический трубопровод размером 6x1 мм (ПРЕ6/4, «Samozzi»), а его расход контролируется высокоточным прибором-регулятором расхода газа РРГ-10 («Элточприбор») с верхним пределом регулирования и преобразования расхода газа 36 и 180 л/час, соответственно, что позволяет добиться времени пребывания в реакторе в диапазоне 0,98-5,88 с. Далее по пневматическому трубопроводу расположен выход регулятора из фторопласта размером 6x1 мм (PTFE6/4, «Samozzi»), который соединяется с верхней частью термостата при помощи соединителя (CBUR-3M-6M) с креплением на панель. Все нижеуказанные фитинги (CBUR, CBU, СТА, СТР, CUA, САМ и СОМ) изготовлены из нержавеющей стали AISI316 (03X16H15M3) компанией «Hy-Lok Corporation».

Раствор исходного карбамата дозировался со скоростью 153 мкл/мин шприцевым насосом НД1 (LSP01-1BH, «LongerPump») в зону нагрева. К выходу шприца, которым отбирают раствор исходного карбамата, присоединен фторопластовый трубопровод размером 3x1 мм, который с другого конца закреплен к верхней части термостата соединителем (СВU-3М) с креплением на панель.

3.4 СИСТЕМА ПРЕДНАГРЕВА

Газ-носитель, проходя через соединитель, попадает в спиральный трубопровод (16 витков) размером 3x0,5 мм и длиной 1700 мм из нержавеющей стали марки AISI316 (03X16H15M3), который с другого конца закреплен в тройник (СТА-3М), где происходит объединение потоков. От трубопровода, соединенного с шприцевым насосом, также опущен спиральный трубопровод (18 витков) размером 3x0,7 мм длиной 1900 мм из нержавеющей стали марки AISI316 (03X16H15M3). Смешение потоков происходит в месте соединения двух трубопроводов, которое находится в непосредственной близости к нагревателю и от которого непосредственно к реактору идет трубопровод (25 витков) размером 3x0,7 мм длиной 1900 мм из нержавеющей стали марки AISI316 (03X16H15M3).

Температура в зоне преднагрева поддерживается на уровне 200°C. Равномерность нагрева по всему объему обеспечивается внутренним вентилятором. В точке пересечения потоков газа-носителя и карбамата аргон присутствует в избыточном количестве. Спиралевидная форма трубопроводов из нержавеющей стали обеспечивает эффективное нагревание паров до момента попадания их в зону термолиза.

3.5 УЗЕЛ РЕАКТОРА

Зона термолиза представляет собой реактор (Р) состоящий из насадочной колонны размером 10x1,5 мм и длиной 130 мм из нержавеющей стали марки AISI316 (03X16H15M3). Кожуха (гильзы) для термопары, измеряющей температуру в реакторе размером 3x0,5 мм и длиной 220 мм изготовлен из нержавеющей стали марки AISI316 (03X16H15M3). Пространство между колонной и гильзой, объем которого составляет ~4,08 мл, заполнено спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали 08X18H10. С учетом объема, занятого спирально-призматической насадкой, оставшийся свободный объем составляет ~3,67 мл. Колонна трубки обжата с двух сторон с помощью CNFS-10M. Сверху трубки намотан проволочный нагреватель, изготовленный из нихромовой проволоки диаметром 0,8 мм марки Х20Н80. Обмотка нагревателя для обеспечения большей эффективности нагрева и исключения риска короткого замыкания

покрыта керамической пастой (Auspuiff-Montage-Paste, «Liqui-Moly»). Кроме того, для снижения теплотери реактора зона намотки теплоизолирована каменной ватой с низкой электро- и теплопроводностью и защищена дополнительным металлическим кожухом из трубы размером 76x1,5 мм длиной 95 мм из нержавеющей стали марки AISI316 (03X16H15M3). Таким образом была смонтирована реакционная ячейка, эскиз которой приведен на рисунке 30.

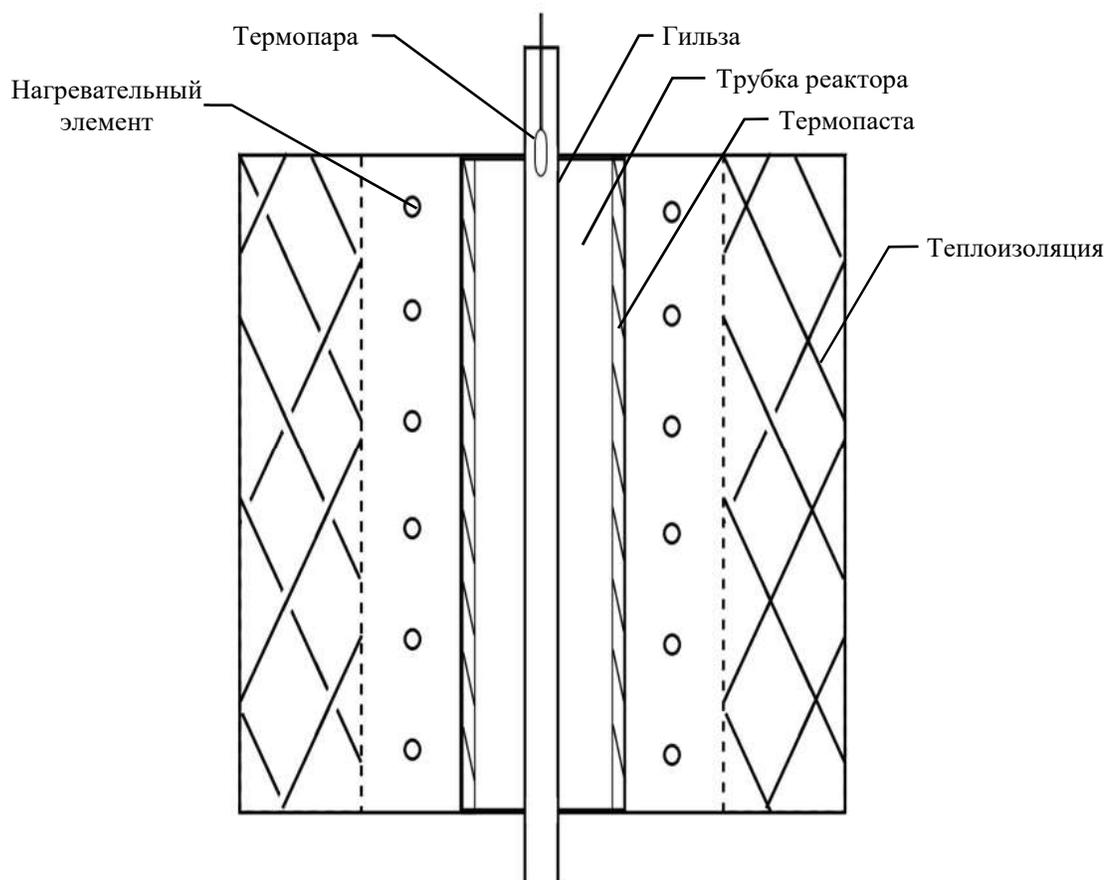


Рисунок 30 – Эскиз реактора вытеснения

3.6 УЗЕЛ СОРБЦИИ

Узел представляет собой рециркуляционную систему, включающую в себя сепаратор (С), 2 теплообменника (ТО1 и ТО2), шестеренчатый циркулирующий насос (НЦ). После выхода из секции II смесь веществ попадает в систему сорбции, по которой посредством шестеренчатого циркулирующего насоса (WT3000-1JA, Longer Precision Pump) прокачивается сорбционный раствор (скорость потока 60 л/ч).

Для обеспечения быстрого захвата продуктов термолитза циркулирующим сорбционным раствором часть трубопровода длиной 110 мм была проведена через термостат, что позволило присоединить поток поглощающего раствора вблизи выхода с реактора, что минимизирует возможность образования карбаматов (обратная реакция).

Два потока объединяются с помощью фитингов STR-6M-3M и нержавеющей трубопровода 3x0,75 мм марки AISI316 (03X16H15M3), что позволяет при постоянной подаче газа удерживать раствор от проникновения в зону реактора. Далее объединенный поток входит через боковую часть в сепаратор. Сепаратор, длина которого составляет 144 мм, изготовлен из нержавеющей трубопровода размера 22x1 мм марки AISI316 (03X16H15M3), к которому с обоих концов приварены кламповые соединения. Сверху к сепаратору подключен через фторопластовый переход двурогий форштосс, второй боковой вход которого используется для заливки раствора в рецикл и во время проведения эксперимента закрывается заглушкой. Первый вход форштосса присоединен к теплообменнику ТО1, представляющий собою обратный холодильник для конденсации паров растворителя и реагентов. Входящий поток в сепаратор отделяется от газовой составляющей, которая, проходя через теплообменник ТО1, уходит в абгазы. Сконденсированная часть паров попадает обратно в сепаратор. В рецикле при помощи теплообменника ТО2 поддерживается комнатная температура циркулирующего раствора ($T_{E3} = 25^{\circ}\text{C}$).

3.7 АВТОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ (АСУ) УСТАНОВКИ

Постоянство условий при работе лабораторной установки обеспечивается посредством автоматизированной системы управления, которая включает в себя программный и технический модули, а также персональный компьютер (ПК). Технический блок представляет собой блок управления, включающий в себя комплекс устройств.

В качестве основного управляющего блока выступает программируемый логический контроллер (ПЛК) модели DVP-SA2 («Delta Electronics Inc.»). С одной стороны, ПЛК ведет управление и обмен данными со всеми приборами через модули аналогового ввода (AI) MB110-224.8A и аналогового вывода (AO) MB110-224.6U продукции компании «ОВЕН». С другой стороны, ПЛК при помощи преобразователя интерфейса USB – RS-485 устройство AC-4 компании «ОВЕН» подключается к SCADA-системе ПК.

Модуль аналогового ввода (AI) поддерживает унифицированные сигналы, а также сигналы термопар, сопротивления и термосопротивления. К модулю ввода подключены 3 термопары типа хромель-алюмель модели ДТПК-454 с рабочим диапазоном от -40 до 800°C и материалом корпуса сталь AISI321. Посредством термопар измеряется

температура в термостате, реакторе и рецикле. Также, он считывает информацию с датчика расхода газа и перенаправляет для вывода в SCADA-систему.

Модуль аналогового вывода (АО) при пределе основной приведенной погрешности ЦАП $\pm 0,5\%$ поддерживает два типа выходов: 4-20 мА, 0-10 В. К нему подключены РРГ-10, которому задается требуемый расход газа-носителя, промежуточное реле DEKraft серии ПР-102 и два твердотельных реле модели HD-4025.LA («Kipribor»). Промежуточное реле позволяет коммутировать нагрузки переменного и постоянного тока и служит для дистанционного включения/выключения вентилятора в термостате. Твердотельные реле применяются для непрерывного регулирования напряжения нагрузки силовых электрических цепей в диапазоне от 10 В до номинального напряжения питания, пропорционального входному сигналу управления, который для данной модели соответствует типу 4-20 мА. Твердотельные реле служат для регулирования мощности ТЭНов, тем самым позволяя добиться и поддерживать требуемые значения температур в термостате и реакторе.

Питание устройств снабжается блоком питания модели DRC-24V30W1AZ («Delta Electronics Inc.»), который обеспечивает постоянный ток с напряжением 24 В. Для обеспечения безопасности операторов, работающих с лабораторной установкой, от возможной утечки тока, ящик управления снабжен устройством защитного отключения.

3.8 ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Для обеспечения двусторонней связи ПК оператора с программируемым логическим контроллером используется физическое подключение посредством кабеля и преобразователя интерфейса USB – RS-485 устройство AC-4. В качестве SCADA-системы служит специально разработанное ПО на базе графической среды разработки приложений LabVIEW (National Instruments), в котором применяется графический язык программирования «G».

Программа LabVIEW, будучи представителем программ семейства виртуальных приборов, включает в себя часть блочной диаграммы, в которой в соответствии с рисунком 31 описывается логика виртуального прибора, и лицевой панели, служащей интерфейсом.

Блочная диаграмма содержит логические и математические операции, развернутые и циклические функции, а также большое количество функциональных узлов, которые при корректном последовательном «подключении» формируют алгоритм работы

виртуальной машины. В нем прописываются переменные, значение которых будет меняться при обмене данными ПК с контроллером по протоколу Modbus ASCII в соответствии с моделью master-slave.

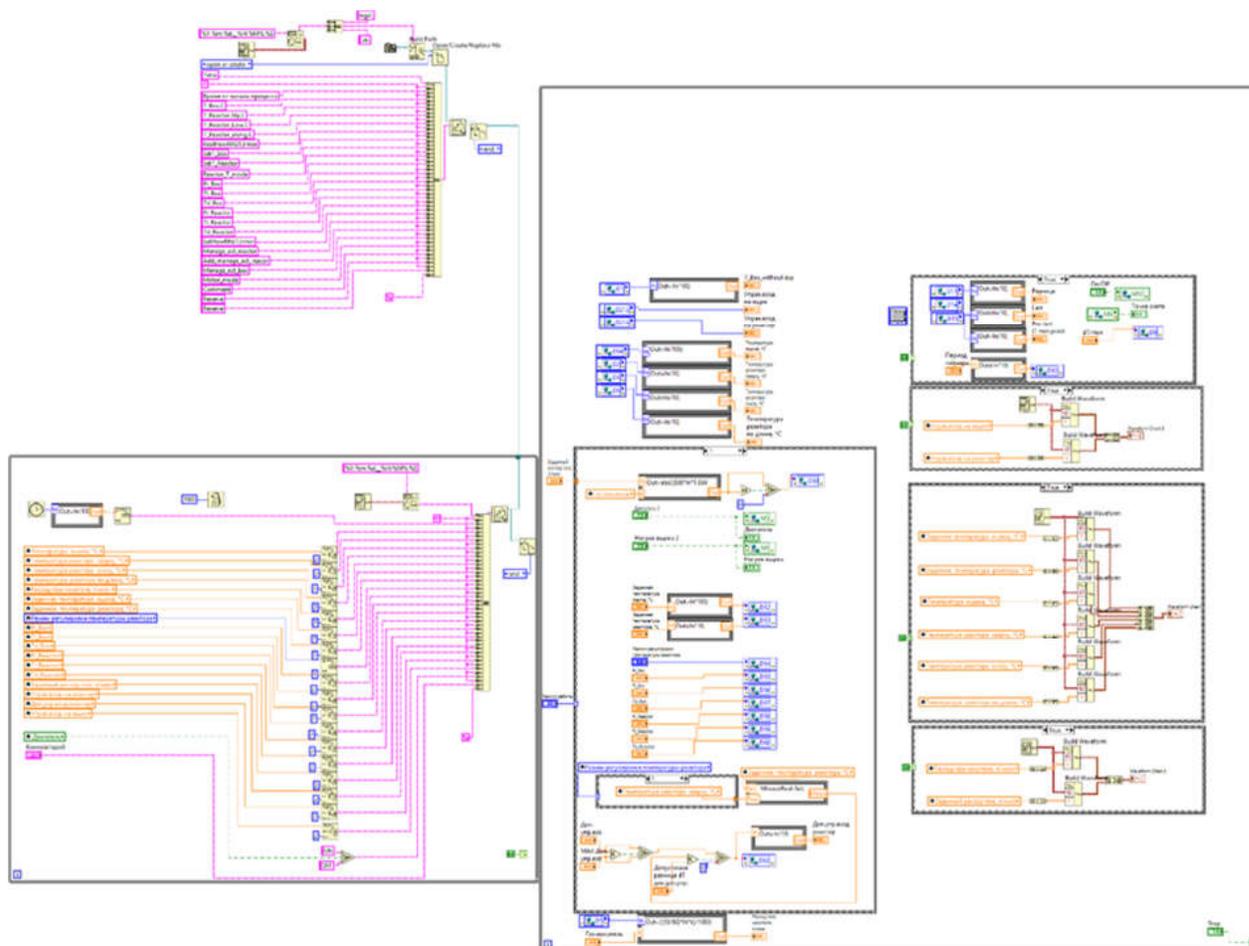


Рисунок 31 – Блочная диаграмма SCADA-системы на основе программы LabVIEW

Интерфейс ПО содержит кнопки запуска акта связи, включения и выключения вентилятора, нагревательных элементов реактора и термостата, подачи газа-носителя. В нем используются два типа ячеек:

- 1) ячейки, которые служат для считывания и отображения показаний приборов;
- 2) ячейки, в которых задаются требуемые для планируемого эксперимента условия и параметры системы.

Кроме того, интерфейс, пример которого представлен на рисунке 32, содержит индикаторы, предупреждающие о неисправностях в работе и отклонениях от заданных параметров лабораторной установки, графики, служащие для наглядного представления изменения значений важных параметров в ходе работы программы, что также направлено на выявление ошибок и неисправностей.

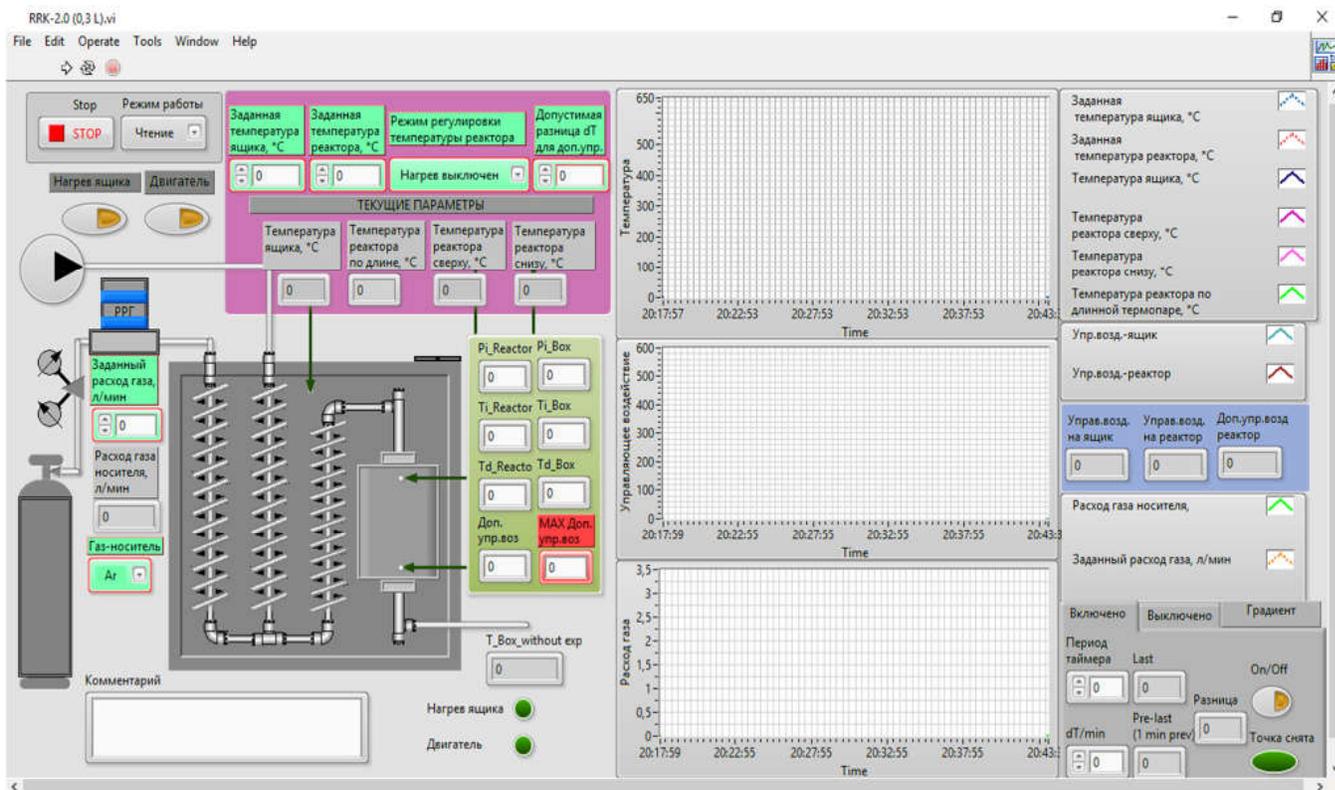


Рисунок 32 – Разработанный интерфейс SCADA-системы лабораторной установки.

LabVIEW позволяет делать непрерывную запись заданных и текущих параметров, а также комментарии в лог-файлы (пример содержимого файла представлен на рисунке 33), что позволяет быстро находить причины тех или иных изменений, а также отобразить в удобной форме некий этап эксперимента и оценить корректность работы установки. Количество записываемых в лог файл параметров зависит от первоначальных настроек в блочной диаграмме. В нашей версии записывалось широкий набор параметров с периодичностью опроса в период 2 секунд:

- дата и время;
- отсчет от начала эксперимента;
- заданное и истинное значение температуры термостата;
- заданное и истинное значение температуры реактора;
- истинное значение температуры рецикла;
- заданное и истинное значение расхода газа-носителя;
- управляющее воздействие на твердотельные реле;
- комментарий операторов.

	Время от начала процесса	T_Reactor_Box,C	T_Reactor_Up,C	T_Reactor_Low,C	T_Reactor_along,C	RealFlow_RRG1, l/min	SetT_Box	SetT_Reactor	Reactor_T_mode	SetFlow_RRG1, l/min	Manage_act_reactor	Manage_act_box	Motor_mode	Comment
1	2018.07.16_16:45:18	272837	201,19	592,6	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	416 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
2	2018.07.16_16:45:19	272838	201,19	592,6	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	416 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
3	2018.07.16_16:45:21	272840	201,9	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
4	2018.07.16_16:45:22	272842	201,9	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
5	2018.07.16_16:45:23	272844	201,9	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
6	2018.07.16_16:45:25	272846	201,9	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
7	2018.07.16_16:45:27	272848	201,9	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
8	2018.07.16_16:45:29	272850	200,96	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
9	2018.07.16_16:45:31	272852	200,96	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
10	2018.07.16_16:45:33	272854	200,41	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
11	2018.07.16_16:45:35	272856	200,41	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	345 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр.
12	2018.07.16_16:45:37	272858	199,68	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	358 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
13	2018.07.16_16:45:39	272860	199,68	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	358 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
14	2018.07.16_16:45:41	272862	199,68	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	358 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
15	2018.07.16_16:45:43	272864	198,4	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	422 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
16	2018.07.16_16:45:45	272866	197,79	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	458 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
17	2018.07.16_16:45:47	272868	197,79	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	458 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
18	2018.07.16_16:45:49	272870	197,17	592,6	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	473 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
19	2018.07.16_16:45:51	272872	197,17	592,6	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	473 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
20	2018.07.16_16:45:53	272874	196,79	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	476 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
21	2018.07.16_16:45:55	272876	196,9	592,7	32	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	476 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
22	2018.07.16_16:45:57	272878	196,9	592,7	31,9	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	477 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
23	2018.07.16_16:45:59	272880	196,9	592,7	31,9	50,4	0,25056	200	605	1	0,25	525	477 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
24	2018.07.16_16:46:01	272882	198,4	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	468 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
25	2018.07.16_16:46:03	272884	198,4	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	468 ON	O-метилбензилкарбамат 600 гр. 0,25 л/мин газ
26	2018.07.16_16:46:05	272886	198,4	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	468 ON	проба 0
27	2018.07.16_16:46:07	272888	198,4	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	468 ON	проба 0
28	2018.07.16_16:46:09	272890	198,4	592,7	32	50,5	0,25056	200	605	1	0,25	525	468 ON	проба 0
29	2018.07.16_16:46:11	272892	200,23	592,7	32	50,6	0,25056	200	605	1	0,25	525	457 ON	проба 0
30	2018.07.16_16:46:13	272894	201,01	592,7	32	50,6	0,25056	200	605	1	0,25	525	431 ON	проба 0
31	2018.07.16_16:46:15	272896	201,01	592,7	32	50,6	0,25056	200	605	1	0,25	525	431 ON	проба 0

Рисунок 33 – Пример log-файла

Несмотря на широкий функционал SCADA-систем, их корректная работа также зависит от программы в ПЛК, в котором задаются параметры связи по протоколу Modbus и регистры обмена данных. Для программирования контроллеров от компании «Delta Electronics Inc.» используется программное обеспечение ISPSOft. Для настройки подключения сетевых параметров с ПЛК через USB-порт используется программа COMMNG V 1.09 («Delta Electronics Inc.»). Программа COMMNG позволяет управлять и настраивать COM-порты. После установления связи с ПЛК, пишется алгоритм в ISPSOft. Программа состоит из последовательности отдельных управляющих функций, которые определяют функции управления. Контроллер обрабатывает команды последовательно, при этом общий проход программы повторяется непрерывно. В ISPSOft для программирования ПЛК используется три соответствующих международному стандарту IEC 61131-3 языка программирования: LAD (релейно-контактная логика или лестничные диаграммы), IL (список инструкций), SFC (последовательные функциональные диаграммы). Созданный алгоритм проверяется, а затем загружается в память ПЛК, что позволяет обеспечить быстрое действие. Этот алгоритм включает в себя все модули управления процессами регулирования температуры и расхода газа. Контроль ведется с учетом заданных и нынешних значений посредством пропорционально-интегрально-

дифференцирующего (ПИД) регулятора, который реализован в ПЛК в виде функции. Пример блока программы ПЛК представлен на рисунке 34.

Программы COMMNG, ISPSOft, LabVIEW (с исходным кодом в блочной диаграмме) использовались на стадии, программирования, запуска и пуско-наладочных работ. Алгоритм ПЛК, написанный в ISPSOft, хранится в памяти контроллера, а с помощью LabVIEW Application Builder создается программа, пригодная для запуска на тех компьютерах, на которых не установлена полная среда разработки.

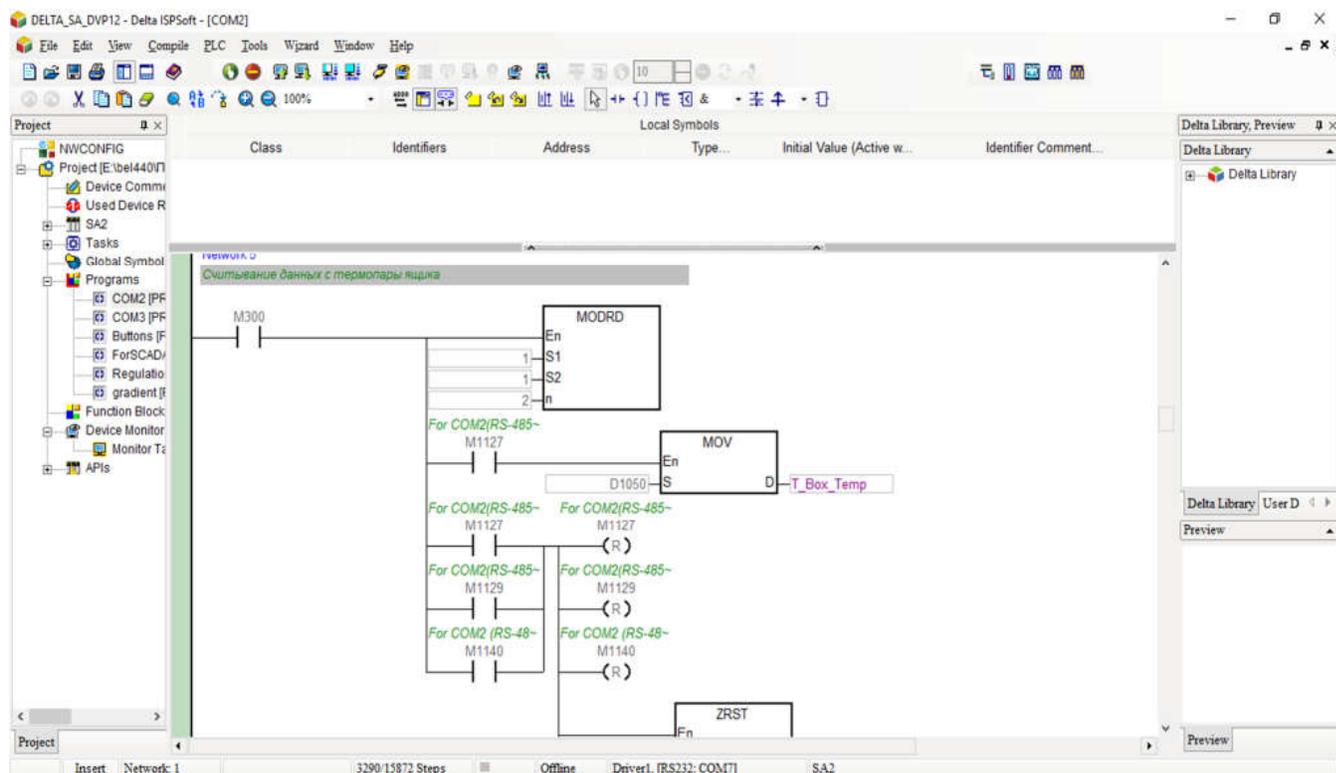


Рисунок 34 – ISPSOft – ПО программирования ПЛК от «Delta Electronics Inc.»

Функционал окончательного варианта комплекса программ включает в себя:

1. Автоматическое установление и поддержание заданной температуры в реакторе и термостате;
2. Автоматическое установление и поддержание заданного расхода газа-носителя;
3. Дистанционное управление вентилятором;
4. Мониторинг за ходом процесса, графическое представление ключевых показателей;
5. Система оповещения при возникновении ошибок, неисправностей;
6. Сбор и хранение данных в форме log-файлов (выборочно .txt или .xls);
7. Возможность быстрой обработки log-файлов благодаря наличию блока комментариев.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Измерение показателя преломления проводили на рефрактометре ИРФ-454Б2М при 20°C. ЯМР-спектры записаны на приборе "Varian Mercury Plus 400" (400 МГц), сдвиги измерены относительно тетраметилсилана, в качестве растворителей использовались CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$. При необходимости, очистку веществ проводили на препаративном хроматографе Surveyor MSQ фирмы Thermo Finnigan. Анализы методом ВЭЖХ-МС проводили на приборе Surveyor MSQ фирмы Thermo Finnigan. Анализ проб (кинетические исследования) проводился на системе высокоэффективной жидкостной хроматографии Shimadzu LC20 Prominence (насос LC-20AD; колонка MZ PerfectSil Target C18 250 мм x 4,6 мм, 5 мкм; последовательно установленные рефрактометрический детектор RID-20А и УФ-детектор SPD-20А). Температуры плавления были определены на дифференциально-сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC-822e при скорости нагревания 10°C/мин.

Основные физические свойства растворителей и реагентов представлены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Растворители, кислоты и основания, используемые при синтезе стандартов, а также в ходе экспериментальных исследований

Растворитель	Производитель (чистота)	Экспериментальные данные		Литературные данные [101]	
		$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}
Ацетонитрил	«Компонент-Реактив» (для ВЭЖХ, 99,90%)	81-82	1,344	81,60	1,344
Хлористый метилен	«Компонент-Реактив» (осч, 99,8%)	39-40	1,425	39,95	1,425
Хлороформ	«Компонент-Реактив» (хч, 99,8%)	61-62	1,446	61,15	1,447
Толуол	«Компонент-Реактив» (хч, 99,8%)	110-111	1,497	110,62	1,497
Этилацетат	«Компонент-Реактив» (хч, 99,8%)	76-77	1,373	77,11	1,372
Петролейный эфир 40/70	«Компонент-Реактив» (высший сорт, 99,75%)	42-71	-	40-70	-
Триэтиламин	«Компонент-Реактив» (хч, 99,8%)	88-89	1,401	89,5	1,400
Соляная кислота	«Компонент-Реактив» (хч, 99,8%)	-	-	-	-

Проверка чистоты продажных растворителей и реактивов осуществляли путем сравнения физико-химических параметров с литературными данными. При

необходимости растворители и исходные реагенты очищали методами колоночной хроматографии и перекристаллизации [102].

Таблица 7 – Реагенты, используемые при синтезе стандартов и в ходе экспериментов

Реагент	Производитель (чистота)	Экспериментальные данные		Литературные данные [101]	
		T _{кип} ¹ или T _{пл} ² , °C	n _D ²⁰	T _{кип} ¹ или T _{пл} ² , °C	n _D ²⁰
<i>n</i> -Бутиламин	Acros (99%)	77-78 ¹	1,400	77,8-78,2 ¹	1,401
Циклогексиламин	Acros (99%)	133-134 ¹	1,459	134,5 ¹	1,459
Бензиламин	Acros (99%)	178-179 ¹	1,491	179,6 ¹	1,492
Метилендифенилдиамин	Acros (99%)	86-88 ²	-	89 ²	-
3,5-Дибромпиридин	Acros (99%)	110-112 ²	-	110-115 ²	-
Метилхлорформиат	Acros (99%)	70-72 ¹	1,387	71 ¹	1,387
Диметилкарбонат	Acros (99%)	90 ¹	1,369	89-91 ¹	1,369
<i>n</i> -Нитрофенил- хлорформиат	Acros (99%)	77-78 ²	-	77-79 ²	-

4.2 ПОЛУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ СТАНДАРТОВ

4.2.1 Синтез *O*-метил-*N*-алкилкарбаматов

Способ А (взаимодействие аминов с диметилкарбонатом в безводных условиях)

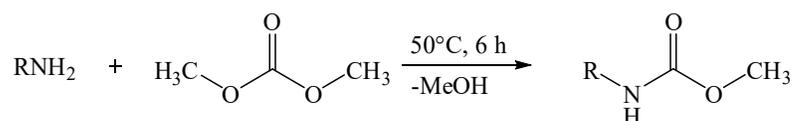


Рисунок 35

К раствору 80 ммоль диметилкарбоната при перемешивании по каплям добавляют 80 ммоль соответствующего амина при 50°C. Реакционную массу выдерживают при этой температуре 6 часов. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 25 мл этилацетата, промывают 5%-ным водным раствором HCl (2 раза по 30 мл). Органический слой отделяют, сушат над сульфатом магния и отгоняют растворитель в вакууме на роторном испарителе. Из-за различий в физических свойствах получаемых карбаматов, способ выделения их подбирался в зависимости от строения, результаты экспериментов представлены в таблице 8.

Способ Б (взаимодействие аминов с диметилкарбонатом с добавлением воды в качестве катализатора)

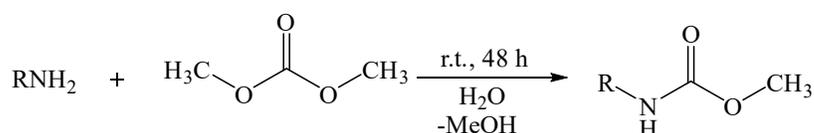
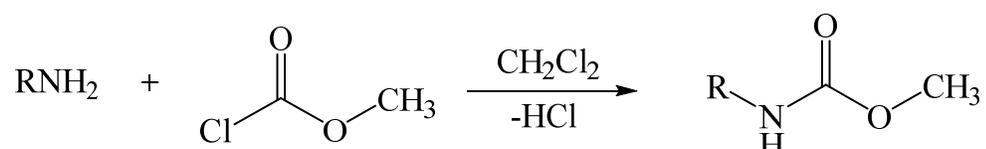


Рисунок 36

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, помещают дистиллированную воду (4,32 мл, 240 ммоль) и 80 ммоль соответствующего амина и интенсивно перемешивают в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем добавляют диметилкарбонат (6,73 мл; 80 ммоль) и оставляют перемешиваться при комнатной температуре 48 часов. Продукты очищали способами, указанными в таблице 8.

Способ В (взаимодействия аминов с метилхлорформиатом)



К раствору 0,1 моль соответствующего амина в 150 мл хлористого метилена при 0°C и интенсивном перемешивании по каплям добавляют раствор 0,1 моль метилхлорформиата в 35 мл хлористого метилена так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10°C. После полного добавления метилхлорформиата реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 10 часов. Затем раствор промывают 5% раствором соляной кислоты (2 раза по 40 мл). Органический слой отделяют, сушат над сульфатом магния, растворитель отгоняют в вакууме на роторном испарителе. Продукты очищали способами, указанными в таблице 8.

Таблица 8 – Способы выделения, выходы и физические свойства полученных О-метил-N-алкилкарбаматов

Номер продукта	Название	Метод выделения	Выход, %	Т. кип. или Т. пл
1a	О-метил-N-(н-бутил)карбамат	Перегонка при пониженном давлении	40 (способ А) 68 (способ Б) 81 (способ В)	т. кип. 82-88 при 12 мм рт. ст. (лит. – 94-95 при 15 мм рт. ст. [103])
1b	О-метил-N-циклогексилкарбамат	Перекристаллизация из петролейного эфира	20 (способ А) 53 (способ Б) 70 (способ В)	т. пл. 73-74 (лит. 46-48 [104])
1c	О-метил-N-бензилкарбамат	Перекристаллизация из петролейного эфира	17 (способ А) 45 (способ Б) 65 (способ В)	т. пл. 60-62 (лит. 60-61 [104])
1d	4,4-метиленбис(1,4-фенилен)ди-О-метилкарбамат	Перекристаллизация из метанола	31 (способ А) 73 (способ В)	т. пл. 189-191 (лит. 189-193 [105])

Структуру и индивидуальность продуктов подтверждали методом ЯМР-спектроскопии в соответствии с таблицей 0.

Таблица 9 – Данные спектров ^1H ЯМР синтезированных О-метил-N-алкилкарбаматов

Продукт	Сигналы, δ , м.д. (J , Гц)
1a	CDCl_3 ; 0,94 (т, 3H, CH_3 , 7,5 Гц), 1,32-1,40 (м, 2H, CH_2), 1,47-1,53 (м, 2H, CH_2), 3,17-3,21 (м, 2H, CH_2NH), 3,72 (с, 3H, CH_3), 4,59 (уш с, 1H, NH).
1b	CDCl_3 ; 1,10-1,22 (м, 3H, CH_2Cy), 1,31-1,41 (м, 2H, CH_2Cy), 1,58-1,64 (м, 1H, CH_2Cy), 1,68-1,73 (м, 2H, CH_2Cy), 1,91-1,95 (м, 2H, CH_2Cy), 3,47-3,49 (м, 1H, CH_{Cy}), 3,66 (с, 3H, CH_3), 4,50 (уш с, 1H, NH).
1c	CDCl_3 : 3,71 (с, 3H, CH_3), 4,37 (д, 2H, CH_2 , 6,23 Гц), 4,95 (уш. с, 1H, NH), 7,25-7,35 (м, 5H, CH_{Ar}).
1d	DMSO : 3.61 (с, 6H, CH_3), 3.75 (с, 2H, CH_2), 7.07 (д, 4H, CH_{Ar} , $J = 8.8$), 7.23 (д, 4H, CH_{Ar} , $J = 8.0$), 9.51 (с, 2H, NH).

4.2.2 Синтез N'-алкил-N-бензил-N-метилмочевин

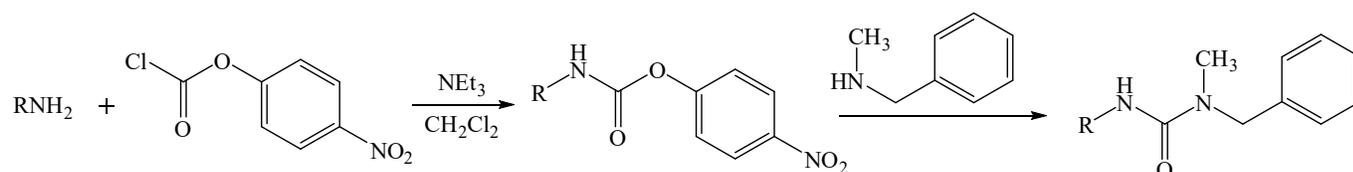


Рисунок 37

К раствору 10 ммоль *p*-нитрофенилхлорформиата в 10 мл хлористого метилена при энергичном перемешивании и температуре 0°C по каплям добавляют 10 ммоль соответствующего амина и 10 ммоль триэтиламина в 10 мл хлористого метилена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10°C . После полного добавления раствора амина, реакционную массу перемешивают при комнатной температуре в течение 4 часов. Затем добавляют в раствор 20 ммоль *N*-бензилметиламина и кипятят в течении 3 часов. Далее раствор охлаждают и промывают 2% раствором карбоната калия 4 раза по 8 мл, затем водой и 5%-ным раствором соляной кислоты. Органический слой отделяют и сушат над сульфатом магния, после чего растворитель отгоняют в вакууме на роторном испарителе и выделяют соответствующим методом описанным в таблице 10. Строение и чистоту продукта определяют с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии в соответствии с таблицей 11.

Таблица 10 – Способы выделения, выходы и физические свойства полученных N'-алкил-N-бензил-N-метилмочевин

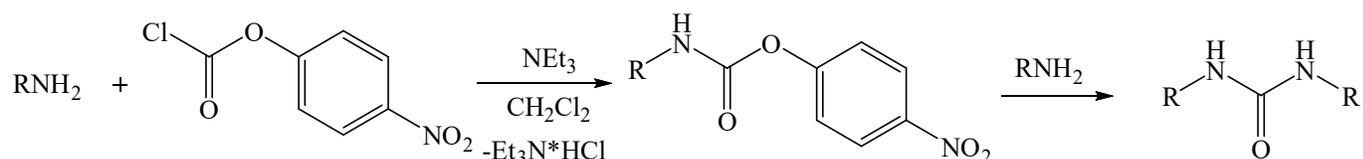
Номер продукта	Название	Метод выделения	Выход	Т. пл., °С
2a	N'-(<i>n</i> -бутил)-N-бензил-N-метилмочевина	Колоночная хроматография (элюент – смесь ПЭ и ЭА, 1:5). $R_f = 0,7$	71%	46-47 (лит. 46-48 [106])
2b	N'-(циклогексил)-N-бензил-N-метилмочевина	Колоночная хроматография (элюент – смесь ПЭ и ЭА, 1:5). $R_f = 0,7$	57%	110-111 (лит. 112-114 [106])
2c	N'-(бензил)-N-бензил-N-метилмочевина	Колоночная хроматография (элюент – смесь ПЭ и ЭА, 2:1). $R_f = 0,5$	76%	100-101 (лит. 100-103 [106])
2d	1-бензил-3-[4-[[4-[[бензил(метил)-карбамоил]амино-]фенил)-метил]-фенил]-1-метилкарбамат	Колоночная хроматография (элюент – смесь ПЭ и ЭА, 2:1). $R_f = 0,7$	52%	247-249
2e	N'-(4,4-метилен-(1,4-фенилен)-О-метилкарбамоил)-N-бензил-N-метилмочевина	Колоночная хроматография (элюент – смесь ПЭ и ЭА, 2:1). $R_f = 0,3$	17%	213-215

Таблица 11 – Данные спектров ^1H ЯМР синтезированных N'-алкил-N-бензил-N-метилмочевин

Продукт	Растворитель; δ , м.д. (J , Гц)
2a	CDCl_3 ; 0,90 (т, 3H, CH_3 , 7,2), 1,29-1,35 (м, 2H, CH_2), 1,44-1,50 (м, 2H, CH_2), 2,89 (с, 3H, NCH_3), 3,23-3,27 (м, 2H, NCH_2), 4,48 (с, 2H, NCH_2), 4,58 (уш с, 1H, NH), 7,23-7,27 (м, 3H, CH_{Ar}), 7,31-7,35 (м, 2H, CH_{Ar}).
2b	CDCl_3 ; 1,13-1,19 (м, 2H, CH_2), 1,33-1,42 (м, 2H, CH_2), 1,57-1,77 (м, 4H, CH_2), 1,91-1,96 (м, 2H, CH_2), 2,87 (с, 3H, NCH_3), 3,47-3,56 (м, 1H, NCH), 4,32 (уш с, 1H, NH), 4,47 (с, 2H, NCH_2), 7,23-7,27 (м, 3H, CH_{Ar}), 7,31-7,34 (м, 2H, CH_{Ar}).
2c	CDCl_3 ; 2,91 (с, 3H, CH_3), 4,46 (д, 2H, CH_2 , 5,4), 4,53 (с, 2H, CH_2), 4,69 (уш с, 1H, NH), 7,24-7,27 (м, 6H, CH_{Ar}), 7,31-7,35 (м, 4H, CH_{Ar}).
2d	DMSO ; 2,92 (с, 6H, CH_3), 3,81 (с, 2H, CH_2), 4,55 (с, 4H, CH_2), 7,05 (д, 4H, CH_{Ar} , $J=8,1$), 7,21-7,35 (м, 10H, CH_{Ar}), 7,42 (д, 4H, CH_{Ar} , $J=8,1$), 8,24 (с, 2H, NH).
2e	DMSO ; 2,95 (с, 3H, CH_3), 3,79 (с, 2H, CH_2), 4,51 (с, 2H, CH_2), 6,12 (с, 2H, NH), 7,05-7,12 (м, 4H, CH_{Ar}), 7,15-7,31 (м, 5H, CH_{Ar}), 7,40-7,45 (м, 4H, CH_{Ar}), 8,20 (с, 1H, NH).

4.2.3 Получение и очистка N,N'-диалкилмочевин

Синтез N,N'-дибензилмочевины **3c**



К раствору 10 ммоль *p*-нитрофенилхлорформата в 10 мл хлористого метилена при энергичном перемешивании и температуре 0°C по каплям добавляют 20 ммоль соответствующего амина и 10 ммоль триэтиламина в 20 мл хлористого метилена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10°C. Реакционную массу кипятят в течении 3 часов. Далее раствор охлаждают и промывают 2% раствором карбоната калия 4 раза по 8 мл, затем водой и 5%-ным раствором соляной кислоты. Органический слой отделяют и сушат над сульфатом магния, после чего растворитель отгоняют в вакууме на роторном испарителе. Продукт **3c** очищают препаративной хроматографией в соответствии с таблицей 12.

N,N'-Диалкилмочевины **3a,b** были синтезированы на кафедре Химии и технологии органического синтеза РХТУ им Д.И. Менделеева. Для использования в качестве стандартов были дополнительно очищены с помощью методов, указанных в таблице 12. Строение и подлинность соединений определяют с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии в соответствии с таблицей 0.

Таблица 12 – Способы выделения, выходы и физические свойства полученных N,N'-диалкилмочевин

Номер продукта	Название	Метод очистки	Выход	Т. пл., °C
3a	N,N'-ди(<i>n</i> -бутил)-мочевина	Перекристаллизация из петролейного эфира	-	67-68 (лит. 67-69 [107])
3b	N,N'-ди(циклогексил)-мочевина	Перекристаллизация из метанола	-	230-232 (лит. 229-230 [107])
3c	N,N'-ди(бензил)-мочевина	Перекристаллизация из смеси ПЭ и ЭА (10:1)	22%	168-169 (лит. 169-170 [107])

Таблица 13 – Данные спектров ^1H ЯМР синтезированных N,N'-диалкилмочевин

Продукт	Сигналы, δ , м.д. (J , Гц)
3a	CDCl_3 ; 0,91 (т, 6H, CH_3 , 7,2 Гц), 1,30–1,50 (м, 8H, CH_2), 3,14 (к, 4H, CH_2 , 6,4 Гц), 5,56 (уш с, 2H, NH).
3b	$\text{DMSO}-d_6$; 0,97–1,31 (м, 4H, CH_2), 1,48–1,63 (м, 8H, CH_2), 1,70–1,82 (м, 8H, CH_2), 3,27–3,36 (м, 2H, CH), 5,55 (уш с, 2H, NH).
3c	$\text{DMSO}-d_6$; 4,23 (д, 4H, CH_2 , 5,8 Гц), 6,43 (уш с, 2H, NH), 7,18–7,33 (м, 10H, CH_{Ar}).

4.2.4 Синтез N-метил-N-бензилацетамида

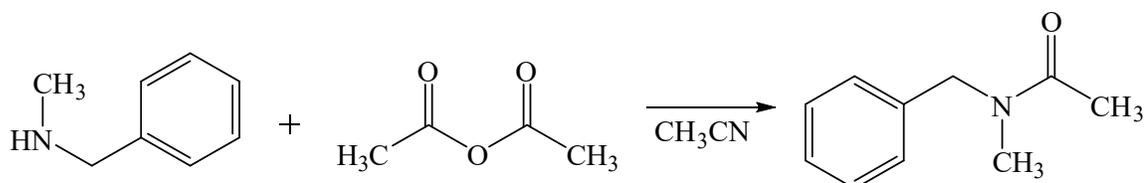


Рисунок 39

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром, обратным холодильником и механической мешалкой, растворяют N-метилбензиламин (2с.04 мл, 18,7 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. К полученному раствору добавляют уксусный ангидрид (2,65 мл; 28,1 ммоль) при комнатной температуре и кипятят в течение 3 часов. Смесь охлаждают, ацетонитрил удаляют в вакууме с помощью роторного испарителя, к остатку добавляют хлористый метилен (30 мл) и промывают водой (2x10 мл). Органическую фазу сушат над сульфатом магния и упаривают досуха. Очищают методом препаративной ВЭЖХ (время удерживания продукта – 7,2 мин). Выход продукта 74%. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д. (J , Гц): 2,15 и 2,16 (с, 3H, CH_3 , основной и минорный ротамер), 2,94 и 2,97 (с, 3H, CH_3 , основной и минорный ротамер), 4,57 и 4,61 (с, 2H, CH_2 , основной и минорный ротамер), 7,19–7,37 (м, 5H, CH_{Ar}).

4.3 АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

4.3.1 Препаративное выделение методом ВЭЖХ

Очистку веществ, используемых в качестве аналитических стандартов, при необходимости проводили на препаративном хроматографе с использованием колонки УМС Pack ODS-A (250·20 мм, 10 мкм, 12 нм). В качестве подвижной фазы использовали смесь 0,1%-ного раствора муравьиной кислоты (А) и ацетонитрила (В) при температуре колонки $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Длина волны спектрофотометрического детектора – 210 нм, скорость

потока подачи элюента – 1,5 мл/мин. Разделение проводят в режиме градиентного элюирования, параметры которого приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Параметры градиентного элюирования при препаративном выделении стандартов.

Время, мин	Содержание компонента А в подвижной фазе, %	Содержание компонента В в подвижной фазе, %
0	70	30
2	70	30
20	0	100
23	0	100
25	70	30

4.3.2 ВЭЖХ-анализ проб для исследования кинетики термоллиза карбаматов

Для получения достоверных данных о содержании продуктов реакции в сорбционный раствор добавляется внешний стандарт – 3,5-дибромпиридин. Без добавления внешнего стандарта аналитические данные могут быть искажены уносом растворителя и N-метил-N-бензиламина с газом-носителем. 3,5-Дибромпиридин, имеющий низкое давление насыщенных паров, позволяет учитывать унос ацетонитрила и амина. Содержащийся в пробах непрореагировавший N-метил-N-бензиламин обладает основными свойствами, введение его в жидкостной хроматограф в чистом виде является неприемлемым. В связи с этим, в каждую пробу перед вводом в хроматограф добавляют по 100 мкл раствора уксусного ангидрида для связывания N-метил-N-бензиламина с образованием N-метил-N-бензилацетамида. Для полноты протекания процесса все пробы выдерживают при комнатной температуре около 2 часов. Кроме того, каждую пробу центрифугируют и фильтруют через шприцевой фильтр. Затем каждую пробу анализируют методом ВЭЖХ при описанных в предыдущем пункте условиях.

Анализ ВЭЖХ для проб после разложения N-бензил-O-метилкарбамата проводили с помощью УФ-детектора с длиной волны 254 нм. Ключевые вещества, а именно: N-бензил-O-метилкарбамат, метилбензилмочевина и 3,5-дибромпиридин – были идентифицированы согласно временам удерживания. Концентрации продуктов реакции были определены с использованием найденных мольных калибровочных коэффициентов по формуле (4.1).

$$C_x = \frac{S_x}{S_{дбп}} * \epsilon_x * C_{ст} \quad (4.1)$$

Приготовление растворов стандартов

Приготовление растворов стандартных образцов О-метил-N-алкилкарбаматов

На аналитических весах взвешивают навески О-метил-N-алкилкарбаматов массой $0,100 \pm 0,005$ г, переносят их во флакон объемом 15 мл и добавляют 10 мл ацетонитрила. Получают растворы О-метил-N-алкилкарбаматов с концентрацией 9,5-10,5 мг/л (для О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата **1a** – 0,073-0,08 ммоль/л, для О-метил-N-циклогексилкарбамата **1b** – 0,061-0,067 ммоль/л, для О-метил-N-бензилкарбамата **1c** – 0,058-0,054 ммоль/л)

Приготовление растворов стандартных образцов N-алкил-N'-бензил-N'-метилмочевин

На аналитических весах взвешивают навеску N-алкил-N'-бензил-N'-метилмочевины массой $0,100 \pm 0,005$ г, переносят её во флакон объемом 15 мл и затем к навеске добавляют 10 мл ацетонитрила. Получают растворы N-алкил-N'-бензил-N'-метилмочевин с концентрацией 9,5-10,5 мг/л (для N-(*n*-бутил)-N'-бензил-N'-метилмочевины **2a** – 0,043-0,048 ммоль/л, для N-циклогексил-N'-бензил-N'-метилмочевины **2b** – 0,039-0,043 ммоль/л, для N-бензил-N'-бензил-N'-метилмочевины **2c** – 0,037-0,041 ммоль/л).

Приготовление растворов стандартных образцов N,N'-диалкилмочевин

На аналитических весах взвешивают навеску N,N'-диалкилмочевины массой $0,100 \pm 0,005$ г, переносят её во флакон объемом 15 мл и затем к навеске добавляют 10 мл ацетонитрила. Получают растворы N,N'-диалкилмочевин с концентрацией 9,5-10,5 мг/л (для ди(*n*-бутил)мочевины **3a** – 0,055-0,061 ммоль/л, для дигексилмочевины **3b** – 0,042-0,047 ммоль/л, для дибензилмочевины **3c** – 0,040-0,044 ммоль/л).

Приготовление стандартного образца N-метил-N-бензилацетамида 4

На аналитических весах взвешивают навеску навеску N-метил-N-бензилацетамида **4** массой $0,100 \pm 0,005$ г, переносят её во флакон объемом 15 мл, к навеске добавляют 10 мл ацетонитрила. Получают раствор N-метил-N-бензилацетамида **4** с концентрацией 0,058-0,064 ммоль/л.

Приготовление стандартного образца 3,5-дибромпиридина

На аналитических весах взвешивают навеску навеску 3,5-дибромпиридина массой $0,100 \pm 0,005$ г, переносят её во флакон объемом 15 мл, к навеске добавляют 10 мл

ацетонитрила. Получают раствор 3,5-дибромпиридина с концентрацией 0,04-0,044 ммоль/л.

Условия проведения хроматографических измерений

1. Элюент деионизированная вода – ацетонитрил в соотношении 45:55.
2. Режим элюирования: изократический.
3. Температура колонки: $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$.
4. Длина волны спектрофотометрического детектора: 254 нм, 200 нм.
5. Скорость потока подачи элюента: 1,0 мл/мин.
6. Объем пробы: 10 мкл.

Перед проведением измерений по описанной методике хроматографическую систему промывают в режиме градиентного элюирования (подвижная фаза А – деионизированная вода. подвижная фаза Б – ацетонитрил). Режим элюирования: градиентный в соответствии с таблицей 15.

Таблица 15 – Параметры градиентного элюирования при анализе ВЭЖХ

Время, мин	Содержание компонента А в подвижной фазе, %	Содержание компонента В в подвижной фазе, %
0	95	5
20	5	95
45	5	95
50	45	55
80	45	55

Определение относительных мольных калибровочных коэффициентов

Методика приготовления проб

Отбирают 5-8 аликвот раствора 3,5-дибромпиридина объемом 100 мкл и помещают их во флаконы объемом 10 мл. Добавляют к ним аликвоты анализируемого соединения таким образом, чтобы обеспечить в конечном растворе диапазон относительных концентраций 10 до 200, а сами концентрации веществ не должны превышать следующие значения:

3,5-дибромпиридина ($c_{ст}$) – 4,22 ммоль/л;

исследуемого вещества ($c_{исс. в-ва}$) – 2,0 ммоль/л.

При необходимости пробы разбавляют ацетонитрилом и анализируют методом ВЭЖХ. На полученных хроматограммах измеряют площади пиков, характерные для конкретного вещества ($S_{\text{иссл. в-ва}}$) и 3,5-дибромпиридина ($S_{\text{ст}}$)

По результатам анализа определяют время удерживания каждого исследуемого соединения, а также строят зависимости отношений площадей аналитических сигналов от отношения концентраций соединений и внутреннего стандарта в каждой пробе. Относительный мольный калибровочный коэффициент к внешнему стандарту, отражающий связь площади пика О-метил-N-алкилкарбамата с массовым ее содержанием в растворе при известном содержании в нем 3,5-дибромпиридина (время удерживания – 9,48-9,50 мин), определяют путем корреляции как тангенс угла наклона исследуемой зависимости.

Определение относительного мольного калибровочного коэффициента N-метил-N-бензилацетамида

Согласно приведенной выше методике, были приготовлены 5 проб N-метил-N-бензилацетамида разной концентрации.

Таблица 16 – Отношения площадей пиков N-метил-N-бензилацетамида к площадям внутреннего стандарта при определении на различных детекторах

Детектор	Время удерживания, мин	Номер пробы	Отношение концентраций $S_{\text{иссл. в-ва}}/S_{\text{ст}}$	Отношение площадей $S_{\text{иссл. в-ва}}/S_{\text{ст}}$	Мольный относительный калибровочный коэффициент $E_{\text{иссл. в-ва}}$
РИД	3,48-3,50	1	0,305	0,138	2,889±0,062 $R^2=0,9976$
		2	0,609	0,262	
		3	1,218	0,452	
		4	3,046	1,088	
		5	6,092	2,078	
УФ-детектор (200 нм)	3,80-3,83	1	0,305	0,149	2,690±0,123 $R^2=0,9969$
		2	0,609	0,281	
		3	1,218	0,485	
		4	3,046	1,169	
		5	6,092	2,232	
УФ-детектор (254 нм)	3,81-3,83	1	0,305	1,777	5,622±0,397 $R^2=0,9958$
		2	0,609	3,737	
		3	1,218	6,667	
		4	3,046	18,624	
		5	6,092	33,497	

Определение относительного мольного калибровочного коэффициента соединений, необходимых для исследования термоллиза О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата из результатов анализов калибровочных проб

Согласно приведенной выше методике, были приготовлены пробы исходных карбаматов разной концентрации. Анализ проб проводили с применением рефрактометрического детектора. Для нахождения калибровочного коэффициента были построены графики зависимости площади пика от концентрации, представленные на рисунке 40. Полученные данные сведены в таблице 17.

Таблица 17 – Отношения площадей пиков анализируемых соединений к площадям внутреннего стандарта при определении с помощью рефрактометрического детектора

Исследуемое вещество	Время удерживания, мин	Номер пробы	Отношение концентраций $C_{\text{исс. в-ва}}/C_{\text{ст}}$	Отношение площадей $S_{\text{исс. в-ва}}/S_{\text{ст}}$	Мольный относительный калибровочный коэффициент $\epsilon_{\text{исс. в-ва}}$
О-Метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат 1а	4,36-4,38	1	0,284	0,043	6,086±0,609 $R^2=0,9967$
		2	0,710	0,125	
		3	1,421	0,240	
		4	2,131	0,344	
N-(<i>n</i> -Бутил)-N'-бензил-N'-метилмочевина 2а	6,23-6,24	1	0,168	0,236	0,823±0,070 $R^2=9979$
		2	0,419	0,554	
		3	0,838	0,999	
		4	1,258	1,507	
		5	1,593	1,945	
Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина 3а	7,28-7,33	1	0,313	0,078	3,830±0,197 $R^2=9981$
		2	0,781	0,207	
		3	1,563	0,393	
		4	2,344	0,622	

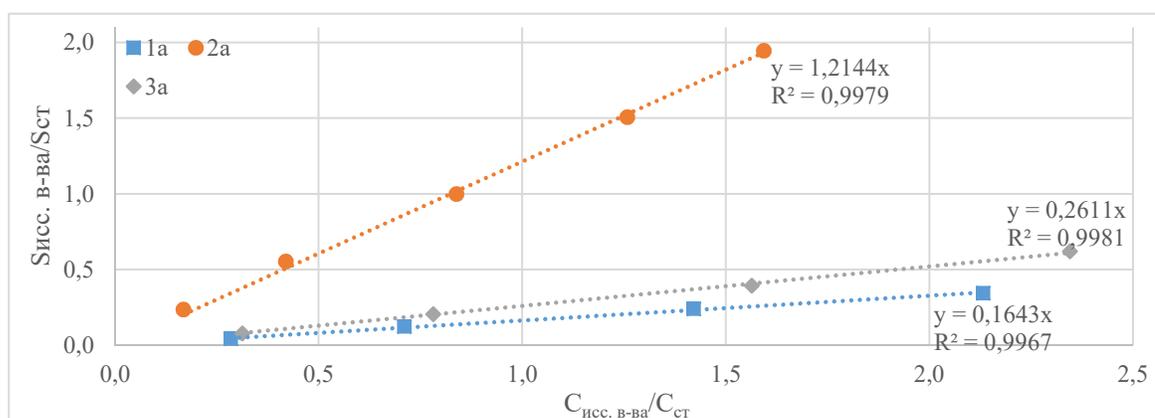


Рисунок 40 – Зависимости отношений площадей аналитических сигналов от относительных концентраций

Согласно приведенной выше методике, были приготовлены пробы веществ, определяемых в ходе разложения О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата (**1a**, **2a**, **3a**), разной концентрации. Анализ проб проводили с применением УФ – детектора при длине волны 200 нм. Для нахождения калибровочного коэффициента были построены графики зависимости площади пика от концентрации, представленные на рисунке 41. Полученные данные сведены в таблице 18.

Таблица 18 – Отношения площадей пиков анализируемых соединений к площадям внутреннего стандарта при определении с помощью УФ-детектора (200 нм)

Вещество	Время удерживания, мин	Номер пробы	Отношение концентраций $C_{\text{исс. в-ва}}/C_{\text{СТ}}$	Отношение площадей $S_{\text{исс. в-ва}}/S_{\text{СТ}}$	Мольный относительный калибровочный коэффициент $\epsilon_{\text{исс. в-ва}}$
О-Метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат 1a	4,65-4,69	1	0,284	0,007	59,172±15,109 $R^2=0,9713$
		2	0,710	0,013	
		3	1,421	0,026	
		4	2,131	0,034	
N-(<i>n</i> -Бутил)-N'-бензил-N'-метилмочевина 2a	6,66-6,67	1	0,168	0,112	1,476±0,05 $R^2=0,9987$
		2	0,419	0,291	
		3	0,838	0,543	
		4	1,258	0,865	
		5	1,593	1,081	
Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина 3a	7,88-7,92	1	0,313	0,008	31,250±4,362 $R^2=0,996$
		2	0,781	0,024	
		3	1,563	0,048	
		4	2,344	0,077	

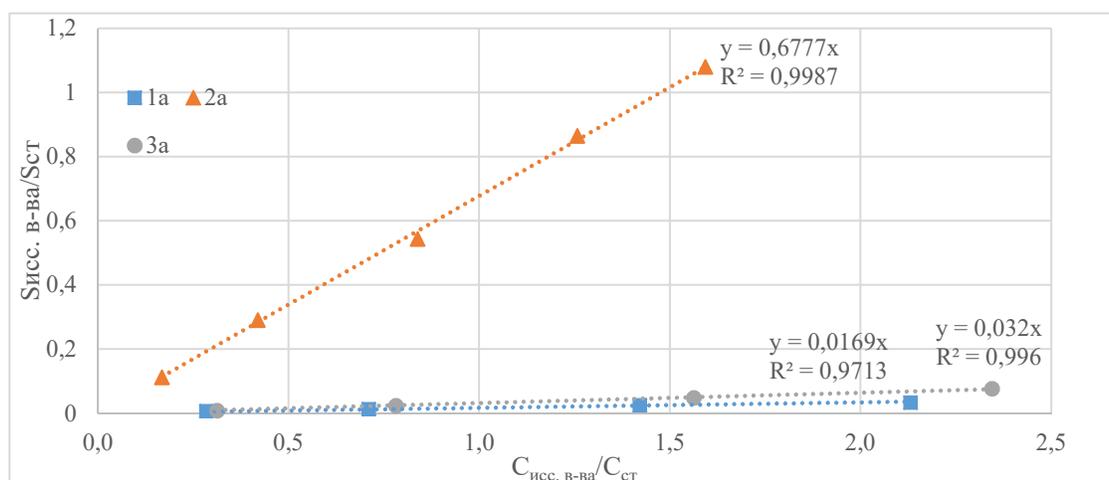


Рисунок 41 – Зависимости отношений площадей аналитических сигналов от относительных концентраций при определении на УФ-детекторе (200 нм) соединений, анализируемых при исследовании термоллиза О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата

Определение относительного молярного калибровочного коэффициента соединений, необходимых для исследования термоллиза О-метил-N-циклогексилкарбамата из результатов анализов калибровочных проб

Согласно приведенной выше методике, были приготовлены пробы веществ, определяемых в ходе разложения О-Метил-N-(циклогексил)карбамата (**1b**, **2b**, **3b**), разной концентрации. Анализ проб проводили с применением рефрактометрического детектора. Для нахождения калибровочного коэффициента были построены графики зависимости площади пика от концентрации, представленные на рисунке 42. Полученные данные сведены в таблице 19.

Таблица 19 – Отношения площадей пиков анализируемых соединений к площадям внутреннего стандарта при определении с помощью рефрактометрического детектора

Исследуемое вещество	Время удерживания, мин	Номер пробы	Отношение концентраций $C_{\text{исс. в-ва}}/C_{\text{ст}}$	Отношение площадей $S_{\text{исс. в-ва}}/S_{\text{ст}}$	Молярный относительный калибровочный коэффициент $\epsilon_{\text{исс. в-ва}}$
О-Метил-N-циклогексилкарбамат 1b	5,64-5,67	1	0,235	0,169	1,420±0,026 $R^2=0,9997$
		2	0,587	0,416	
		3	1,175	0,811	
		4	1,762	1,248	
		5	2,232	1,575	
N-Циклогексил-N'-бензил-N'-метилмочевина 2b	8,58-8,60	1	0,184	0,269	0,643±0,025 $R^2=0,9997$
		2	0,461	0,692	
		3	0,922	1,439	
		4	1,383	2,167	
Дициклогексимочевина 3b	11,41-11,44	1	0,203	0,222	0,901±0,054 $R^2=0,997$
		2	0,507	0,526	
		3	1,014	1,089	
		4	1,522	1,725	

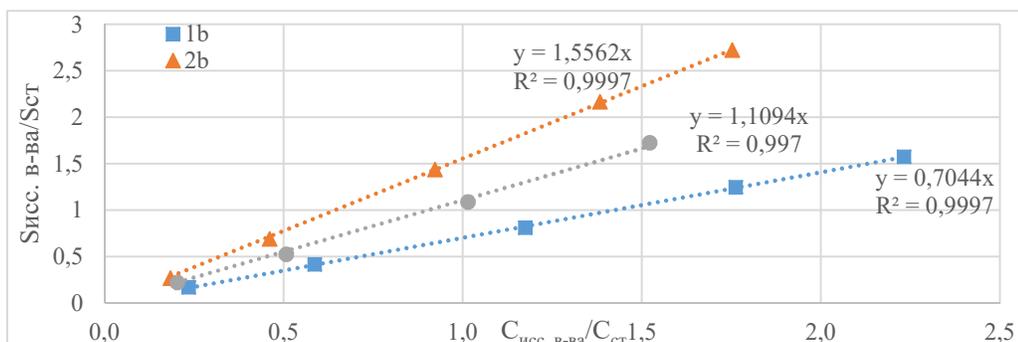


Рисунок 42 – Зависимости отношений площадей аналитических сигналов от относительных концентраций

Определение относительного мольного калибровочного коэффициента соединений, необходимых для исследования термоллиза О-метил-N-бензилкарбамата из результатов анализов калибровочных проб

Согласно приведенной выше методике, были приготовлены пробы веществ, определяемых в ходе разложения О-Метил-N-бензилкарбамата (1с, 2с, 3с), разной концентрации. Анализ проб проводили с применением УФ – детектора при длине волны 254 нм. Для нахождения калибровочного коэффициента были построены графики зависимости площади пика от концентрации, представленные на рисунке 43. Полученные данные сведены в таблице 20.

Таблица 20 – Отношения площадей пиков анализируемых соединений к площадям внутреннего стандарта при определении с помощью УФ-детектора (254 нм)

Вещество	Время удерживания, мин	Номер пробы	Отношение концентраций $C_{\text{исс. в-ва}}/C_{\text{ст}}$	Отношение площадей $S_{\text{исс. в-ва}}/S_{\text{ст}}$	Мольный относительный калибровочный коэффициент $E_{\text{исс. в-ва}}$
О-Метил-N-бензилкарбамат 1с	4,67-4,69	1	0,348	0,053	6,684±0,216 $R^2=0,9989$
		2	0,696	0,103	
		3	1,392	0,201	
		4	3,481	0,498	
		5	6,962	1,054	
N-Бензил-N'-бензил-N'-метилмочевина 2с	6,71-6,78	1	0,536	0,201	2,782±0,123 $R^2=0,9995$
		2	1,072	0,372	
		3	2,143	0,812	
		4	5,359	1,969	
		5	10,717	3,825	
Дибензилмочевина 3с	9,02-9,08	1	0,482	0,158	2,919±0,176 $R^2=0,9993$
		2	0,965	0,342	
		3	1,929	0,686	
		4	4,823	1,641	

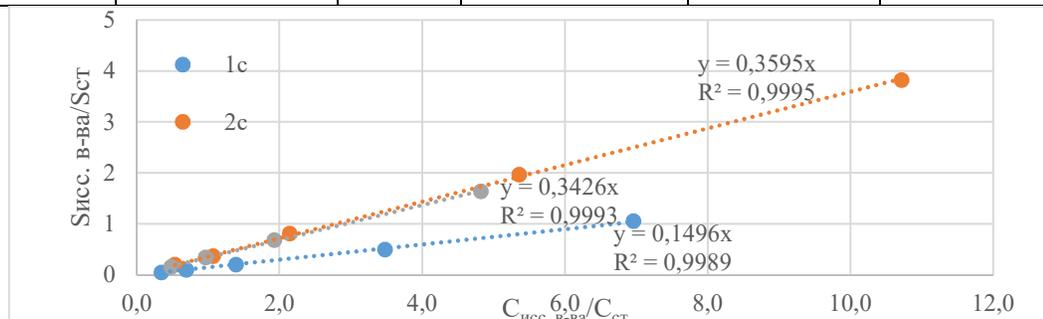


Рисунок 43 – Зависимости отношений площадей аналитических сигналов от относительных концентраций при определении на УФ-детекторе (254 нм) соединений, анализируемых при исследовании термоллиза О-метил-N-бензилкарбамата

Определение относительного мольного калибровочного коэффициента соединений, необходимых для исследования термоллиза 4,4-метиленбис(1,4-фенилен)ди-О-метилкарбамата из результатов анализов калибровочных проб

Согласно приведенной выше методике, были приготовлены пробы веществ, определяемых в ходе разложения 4,4-метиленбис(1,4-фенилен)ди-О-метилкарбамата (**1d**, **2d**, **3d**), разной концентрации. Анализ проб проводили с применением УФ – детектора при длине волны 254 нм. Для нахождения калибровочного коэффициента были построены графики зависимости площади пика от концентрации, представленные на рисунке 44. Полученные данные сведены в таблице 21.

Таблица 21 – Отношения площадей пиков анализируемых соединений к площадям внутреннего стандарта при определении с помощью УФ-детектора (254 нм)

Вещество	Время удерживания, мин	Номер пробы	Отношение концентраций $S_{\text{исс. в-ва}}/S_{\text{ст}}$	Отношение площадей $S_{\text{исс. в-ва}}/S_{\text{ст}}$	Мольный относительный калибровочный коэффициент $\epsilon_{\text{исс. в-ва}}$
4,4-метиленбис-(1,4-фенилен)ди-О-метилкарбамат 1d	4,21-4,25	1	0,383	0,109	0,283±0,009 $R^2=0,9991$
		2	0,766	0,212	
		3	1,531	0,415	
		4	3,829	1,027	
		5	7,658	2,174	
N-[4,4-метиленбис(1,4-фенилен)-О-метилкарбамоил]-N'-бензил-N'-метилмочевина 2d	7,51-7,56	1	0,590	0,207	1,003±0,044 $R^2=0,9996$
		2	1,179	0,384	
		3	2,357	0,837	
		4	5,895	2,031	
		5	11,789	3,945	
1-бензил-3-[4-[[4-[[бензил(метил)карбамоил]амино]-фенил)метил]-фенил]-1-метилкарбамат 3d	8,79-9,03	1	0,530	0,326	1,273±0,077 $R^2=0,9994$
		2	1,062	0,705	
		3	2,122	1,415	
		4	5,305	3,385	
		5	0,000	0,326	

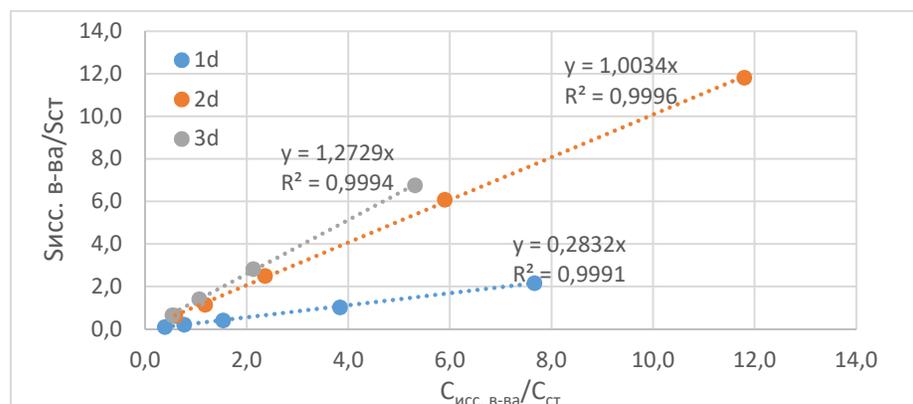


Рисунок 44– Зависимости отношений площадей аналитических сигналов от относительных концентраций при определении на УФ-детекторе (254 нм) соединений, анализируемых при исследовании термолиза 4,4-метиленбис(1,4-фенилен)ди-О-метилкарбамата

Сводные результаты по разработанным методикам

Таким образом, были определены относительные молярные калибровочные коэффициенты для определяемых веществ в ходе процесса разложения карбаматов. В сводной таблице 22 приведены полученные данные определенных по методу внутреннего стандарта относительных молярных калибровочных коэффициентов с помощью рефрактометрического детектора и УФ-детектора при длинах волн 200 нм и 254 нм.

4.4 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБАМАТОВ

4.4.1 Приготовление исходных растворов

Приготовление сорбционного раствора

На аналитических весах взвешивают $0,78 \pm 0,01$ г N-метил-N-бензиламина и $0,032 \pm 0,002$ г 3,5-дибромпиридина (ДБП), переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл ацетонитрила, перемешивают, доводят до метки ацетонитрилом и перемешивают повторно. Получают раствор 3,5-дибромпиридина с концентрацией 0,020-0,022 моль/л.

Приготовление раствора уксусного ангидрида

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещают 0,29 мл уксусного ангидрида, добавляют 12 мл ацетонитрила, плотно закрывают пробкой и перемешивают. Получают раствор уксусного ангидрида с концентрацией 0,25 ммоль/л.

Приготовление раствора исходного N-алкил-О-метилкарбамата

В колбу вместимостью 25 мл помещают навеску карбамата массой 0,105 г, добавляют 10,5 мл ацетонитрила и перемешивают до полного растворения карбамата. Получают раствор с концентрацией 0,25 ммоль/л.

Ранее уже было отмечено, что в силу природы и структуры *n*-бутил- и циклогексилкарбаматов для определения их концентраций, подходящим является рефрактометрический детектор, тогда как для *O*-метил-*N*-бензилкарбамата предпочтительнее использовать УФ-детектор, который за счет большей чувствительности позволяет для *O*-метил-*N*-бензилкарбамата определять содержание продуктов реакции в более широких пределах.

Таблица 22 – Калибровочные коэффициенты для определяемых веществ

Детектор	Соединение	Мольный относительный калибровочный коэффициент $\epsilon_{\text{исс. в-ва}}$	Коэффициент достоверности аппроксимации R^2
Рефрактометрический	<i>O</i> -Метил- <i>N</i> -(<i>n</i> -бутил)карбамат 1a	6,086±0,609	0,9979
	<i>N</i> -(<i>n</i> -Бутил)- <i>N'</i> -бензил- <i>N'</i> -метилмочевина 2a	0,823±0,070	0,9967
	Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина 3a	3,830±0,197	0,9981
	<i>O</i> -Метил- <i>N</i> -циклогексил-карбамат 1b	1,420±0,026	0,9997
	<i>N</i> -Циклогексил- <i>N'</i> -бензил- <i>N'</i> -метилмочевина 2b	0,643±0,025	0,9997
	Дициклогексилмочевина 3b	0,901±0,054	0,9970
УФ (200 нм)	<i>O</i> -Метил- <i>N</i> -(<i>n</i> -бутил)карбамат 1a	59,17±15,11	0,9713
	<i>N</i> -(<i>n</i> -Бутил)- <i>N'</i> -бензил- <i>N'</i> -метилмочевина 2a	1,476±0,050	0,9987
	Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина 3a	31,25±4,36	0,9960
УФ (254 нм)	<i>O</i> -Метил- <i>N</i> -бензилкарбамат 1c	6,684±0,216	0,9989
	<i>N</i> -Бензил- <i>N'</i> -бензил- <i>N'</i> -метилмочевина 2c	2,782±0,123	0,9995
	Дибензилмочевина 3c	2,919±0,176	0,9993
	<i>N</i> -метил- <i>N</i> -бензилацетамида 4	5,622±0,397	0,9958
	4,4-метиленбис(1,4-фенилен)ди- <i>O</i> -метилкарбамат 1d	0,283±0,009	0,9991
	<i>N</i> -[4,4-метиленбис(1,4-фенилен)- <i>O</i> -метилкарбамоил]- <i>N'</i> - бензил- <i>N'</i> -метилмочевина 2d	1,003±0,044	0,9996
	1-бензил-3-[4-[[4-[[бензил(метил)карбамоил]амино]фенил)метил]фенил]-1-метилкарбамат 3d	1,273±0,077	0,9994

4.4.2 Методика проведения эксперимента

Термолиз карбаматов проводят с помощью установки, описанной в разделе 3. Перед началом эксперимента в программе управления задают требуемые параметры работы лабораторной установки для проведения эксперимента, такие как расход газа-носителя, температура в термостате, температура в реакторе разложения карбаматов, скорость подачи раствора карбамата. Аргон с заданным расходом газа подают через систему подачи исходных реагентов, включают нагрев установки. Температура доводится до заданных значений контроллером на основе ПИД-регулятора.

Таблица 23 – Интервал параметров для проведения серии экспериментов по термическому разложению N-алкил-O-метилкарбаматов

		Температура разложения, °С							
		250	300	350	400	450	500	550	600
Расход газа, л/мин	0,05								
	0,08								
	0,1								
	0,15								
	0,2								
	0,25								
	0,3								
	0,4								
	0,5								
	0,75								
	1								
	1,5								
	2								
	2,5								
	3								

После установления заданных условий в рецикл установки помещают 50 мл сорбционного раствора. Через 2 мин в пробирку отбирают нулевую пробу объемом 0,5 мл. Приготовленный раствор карбамата объемом 10,5 мл с помощью шприца с дозирующим насосом подают в установку термического разложения карбаматов со скоростью 153 мкл/мин. При этом реальный объем поданного раствора в данных условиях составляет 9,2 мл ввиду остатков раствора в трубке подачи. Через определенные промежутки времени в соответствии с требованиями эксперимента после начала дозирования стандартного раствора отбирают пробы объемом 0,5 мл.

Были проведены серия экспериментов разложения N-алкил-O-метилкарбаматов при варьировании температурного режима и потока газа-носителя в интервале параметров,

представленных в таблице 23. В качестве обязательных экспериментов для всех трёх карбаматов являются опыты при расходе газа-носителя равном 0,05 мл/мин во всем интервале температур. Оставшиеся эксперименты проводились с одновременным увеличением как температуры так и скорости газа-носителя таблица 23, для разных карбаматов в зависимости от получаемой степени превращения эксперименты могли варьироваться или дублироваться.

Условия экспериментов и полученные результаты при анализе проб в виде количества веществ, соответствующих карбаматов, мочевины и ацетамида, приведены в таблицах 24, 0, 0. Для N-бензил-O-метилкарбамата можно отметить большее число экспериментов при высоких температурах с высокими степенями превращения и как следствие их большее число в целом по сравнению с другими карбаматами.

Таблица 24 – Результаты кинетических измерений термолиза O-метил-N-бензилкарбамата (1с)

№ эксперимента	Шифр эксперимента	Максимальная температура в реакторе (T_{max}), °C	Время пребывания, сек	Поток газа-носителя, л/мин	Кол-во вещества карбамата 1с, ммоль	Кол-во вещества мочевины 2с, ммоль
1	БНОм_250_38	250	1,880	0,08	0,394	0,158
2	БНОм_300_39	300	0,948	0,15	0,358	0,193
3	БНОм_350_18	350	2,703	0,05	0,040	0,504
4	БНОм_350_40	350	0,540	0,25	0,311	0,240
5	БНОм_400_20	400	2,577	0,05	0,045	0,502
6	БНОм_400_41	400	0,322	0,40	0,257	0,286
7	БНОм_450_21	450	2,465	0,05	0,039	0,512
8	БНОм_450_42	450	0,164	0,75	0,207	0,347
9	БНОм_500_19	500	2,363	0,05	0,043	0,511
10	БНОм_500_43	500	0,078	1,50	0,250	0,304
11	БНОм_550_22	550	2,272	0,05	0,016	0,537
12	БНОм_550_44	550	0,045	2,50	0,324	0,227
13	БНОм_600_23	600	2,188	0,05	0,008	0,544
14	БНОм_600_24	600	1,367	0,08	0,003	0,540
15	БНОм_600_26	600	0,729	0,15	0,012	0,543
16	БНОм_600_27	600	0,546	0,20	0,018	0,535
17	БНОм_600_29	600	0,364	0,30	0,026	0,520
18	БНОм_600_30	600	0,273	0,40	0,042	0,505
19	БНОм_600_31	600	0,218	0,50	0,030	0,518
20	БНОм_600_32	600	0,145	0,75	0,050	0,504
21	БНОм_600_33	600	0,109	1,00	0,075	0,467
22	БНОм_600_34	600	0,072	1,50	0,148	0,401
23	БНОм_600_35	600	0,054	2,00	0,122	0,427
24	БНОм_600_36	600	0,043	2,50	0,201	0,348
25	БНОм_600_37	600	0,036	3,00	0,233	0,318

Таблица 25 – Результаты кинетических измерений термоллиза О-метил-N-циклогексилкарбамата (1b)

№ эксперимента	Шифр эксперимента	Максимальная температура в реакторе (T_{max}), °C	Время пребывания, сек	Поток газа-носителя, л/мин	Кол-во вещества карбамата 1b , ммоль	Кол-во вещества мочевины 2b , ммоль
1	цГОм_250_111	250	3,007	0,05	0,558	0,018
2	цГОм_300_110	300	2,845	0,05	0,548	0,033
3	цГОм_350_112	350	2,703	0,05	0,499	0,080
4	цГОм_350_113	350	1,351	0,10	0,533	0,049
5	цГОм_350_114	350	0,675	0,20	0,536	0,033
6	цГОм_350_115	350	0,450	0,30	0,546	0,030
7	цГОм_400_124	400	2,577	0,05	0,394	0,185
8	цГОм_450_116	450	2,465	0,05	0,126	0,452
9	цГОм_450_117	450	1,232	0,10	0,405	0,165
10	цГОм_450_118	450	0,616	0,20	0,490	0,086
11	цГОм_450_119	450	0,410	0,30	0,533	0,049
12	цГОм_450_127	450	0,123	1,00	0,507	0,067
13	цГОм_500_125	500	2,363	0,05	0,102	0,474
14	цГОм_550_120	550	2,272	0,05	0,151	0,429
15	цГОм_550_121	550	1,136	0,10	0,263	0,317
16	цГОм_550_122	550	0,567	0,20	0,300	0,279
17	цГОм_550_123	550	0,378	0,30	0,357	0,213
18	цГОм_550_128	550	0,113	1,00	0,486	0,093
19	цГОм_550_129	550	0,037	3,00	0,524	0,054
20	цГОм_600_126	600	2,188	0,05	0,057	0,520

Точность анализа контролировали по балансу количества вещества продуктов реакции и введенного в реактор исходного реагента. Погрешности данных в таблице 24, 0, 0 соответствуют суммарной инструментальной ошибке. Суммарная ошибка степени превращения, составила 8%.

Таблица 26 – Результаты кинетических измерений термолиза О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата (1а)

№ эксперимента	Шифр эксперимента	Максимальная температура в реакторе (T_{max}), °С	Время пребывания, сек	Поток газа-носителя, л/мин	Кол-во вещества карбамата 1а , ммоль	Кол-во вещества мочевины 2а , ммоль
1	БтОм_250_63	250	3,007	0,05	0,671	0,013
2	БтОм_300_64	300	2,845	0,05	0,637	0,052
3	БтОм_350_65	350	2,703	0,05	0,573	0,117
4	БтОм_350_72	350	1,351	0,10	0,548	0,139
5	БтОм_350_73	350	0,675	0,20	0,686	0,008
6	БтОм_350_74	350	0,450	0,30	0,681	0,001
7	БтОм_400_66	400	2,577	0,05	0,470	0,225
8	БтОм_450_67	450	2,465	0,05	0,250	0,441
9	БтОм_450_75	450	1,232	0,10	0,414	0,279
10	БтОм_450_76	450	0,616	0,20	0,579	0,119
11	БтОм_450_77	450	0,410	0,30	0,641	0,054
12	БтОм_450_78	450	0,123	1,00	0,608	0,081
13	БтОм_500_68	500	2,363	0,05	0,134	0,552
14	БтОм_550_71	550	2,272	0,05	0,030	0,654
15	БтОм_550_79	550	1,136	0,10	0,205	0,485
16	БтОм_550_80	550	0,378	0,30	0,549	0,141
17	БтОм_550_81	550	0,113	1,00	0,589	0,109
18	БтОм_550_69	550	0,037	3,00	0,622	0,061
19	БтОм_600_70	600	2,188	0,05	0,018	0,665
20	БтОм_600_82	600	0,729	0,15	0,272	0,410

Таблица 27 – Результаты кинетических измерений термолиза 4,4-метиленбис(1,4-фенилен)ди-О-метилкарбамата (1d)

№ эксперимента	Шифр эксперимента	Максимальная температура в реакторе (T_{max}), °С	Время пребывания, сек	Поток газа-носителя, л/мин	Кол-во вещества карбамата 1d , ммоль	Кол-во вещества мочевины 2d , ммоль
1	ДмОм_250_84	250	2,703	0,05	0,061	0,211
2	ДмОм_250_85	250	1,351	0,10	0,059	0,250
3	ДмОм_250_86	250	0,675	0,20	0,073	0,014
4	ДмОм_300_87	300	2,577	0,05	0,050	0,405
5	ДмОм_300_88	300	2,465	0,05	0,027	0,794
6	ДмОм_350_89	350	1,232	0,10	0,044	0,502
7	ДмОм_350_90	350	0,410	0,30	0,069	0,097
8	ДмОм_400_91	400	0,123	1,00	0,065	0,146

Величины количества вещества, приведенные в таблицах 24, 0, 0 и 27 рассчитаны с применением калибровочных коэффициентов представленных в таблице 22 и с учётом объема сорбционного раствора. Данные таблицы отображают количества веществ в сорбционном растворе после окончания эксперимента, т.е. на 65-70 минуте от начала подачи исходного карбамата.

5 ОБСУЖДЕНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1 СИНТЕЗ КАРБАМАТОВ

Первый этап работы был связан с поиском промышленно применимого метода синтеза *O*-метил-*N*-алкилкарбаматов. Для реализации синтеза была проведена проверка ряда существующих методов [9, 14, 19]. При использовании описанных в литературе катализаторов, в частности метилата натрия [14] и сульфаминовой кислоты [9], в нашем случае при синтезе *O*-метил-*N*-циклогексилкарбамата выход продукта составлял соответственно 10 и 15%, в то время как приведенные авторами составляли 94 и 95%. Синтезы без использования катализатора более просты в исполнении и при таком способе выход *O*-метил-*N*-циклогексилкарбамата составил 20%

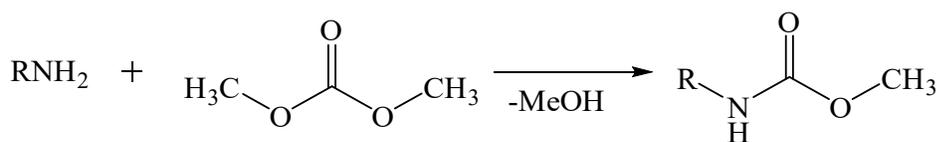


Рисунок 45

На основе этих данных можно сделать вывод о том, что катализаторы ускоряют существенным образом и побочные реакции, уменьшающие выход продукта. Еще было проверено несколько вариантов получения карбаматов путем взаимодействия аминов с алкилкарбонатами в соответствии с рисунком 45 с использованием в качестве катализатора воды. Метод был реализован в двух вариантах: при поддержании температуры кипения в течение 9 часов и при комнатной температуре в течение 48 часов. Выходы составили 35 и 53%, соответственно.

Таблица 28 – Условия и выход проведенных реакций

Катализатор	Условия реакции	Выход, %
-	50-60°C, 5-6 ч	20
Метилат натрия	25°C, 24 ч	10
Сульфаминовая кислота	100°C, 8 ч	15
Вода	100°C, 9 ч	35
Вода	25°C, 48 ч	53

Из таблицы 28 видно, что наилучшие результаты дает методика с применением в качестве катализатора воды.

Реализация метода и выбор оптимального времени проведения реакции также дополнительно были рассмотрены при получении *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата и *O*-метил-*N*-бензилкарбамата. Синтезы проводились при поддержании температуры

кипения в течение 9 часов и при комнатной температуре в течение 48 часов. Результаты экспериментов приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Результаты проведенных экспериментов

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

Таким образом, самые высокие выходы карбаматов получается при проведении реакции с применением воды в качестве катализатора при комнатной температуре в течение 48 часов. Этот процесс также является оптимальным с точки зрения его аппаратного оформления, необходимых затрат сырья и ресурсов. Данная методика может быть масштабирована для производства *O*-метил-*N*-алкил-карбаматов в промышленности.

Далее были проведены эксперименты по получению карбаматов путем взаимодействия метилхлорформиата с циклогексиламином, *n*-бутиламином и бензиламином в соответствии с рисунком 46. Полученные данные, включающие выход продукта, приведены в таблице 30 в сравнении с методом получения карбаматов путем взаимодействия с диметилкарбонатом.

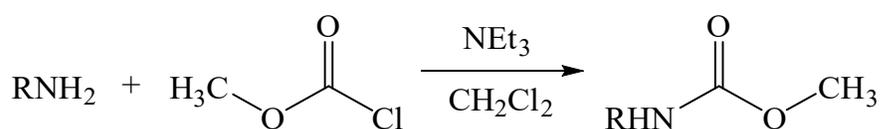


Рисунок 46

Таблица 30 – Условия и выходы проведенных реакций

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

Как видно из результатов таблицы 30, выходы карбаматов по выбранному пути синтеза с использованием диметилкарбоната в существенной степени ниже, чем при использовании метилхлорформиата. Причиной высоких выходов карбаматов очевидно является более высокая реакционная способность метилхлорформиата по сравнению с диметилкарбонатом. Однако, использование данного метода получения карбаматов не позволит в полной мере реализовать именно бесфосгенную технологию.

Таким образом, наиболее перспективным является метод получения карбаматов с применением диметилкарбоната, несмотря на невысокие выходы продукта. С точки зрения оценки перспективы, была продемонстрирована возможность синтеза алифатических О-метилкарбаматов с применением универсальной методики через диметилкарбонат. В перспективе методика может быть оптимизирована, в плане условий синтеза (температура, время, количество катализатора и др.) и быть применима для промышленного получения карбаматов по бесфосгенной технологии.

5.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК УСТАНОВКИ ТЕРМОЛИЗА

Параметры расхода газа-носителя, мольного потока реагента, времени пребывания компонентов в реакторе и данные по температурному профилю необходимы для обработки результатов эксперимента и получения адекватных кинетических параметров, что в свою очередь необходимо для последующего построения математической модели химического процесса термолиза карбаматов.

5.2.1 Температура термостата и испарение карбаматов

На поддерживаемую температуру в термостатируемом шкафу наложены ограничения со стороны производителя (не более 300°C). Кроме того, наличие фторопластовых трубопроводов в непосредственном контакте с термостатом снижает значение максимально допустимой температуры в нем до 260°C.

Последние ограничения в совокупности с исследованием зависимости температуры кипения карбаматов от давления привело к выводу, что поддержание в зоне нагрева температуры 200°C должно быть достаточно, чтобы при пониженном давлении испарить все исследуемые N-алкил-О-метилкарбаматы. Дальнейшее снижение температуры в зоне преднагрева нецелесообразно, поскольку потребует увеличения расхода газа-носителя и приведет к большому уносу продуктов. При наименьшем используемом расходе газа-носителя парциальное давление паров карбаматов не

превышает 2 мм рт. ст. Парциальные давления в среде, приведенные в таблице 31, рассчитаны в пакете программ ACD/Labs.

Таблица 31 – Предсказанные температуры кипения используемых в работе карбаматов

Давление, мм рт. ст.	Температура кипения при различном давлении для N-алкил-О-метилкарбаматов, °C		
	N-бензил	N-(<i>n</i> -бутил)	N-циклогексил
100	213,0±16,4	126,4±6,9	177,6±6,0
90	209,6±16,3	123,5±6,8	174,4±6,0
80	205,9±16,2	120,4±6,8	171,0±5,9
70	201,8±16,2	116,9±6,7	167,1±5,9
60	197,2±15,9	113,0±6,6	162,8±5,8
50	191,9±15,7	108,5±6,6	157,8±5,8
40	185,5±15,5	103,1±6,5	151,8±5,7
30	177,7±15,2	96,5±6,4	144,5±5,6
20	167,1±14,8	87,6±6,2	134,6±5,5

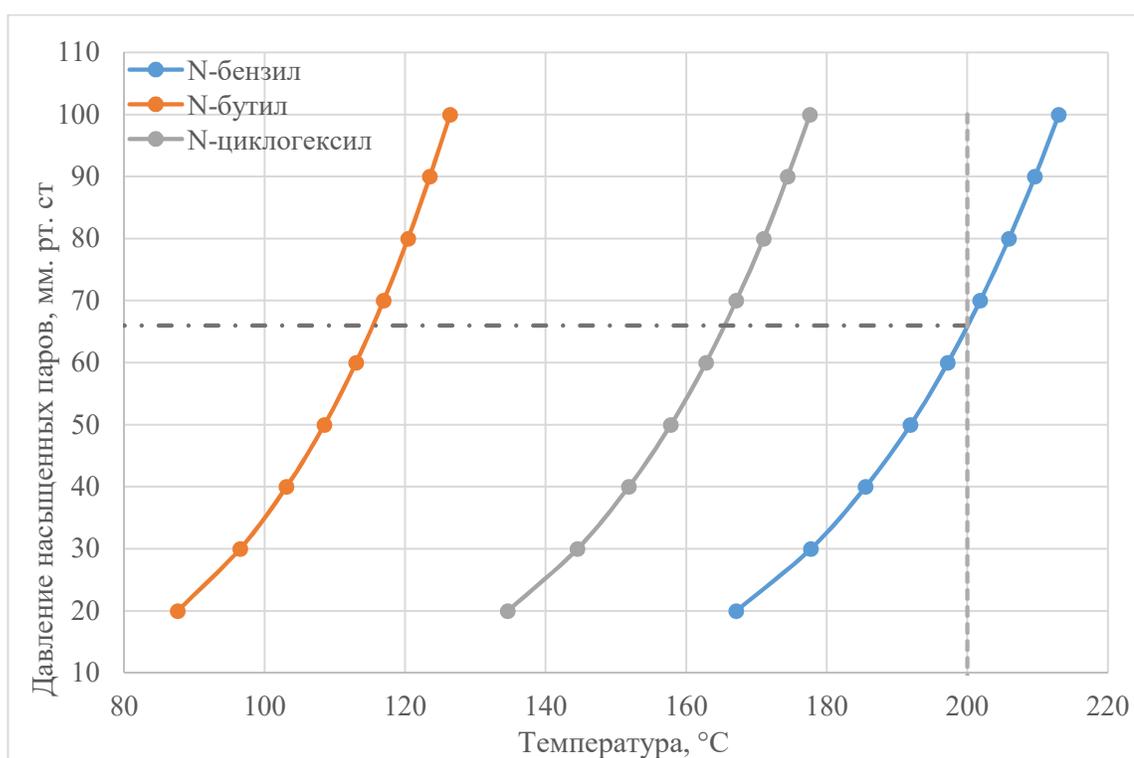


Рисунок 47 – Зависимость температур кипения N-алкил-О-метилкарбаматов от давления

Как видно из представленных на рисунке 47 данных, максимальное давление в установке, при котором исследуемые карбаматы указанного ряда при температуре 200°C будут испарены, составляет 70 мм рт. ст. Однако ввиду того, что это расчетные величины, необходимо взять запас по разбавлению для полного и быстрого испарения карбамата.

Таблица 32 – Температуры кипения исходных карбаматов

Алкильный заместитель в исходном N-алкил-О-метилкарбамате	$T_{\text{кип}}$ (при 2 мм рт. ст)	Предельно допустимое давление при 200 °С (мм рт. ст.)	Предельно допустимое $x_{\text{пр}}$, (%)	Доля экспериментального x от предельно допустимого $x_{\text{пр}}$
<i>n</i> -Бутил	45,3	-	100	-
Циклогексил	87,5	210	28	0,65
Бензил	116,8	70	9	1,95

Карбаматы, напротив которых стоит прочерк в приведенной таблице 31, кипят при 200°С даже при давлении выше 760 мм рт. ст.

5.2.2 Температура реактора

Предельная рабочая температура для нихромовой проволоки, служащей нагревателем, равняется 1100°С, а для реактора из нержавеющей трубки марки AISI 316L не более 900°С. В то же время, рекомендуемая максимальная температура для керамической пасты, которой снаружи покрыт реактор, составляет 700°С, что ограничивает диапазон возможных температур в реакторе на спроектированной лабораторной установке этим значением. Таким образом, на установке возможно проведение испытаний в диапазоне максимальных температур в реакторе от 250 до 600°С.

Расчёт кинетических параметров процесса обязательно требует математического описания температурного режима реактора. В данном случае профиль температур внутри реактора не может быть установлен постоянным по длине всего реактора, так как есть зоны прогрева газовой фазы, входящей в реактор и зоны охлаждения реактора во внешнюю среду на его концах. По этой причине была проведена серия экспериментов для определения температурного профиля по длине реактора в зависимости от устанавливаемой максимальной температуры в середине реактора и скорости газаносителя.

Следует отметить, что при нулевом расходе газаносителя ($\dot{V} = 0$ л/мин) температура стенки реактора со стороны нагревателя и температура гильзы после достижения заданной температуры уравниваются, т.е. достигается равновесие $T_{\text{гил}} = T_{\text{ст}}$. При подаче газаносителя происходит смещение точки максимума в последствии того, что на нагрев газаносителя затрачивается энергия и потому зоны близкие к входному отверстию охлаждаются на несколько градусов. В данном случае в большей степени идет снижение температуры гильзы, тогда как тепловые потери стенки реактора

компенсируются нагревателем. Соответственно, чем больше расход газа-носителя в проводимом эксперименте, тем сильнее происходит смещение относительно базовой точки. Таким образом, при $\dot{V} \neq 0$ л/мин температура стенки и гильзы будут несколько отличаться, т.е. реализуется ситуация $T_{\text{гиль}} \neq T_{\text{ст}}$.

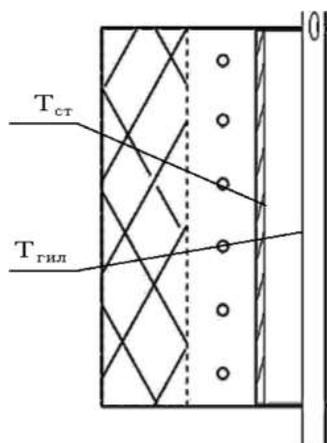


Рисунок 48 – Схема отображения оцениваемых величин:

$T_{\text{ст}}$ – температура стенки реактора, $T_{\text{гил}}$ – температура гильзы реактора

Графическое отображение экспериментально полученных температурных профилей, представлено на рисунках 49, 50, наглядно показывает смещение точки максимума температуры по длине реактора в зависимости от расхода газа-носителя. Отображаемая величина показывает температуру в гильзе термопары.

На начальном этапе был произведен анализ влияния переменных на результирующее значение, в роли которого выступала температура в каждой конкретной точке, а в качестве переменных - максимальная температура в профиле (T_{max}), расход газа-носителя (\dot{V}) и длина реактора (l).

После выполнения программного блока «Множественный анализ переменных» было получено многочленное уравнение (5.1), учитывающее значимость параметров на профиль температур, а менее значимые члены полинома были отброшены. Вид функции для дальнейшей оптимизации коэффициентов:

$$T(l, \dot{V}, T_{\text{max}}) = ((af * \dot{V} + bf) * l^4 + (da * \dot{V}^2 + at * \dot{V} + bt) * l^3 + (as * l + bs) * l^2 + (a * \dot{V} + b) * l + d) * (at * T_{\text{max}} + bt) + dt \quad (5.1)$$

где T_{max} – максимальная температура в реактор, °С;

\dot{V} – расход газа-носителя, л/мин;

l – длина реактора, см.

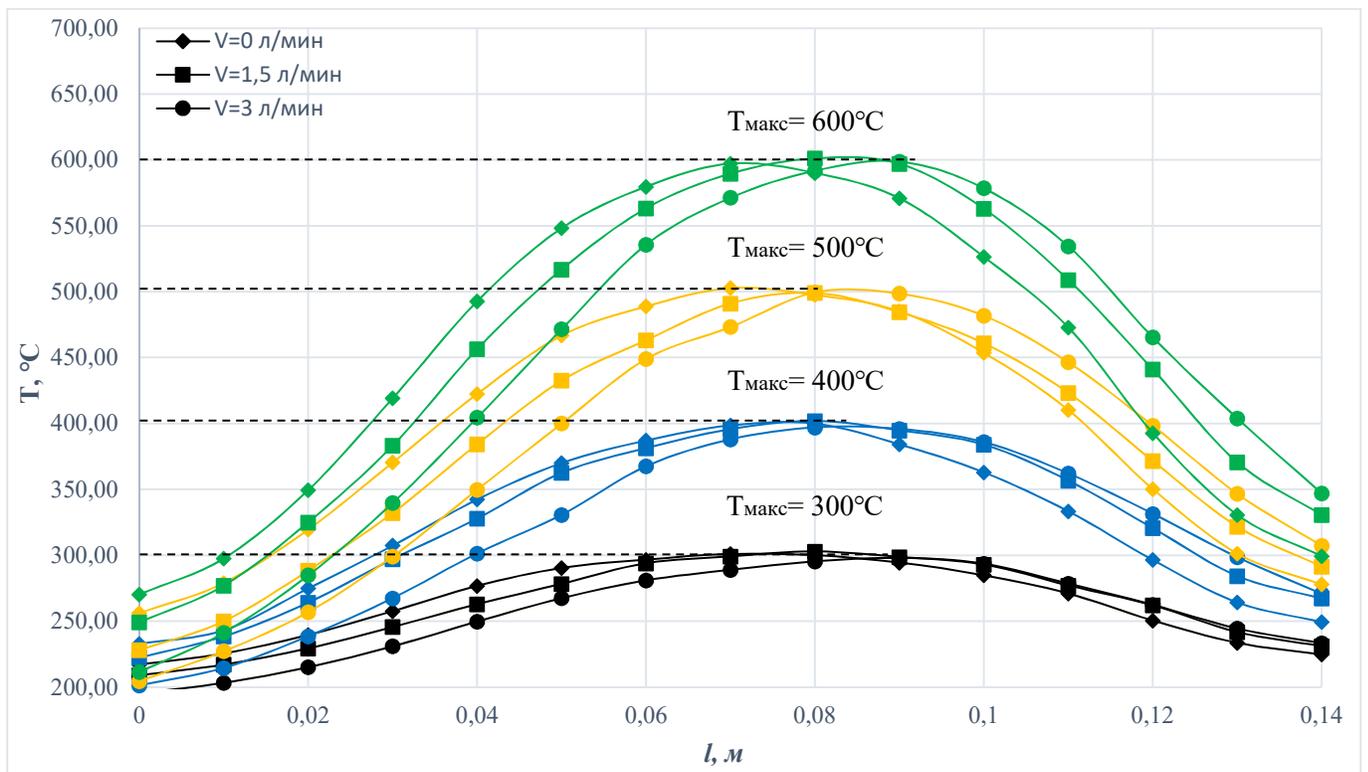


Рисунок 49 – Экспериментально полученные профили температур по длине реактора при разных температурных режимах и скорости газа-носителя

Записанные температурные профили включали в себя 15 точек, а измерения проводились с интервалом между точками равной 1 см. Полученный массив данных с размерностью (4x180) был обработан при помощи программного продукта Statgraphics.

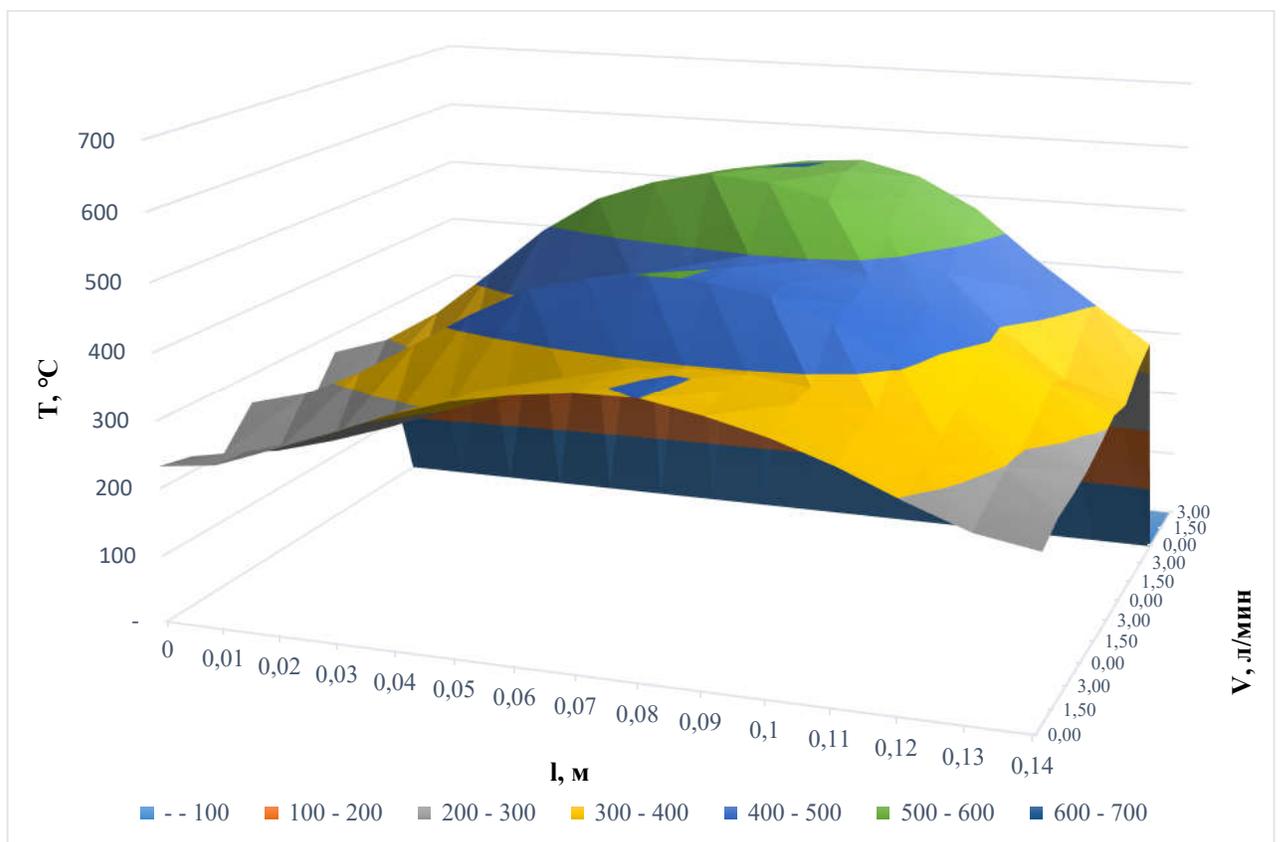


Рисунок 50 – Графическое отображение массива профиля температур

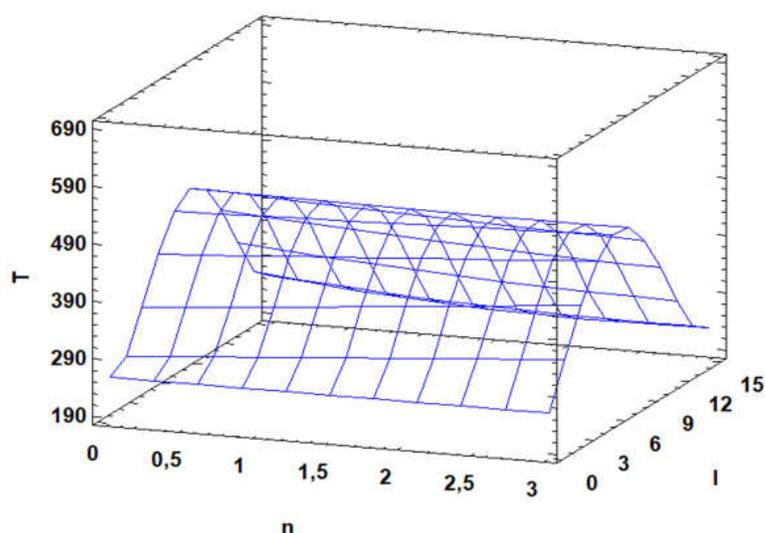


Рисунок 51 – Расчетная поверхность отклика (Statgraphics)

Дальнейшая оптимизация полученного полинома, графическое представление которого приведено на рисунке 51, была произведена при помощи нелинейного регрессионного анализа с применением метода алгоритма Левенберга – Марквардта. В результате оптимизации были получены коэффициенты уравнения регрессии, представленные в таблице 33. Для полученного уравнения коэффициент детерминации составляет $R^2 = 99,802\%$, среднее значение абсолютной ошибки = $2,56^\circ\text{C}$.

Таблица 33 – Результат оптимизации

Независимые переменные	Коэффициент уравнения регрессии	Стандартная ошибка коэффициента	Доверительный интервал при 95%	
			Нижний	Верхний
af	$-2,47 \cdot 10^{-3}$	$6,37 \cdot 10^{-5}$	$-2,60 \cdot 10^{-3}$	$-2,35 \cdot 10^{-3}$
bf	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$4,23 \cdot 10^{-2}$
da	$-3,62 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$-6,13 \cdot 10^{-4}$	$-1,11 \cdot 10^{-4}$
at	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$6,21 \cdot 10^{-3}$
bt	-1,19	$1,21 \cdot 10^{-02}$	-1,21	-1,16
as	0,893	$2,10 \cdot 10^{-02}$	0,852	0,935
bs	7,96	0,118	7,73	8,19
a	-6,30	0,134	-6,57	-6,04
b	8,65	0,589	7,49	9,81
d	23,2	0,659	21,9	24,5
dt	194	1,16	192	196

Полученный полином в дальнейшем был применен при создании аналитической и математической модели реактора в информационной среде COMSOL Multiphysics, где также при увеличении расхода газа-носителя температурный профиль смещался от стенки к гильзе по направлению потока газа. Подробнее см. глава 5.5.

5.2.3 Определение гидродинамических характеристик реакторной системы

Лабораторная установка включает в себя два последовательных узла – реактор вытеснения для термоллиза карбаматов и реактор смешения для сорбции и конденсации продуктов синтеза. Схема данной лабораторной системы представлена на рисунке 52.



Рисунок 52 – Схема реакторов лабораторной установки

Каждый реактор имеет свои функции отклика, зависящие от различных параметров оборудования и проходящих в нём процессах. Пересечение прямой средней скорости накопления продуктов синтеза с осью времени для реакторной системы равняется фактическому времени отклика реакторной системы. Из графика 53 видно, что оно составляет порядка 10 минут, что не сопоставимо со временем пребывания в реакторе вытеснения, где время пребывания составляет от 0,05 до 3 с.

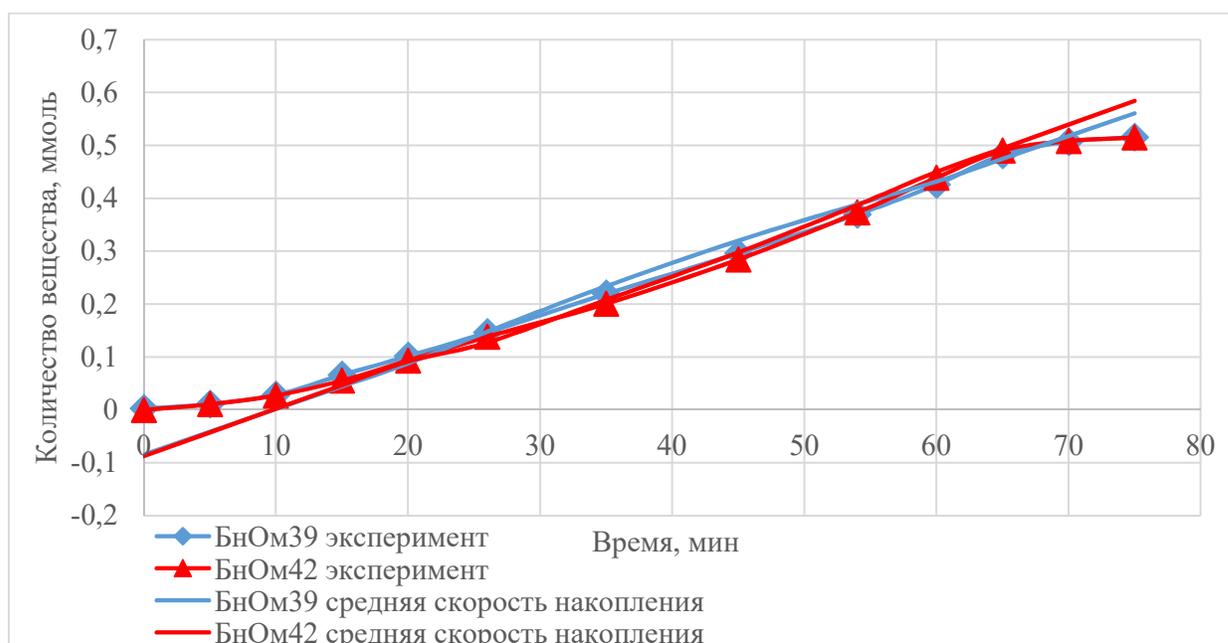


Рисунок 53 – Зависимость количества вещества продуктов синтеза от времени в сорбционном растворе

Поэтому чтобы определить влияние реакторной системы на результаты экспериментальных данных при проведении экспериментов выделим особенности каждого реактора в системе по отдельности.

1. Реактор вытеснения представляет собой трубчатый реактор наполненный спирально-призматической насадкой, в котором проходит неизотермический процесс термолиза. Для упрощения обработки результатов экспериментов требуется обеспечить в данном реакторе режим сопоставимый с реактором идеального вытеснения. В выбранном диапазоне времён пребывания (от 0,05 до 5 с) не было технической возможности получить экспериментальные данные по функции отклика реактора. Поэтому было принято решение, что время отклика будет получено с помощью численных методов с применением программного обеспечения описывающего гидродинамический режим в реакторе. Для верификации математической модели была проведена серия экспериментов по получению профиля температур в зависимости от скорости газа-носителя и максимальной температуры в реакторе в предыдущем разделе 5.2.2. Далее был выполнен проверочный расчёт с помощью программного обеспечения COMSOL Multiphysics, с учётом геометрических параметров реактора, типа насадки и температурного профиля внешней поверхности реактора. Полученные результаты по температуре термопары по длине реактора сравнивались с результатами экспериментов при различных температурах и скоростях газа-носителя, полученных на установке. Результаты сравнения этих данных представлены в главе 5.5.6. Так же для обеспечения режима, при котором можно принять условие процесса в реакторе сопоставимым с моделью идеального вытеснения, соотношение длины к диаметру реактора должно быть от 10:1 до 20:1. В спроектированном реакторе данное соотношение составляет 18,57:1, что отвечает гидравлическим критериям, позволяющим поддерживать равномерность параметров по поперечному сечению реактора.

2. Реактор смешения для сорбции продуктов синтеза представляет собой циркуляционный узел с сорбционным раствором, в котором продукты синтеза реактора синтеза проходят следующие этапы физико-химических превращений – охлаждение, растворение продуктов синтеза в сорбционном растворе, взаимодействие их с дериватизирующим агентом, смешение (равномерное распределение по объёму реактора), накопление вещества. Схема процесса представлена на рисунке 54. Для сравнения скорости накопления продуктов взаимодействия изоцианатов с

дериватирующим агентом и скорости накопления карбаматов и других побочных продуктов не требующих дериватизации, получены соотношения количества мочевины, как продукта дериватизации изоцианата, к количеству карбамата, который не проходит стадию химической дериватизации. Результаты данных экспериментов представлены на рисунке 55. В начальный момент времени соотношение изменяется не линейно, так как высока погрешность измерения низких концентраций, далее соотношения выравниваются и до конца процесса находятся на одинаковом уровне. На основании этих данных можно сделать вывод, что скорость взаимодействия изоцианата с дериватирующим агентом достаточно высока и общая скорость отклика реактора смешения зависит только от скорости распределения компонентов по всему объему реактора.

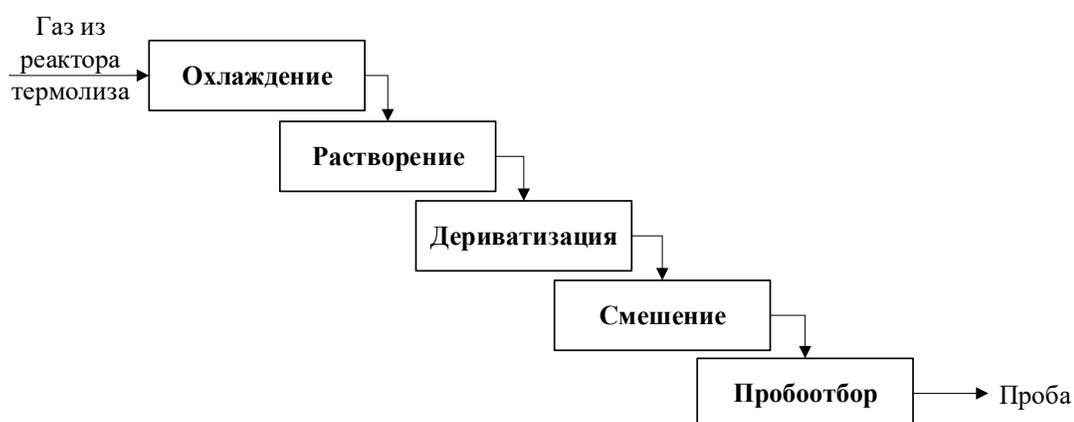


Рисунок 54 – Схема физико-химических процессов в реакторе сорбции

Следующий этап применимости разработанной модели, является проверка выхода на режим реакторной системы в целом, при котором параметры системы не меняются достаточно продолжительное время. Время пребывания в самом реакторе термолиза составляет не более 3 с, продолжительность всего эксперимента должна быть больше не менее чем на 3 порядка больше относительно времени пребывания, для того чтобы все параметры установки находились достаточно продолжительное время в стационарных условиях. При таком условии, погрешность пусковых этапов не будет существенно влиять на общий результат эксперимента. В качестве времени эксперимента было принято время равное 1 часу, что в 1200 раз больше времени пребывания.

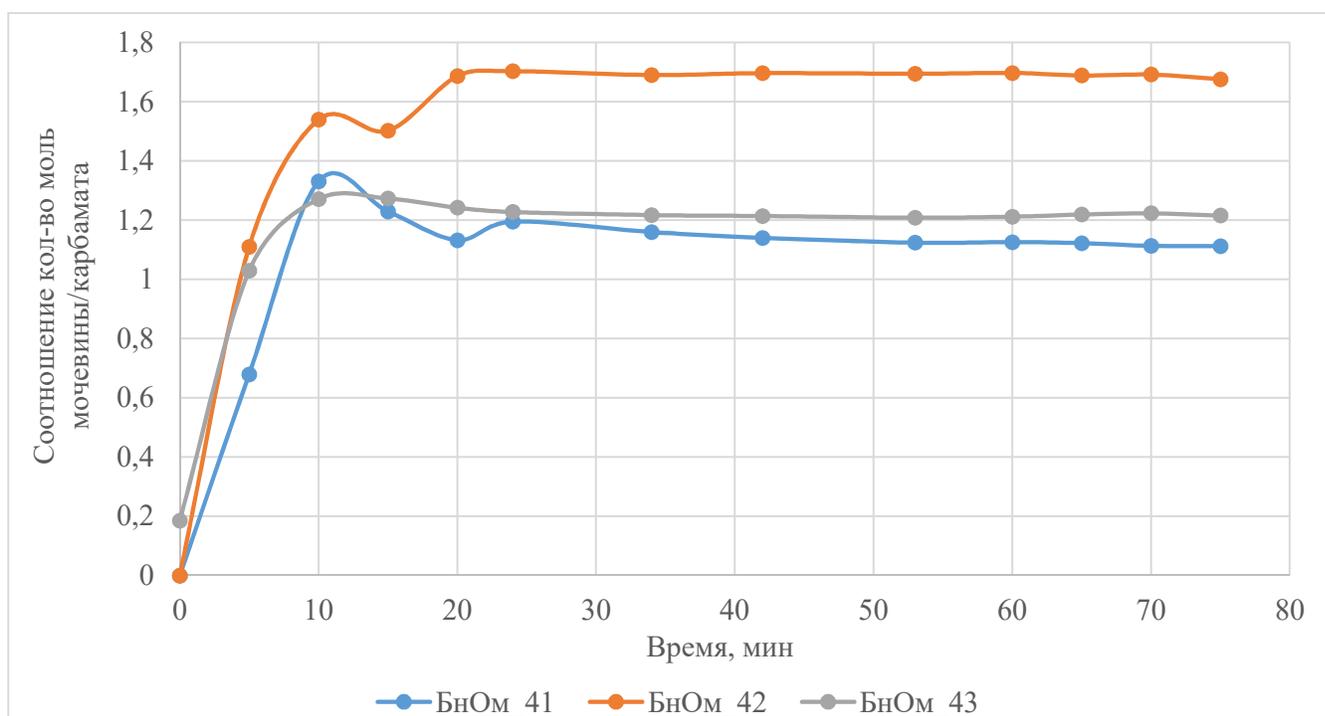


Рисунок 55 – Соотношение количества мочевины к количеству карбамата от времени процесса

Для дополнительного подтверждения соответствия системы были получены значения скорости накопления суммарного количества веществ в цикле сорбции для экспериментов БНОм_39 и БНОм_42, для этого было проведено дифференцирование зависимости концентрации веществ в сорбционном растворе, представленной на рисунке 53 от времени процесса. В начальный момент происходит накопление вещества, далее скорость накопления находится на стационарном уровне с учётом точности измеряемых концентраций и количества отбираемых точек по времени, далее после остановки подачи реагентов на вход реакторной системы скорость накопления падает до нуля в течении 10 минут, это время равно скорости отклика сорбционной системы. Зависимости скорости накопления представлены на рисунке 56. В целом 80% времени система находится в стационарных условиях и в качестве результирующего значения для проведенных экспериментов можно использовать соотношение компонентов сорбционного раствора после протекания всего процесса на 70-75 минутах от начала эксперимента.

Следует отметить, что при определении гидродинамических характеристик в качестве исходных данных были приняты результаты экспериментов с О-метил-N-бензилкарбаматом в силу удобства их обработки для последующего анализа. При этом расчетная величина скорости накопления составляет $9,29 \cdot 10^{-6}$ моль/мин.

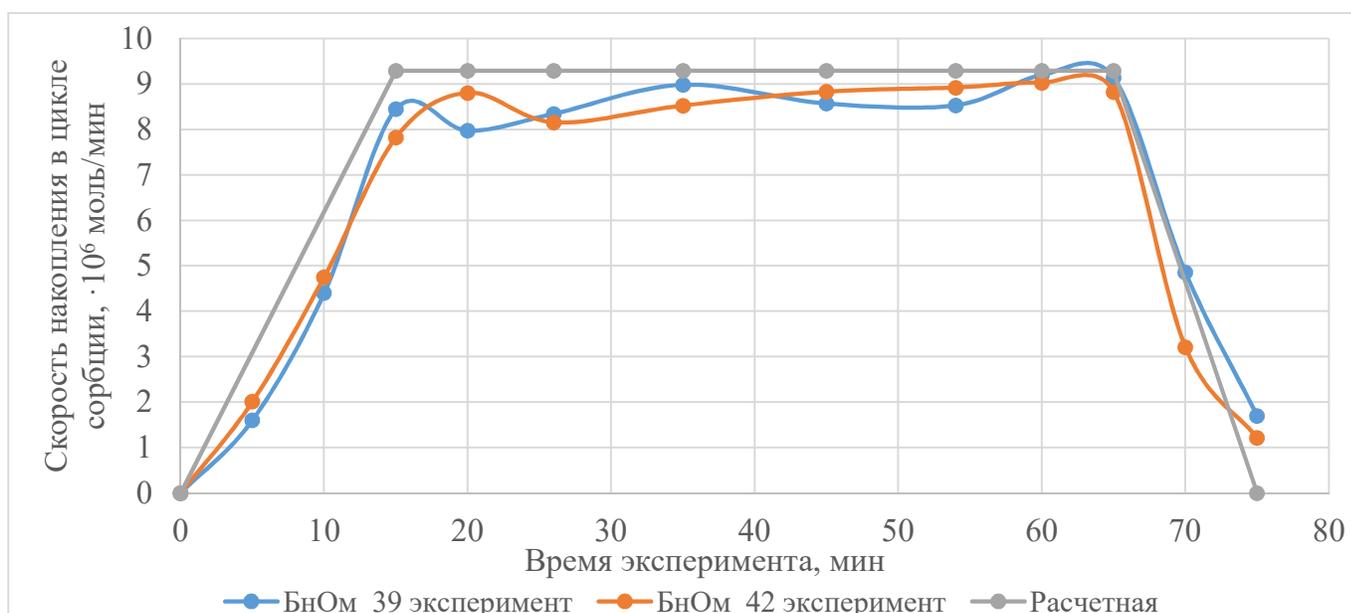


Рисунок 56 – Кривая отклика системы на ступенчатое воздействие

Таким образом по работе установки можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментальное определение функции отклика реактора вытеснения не предоставляется возможным, поэтому она будет получена численными методами на основании математической модели в COMSOL Multiphysics.
2. Реакторная система позволяет работать в стационарном режиме в течении 80% времени, что является достаточным для проведения экспериментов. Отклонение от стационарного режима в большей степени зависит от скорости смешения в узле сорбции.

5.2.4 Расход газа-носителя и время пребывания реакционной смеси в реакторе

На основании данных из литературы и технических параметров спроектированного реактора, требовалось обеспечить время пребывания смеси в реакторе в интервале от 0,1 до 5 секунд [44]. Для данного интервала с помощью двух приборов-регуляторов расхода газа РРГ-10 устанавливался требуемый расход.

Ввиду того, что смесь инертного газа и карбамата при движении по реактору меняет свою температуру, происходит изменение ее плотности, и, как следствие, фактическое время пребывания зависит от температуры и скорости газа-носителя.

Время пребывания было рассчитано, исходя из полученных температурных профилей реактора в зависимости от расхода газа с учетом термического расширения с применением уравнения Менделеева – Клайперона для идеального газа. Применимость данного закона для нашего случая объясняется небольшим отклонением газовой системы от идеальной, так как давление в системе равняется атмосферному, температурный режим находится в диапазоне от 200 до 600°C и в качестве газа используется инертный газ –

аргон. Так же мольный расход карбамата по отношению к мольному расходу инертного газа пренебрежимо мал ($N_I \gg N_{\text{карб}}$), поэтому общий мольный поток можно принять равным мольному расходу инертного газа ($N_{\text{общ}} \cong N_I$). Таким образом получаем уравнение (5.2).

$$P_{\text{общ}} \dot{V} = N_I R T(l, \dot{V}, T_{\text{max}}) \quad (5.2)$$

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

\dot{V} – объемный поток,

N_I – мольный расход газа-носителя, моль/с,

R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)),

$T(l, \dot{V}, T_{\text{max}})$ – профиль температуры по длине реактора, далее при расчетах в качестве формы сокращения, будем использовать $T(l)$.

Представив объемный поток газа в дифференциальной форме времени, дает выражение (5.3).

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = \frac{N_I R T(l)}{P_{\text{общ}}} \quad (5.3)$$

Объем реактора равняется произведению площади сечения на его длину, так как сечение реактора не меняется по длине, получаем уравнение (5.4).

$$\frac{S \partial l}{\partial \tau} = \frac{N_I R T(l)}{P_{\text{общ}}} \quad (5.4)$$

Разделив переменные и проинтегрировав по длине реактора (5.5) уравнение (5.4), получаем зависимость времени пребывания от длины реактора (5.6), учитывающее расход газа-носителя и его расширение/сжатие в соответствии с профилем температур по длине реактора.

$$\int_0^L \frac{dl}{T(l)} = \frac{N_I R}{S P_{\text{общ}}} \int_0^\tau d\tau = \frac{N_I R}{S P_{\text{общ}}} \cdot \tau \quad (5.5)$$

$$\tau = \frac{S P_{\text{общ}}}{N_I R} \int_0^L \frac{dl}{T(l)} \quad (5.6)$$

Результаты расчёта времени пребывания в реакторе вытеснения в зависимости от расхода газа-носителя и максимальной температуры, выполненные с применением уравнения (5.6), приведены в таблице 34.

Таблица 34 – Расчетное приведенное время пребывания в реакторе

Объемный поток газа-носителя, (л/мин)	Максимальная температура в реакторе, T_{\max} (°C)							
	250	300	350	400	450	500	550	600
0,05	3,007	2,845	2,703	2,577	2,465	2,363	2,272	2,188
0,08	1,880	1,778	1,689	1,610	1,540	1,477	1,420	1,367
0,1	1,504	1,422	1,351	1,288	1,232	1,181	1,136	1,094
0,15	1,002	0,948	0,901	0,859	0,821	0,787	0,757	0,729
0,2	0,752	0,711	0,675	0,644	0,616	0,590	0,567	0,546
0,25	0,601	0,569	0,540	0,515	0,492	0,472	0,454	0,437
0,3	0,501	0,474	0,450	0,429	0,410	0,393	0,378	0,364
0,4	0,376	0,355	0,337	0,322	0,308	0,295	0,283	0,273
0,5	0,301	0,284	0,270	0,257	0,246	0,236	0,227	0,218
0,75	0,200	0,189	0,180	0,171	0,164	0,157	0,151	0,145
1	0,150	0,142	0,135	0,128	0,123	0,118	0,113	0,109
1,5	0,100	0,094	0,090	0,085	0,082	0,078	0,075	0,072
2	0,075	0,071	0,067	0,064	0,061	0,058	0,056	0,054
2,5	0,060	0,057	0,054	0,051	0,049	0,047	0,045	0,043
3	0,050	0,047	0,045	0,042	0,041	0,039	0,037	0,036

Согласно представленным в таблице 34 результатам расчёта, время пребывания в рамках экспериментов разложения карбаматов варьировалось в пределах 0,036 – 3,007 с.

5.2.5 Контроль качества промывки оборудования

Важным фактором для получения сходящихся и достоверных экспериментальных данных при выполнении работы на установке является обеспечение высокой чистоты оборудования от продуктов синтеза с предыдущих экспериментов. Для этого была выполнена серия экспериментов по проверке качества промывки оборудования, выбора условий и количества этапов промывки. Алгоритм проверки включал проведение эксперимента по термическому разложению карбамата с отбором проб, после которого проводилась промывка и дублировался тот же эксперимент по термолизу с сохранением предыдущих условий. Метод работы включал за основу итеративный подход. Для каждого последующего эксперимента в серии количество промывок установки увеличивалось по арифметической прогрессии с шагом в одну промывку от одного до пяти промывок после поставленного эксперимента.

Как видно из рисунка 57, после первого эксперимента промывку провели только один раз, после чего поставили эксперимент, в результате чего в цикле сорбции остались существенные количества карбамата и мочевины, что влечет за собой наложение данных на результаты исследований. После второго эксперимента было проведено уже 2 промывки цикла сорбции с параллельной продувкой реакторной системы, в результате

чего остатков мочевины и карбамата выявлено в незначительных количествах и на порядок меньше по сравнению с 1 кратной промывкой.

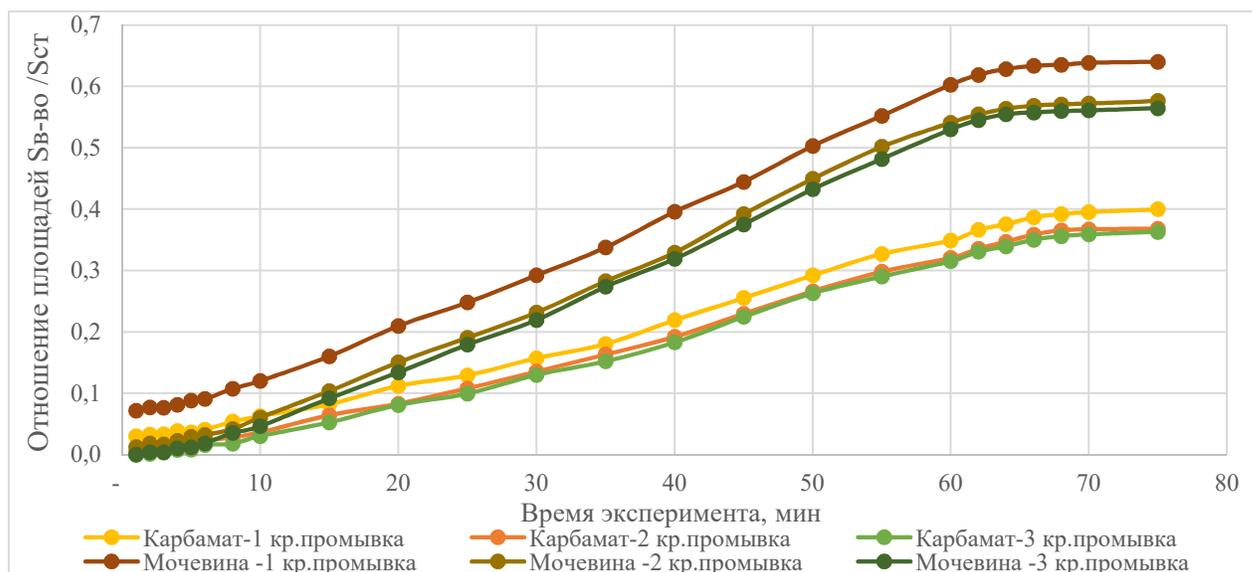


Рисунок 57 – Отображение влияния количества промывок на чистоту цикла сорбции

Согласно полученным данным мочевина по сравнению с карбаматом вымывается хуже, однако 3-х кратная промывка позволяет полностью избавиться от остаточных продуктов предыдущего эксперимента. Результаты 4-х и 5-и кратных промывок цикла сорбции сопоставимы с 3-х кратной промывкой, из чего был сделан вывод о том, что 3-х кратная промывка обеспечивает необходимый уровень чистоты в установке для получения корректных и целостных данных и снизить вероятность искажения результатов экспериментальных изысканий.

5.3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА

Ключевыми компонентами конденсированной фазы смеси на выходе из реактора термоллиза являются исходный карбамат, растворитель, а также продукты реакции – соответствующий изоцианат и возможные побочные продукты. В работе Гордеева [84] было показано, что точный количественный анализ сложных смесей, состоящих из алифатических аминов, карбаматов и замещенных мочевины может быть достоверно осуществлен с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для определения компонентов, которые могут являться побочными продуктами синтеза и примесями сорбционного раствора были выполнены серии экспериментов с пробоотбором во время процесса накопления продуктов термического разложения в сорбционном растворе на примере N-бензил-O-метилкарбамат. Для трёх экспериментов –

БнОм36, БнОм39, БнОм43 с сильно отличающимися условиями проведения экспериментов представлены зависимости соотношения площади пика к площади пика стандарта (3,5-дибромпиридина), результаты представлены на рисунке 58. Список пиков, соответствующие им наименования соединений и их роль в процессе представлены в таблице 35. Таким образом можно сделать вывод, что в качестве продукта термического разложения выступает только соответствующий карбамат.

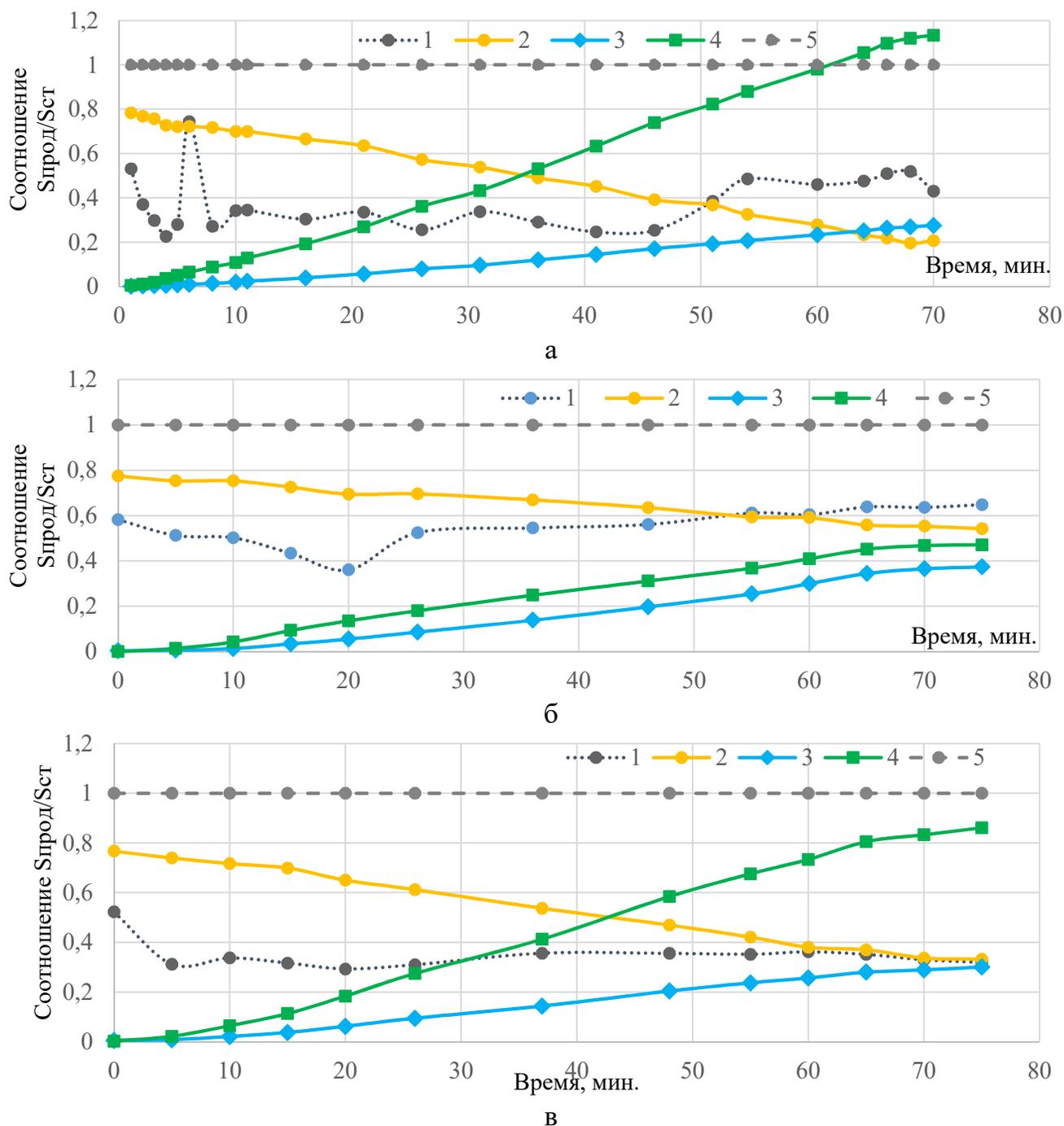


Рисунок 58– Зависимость относительных площадей пиков по хроматограмме от времени протекания процесса для эксперимента БнОм36(а), БнОм39(б), БнОм43(в)
 1 – Примесь, 2 – N-бензил-N-метилацетамид, 3 – N-бензил-O-метилкарбамат,
 4 – N,N'-дибензил-N-метилмочевина, 5 – 3,5-дибромпиридин

Таблица 35 – Список пиков на хроматограмме

№	Наименование	Время удержания, мин	Характеристика
1	Примесь	3,68	Примесь сорбционного раствора
2	N-бензил-N-метилацетамид	3,82	Дериватизированная форма N-бензил-N-метиламина
3	N-бензил-O-метилкарбамат	4,67	Исходный реагент
4	N,N'-дибензил-N-метилмочевина	6,71	Дериватизированная форма бензилизоцианата
5	3,5-дибром пиридин	9,47	Внутренний стандарт

В соответствии со схемой дериватизации изоцианата амином представленной на рисунке 59, количество моль алкилизоцианата (**D**) соответствует количеству моль N'-алкил-N-бензил-N-метилмочевины (**F**).

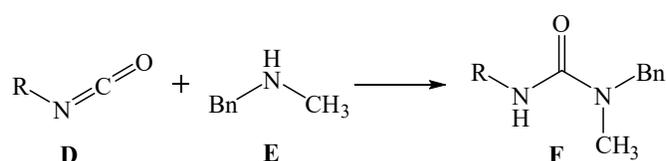


Рисунок 59

В соответствии со схемой вторичной дериватизации оставшегося N-бензил-N-метиламина (**E**) раствором уксусного ангидрида, представленной на рисунке 60, количество моль N-бензил-N-метиламина соответствует количеству моль N-бензил-N-метилацетамида (**H**).

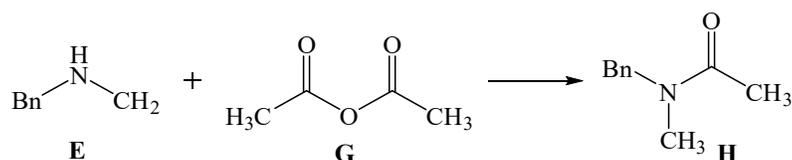


Рисунок 60

В соответствии с полученными данными, можно сделать вывод, что для расчёта степени превращения x исходного карбамата до изоцианата, можно использовать следующее уравнение (5.7):

$$x = \frac{N_{\text{моч}}}{N_{\text{карб}} + N_{\text{моч}}}, \quad (5.7)$$

где $N_{\text{моч}}$ – количество моль соответствующей мочевины, получаемой в сорбционном растворе, моль;

$N_{\text{карб}}$ – количество моль соответствующего карбамата получаемого, в сорбционном растворе, моль.

Для проверки адекватности выбранного метода определения содержания продуктов была проанализирована зависимость расходования N-бензил-N-метиламина и накопления N,N'-добензил-N-метилмочевины. Химическая реакция между алкилизотиоцианатом и N-бензил-N-метиламином проходит в эквимольных соотношениях, поэтому можно вывести следующее уравнение:

$$N_{\text{моч}} = N_{\text{ацет}}^0 - N_{\text{ацет}}, \quad (5.8)$$

где $N_{\text{ацет}}^0$ – количество моль N-бензил-N-метилацетамида в сорбционном растворе в нулевой момент времени, моль;

$N_{\text{ацет}}$ – количество моль N-бензил-N-метилацетамида в сорбционном растворе в момент проведения эксперимента, моль.

На основании экспериментальных данных была получена зависимость $N_{\text{ацет}}^0 - N_{\text{ацет}}$ и $N_{\text{моч}}$ от времени проведения опыта на примере N-бензил-O-метилкарбамата. Для экспериментов БнОм36, БнОм39, БнОм43 данные зависимости представлены на рисунке 61. Средняя относительная погрешность для данных экспериментов составляет 5-9%.

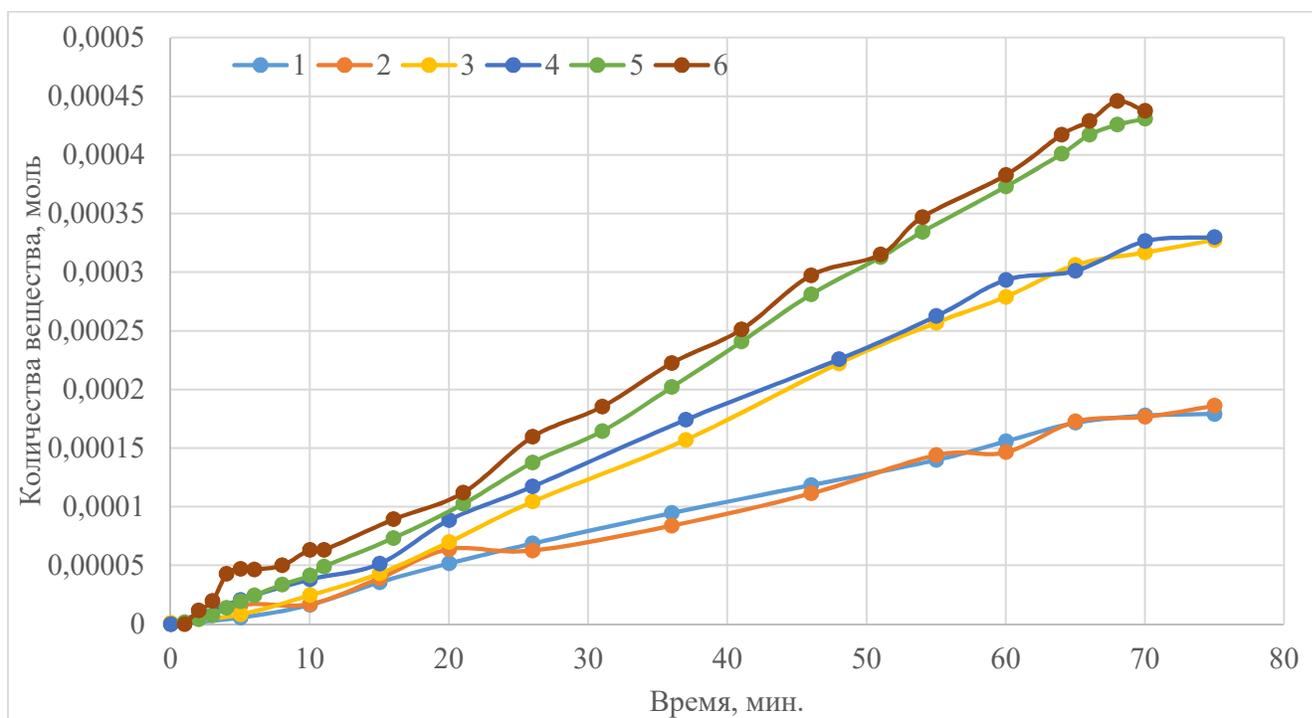


Рисунок 61 – Зависимость накопления продуктов от времени протекания процесса, 1 – $N_{\text{моч}}$ (БнОм39), 2 – $N_{\text{ацет}}^0 - N_{\text{ацет}}$ (БнОм39), 3 – $N_{\text{моч}}$ (БнОм43), 4 – $N_{\text{ацет}}^0 - N_{\text{ацет}}$ (БнОм43), 5 – $N_{\text{моч}}$ (БнОм36), 6 – $N_{\text{ацет}}^0 - N_{\text{ацет}}$ (БнОм36)

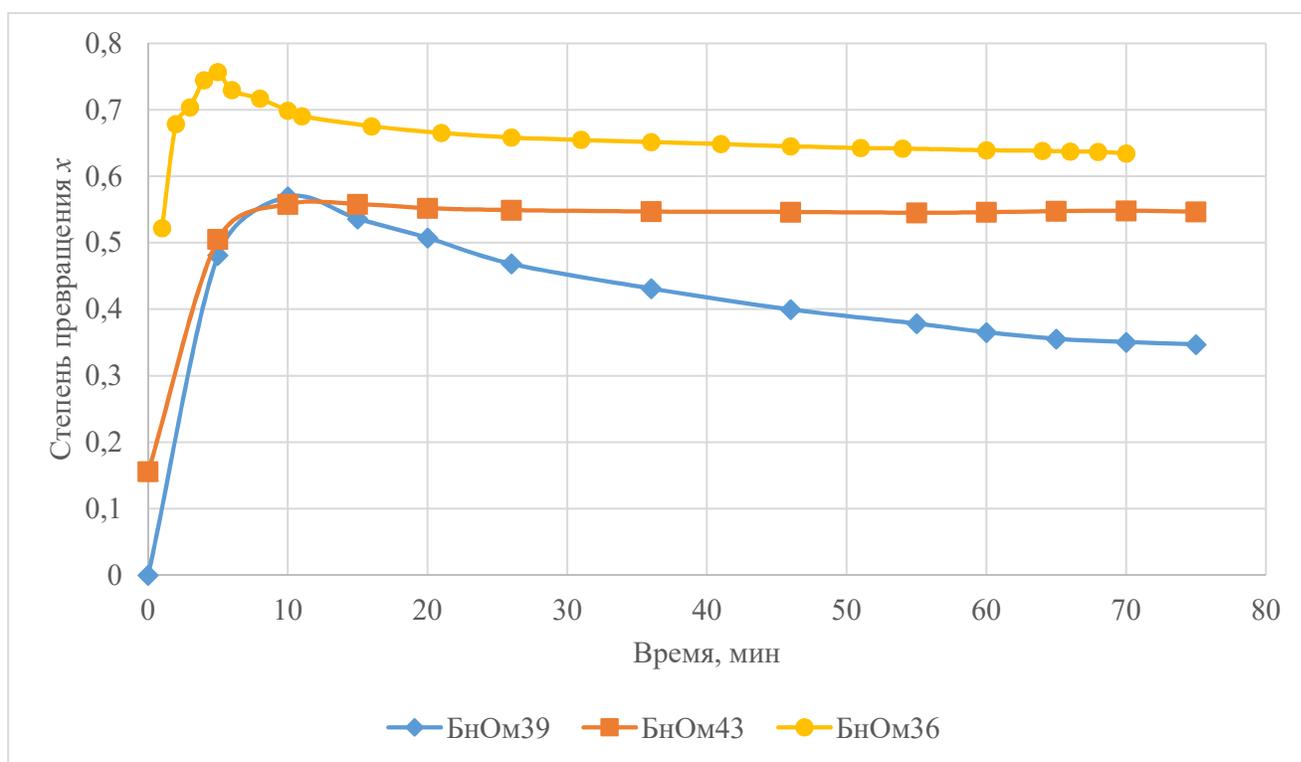


Рисунок 62 – Зависимость степени превращения во время проведения эксперимента

На рисунке 62 представлена зависимости степени превращения от времени проведения опыта для экспериментов БнОм36, БнОм39, БнОм43. Из данных зависимостей можно увидеть, 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. С увеличением концентрации веществ в сорбционном растворе, точность измерения увеличивается и, как следствие, значение степени превращения выходит на стационарное значение. Так же в течении первых 10-15 минут узел сорбции находится в не стационарном режиме, после этого времени система выходит на режим. На основании этого для последующей обработки стоит использовать значение степени превращения как среднюю величину последних точек эксперимента.

На основании вышесказанного были рассчитаны степени превращения для всех экспериментов по изучению кинетики термического разложения. Результаты расчётов представлены в таблицах 36, 37, 0.

Таблица 36 – Результаты кинетических измерений термолита О-метил-N-бензилкарбамата (1с)

№ эксперимента	Шифр эксперимента	Максимальная температура в реакторе (T_{\max}), °C	Время пребывания, сек	Поток газа-носителя, л/мин	Степень превращения, %
1	БНОм_250_38	250	1,880	0,08	0,286±0,005
2	БНОм_300_39	300	0,948	0,15	0,351±0,006
3	БНОм_350_18	350	2,703	0,05	0,927±0,018
4	БНОм_350_40	350	0,540	0,25	0,436±0,007
5	БНОм_400_20	400	2,577	0,05	0,919±0,018
6	БНОм_400_41	400	0,322	0,40	0,526±0,008
7	БНОм_450_21	450	2,465	0,05	0,930±0,018
8	БНОм_450_42	450	0,164	0,75	0,627±0,010
9	БНОм_500_19	500	2,363	0,05	0,922±0,018
10	БНОм_500_43	500	0,078	1,50	0,549±0,009
11	БНОм_550_22	550	2,272	0,05	0,972±0,020
12	БНОм_550_44	550	0,045	2,50	0,413±0,007
13	БНОм_600_23	600	2,188	0,05	0,985±0,021
14	БНОм_600_24	600	1,367	0,08	0,995±0,021
15	БНОм_600_26	600	0,729	0,15	0,979±0,021
16	БНОм_600_27	600	0,546	0,20	0,967±0,020
17	БНОм_600_29	600	0,364	0,30	0,953±0,020
18	БНОм_600_30	600	0,273	0,40	0,924±0,018
19	БНОм_600_31	600	0,218	0,50	0,945±0,018
20	БНОм_600_32	600	0,145	0,75	0,909±0,018
21	БНОм_600_33	600	0,109	1,00	0,862±0,017
22	БНОм_600_34	600	0,072	1,50	0,731±0,012
23	БНОм_600_35	600	0,054	2,00	0,777±0,014
24	БНОм_600_36	600	0,043	2,50	0,634±0,010
25	БНОм_600_37	600	0,036	3,00	0,577±0,009

Таблица 37 – Результаты кинетических измерений термолита О-метил-N-циклогексилкарбамата (**1b**)

№ эксперимента	Шифр эксперимента	Максимальная температура в реакторе (T_{\max}), °C	Время пребывания, сек	Поток газа-носителя, л/мин	Степень превращения, %
1	цГОМ_250_111	250	3,007	0,05	0,031±0,001
2	цГОМ_300_110	300	2,845	0,05	0,057±0,001
3	цГОМ_350_112	350	2,703	0,05	0,138±0,003
4	цГОМ_350_113	350	1,351	0,10	0,085±0,002
5	цГОМ_350_114	350	0,675	0,20	0,058±0,001
6	цГОМ_350_115	350	0,450	0,30	0,052±0,001
7	цГОМ_400_124	400	2,577	0,05	0,319±0,005
8	цГОМ_450_116	450	2,465	0,05	0,781±0,015
9	цГОМ_450_117	450	1,232	0,10	0,289±0,005
10	цГОМ_450_118	450	0,616	0,20	0,149±0,003
11	цГОМ_450_119	450	0,41	0,30	0,084±0,002
12	цГОМ_450_127	450	0,123	1,00	0,117±0,002
13	цГОМ_500_125	500	2,363	0,05	0,823±0,016
14	цГОМ_550_120	550	2,272	0,05	0,739±0,013
15	цГОМ_550_121	550	1,136	0,10	0,546±0,009
16	цГОМ_550_122	550	0,567	0,20	0,482±0,008
17	цГОМ_550_123	550	0,378	0,30	0,373±0,006
18	цГОМ_550_128	550	0,113	1,00	0,161±0,003
19	цГОМ_550_129	550	0,037	3,00	0,093±0,002
20	цГОМ_600_126	600	2,188	0,05	0,901±0,018

Таблица 38 – Результаты кинетических измерений термолиза О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата (**1a**)

№ эксперимента	Шифр эксперимента	Максимальная температура в реакторе (T_{\max}), °C	Время пребывания, сек	Поток газа-носителя, л/мин	Степень превращения, %
1	БтОм_250_63	250	3,007	0,05	0,019±0,001
2	БтОм_300_64	300	2,845	0,05	0,075±0,002
3	БтОм_350_65	350	2,703	0,05	0,169±0,004
4	БтОм_350_72	350	1,351	0,10	0,202±0,005
5	БтОм_350_73	350	0,675	0,20	0,011±0,001
6	БтОм_350_74	350	0,450	0,30	0,002±0,001
7	БтОм_400_66	400	2,577	0,05	0,323±0,007
8	БтОм_450_67	450	2,465	0,05	0,638±0,015
9	БтОм_450_75	450	1,232	0,10	0,403±0,009
10	БтОм_450_76	450	0,616	0,20	0,170±0,004
11	БтОм_450_77	450	0,410	0,30	0,077±0,002
12	БтОм_450_78	450	0,123	1,00	0,117±0,003
13	БтОм_500_68	500	2,363	0,05	0,804±0,021
14	БтОм_550_71	550	2,272	0,05	0,957±0,027
15	БтОм_550_79	550	1,136	0,10	0,703±0,016
16	БтОм_550_80	550	0,378	0,30	0,205±0,005
17	БтОм_550_81	550	0,113	1,00	0,156±0,004
18	БтОм_550_69	550	0,037	3,00	0,090±0,002
19	БтОм_600_70	600	2,188	0,05	0,973±0,027
20	БтОм_600_82	600	0,729	0,15	0,601±0,014

Из полученных результатов можно увидеть, что степень превращения растёт при увеличении максимальной температуры в реакторе и/или увеличении времени нахождения реакционной смеси в реакторе, но при этом не происходит образования побочных продуктов реакции.

5.4 АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА

Аналитическая модель процесса термолиза О-метил-N-алкилкарбаматов была разработана с применением программ математического и химического моделирования процессов (MathCAD, ChemCAD) и статистической обработки (Statgraphics 18). Необходимые для расчетов данные о физико-химических свойствах веществ при отсутствии экспериментальных значений получены с применением пакета программ ACD/Labs и ChemCAD.

Развитие химической технологии осуществляется путём создания новых эффективных процессов и оптимизацией существующих технологических установок. Эта задача может быть выполнена посредством математического моделирования, с помощью которого оказывается возможным изучать свойства объектов на математических моделях, реализовывать прогнозирование оптимальных схем и режимов эксплуатации промышленных установок, разрабатывать автоматизированные системы управления технологическими процессами и многое другое. Математическая модель также позволит масштабировать процесс и отработать критические параметры на стадии проектирования полупромышленной установки с неизотермическими условиями в реакторе.

5.4.1 Выбор гидродинамической модели реактора

Построение аналитической модели начинается с выбора гидродинамической модели, которая наиболее адекватно описывает разработанную экспериментальную установку термолитиза. Так как экспериментально получить функцию отклика реактора вытеснения из-за технических ограничений не представлялось возможным (подробно описано в разделе 5.2.3), выбрана следующая схема работы для получения подтверждения структуры потоков в реакторе, включающая следующие этапы:

1. Получение температурных профилей для реактора вытеснения при различных расходах газа-носителя, начиная с нулевого при фиксированной величине управляющего воздействия.
2. Приравнивание температуры на внутренней поверхности реактора равной температуре в гильзе термопары при нулевом расходе газа-носителя.
3. Принятие допущения, о том что при изменении скорости потока температура стенки не меняется, а смещением максимума нагрева по длине реактора связано с движением газа-носителя.
4. На основании косвенных данных по температурным профилям, имеющих незначительное смещение максимума по длине, принять решение о том, что в реакторе для описания гидродинамики процесса принимается модель идеального вытеснения.
5. На основании модели идеального вытеснения, уравнения Менделеева – Клайперона и уравнения Аррениуса, построить аналитическую модель протекания физико-химических процессов по длине реактора.

6. На основании полученных экспериментальных данных по степени превращения при различных условиях в реакторе получить кинетические параметры процесса.

7. Построение математической модели в информационной среде COMSOL Multiphysics на основании полученных параметров процесса, условий проведения экспериментов, геометрических и механических характеристик реактора.

8. Верификация и проверка адекватности гидродинамической модели при сравнении экспериментальных данных с результатами расчёта температурных профилей по длине реактора.

9. Включение кинетических параметров в верифицированную модель в информационной среде COMSOL Multiphysics и получение расчётных значений степеней превращений с помощью данной модели.

10. Сравнение экспериментальных и полученных с помощью аналитической модели данных по степеням превращения с результатами моделирования в информационной среде COMSOL Multiphysics.

11. Получение вывода о применимости допущения об использовании в аналитическом выводе зависимости степени превращения от условий процесса – модели идеального вытеснения.

Гидродинамический режим определяется режимом течения среды в реакторе, для его определения был использован критерий Рейнольдса, характеризующий отношение инерционных сил, возникающих при движении среды, к силам вязкости. Так как движение газа проходит через реактор заполненный насадкой, то значение критерия Рейнольдса рассчитывается по формуле [108], указанной ниже, и при максимальном расходе газа-носителя 3 л/мин равняется:

$$Re = \frac{4w\rho}{a\mu} = \frac{4 * 1,94 * 0,97}{3500 * 32,23 * 10^{-6}} = 66, \quad (5.9)$$

где w – линейная скорость потока, м/с;

ρ – плотность аргона, кг/м³;

μ – динамическая вязкость аргона, Па·с;

a – удельная поверхность частиц материала, находящихся в единице объема, занятого слоем, для спирально-призматической насадки 2x2x0,2 составляет 3500 м²/м³ [109].

Полученное значение критерия Рейнольдса говорит о том, что поток является ламинарным. Для понимания того, возможно ли применять для моделирования реактора модель идеального вытеснения, необходимо оценить коэффициент проницаемости при течении газа в пористой среде.

В реакторе разложения карбаматов использовалась спирально-призматическая насадка с пористостью 0,82 [109]. Поскольку режим течения газа в реакторе является ламинарным, то воспользуемся уравнением Пуазейля[110]:

$$\dot{V} = \frac{\pi d^4 \Delta P}{128\mu l}, \quad (5.10)$$

где \dot{V} – объемный расход, м³/с;

d – диаметр трубы, м;

μ – динамическая вязкость газа, Па·с;

ΔP – перепад давления между концами трубы, Па;

l – длина трубы, м.

С учётом, что объемный расход можно рассчитать через среднюю линейную скорость и площадь сечения:

$$\dot{V} = sw = \frac{\pi d^2}{4\varepsilon_p} w, \quad (5.11)$$

где ε_p – коэффициент пористости насадки.

Переход к средней скорости прохождения газа через поры, можно записать в виде:

$$w = \frac{\varepsilon_p d^2 \Delta P}{32\mu l}. \quad (5.12)$$

По закону Дарси скорость течения потока газа через пористую среду рассчитывается по следующему уравнению:

$$w = -\frac{k}{\mu} \text{grad}P, \quad (5.13)$$

где k – коэффициент абсолютной проницаемости насадки;

$\text{grad}P$ – вектор градиента давления P .

Для нашего случая $\text{grad}P = -\Delta P/l$, так как изменение давления происходит только по одной координате – по длине реактора, поэтому уравнение принимает вид:

$$w = \frac{k \Delta P}{\mu l}. \quad (5.14)$$

Приравнивая скорости потоков по уравнениям 4 и 6, выводим уравнение для получения коэффициента проницаемости:

$$k = \frac{\varepsilon_p d^2}{32}. \quad (5.15)$$

Так как для данной насадки нет характерного диаметра, но есть удельная поверхность, рассчитываемая по уравнению:

$$S_{уд} = \frac{4\varepsilon_p}{d}. \quad (5.16)$$

Подставив значение характерного диаметра через удельную площадь в уравнение для коэффициента проницаемости получаем:

$$k = \frac{\varepsilon_p^3}{2S_{уд}^2} = \frac{0,82^3}{2 * 3500^2} = 2,25 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2. \quad (5.17)$$

При полученных значениях проницаемости с учётом ламинарного течение через пористую структуру можно принять что течение газа в реакторе соответствует модели идеального вытеснения (поток *в* на рис. 63). Уточнение данного параметра будет проводится при моделировании в информационной среде COMSOL Multiphysics (см. раздел 5.5.6). Результаты этих исследований показали, что условия в реакторе очень близки к модели реактора идеального вытеснения.

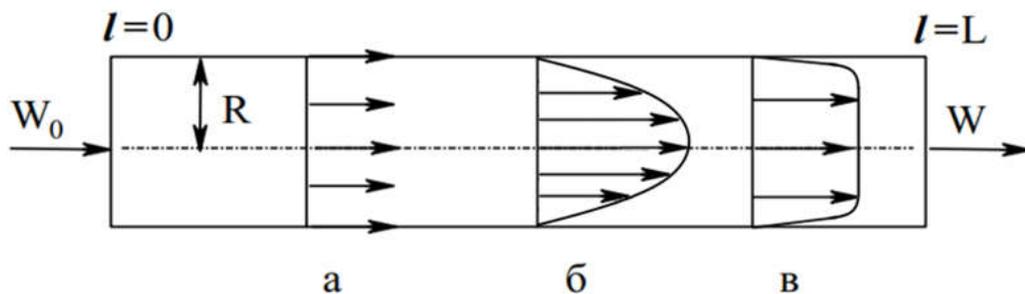


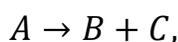
Рисунок 63 – Схема различных режимов потока в реакторе

а – реактор идеального вытеснения, б – ламинарный режим потока, в – турбулентный режим потока или ламинарный режим через пористую насадку

Для построения аналитической модели необходимо вывести уравнения материального и теплового балансов для изучаемого реактора.

5.4.2 Материальный баланс для реактора идеального вытеснения

Схематично реакцию разложения исследуемого карбамата можно представить следующим образом:



А – N-бензил-О-метилкарбамат,

В – бензилизоцианат, С – метанол

Запишем общее уравнение нестационарного массопереноса с источниками.

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + \operatorname{div}(c_j \cdot w) = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i + \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j) \quad (5.18)$$

где c_j – концентрация j-ого продукта, моль/л;

τ_i – время протекания процесса, с;

w – линейная скорость потока, м/с;

v_{ij} – стехиометрический коэффициент вещества в реакции;

r_i – инвариантная скорость i-ой стадии процесса, моль/с;

D_j – коэффициент диффузии вещества, м²/с;

Вследствие отсутствия переноса вещества диффузией и обратного перемешивания ($\operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j) = 0$) изменение концентрации вещества c_j происходит только по координате l , тогда уравнение материального баланса будет иметь вид:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + \frac{\partial(c_j \cdot w)}{\partial l} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i \quad (5.19)$$

В ходе экспериментов поддерживается установившийся температурный профиль, расход газа-носителя и соотношение реагентов, а при обработке результатов учитываются данные, полученные после выхода процесса на стационарный режим, поэтому можно принять $\frac{\partial c_j}{\partial \tau} = 0$, тогда:

$$\frac{d(c_j \cdot w)}{dl} = \sum_{i=1}^p v_{ij} \cdot r_i \quad (5.20)$$

Принимая, что c_j это концентрация карбамата $C_{\text{карб}}$:

$$C_A = \frac{N_{\text{карб}}}{\dot{V}} \quad (5.21)$$

где $N_{\text{карб}}$ – мольный поток карбамата, моль/с;

\dot{V} - объемный поток, л/с.

Следовательно, материальный баланс для простой реакции с изменяющимся объемом

$$\frac{d(w \cdot C_{\text{карб}})}{dl} = -v_{\text{карб}} \cdot r \quad (5.22)$$

Запишем уравнение для скорости химической реакции по карбамату:

$$r_{\text{карб}} = v_{\text{карб}} \cdot r = k \cdot (C_{\text{карб}})^m \quad (5.23)$$

где m - порядок реакции.

И подставив в уравнение (1.3).

$$\frac{d}{dl} \left(w \cdot \frac{N_{\text{карб}}}{\dot{V}} \right) = -k \cdot (C_{\text{карб}})^m \quad (5.24)$$

где $\dot{V}/w = S$ - площадь поперечного сечения.

$$\frac{1}{S} \frac{dN_{\text{карб}}}{dl} = -k \cdot (C_{\text{карб}})^m \quad (5.25)$$

Выражаем концентрацию карбамата через мольный и объемный расход, который зависит от температуры в соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона (5.3). Получаем зависимость (5.26) концентрацию компонента А от температурного профиля по длине реактора и от скорости газа-носителя.

$$C_{\text{карб}} = \frac{N_{\text{карб}}}{\dot{V}} = \frac{N_{\text{карб}} \cdot P_{\text{общ}}}{N_l \cdot R \cdot T(l)} \quad (5.26)$$

Представим зависимость константы скорости реакции от температуры по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT(l)}\right) \quad (5.27)$$

где E_a - энергия активации, Дж/моль.

k_0 - предэкспоненциальный множитель.

Выразим мольный поток вещества А через степень превращения:

$$N_{\text{карб}} = N_{\text{карб}0} \cdot (1 - X_{\text{карб}}) \quad (5.28)$$

Подставив полученные выражения (5.26), (5.27) и (5.28) в уравнение (5.25), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{S} \cdot \frac{d}{dl} (N_{\text{карб}_0} \cdot (1 - X_{\text{карб}})) &= \\ &= - \left(k_0 \cdot \exp \left(- \frac{E}{RT(l)} \right) \right) \cdot \left(\frac{(N_{\text{карб}_0} \cdot (1 - X_{\text{карб}})) \cdot P_{\text{общ}}}{N_I \cdot R \cdot T(l)} \right)^m \end{aligned} \quad (5.29)$$

Раскроем скобки и приведем к наглядному виду:

$$\frac{d}{dl} X_{\text{карб}} = S \cdot (N_{\text{карб}_0})^{m-1} \cdot k_0 \cdot \exp \left(- \frac{E}{RT(l)} \right) \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{N_I \cdot R \cdot T(l)} \right)^m \cdot (1 - X_{\text{карб}})^m \quad (5.30)$$

Таким образом, мы получили в дифференциальном виде зависимость степени превращения вещества А по длине реактора с учетом мольного потока инертного газа, мольного потока А на входе в реактор и температурного профиля.

5.4.3 Тепловой баланс для реактора идеального вытеснения

Ввиду того, что температурный профиль по длине реактора задан и он не зависит от прохождения внутри реактора химической реакции, так как реакция проводится при высоком разбавлении, необходимость составления теплового баланса отпадает. Для математического описания температурного профиля по длине реактора при различных расходах газа-носителя строится полиномиальная функция температуры от длины реактора и объемного расхода инертного газа (5.1) представленная в главе 3. Далее полученный полином подставляется в (5.30).

5.4.4 Определение порядка реакции

Для проводимого процесса с высокой вероятностью можно принять, что порядок реакции равняется первым по следующим причинам:

1. По литературным данным для О-метил-N-метилкарбамата порядок реакции термоллиза в газовой фазе соответствует первому, это можно применить с высокой вероятностью на большую часть алифатических карбаматов.
2. Механизм реакции включает стадию внутримолекулярного отщепления через четырехцентровое промежуточное состояние, представленное на рисунке 64. Таким образом, процесс в большинстве случаев внутримолекулярный и порядок реакции для них чаще равен единице.
3. Процесс проходит в газовой фазе при высоком разбавлении, встреча двух молекул имеет очень низкую вероятность, что также подтверждает применимость первого порядка.

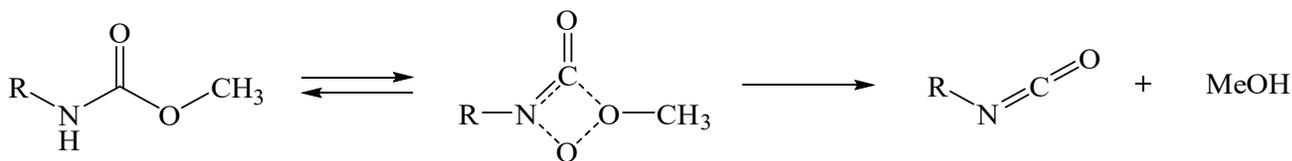


Рисунок 64 – Механизм разложения карбамата

Таким образом, принимается использование для данного процесса первого порядка реакции, а последующие результаты расчётов покажут адекватность сделанного выбора.

5.4.5 Определение кинетических параметров

В выражении (5.30) остаются неизвестными E – энергия активации и k_0 – предэкспоненциальный множитель. Эти параметры являются уникальными для каждого карбамата.

Полученные в ходе экспериментов степени превращения $X_{\text{карб}_{exp}}$ (раздел 5.2) соответствуют рассчитанным степеням превращения в конце реактора $X_{\text{карб}_{расч}}$:

$$X_{\text{карб}_{exp}} = X_{\text{карб}_{расч}} \quad (5.31)$$

Для определения кинетических параметров необходимо представить степень превращения $X_{\text{карб}}$ в виде конечно-разностной аппроксимации. Для решения этой задачи необходимо представить длину реактора в виде набора n отрезков конечной длины и задать степень превращения $X_{\text{карб}_i}$ на каждом отрезке. В таком случае в результате численного интегрирования нелинейного дифференциального уравнения с параметром.

$$X_{\text{карб}_{i+1}} = X_{\text{карб}_i} \left(S \cdot (N_{\text{карб}_0})^{m-1} \cdot k_0 \cdot \exp \left(-\frac{E \cdot 10^3}{R \cdot (T(100 \cdot l_i) + 273)} \right) \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{N_i \cdot R \cdot (T(100 \cdot l_i) + 273)} \right)^m \cdot (1 - X_{\text{карб}_i})^m \right) \cdot h \quad (5.32)$$

$$i = 0..n - 1$$

где h – длина расчетной ячейки, $h = \frac{L}{N}$,

N – число разбиений по длине реактора,

X_0 – начальная степень превращения, $X_0 = 0$.

$$(E, k_0) \tag{5.33}$$

$$\begin{aligned}
 & X_{\text{карб}_0} = 0 \\
 & N = 1000 \\
 & h = \frac{L}{N} \\
 & \text{for } j = 0 \dots N_{\text{exp}} - 1 \\
 & \quad \text{for } j = 0 \dots N - 1 \\
 & \quad \quad l_i = i \cdot h \\
 & \quad \quad fX_{\text{карб}_{i+1}} = X_{\text{карб}_i} + \left(S \cdot (N_{\text{карб}_0})^{m-1} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot 10^3}{R \cdot (T(100 \cdot l_i) + 273)}\right) \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{N_I \cdot R \cdot (T(100 \cdot l_i) + 273)}\right)^m \cdot (1 - X_{\text{карб}})^m \right) \\
 & \quad \quad Z_j = X_{\text{карб}_j} \\
 & \quad \quad \sum (Z - X_{\text{карб}_{\text{exp}}})^2
 \end{aligned}$$

Для получения адекватных результатов с помощью аналитической модели реактора требуется выбрать число разбиений по длине реактора N . При условии, что реакция в реакторе может проходить до степени превращения $X_{\text{карб}} = 1$, и степень превращения в реакторе имеет нелинейную зависимость, число разбиений должно быть минимум на 1 порядок больше, чем точность измерения степени превращения, которая составляет в среднем в экспериментах не более 1% (данные результаты представлены в таблицах 36, 37, 0). Из этого следует, что минимально достаточное число разбиений составляет $N = 1000$. Данное число разбиений не требует больших вычислительных мощностей и позволяет получать величину с требуемой точностью.

Для получения расчётных величин по степени превращения была задана минимизационная функция в программном продукте MathCAD (5.33), позволяющая методом градиентного спуска найти на основе экспериментальных данных (температурный профиль реактора, поток газа-носителя и степени превращения) значения энергии активации E_A и предэкспоненциального множителя k_0 . Разностная схема – явная схема Эйлера. В качестве критерия минимизации в данной функции была использована квадратичная функция потерь двух векторов: экспериментальных данных степени превращения и расчетных данных.

Результаты расчётов с помощью аналитической модели и сравнение их с экспериментальными данными представлены в главе 5.6.

5.5 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТОКА С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА COMSOL MULTIPHYSICS

Ранее в обзоре литературы были рассмотрены современные программные пакеты с помощью которых реализуются различные задачи моделирования. Является интересным моделирование изменения профиля температур по объёму реактора в зависимости от скорости течения газа и других параметров. В исследовании процесса разложения О-метил-N-бензилкарбамата, О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата выбран COMSOL Multiphysics, так как данный программный пакет удобен в использовании и чаще всего применяется для решения комплексных задач.

Уточнение существующей модели с помощью информационной среды COMSOL Multiphysics может позволить в будущем проектировать специализированное оборудование для масштабирования разрабатываемой технологии, а на данном этапе проверить адекватность выбранных допущений при разработке аналитической модели и сравнивать оба варианта расчёта друг с другом и с экспериментальными данными. В то же время аналитическая модель полученная в среде MathCAD является полезной для быстрого расчёта и обработки экспериментальных данных полученных на лабораторной установке. Программный пакет COMSOL Multiphysics — это интегрированная среда численного решения мультифизических задач методом конечных объемов. С помощью данного программного пакета можно решать задачи гидродинамики, электротехники, механики, а также задачи химической кинетики.

Основными задачами при моделировании газофазного метода разложения карбаматов являлись:

- моделирование температурного профиля по длине лабораторного реактора с учетом, разработанной ранее полиномиальной функции;
- сравнение результатов расчета по разработанной аналитической модели с результатами расчета в COMSOL Multiphysics;
- оценка конверсии по длине реактора, при разном расходе аргона и при разной температуре нагрева реактора.

Для решения данных задач следует выделить следующие этапы моделирования:

- разработка математической модели процесса;
- построение геометрической модели потока газовой смеси;
- наложение конечно-элементной сетки;

- выбор моделей реактора в COMSOL Multiphysics;
- настройка расчетного блока;
- проверка адекватности гидродинамического режима;
- обработка результатов.

При моделировании сделаны следующие допущения:

- 1) система является гомогенной;
- 2) рассматриваемая среда – вязкая сжимаемая жидкость;
- 3) температура стенки реактора постоянная;
- 4) не учитывается тепловой эффект реакции, так как концентрация реагентов низкая;
- 5) свойства среды определяются свойствами газа-носителя так как концентрация реагентов низкая;
- 6) порядок реакции равен одному.

5.5.1 Разработка математической модели процесса

Математическая модель процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений: уравнение сохранения массы, уравнение сохранения импульса и уравнения сохранения энергии (уравнение Бернулли и первый закон термодинамики).

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot (\rho Y_1 \vec{v}) = n_1 \cdot r_1 \\ \nabla \cdot (\rho Y_2 \vec{v}) = n_2 \cdot r_1 \\ \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \\ \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\mu k^{-1} \cdot v + \mu \Delta v + \nabla \cdot (\tau^{kl}) \\ \nabla \cdot (\rho C_p \vec{v} T) = \lambda \Delta(T) \end{array} \right. \quad (5.34)$$

- где ρ – плотность газовой фазы, кг/м³ ;
 \vec{v} – вектор скорости газовой фазы, м/с;
 n_1 – количество исходного вещества, моль;
 n_2 – количество продукта, моль;
 r_1 – скорость прямой реакции, моль;
 Y_1 – массовая доля исходного вещества, кг/кг_{см};
 Y_2 – массовая доля продукта, кг/кг;
 μ – динамическая вязкость газовой фазы, Па·с;
 k – проницаемость насадки;
 τ^{kl} – тензор вязких напряжений кг/м·с²;

T – температура газовой фазы, К;

C_p – теплоемкость газовой фазы, Дж/К;

λ – коэффициент теплопроводности среды, Вт/м·К.

Граничные условия модели реактора:

$$\begin{aligned} T(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}, t) &= T_0 \\ T(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) &= T_{\text{пол}} \\ \vec{v}(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}, t) &= \vec{v}_0 \\ \vec{v}(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) &= 0 \\ Y_2(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}, t) &= 0 \end{aligned} \quad (5.35)$$

где $x_{\text{вх}}$ – ось, параллельная направлению потока газа в реакторе;

$y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}$ – оси, перпендикулярные направлению потока газа в реакторе;

t – время;

v_0 – вектор скорости газовой фазы на входе в реактор, м/с;

T – температура газовой смеси, К;

T_0 – температура газовой смеси на входе в реактор, К;

$T_{\text{пол}}$ – полиномиальная функция, описывающая профиль температур, К.

индексы: вх – вход в аппарат, ст – стенка аппарата.

5.5.2 Построение геометрической модели потока газовой смеси

На данном этапе моделирования требуется построить геометрическую модель потока, отражающую процесс термического разложения карбаматов. Построенная геометрическая модель представлена на рисунке 65.

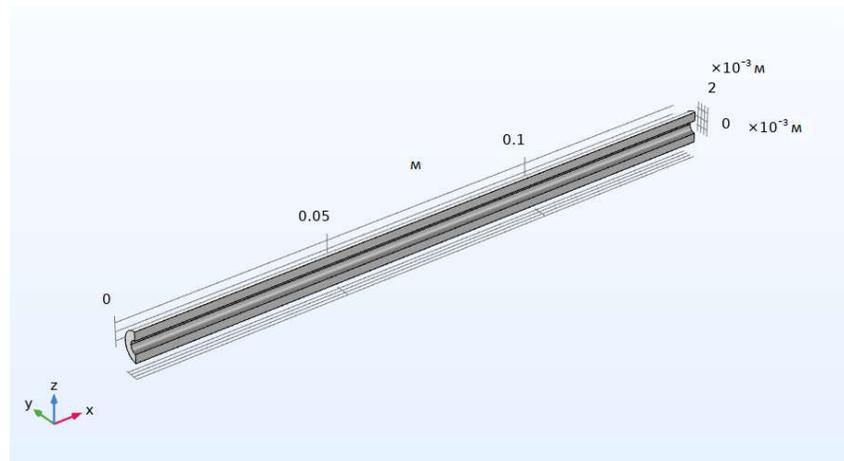


Рисунок 65 – Геометрическая модель газового потока

Данная модель представляет собой полую цилиндрическую трубку, которая ограничена внешней поверхностью – стенкой реактора – и внутренней поверхностью гильзы термопары. Вход потока осуществляется со стороны, где $L = 0$ м, а выход потока

со стороны, где $L = 0,14$ м. Поскольку в процессе расчета соблюдается симметрия, было принято решение поделить модель пополам для снижения времени расчета сетки модели.

5.5.3 Наложение конечно-элементной сетки

После построения геометрической модели требуется наложение сетки модели. При построении сетки модели учитывалось качество данной сетки с помощью показателя «Скошенность». Данный показатель является универсальным способом оценки качества сеток и основан на равноугольном перекосе. Для всех показателей качества, значение «1» является наилучшим возможным и указывает на оптимальный элемент. Основными параметрами в данном показателе качества являются параметры «Минимальное качество элемента» и «Среднее качество элемента». Изначально была выбрана автоматическая сетка «Крупная», которая впоследствии сравнивалась с «Нормальная», «Плотная» и «Уплотненная». Результаты сравнений представлены в таблице 39.

Таблица 39 – Сравнение сеток геометрической модели

Сетка	Параметр «Минимальное качество элемента»	Параметр «Среднее качество элемента»	Количество фигур	Время расчета, с
Крупная	0,04797	0,6981	58690	145
Нормальная	0,132	0,7014	156879	242
Плотная	0,09916	0,6823	316857	320
Уплотненная	0,1151	0,6911	852520	600

Как видно из таблицы, сетка «Нормальная» является наилучшей, так как имеет более высокие параметры «Минимальное качество элемента» и «Среднее качество элемента» с оптимальным временем расчета в 242 секунды.

Построенная сетка представлена на рисунке 66.

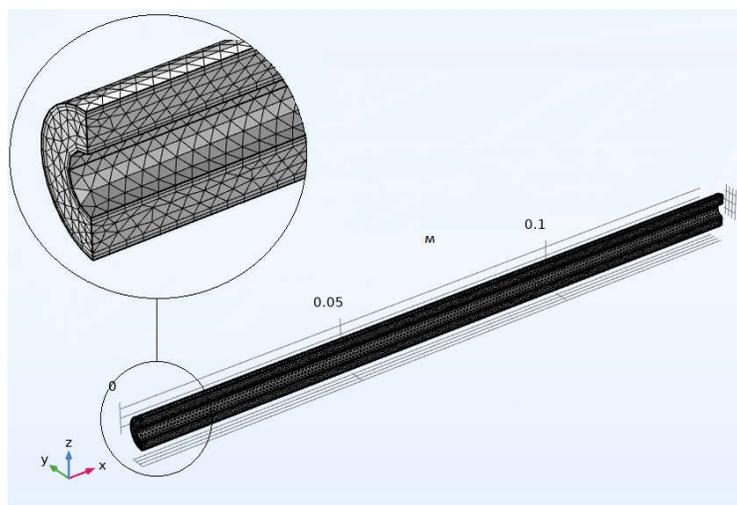


Рисунок 66 – Изображение сетки геометрической модели

Данная сетка состоит из 156879 элементов. Фигуры элементов представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Количество фигур, используемых при построении сетки

Фигура	Количество
Тетраэдр	121191
Призма	35688
Треугольник	22316
Четырехугольник	2216
Края	1662
Вершина	12

Таким образом, усредненный объем элементарной реакционной ячейки созданной модели составляет менее 0,028 мм³.

5.5.4 Выбор моделей реактора в COMSOL Multiphysics

На данном этапе моделирования, требуется выбрать модель реактора для расчета. Для расчета разбавленных сред, таких как процесс газофазного термоллиза карбаматов в среде аргона, используется интерфейс «Перенос растворенных веществ».

$$r = -\nabla(D_i \nabla c_i) + \vec{v} \cdot \nabla c_i \quad (5.36)$$

где c_i – концентрация i -ого продукта, моль/л;

\vec{v} – вектор скорости потока газовой фазы, м/с;

r – скорость реакции, моль/м³·с.

D_i – коэффициент диффузии вещества, м²/с.

Так как степень превращения вещества зависит от температуры процесса и в реакторе использовалась спирально-призматическая насадка, то был выбран интерфейс «Перенос тепла в пористых средах». Данный интерфейс описывается следующим уравнением:

$$\nabla \cdot (\rho C_p \vec{v} T) - \lambda \nabla T = Q \quad (5.37)$$

где C_p – теплоемкость газовой фазы, Дж/кг · К;

ρ – плотность газовой фазы, кг/м³;

λ – коэффициент теплопроводности среды, Вт/м·К;

Q – источник тепла, Вт/м³.

Химическая кинетика представлена интерфейсом «Химия». В данном интерфейсе используется уравнение Аррениуса

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.38)$$

где k – константа скорости реакции;
 k_0 – предэкспоненциальный множитель;
 T – температура, К;
 R – газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К.

Для расчета поля течения в пористой области использованы уравнения из интерфейса «Уравнения Бринкмана».

$$\nabla \cdot (\overline{\rho \vec{v}}) / \varepsilon_p = -\mu k^{-1} \cdot \vec{v} + \mu \Delta \vec{v} + \varphi \quad (5.39)$$

где μ – динамическая вязкость газовой фазы, Па·с;
 ε_p – пористость насадки;
 k – проницаемость насадки;
 φ – объемные силы.

Связывание уравнений осуществляется с помощью мультифизического узла «Сцепление потока», включающий себя два узла: «Сцепление потока 1» для связывания двух интерфейсов, а именно: «Уравнения Бринкмана» и «Перенос тепла в пористых средах», и «Сцепление потока 2» связывающий «Уравнения Бринкмана» и «Перенос растворенных веществ».

5.5.5 Настройка расчетного блока

В качестве расчётного блока используется сегрегированный расчетный блок «Разделенный». Для решения системы линейных алгебраических уравнений, которая получается после дискретизации, используется алгебраический сеточный метод (AMG), который автоматически рекомендован при использовании предустановленной обычной сетки «Нормальная», в связи с высоким количеством узлов сетки и степеней свобод, что не подходит при расчете с использованием прямых расчетных блоков, так как при использовании последних существенно увеличивается время расчета.

При использовании команды «Получить начальное значение» создается набор данных, которые сохраняются в результате решения и выводятся на графики. Типы графиков определяются уравнениями интерфейсов, которые были выбраны при создании

модели реактора, а именно интерфейсы «Уравнения Бринкмана», «Перенос тепла в пористых средах» и «Перенос растворенных веществ».

Для расчета средних значений конверсии и температуры по сечению реактора в расчётном блоке была настроена операция поиска усредненных параметров системы на равных промежутках по длине реактора. Таким образом, расчет с применением усреднения позволило упростить процесс общего пересчета созданной модели при различных параметрах процесса.

5.5.6 Проверка адекватности гидродинамического режима

Выбранный в разделе 5.4.1 алгоритм проверки гидродинамической модели, включал в себя верификацию данных полученных в экспериментах с результатами расчёта с помощью математической модели в информационной среде COMSOL Multiphysics. В качестве сравнительных данных выбраны профили температур на поверхности гильзы термопары в реакторе при различных скоростях газа-носителя и максимальных температурах.

Результаты сравнения экспериментальных данных с расчётными значениями представлены на рисунке 67. Из этих графиков можно увидеть аналогичное смещение профиля температур по направлению потока в центре реактора с увеличением скорости газа-носителя, включающее смещение максимума температур по длине реактора. Это наглядно показывает адекватность разработанной математической модели с помощью программного продукта COMSOL Multiphysics. Также очень полезным инструментом является возможность представления профиля температур по продольному сечению реактора, которое позволяет увидеть профиль изменения температур по всему объему оборудования, выявить наличие зон перегрева и помочь конструкторам при масштабировании оборудования в вопросах их минимизации. Профили температур при расходе газа-носителя 0,05, 1,5 и 3,0 л/мин при 600°C представлены на рисунке 68.

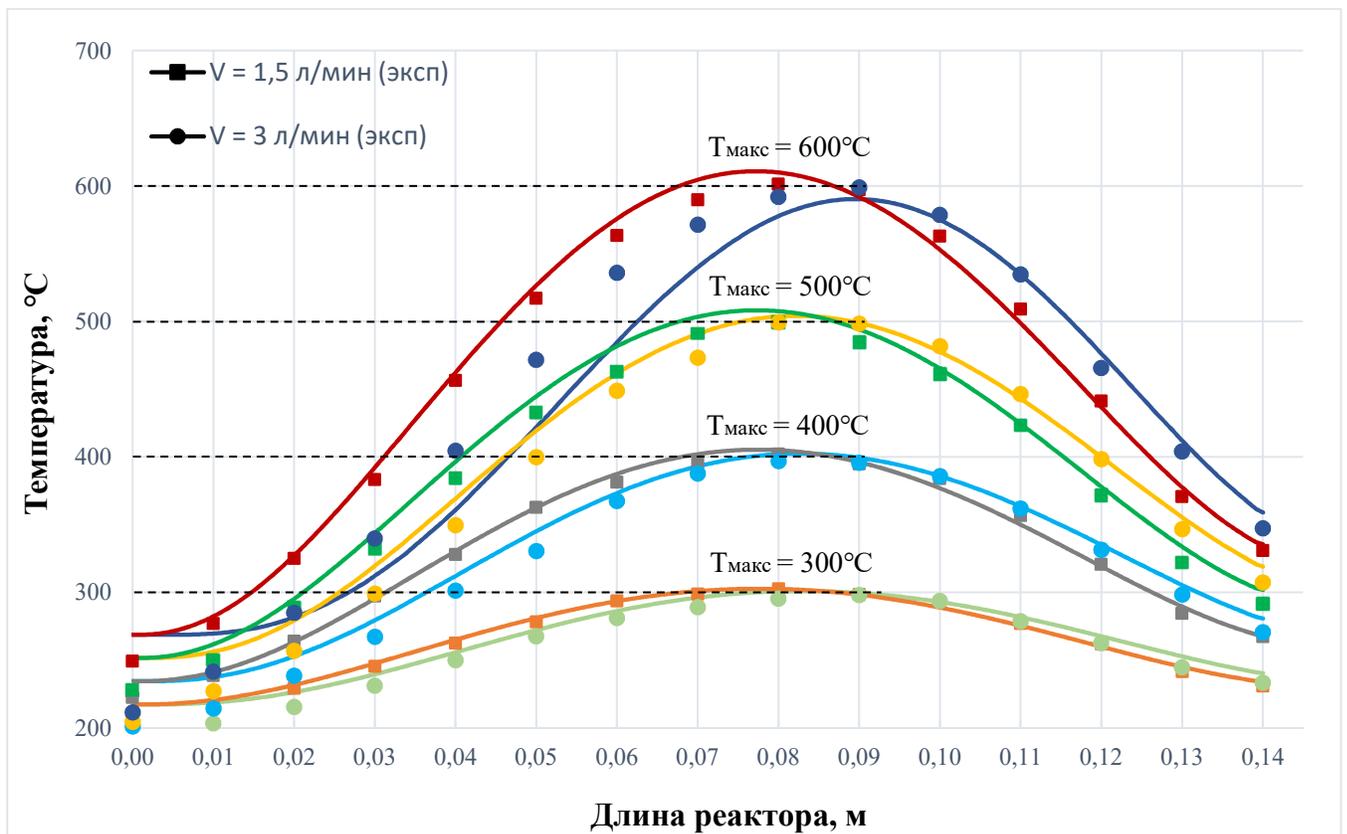


Рисунок 67 – Сравнение экспериментально полученных профилей температур по длине реактора при разных температурных режимах и скорости газа-носителя (точки на графике) с профилями, полученными при расчете в COMSOL Multiphysics (линии)

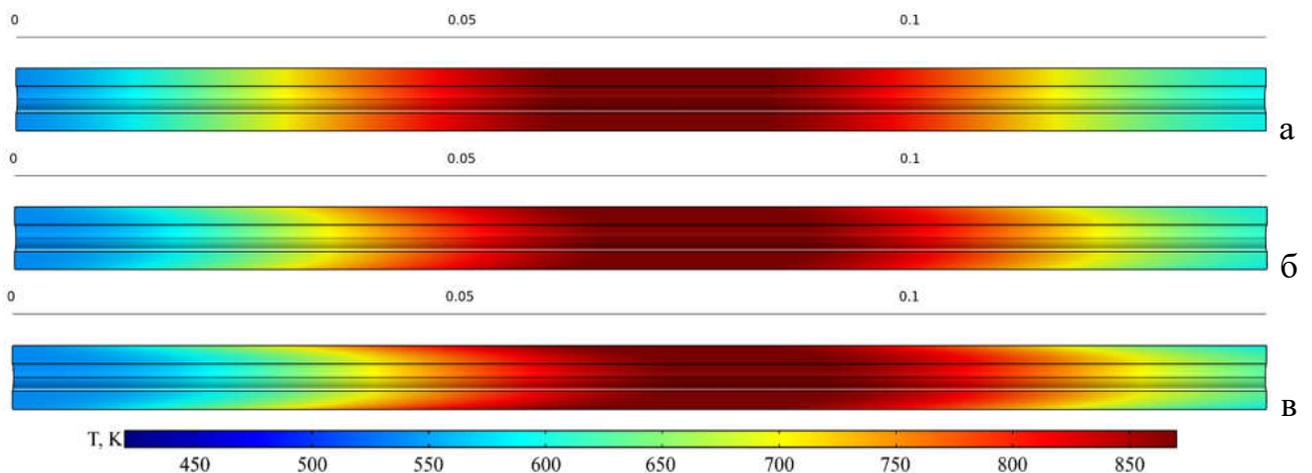


Рисунок 68 – Температурный профиль и степень превращения по длине реактора при температуре 600°C и расходе газа-носителя 0,05 (а), 1,5 (б) и 3,0 (в) л/мин

На рисунке 69 представлена зависимость скорости течения газа-носителя по поперечному сечению реактора, полученная с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics. На графике показана также средняя скорость по сечению.

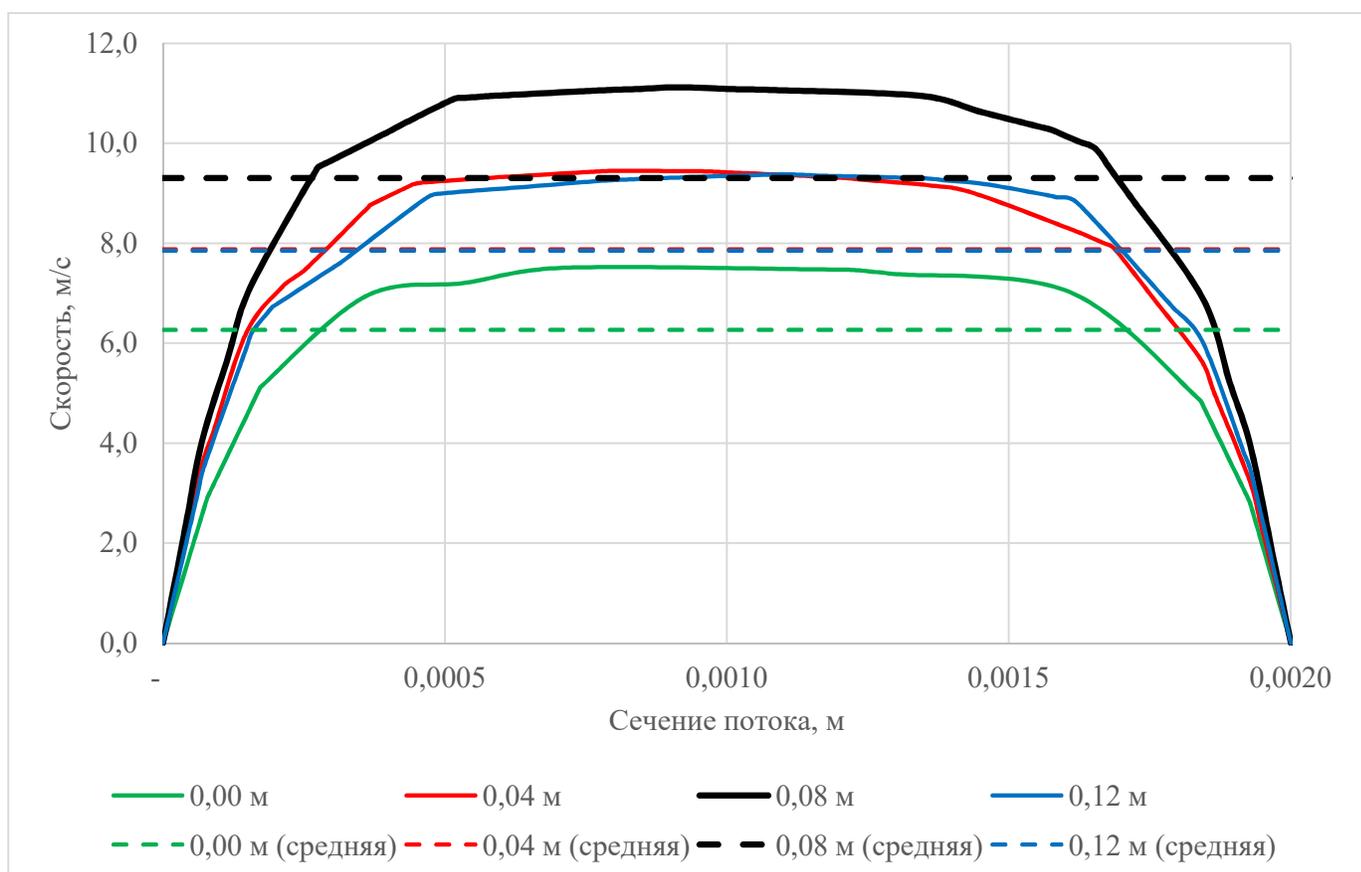


Рисунок 69 – Профиль скоростей по поперечным сечениям реактора

Эти данные так же подтверждают допущение о применимости реактора идеального вытеснения для изучения кинетики процесса с помощью аналитической модели.

5.5.7 Обработка результатов

Основной задачей моделирования являлось сравнение экспериментальной степени превращения с результатами по степени превращения, рассчитанных с помощью разработанной математической модели в информационной среде COMSOL Multiphysics. Исходные данные для вычислительных экспериментов представлены в таблице 41. Кинетические параметры были получены с помощью ранее разработанной математической модели.

Стоит отметить, что температура смеси газов на входе в реактор внутри среды COMSOL Multiphysics также задается в качестве отдельного параметра. Изначально предполагалось использовать значение температуры узла преднагрева равное 200°C, однако результаты моделирования показали неприменимость такого решения, так как температура входящего потока также зависела от максимальной температуры в реакторе и расхода газа – носителя. Последнее объясняется тем, что тепловая энергия передается по металлическому корпусу реактора и вызывает нагрев части зоны преднагрева. Для

корректного описания температуры входящего потока применили полиномиальное уравнение температурного профиля, приведенное в разделе 5.2.2.

Таблица 41 – Исходные данные для вычислительных экспериментов

Параметр	Эксперимент по термическому разложению		
	О-метил-N-бензил-карбамата	О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамата	О-метил-N-циклогексил-карбамата
Молекулярная масса компонента карбамата, г/моль	165,19	131,17	157,21
Молекулярная масса компонента изоцианата, г/моль	133,15	99,13	125,17
Молекулярная масса компонента метанола, г/моль	32,04		
Молекулярная масса компонента аргона, г/моль	39,95		
Энергия активации, кДж/моль	58,8	52,0	55,4
Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹	$5,99 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^4$	$2,15 \cdot 10^4$
Максимальная температура нагрева в середине реактора, °С	250-600		
Расход газа-носителя, л/мин	0,05-3,0		

Для каждого проводимого эксперимента с помощью разработанной математической модели в информационной среде COMSOL Multiphysics, построены графики средних по поперечному сечению величин температур и степени превращения, а также продольные сечения реактора для наглядного представления изменения скорости химической реакции и степеней превращения по всему объему реактора. Результаты вычислительных экспериментов термолиза карбаматов представлены на рисунках 70 – 83.

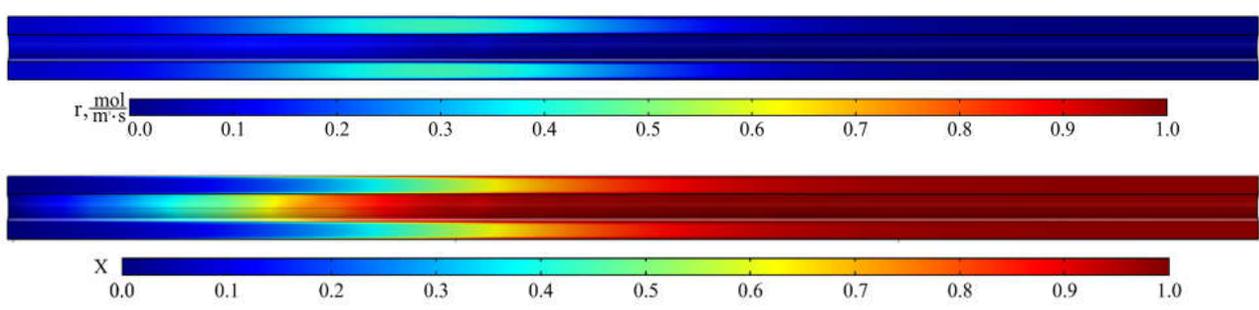
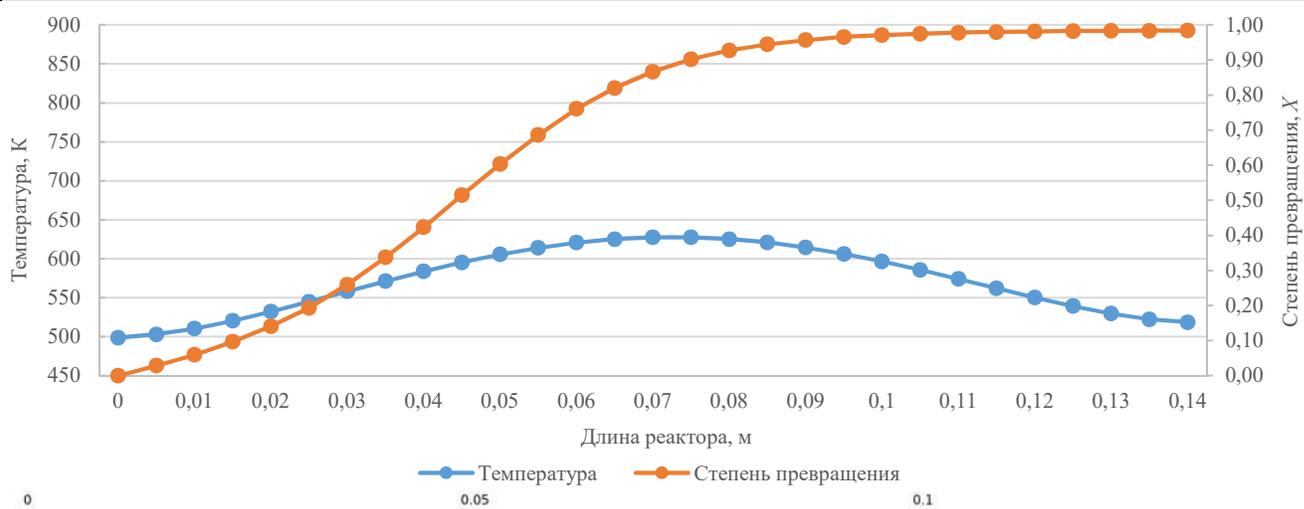


Рисунок 70 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БНОм_350_18 ($T_{\max}=350^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,05$ л/мин)

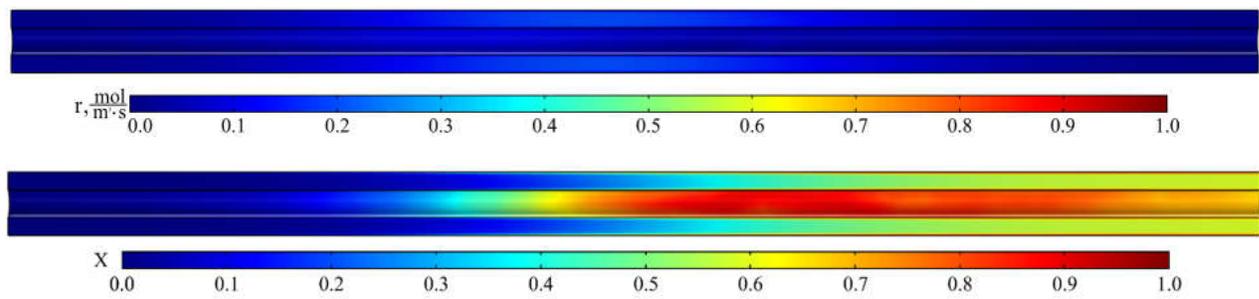
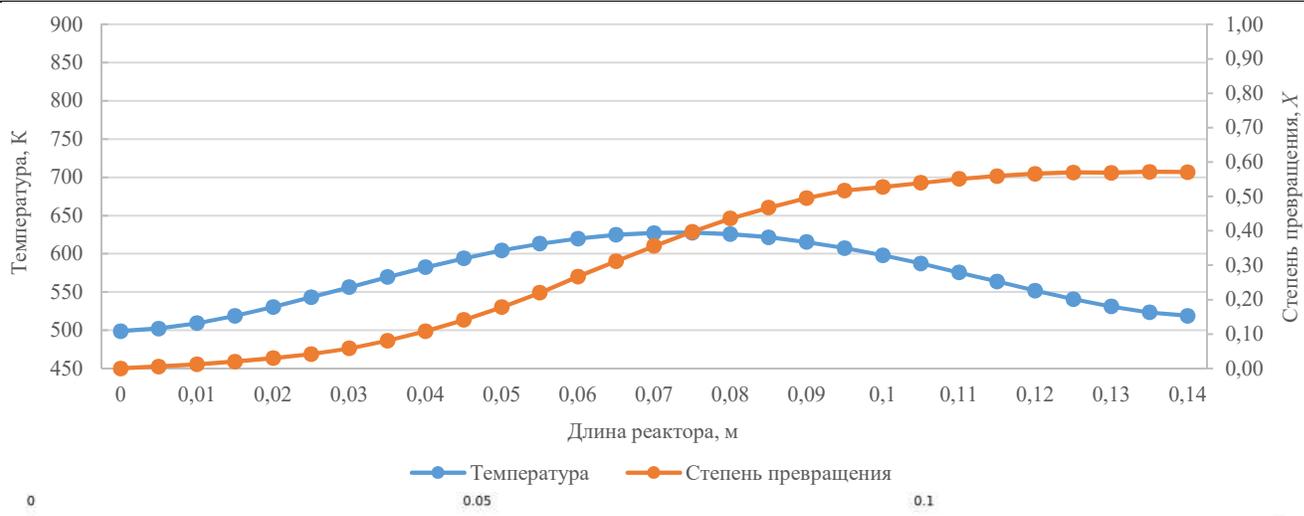


Рисунок 71 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БНОм_350_40 ($T_{\max}=350^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,25$ л/мин)

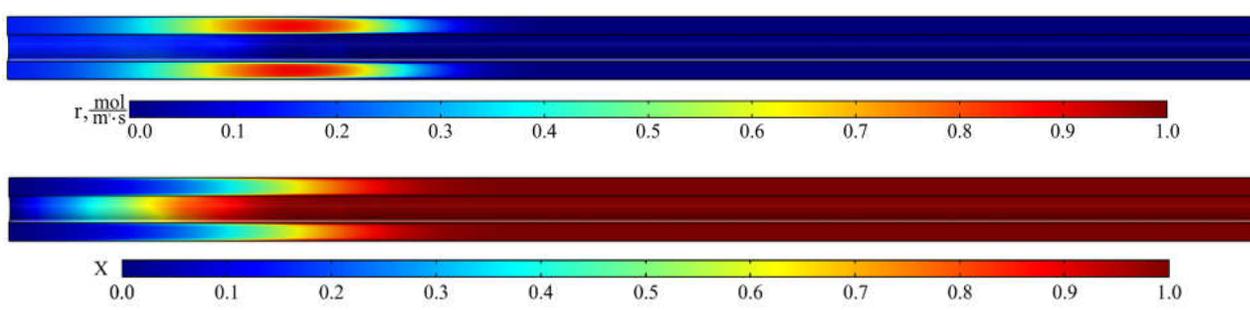
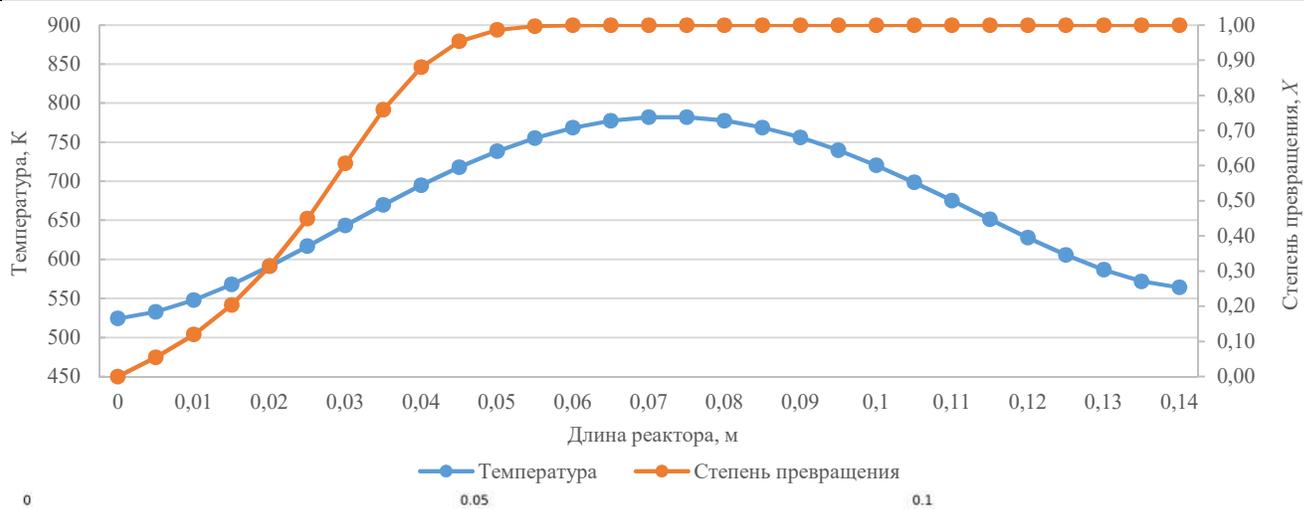


Рисунок 72– Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БНОм_500_19 ($T_{\max}=500^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,05$ л/мин)

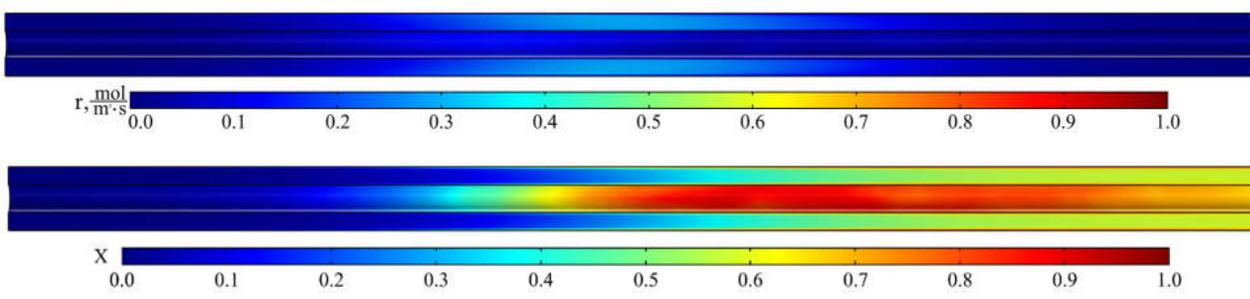
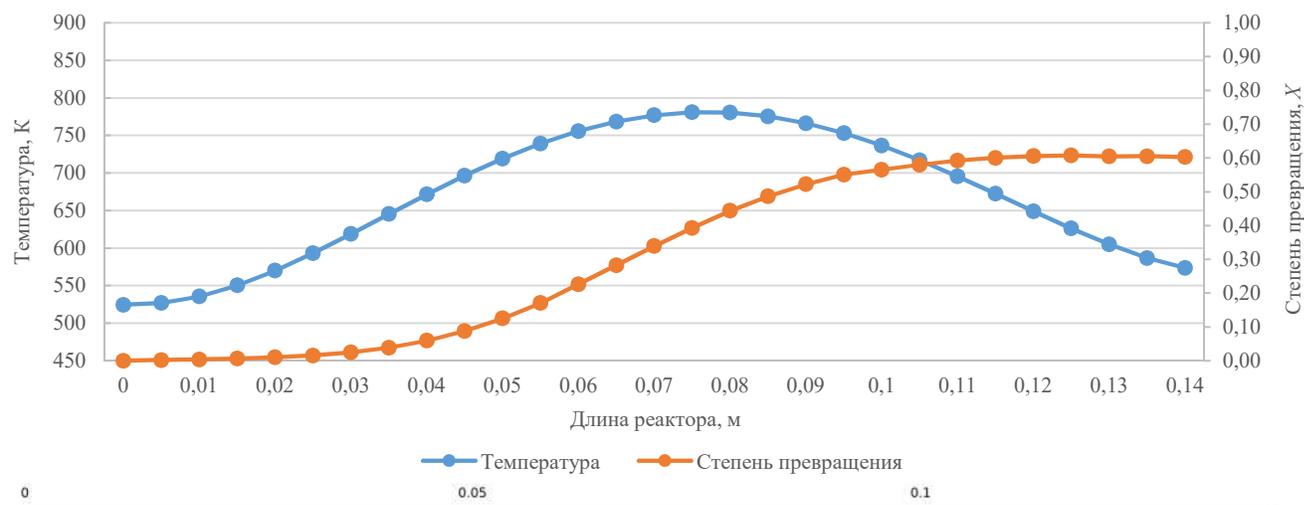


Рисунок 73– Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БНОм_500_43 ($T_{\max}=500^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=1,5$ л/мин)

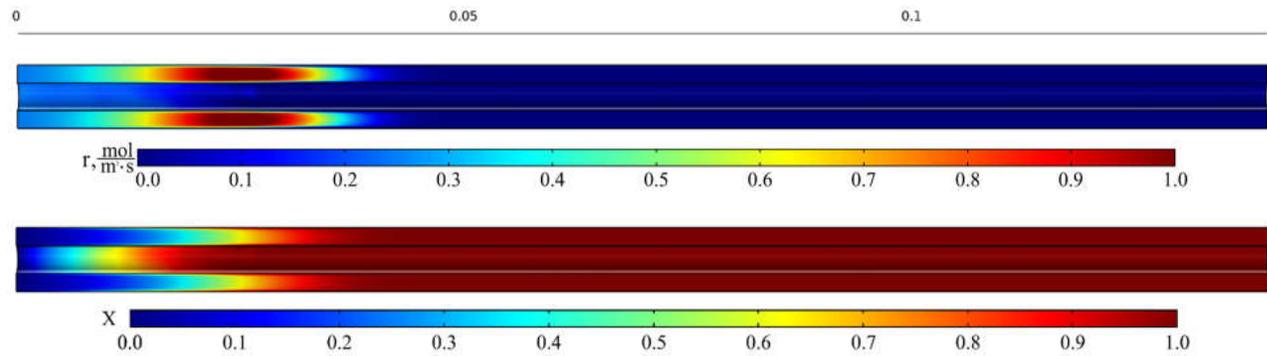
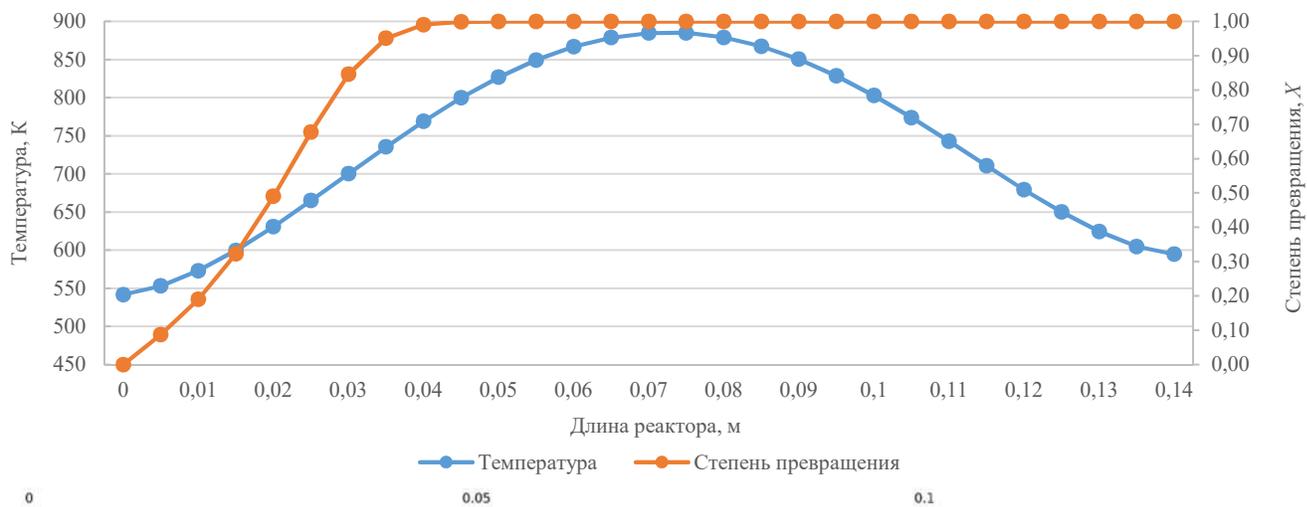


Рисунок 74 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БНОм_600_23 ($T_{\max}=600^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,05$ л/мин)

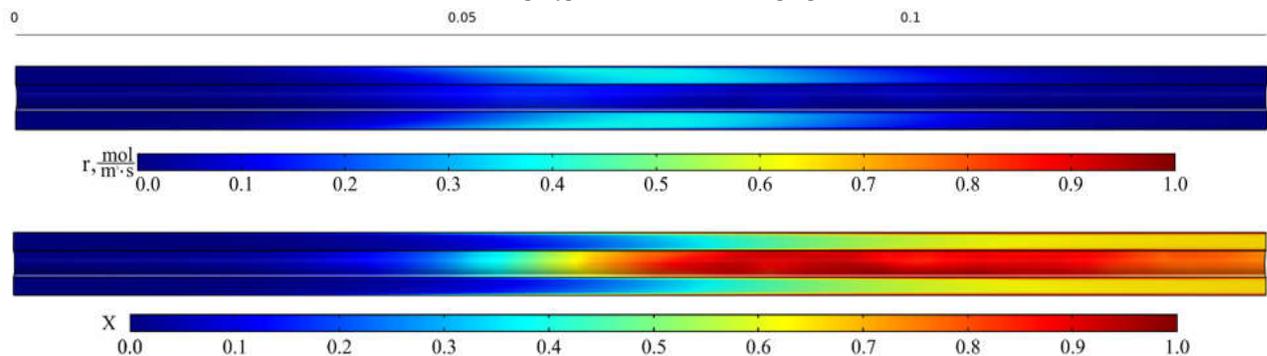
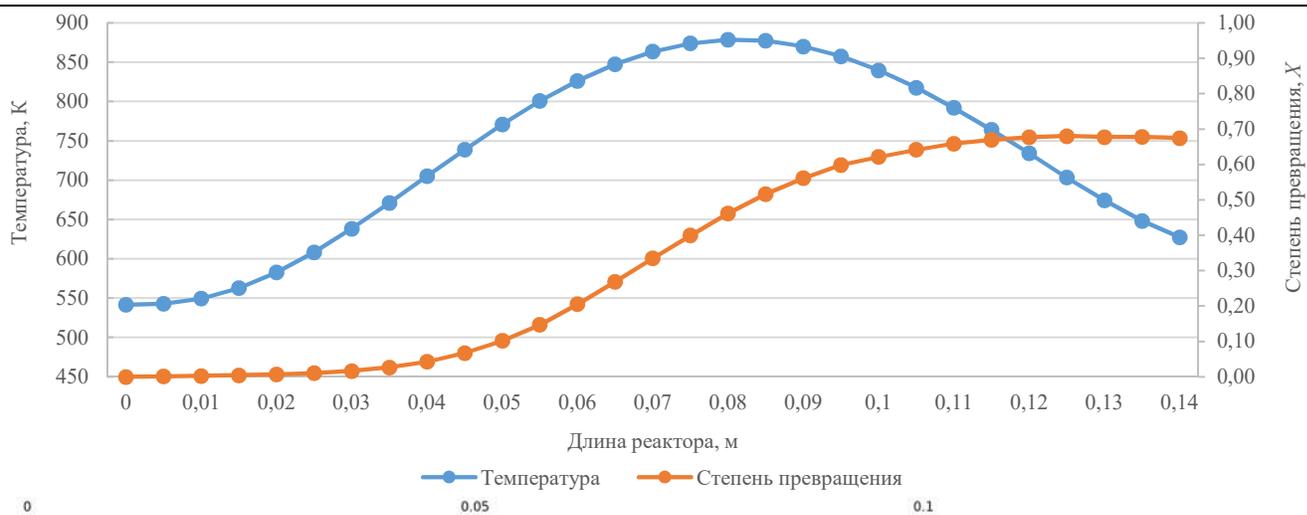


Рисунок 75 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БНОм_600_37 ($T_{\max}=600^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=3,0$ л/мин)

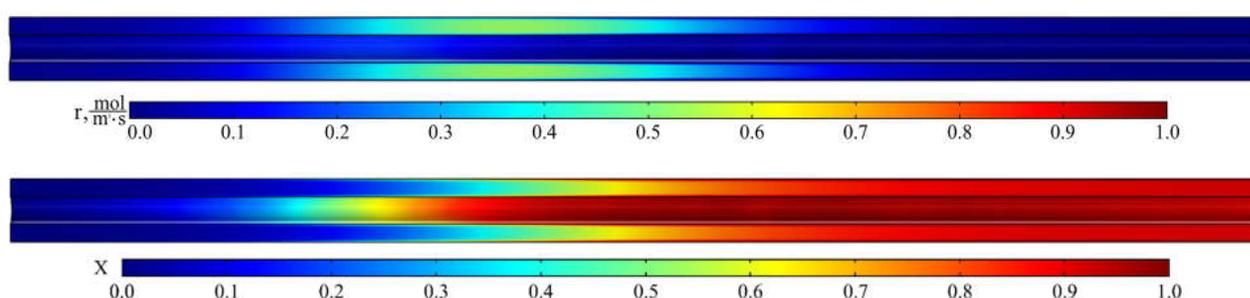
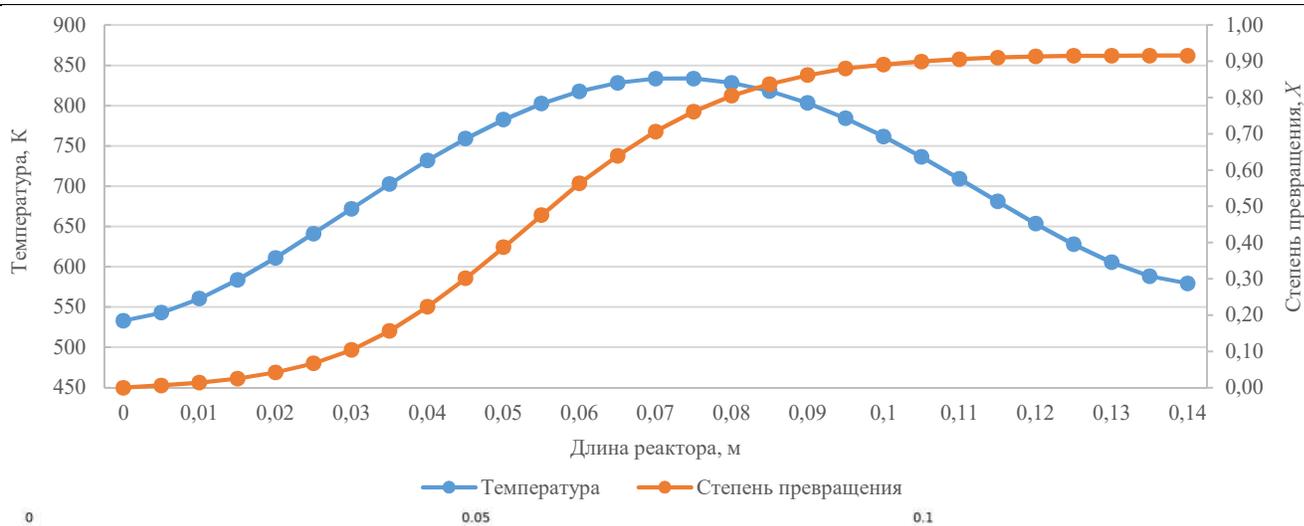


Рисунок 76– Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БтОм_550_71 ($T_{\max}=550^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,05$ л/мин)

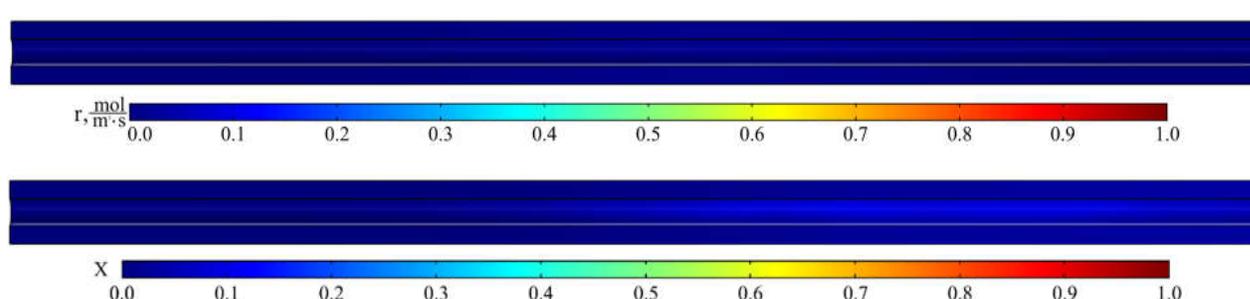
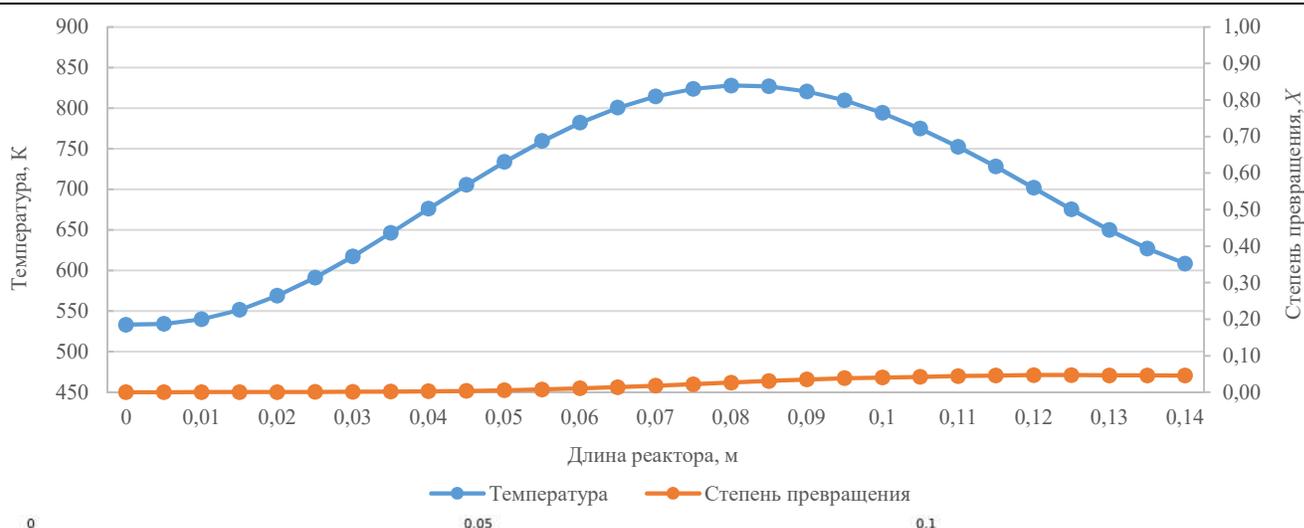


Рисунок 77 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БтОм_550_69 ($T_{\max}=550^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=3,0$ л/мин)

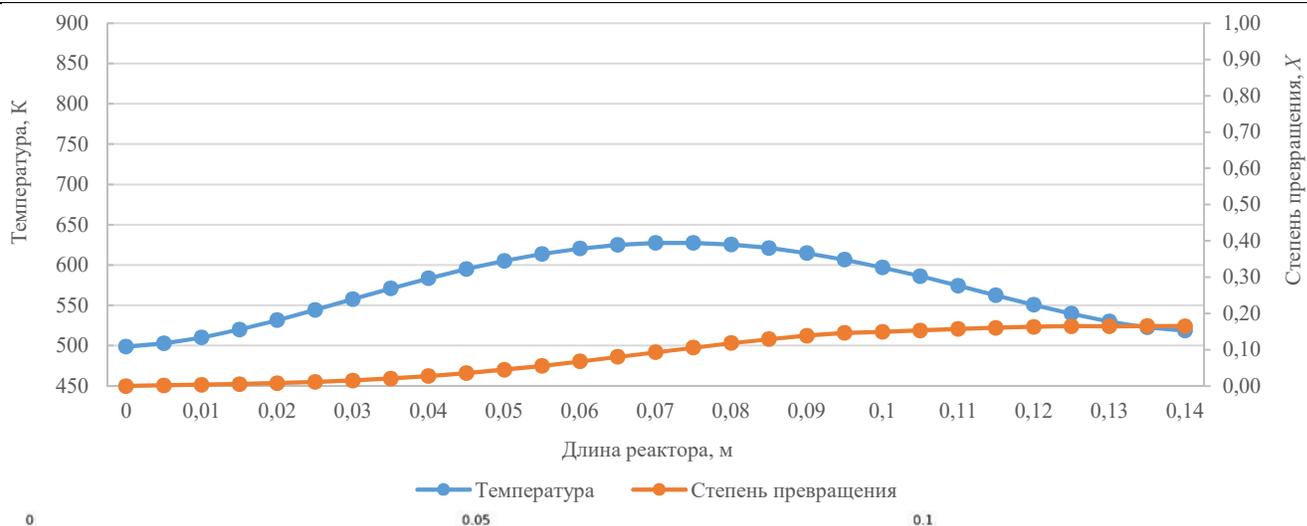


Рисунок 78– Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БтОм_350_72 ($T_{\max}=350^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,1$ л/мин)

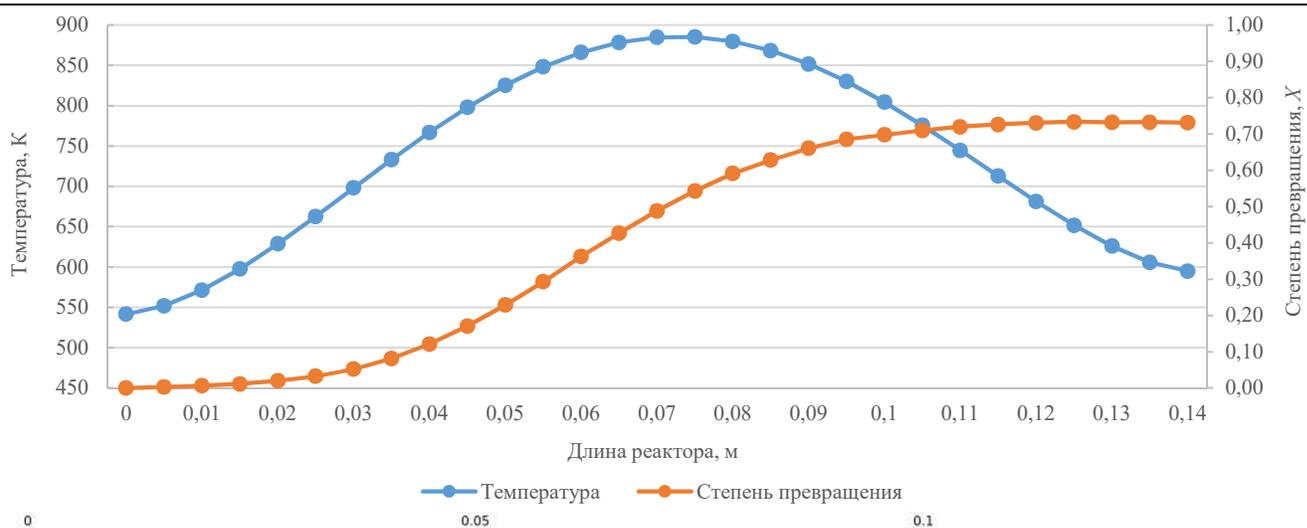


Рисунок 79 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента БтОм_600_82 ($T_{\max}=600^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,15$ л/мин)

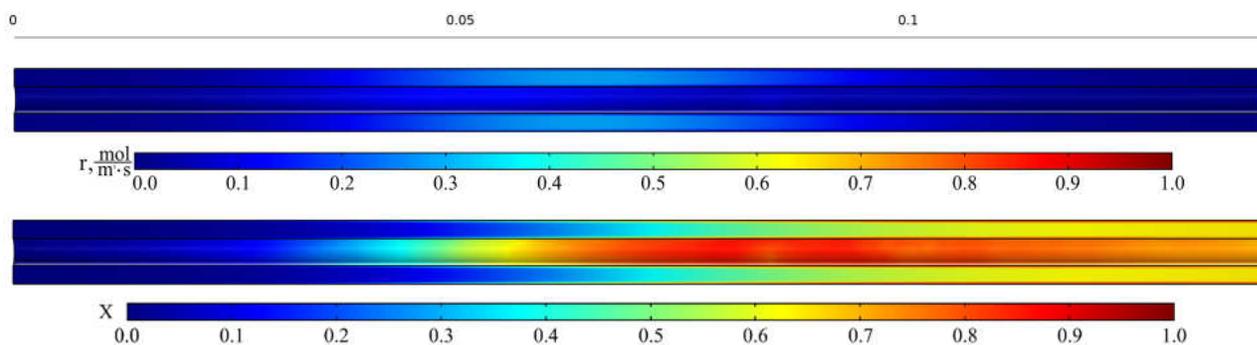
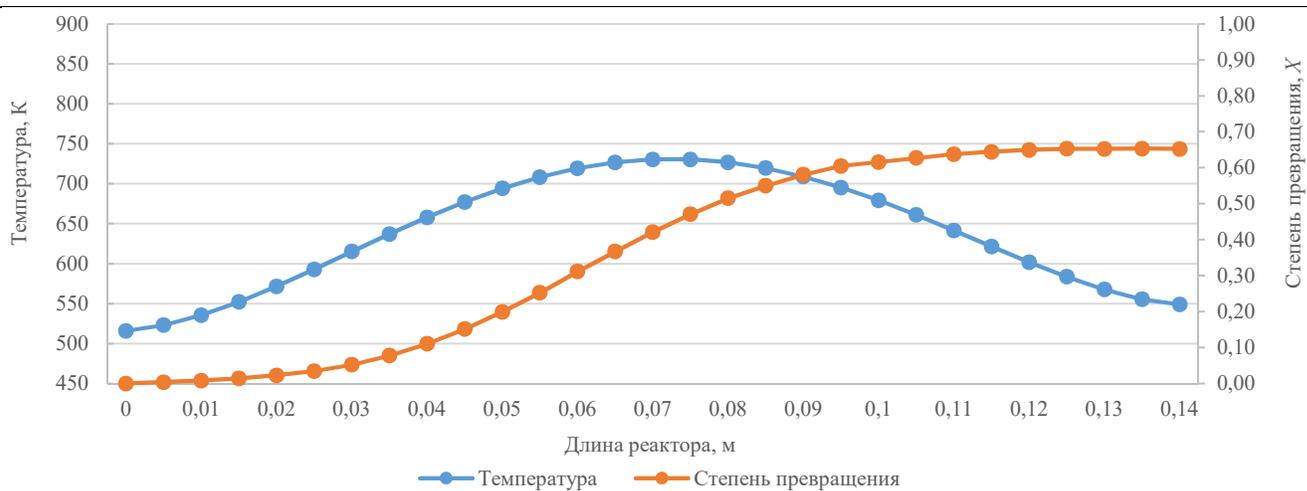


Рисунок 80 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента цГОм_450_116 ($T_{\max}=450^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,05$ л/мин)

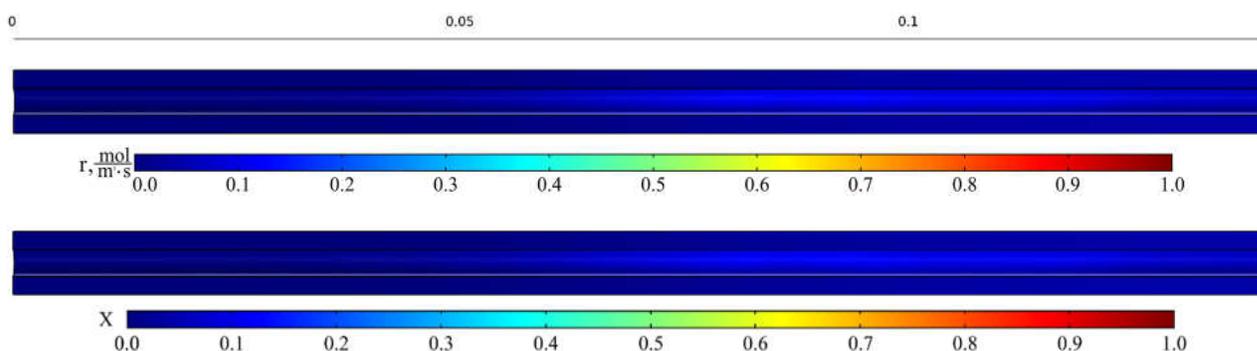
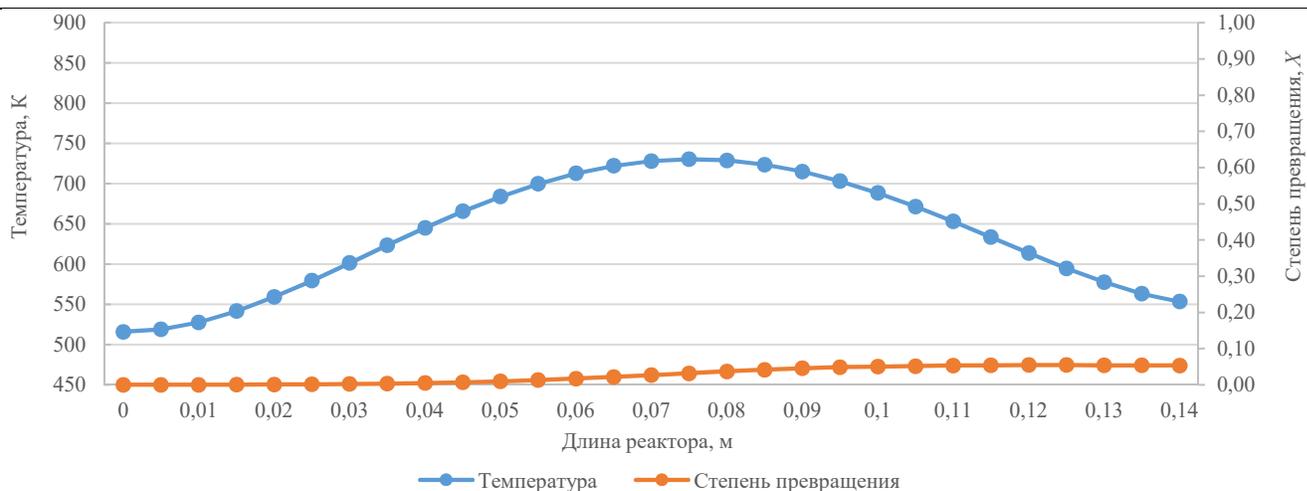


Рисунок 81 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента цГОм_450_127 ($T_{\max}=450^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=1,0$ л/мин)

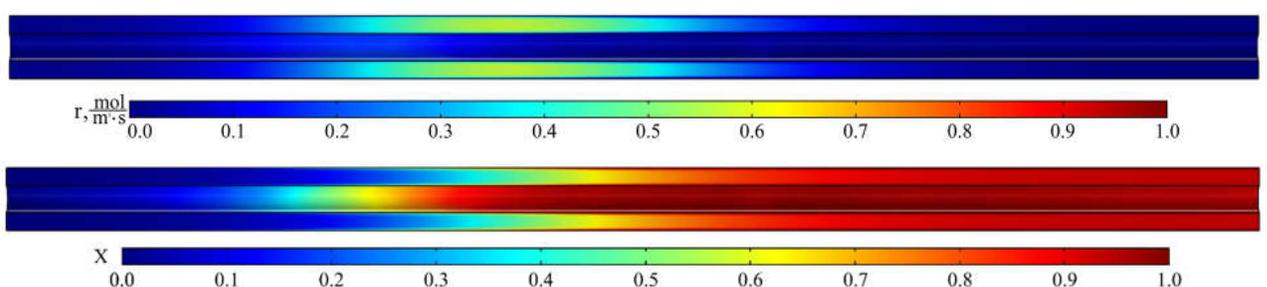
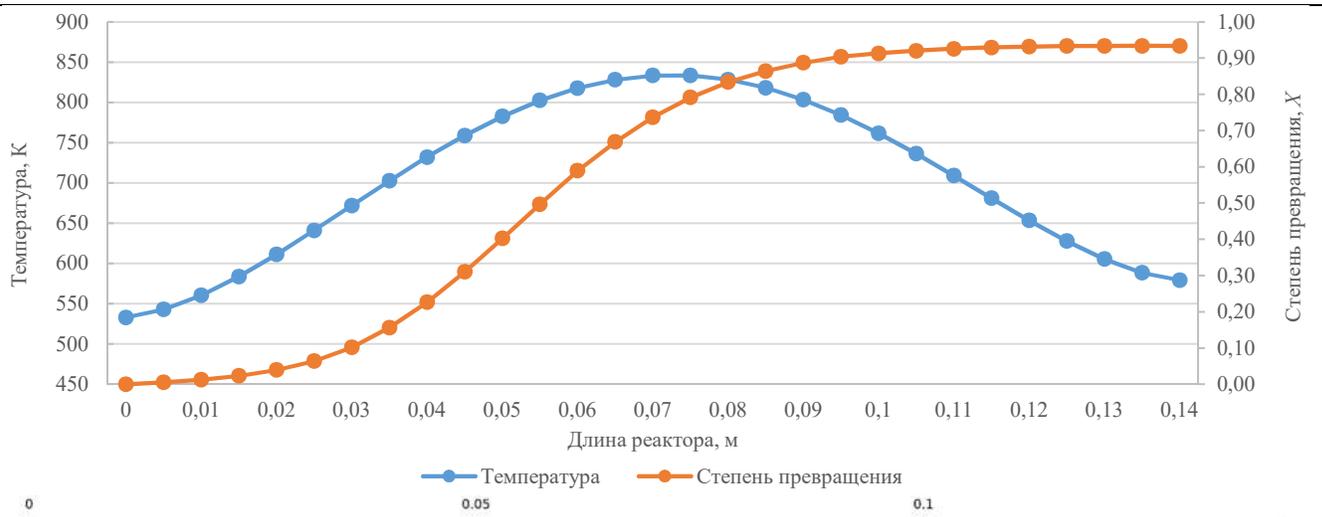


Рисунок 82 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента цГОм_550_120 ($T_{\max}=550^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=0,05$ л/мин)

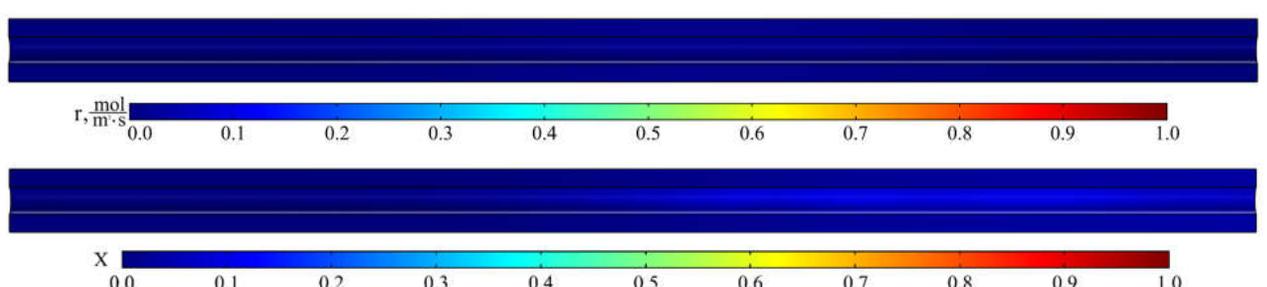
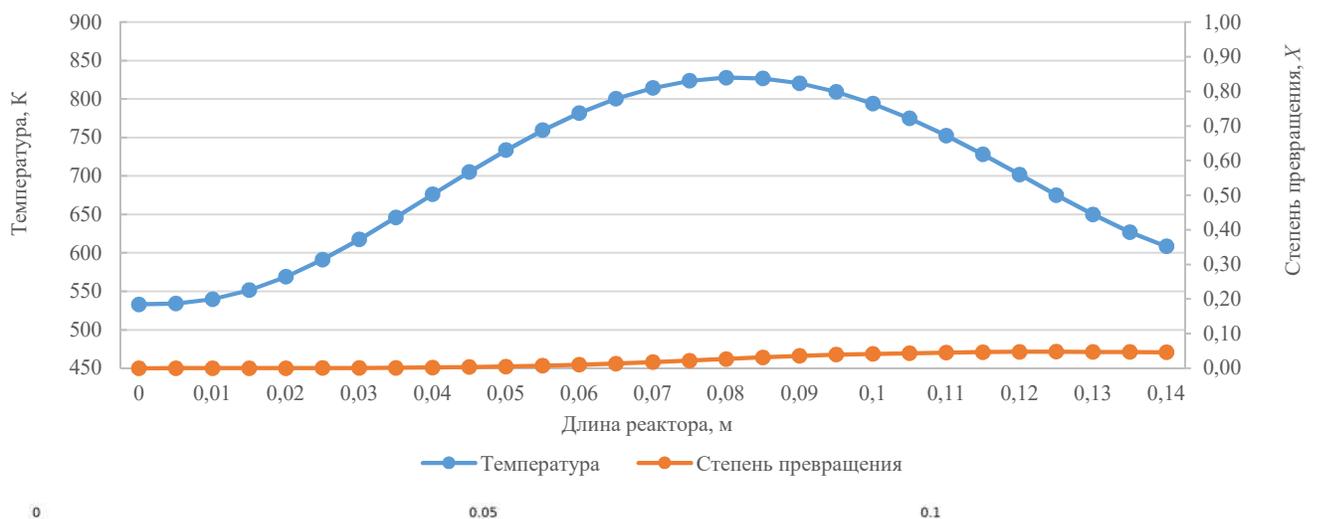


Рисунок 83 – Профиль скорости реакции и степени превращения по длине реактора для эксперимента цГОм_550_129 ($T_{\max}=550^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}=3,0$ л/мин)

Стоит отметить эффект, указывающий на высокую степень превращения в объеме рядом с внутренней стенкой реактора и с поверхностью гильзы термопары. Это связано с низкой скоростью движения газа-носителя и как следствие увеличением времени пребывания исходного карбамата в данных точках. За счёт поперечного перемешивания концентрация компонент выравняется и, как следствие, на выходе из реактора степень превращения выравняется по всему сечению.

Таблица 42 – Перечень экспериментов для сравнения по профилям скорости реакции и степени превращения

№	Сравнительная пара	Исходное вещество	$T_{max}, ^\circ C$	\dot{V} , л/мин	Степень превращения, %
1	БнОм_350_18	О-метил-N-бензил-карбамат	350	0,05	0,927
	БнОм_350_40		350	0,25	0,436
2	БнОм_500_19		500	0,05	0,922
	БнОм_500_43		500	1,50	0,549
3	БнОм_600_23		600	0,05	0,985
	БнОм_600_37		600	3,00	0,577
4	БтОм_550_71	О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)-карбамат	550	0,05	0,957
	БтОм_350_72		550	3,00	0,090
5	БтОм_600_82		350	0,10	0,202
	БтОм_550_69		600	0,15	0,601
6	цГОм_450_116	О-метил-N-циклогексил-карбамат	450	0,05	0,781
	цГОм_450_127		450	1,00	0,117
7	цГОм_550_120		550	0,05	0,739
	цГОм_550_129		550	3,00	0,093

Так же на графиках представлены зоны при которых химическая реакция проходит с наибольшей скоростью. Можно отметить что при низких скоростях газа-носителя и высоких температурах можно наблюдать одинаковую степень превращения на выходе из реактора, но в тоже время внутри реактора вытеснения картина может кардинально отличаться. Это важно учитывать при проектировании реакторов большего объема, где равномерность температур и скорости реакции по сечению реактора является критически важными. На графиках можно видеть, что при малых расходах газа-носителя зона с высокой скоростью химической реакции расположена ближе ко входу в реактор и представляет собою относительно узкий интервал в реакторе, тогда как при увеличении расхода зона становится соответствующей зоне максимальной температур и при этом наблюдается расширение зоны, вследствие чего происходит снижении величины максимальной скорости реакции.

5.6 СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА В РЕАКТОРЕ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНЫХ ПАКЕТОВ MATHCAD И COMSOL MULTIPHYSICS С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Математическое моделирование подразумевает замену исследуемого процесса или устройства соответствующей математической моделью с применением современного вычислительного оборудования и дальнейшее изучение модели методами вычислительной математики.

На основании полученных экспериментальных данных и расчётных значений аналитической и математической моделей проведён анализ на степень корреляции данных и адекватность полученных моделей.

Таблица 43 – Сравнение экспериментальной степени превращения О-метил-N-бензил-карбамата с данными, полученными с помощью вычислительных экспериментов

№	Шифр эксперимента	Температура нагрева, °С	Расход газа, л/мин	Степень превращения экспериментальная	Степень превращения в MathCAD	Степень превращения в COMSOL
1	БНОм_250_38	250	0,08	0,286	0,316	0,386
2	БНОм_300_39	300	0,15	0,351	0,393	0,473
3	БНОм_350_18	350	0,05	0,927	0,967	0,984
4	БНОм_350_40	350	0,25	0,436	0,486	0,571
5	БНОм_400_20	400	0,05	0,919	0,999	1,000
6	БНОм_400_41	400	0,40	0,526	0,566	0,663
7	БНОм_450_21	450	0,05	0,930	1,000	1,000
8	БНОм_450_42	450	0,75	0,627	0,556	0,661
9	БНОм_500_19	500	0,05	0,922	1,000	1,000
10	БНОм_500_43	500	1,50	0,549	0,493	0,603
11	БНОм_550_22	550	0,05	0,972	1,000	1,000
12	БНОм_550_44	550	2,50	0,413	0,473	0,595
13	БНОм_600_23	600	0,05	0,985	1,000	1,000
14	БНОм_600_24	600	0,08	0,995	1,000	1,000
15	БНОм_600_26	600	0,15	0,979	1,000	1,000
16	БНОм_600_27	600	0,20	0,967	1,000	1,000
17	БНОм_600_29	600	0,30	0,953	1,000	0,999
18	БНОм_600_30	600	0,40	0,924	0,999	0,999
19	БНОм_600_31	600	0,50	0,945	0,996	0,999
20	БНОм_600_32	600	0,75	0,909	0,970	0,990
21	БНОм_600_33	600	1,00	0,862	0,924	0,967
22	БНОм_600_34	600	1,50	0,731	0,814	0,898
23	БНОм_600_35	600	2,00	0,777	0,710	0,822
24	БНОм_600_36	600	2,50	0,634	0,624	0,747
25	БНОм_600_37	600	3,00	0,577	0,554	0,675

Таблица 44 – Сравнение экспериментальной степени превращения О-метил-N-(н-бутил)-карбамата с данными, полученными с помощью вычислительных экспериментов

№	Шифр эксперимента	Температура нагрева, °С	Расход газа, л/мин	Степень превращения экспериментальная	Степень превращения в MathCAD	Степень превращения в COMSOL
1	БтОм_250_63	250	0,05	0,019	0,060	0,079
2	БтОм_300_64	300	0,05	0,075	0,127	0,164
3	БтОм_350_65	350	0,05	0,169	0,238	0,301
4	БтОм_350_72	350	0,10	0,202	0,127	0,165
5	БтОм_350_73	350	0,20	0,011	0,065	0,087
6	БтОм_350_74	350	0,30	0,002	0,044	0,059
7	БтОм_400_66	400	0,05	0,323	0,393	0,481
8	БтОм_450_67	450	0,05	0,638	0,573	0,671
9	БтОм_450_75	450	0,10	0,403	0,346	0,431
10	БтОм_450_76	450	0,20	0,170	0,190	0,248
11	БтОм_450_77	450	0,30	0,077	0,131	0,174
12	БтОм_450_78	450	1,00	0,117	0,040	0,056
13	БтОм_500_68	500	0,05	0,804	0,745	0,830
14	БтОм_550_71	550	0,05	0,957	0,875	0,916
15	БтОм_550_79	550	0,10	0,703	0,642	0,742
16	БтОм_550_80	550	0,30	0,205	0,287	0,370
17	БтОм_550_81	550	1,00	0,156	0,031	0,132
18	БтОм_550_69	550	3,00	0,090	0,094	0,045
19	БтОм_600_70	600	0,05	0,973	0,951	0,858
20	БтОм_600_82	600	0,15	0,601	0,627	0,731

Таблица 45 – Сравнение экспериментальной степени превращения О-метил-N-циклогексилкарбамата с данными, полученными с помощью вычислительных экспериментов

№	Шифр эксперимента	Температура нагрева, °С	Расход газа, л/мин	Степень превращения экспериментальная	Степень превращения в MathCAD	Степень превращения в COMSOL
1	цГОм_250_111	250	0,05	0,031	0,048	0,061
2	цГОм_300_110	300	0,05	0,057	0,107	0,137
6	цГОм_350_112	350	0,05	0,138	0,213	0,268
5	цГОм_350_113	350	0,10	0,085	0,113	0,145
4	цГОм_350_114	350	0,20	0,058	0,058	0,076
3	цГОм_350_115	350	0,30	0,052	0,039	0,051
7	цГОм_400_124	400	0,05	0,319	0,370	0,653
12	цГОм_450_116	450	0,05	0,781	0,560	0,653
11	цГОм_450_117	450	0,10	0,289	0,335	0,415
10	цГОм_450_118	450	0,20	0,149	0,184	0,237
9	цГОм_450_119	450	0,30	0,084	0,126	0,166
8	цГОм_450_127	450	1,00	0,117	0,039	0,053
13	цГОм_500_125	500	0,05	0,823	0,745	0,825
19	цГОм_550_120	550	0,05	0,739	0,883	0,934
18	цГОм_550_121	550	0,10	0,546	0,654	0,748
17	цГОм_550_122	550	0,20	0,482	0,409	0,503
16	цГОм_550_123	550	0,30	0,373	0,294	0,375
15	цГОм_550_128	550	1,00	0,161	0,097	0,134
14	цГОм_550_129	550	3,00	0,093	0,032	0,046
20	цГОм_600_126	600	0,05	0,901	0,960	0,982

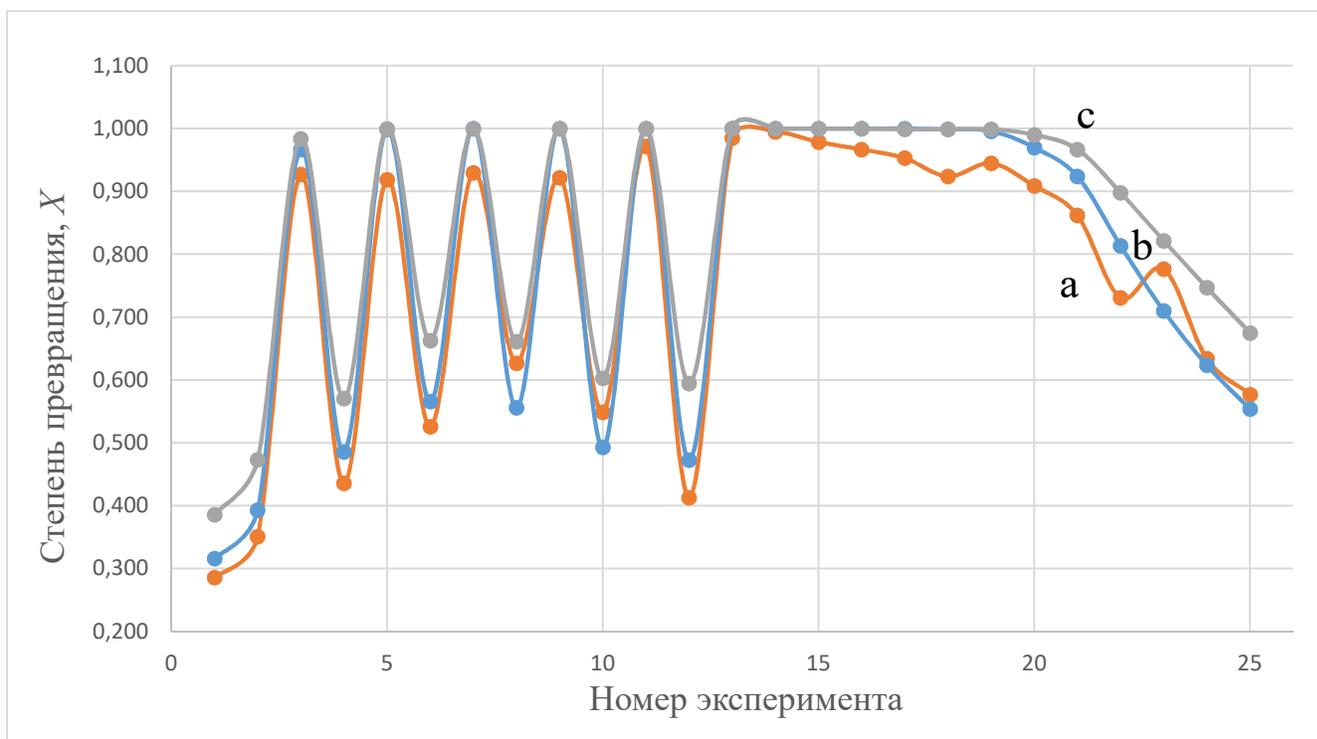


Рисунок 84 – Графическое сравнение экспериментально полученных значений «а» степеней превращения с значениями степени превращения, рассчитанных с помощью MathCAD «b» и значениями, полученными с помощью COMSOL «с» для O-метил-N-бензилкарбамата

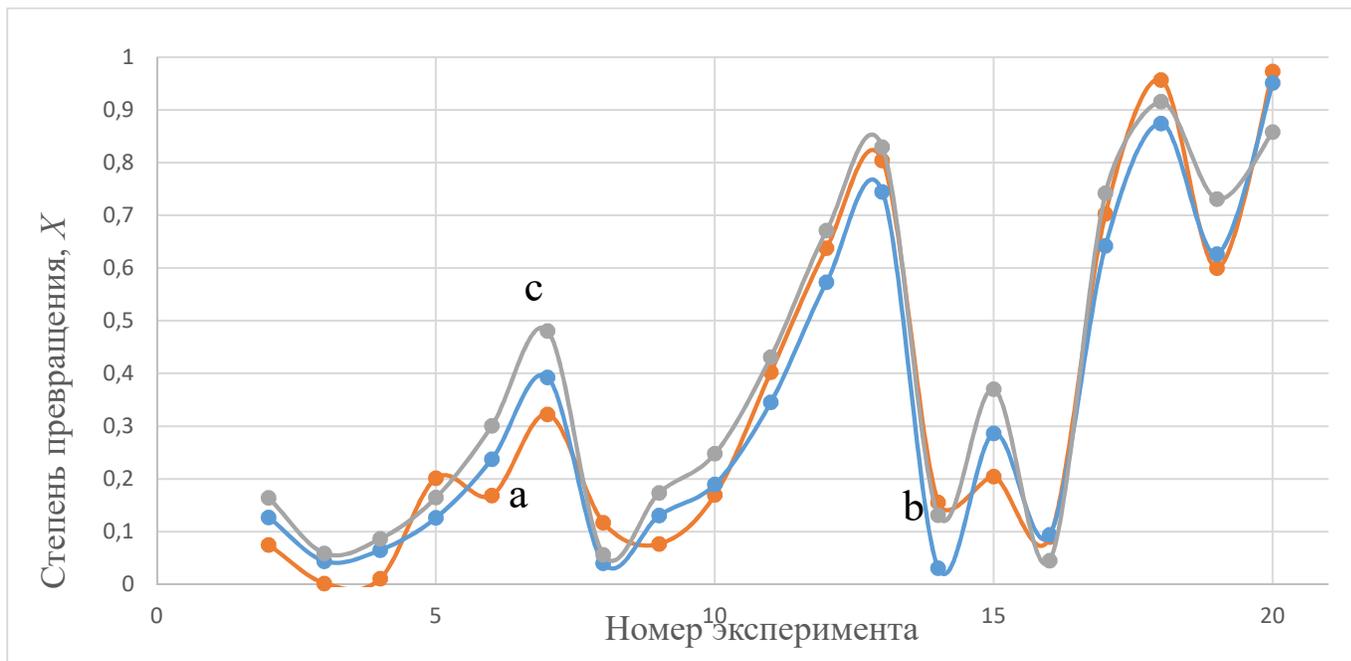


Рисунок 85 – Графическое сравнение экспериментально полученных значений «а» степеней превращения с значениями степени превращения, рассчитанных с помощью MathCAD «b» и значениями, полученными с помощью COMSOL «с» для O-метил-N-(n-бутил) карбамата

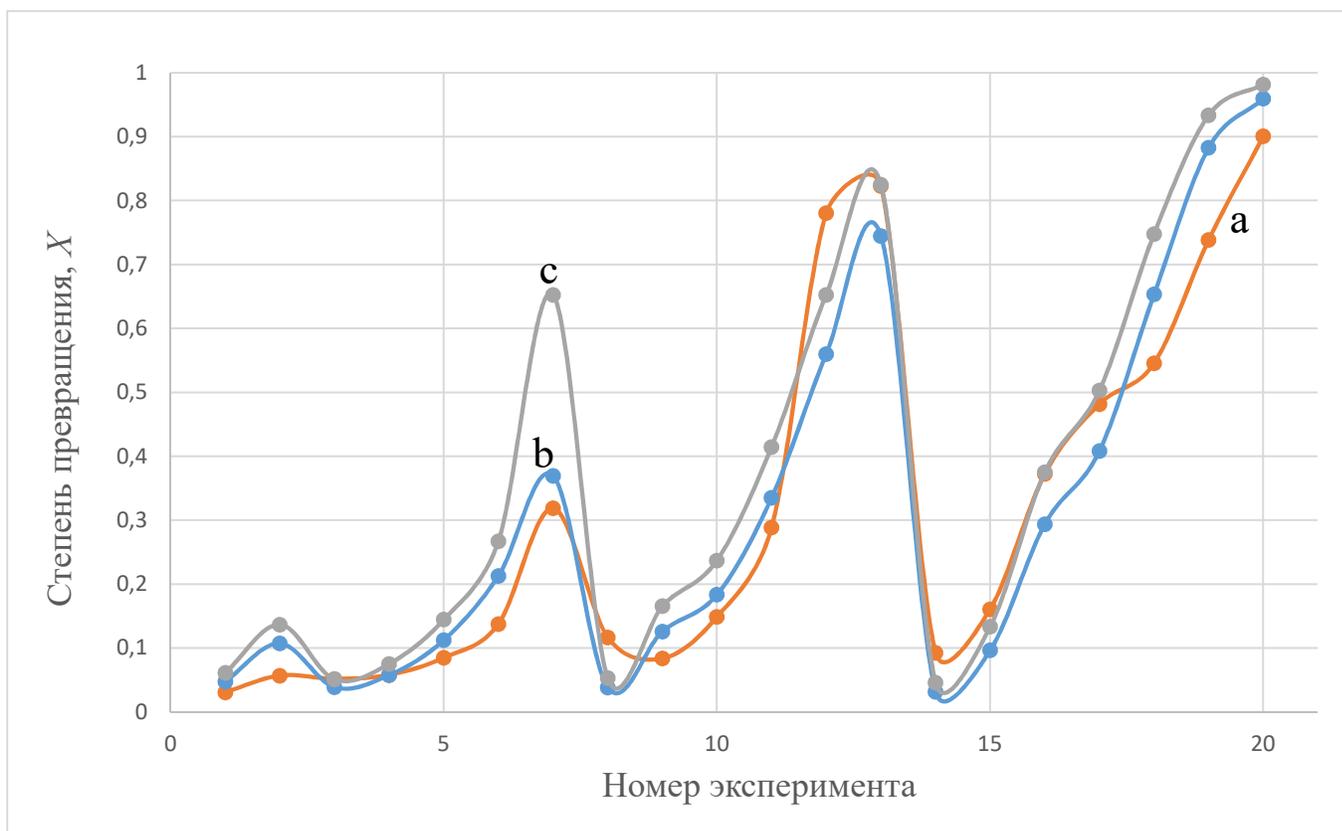


Рисунок 86– Графическое сравнение экспериментально полученных значений «а» степеней превращения с значениями степени превращения, рассчитанных с помощью MathCAD «b» и значениями, полученными с помощью COMSOL «с» для О-метил-N-циклогексилкарбамата

Основным критерием корректности математической модели является понятие адекватности. В силу того, что любая модель описывает основные характеристики своего прототипа лишь с определенной точностью, возникает необходимость проведения проверки ответа вычислительного эксперимента на адекватность сравнением с результатами отклика реального объекта на идентичные условия. Согласно литературным источникам, при оценке соответствия теоретических выводов применяются методы статистической проверки гипотез, среди которых наиболее часто встречается критерий Фишера[111-113].

Обработка полученных степеней превращения в программных пакетах MathCAD и COMSOL Multiphysics было произведено при помощи дополнительной надстройки «Анализ данных» для программы Excel, в которой с применением функции «Двухвыборочного F-теста для дисперсии» были посчитаны критерии Фишера.

При проведении F-теста принимается, что имеются два независимые нормальные распределения случайных величин с неизвестными дисперсиями σ_1^2 и σ_2^2 . В данном

случае, сравниваемые между собой массивы величин, характеризующих экспериментальные и расчетные данные, выступают в качестве выборок с размерами n_1 и n_2 соответственно, при этом проводится проверка гипотезы о равенстве дисперсий вышеуказанных распределений.

Нулевая гипотеза H_0 : дисперсии равны, $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$.

Альтернативная гипотеза H_1 : дисперсии распределений различны, т.е. $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$.

В данном тесте сравниваются следующие значения: $F_{\text{набл.}}$, которая рассчитывается как отношение выборочных дисперсий $F = D_{B_1}/D_{B_2} = \sigma_{B_1}^2/\sigma_{B_2}^2$, и значение F критическое одностороннее или $F_{\text{кр.}}$, которое в зависимости от значения $F_{\text{набл.}}$ может принимать значения «левой»(нижней) или «правой»(или верхней) квантилей распределения Фишера $F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}$ с числом степеней свободы $n_1 - 1, n_2 - 1$.

Верхний квантиль равен такому значению $F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}$, для которого вероятность, того что случайная величина $F_{\text{набл.}}$ примет значение больше или равное $F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}$ равно половине величины уровня значимости α , т.е. $P(F_{\text{набл.}} \geq F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}) = \alpha/2$. Для нижнего квантиля справедливо следующее уравнение: $P(F_{\text{набл.}} \leq F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}) = \alpha/2$. Нахождение квантиля функции является обратной операцией нахождения вероятности, т.е. в данном случае при известном значении $\alpha/2$ ищется значение $F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}$, удовлетворяющее приведенным требованиям. В силу того, что плотность F -распределения не является четной, верхний квантиль F -распределения не равен нижнему со знаком минус. Однако, нижний квантиль можно выразить через верхний при помощи $F_{1-\alpha/2, n_1-1, n_2-1}$, т.е. $F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{нижн.}) = F_{1-\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{верх.})$.

Критерием отклонения нулевой гипотезы H_0 является такое значение $F_{\text{набл.}}$ сравниваемых выборок, при котором $F_{\text{набл.}} > F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{верх.})$ или $F_{\text{набл.}} < F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{нижн.})$, т.е. при $F_{\text{набл.}} \in [F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{нижн.}); F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{верх.})]$ нет оснований для отклонения нулевой гипотезы.

Поскольку MS Excel оперирует односторонним $F_{\text{кр.}}$, при $F_{\text{набл.}} > 1$ оно равняется верхнему квантилю распределения Фишера, т.е. $F_{\text{кр.}} = F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{верх.})$, а при $F_{\text{набл.}} < 1$ $F_{\text{кр.}} = F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{нижн.})$.

Кроме того, следует отметить, что в рамках F -теста также проводится сравнение вероятности наступления ситуации, при которой случайная величина с данным

распределением Фишера превысит заданное значение уровня значимости α , а в случае двухвыборочного F-теста P ($F_{\text{набл.}}$) сравнивается с 2α .

Сравнительному анализу были подвержены как экспериментальные с расчетными, так и расчетные с расчетными значения, что дает более прозрачную и наглядную картину отклонения моделей от эксперимента и относительно друг друга.

Погрешность полученных значений степеней превращения была оценена с помощью коэффициента корреляции (R) (5.40):

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{\text{эксп.}i} - \bar{X}_{\text{эксп.}}) \cdot (X_{\text{расч.}i} - \bar{X}_{\text{расч.}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{\text{эксп.}i} - \bar{X}_{\text{эксп.}})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=0}^n (X_{\text{расч.}i} - \bar{X}_{\text{расч.}})^2}} \quad (5.40)$$

Результаты проверки адекватности модели и оценки корреляции представлены в таблице 46, графическая интерпретация представлена на рисунках 87, 88, 89. Также, для сравнения двух моделей аналитической в MathCAD и математической в COMSOL были получены коэффициенты корреляции результатов расчёта с экспериментальными данными, результаты представлены в данной таблице.

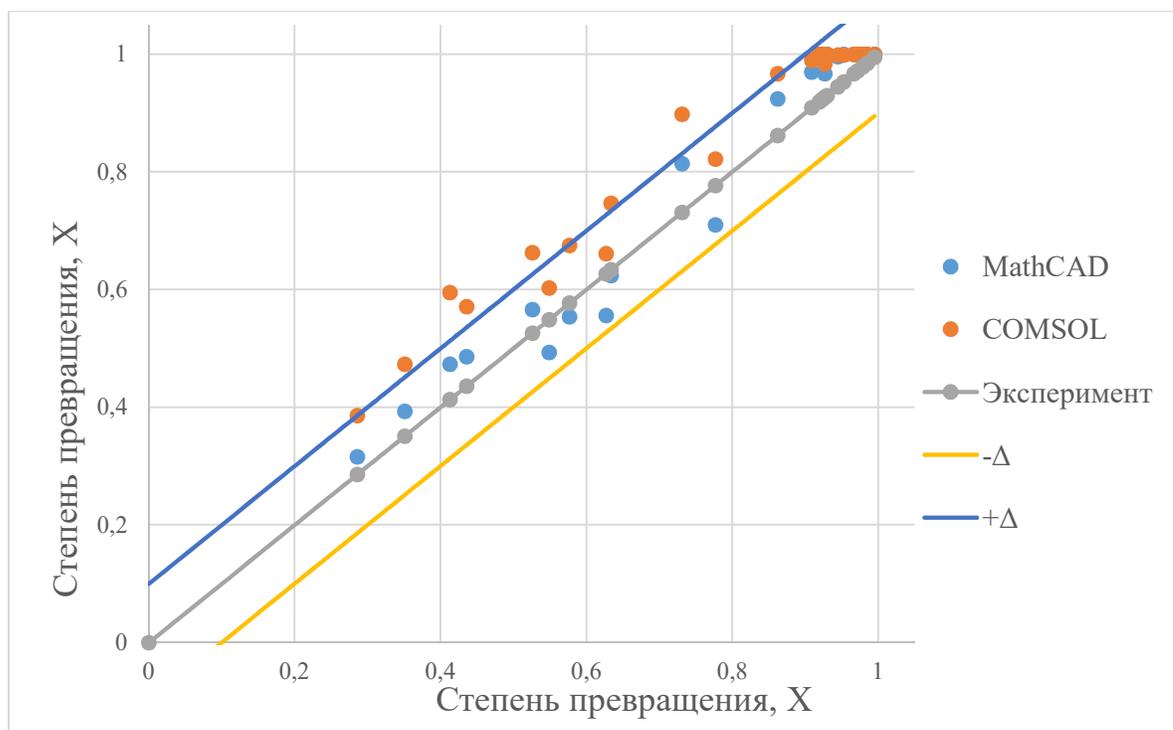


Рисунок 87 – Q-Q график степени превращения О-метил-N-бензил-карбамата

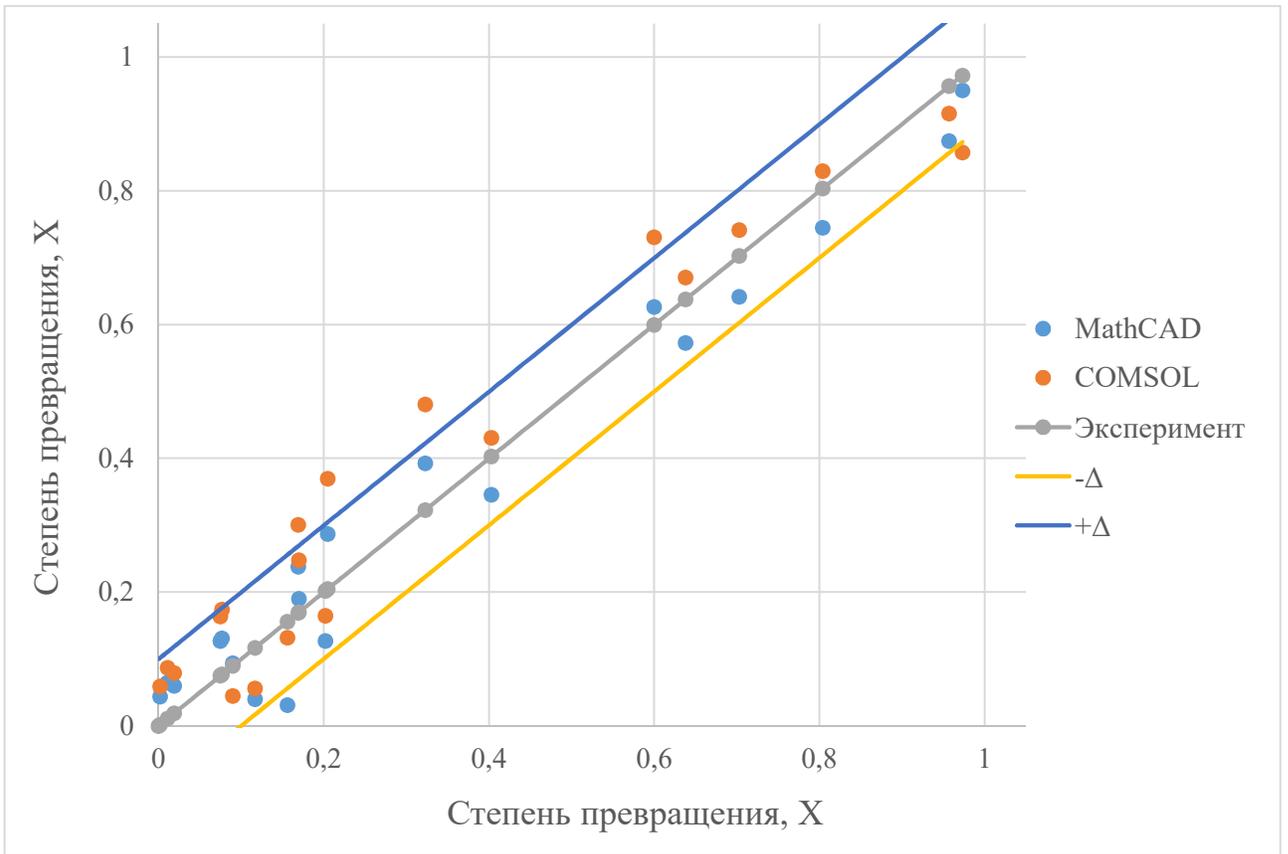


Рисунок 88– Q-Q график степени превращения О-метил-N-(*n*-бутил) карбамата

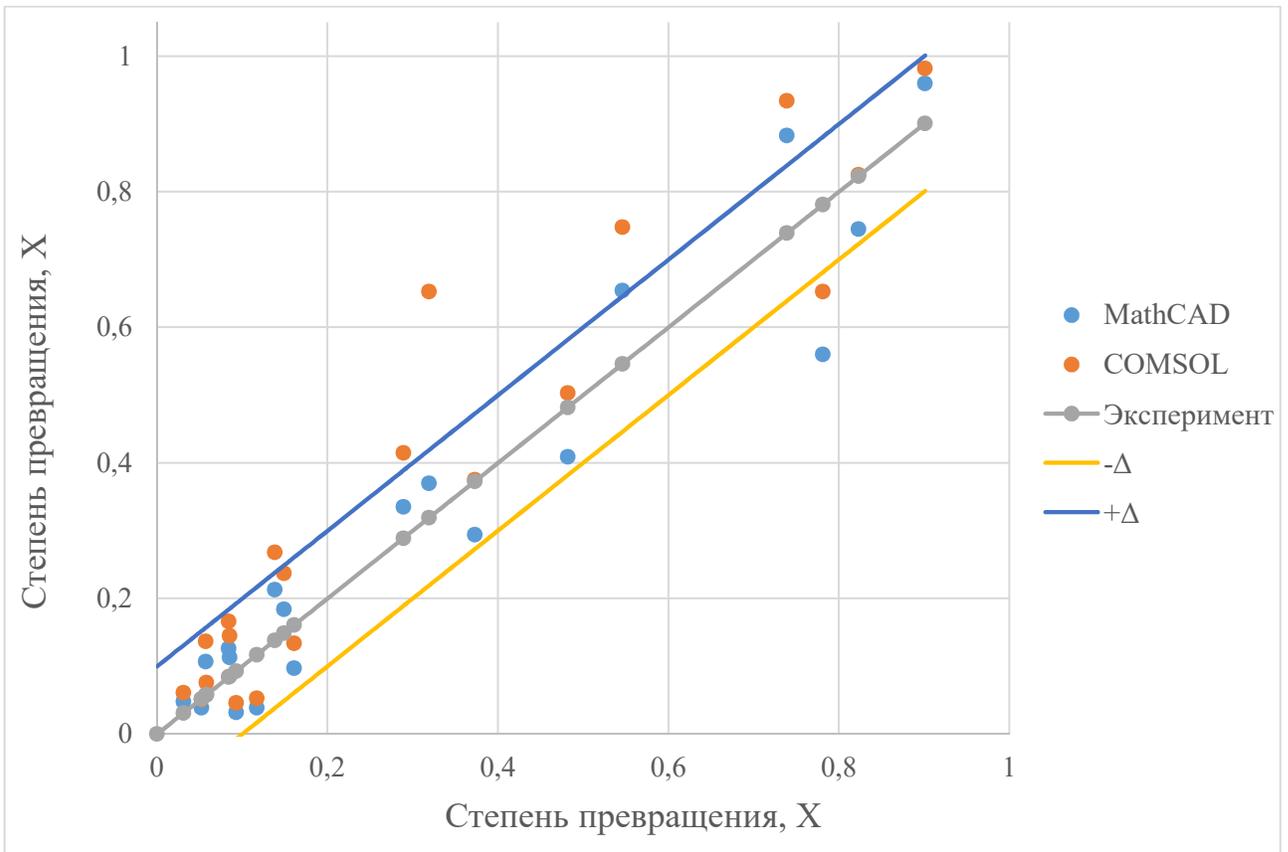


Рисунок 89 – Q-Q график степени превращения О-метил-N-цикло-гексилкарбамата

Таблица 46 – Статистическая обработка экспериментальных и расчетных степеней превращения

Наименование соединения	Сравниваемые массивы	Среднее абсолютное отклонение, %	Коэффициент корреляции, R ²	Критерий Фишера, F _{набл.}	Критерий Фишера F _{кр}		Сравнение F _{набл.} ~ F _{кр}	P	Сравнение P-значения с уровнем значимости α=0,05
					Верхний α/2-квантиль	Нижний α/2-квантиль			
О-метил-N-бензил-карбамат	Эксперимент-MathCAD	4,8	0,9838	0,8895	-	0,5041	F _p > F _{кр} (H.α/2)	0,3883	P > 2α
	Эксперимент-COMSOL	7,7	0,9848	1,3014	1,9838	-	F _p < F _{кр} (B.α/2)	0,2618	P > 2α
	MathCAD-COMSOL	4,8	0,9922	1,4631	1,9838	-	F _p < F _{кр} (B.α/2)	0,1788	P > 2α
О-метил-N-(n-бутил)карбамат	Эксперимент-MathCAD	5,7	0,9819	1,1668	2,1683	-	F _p < F _{кр} (B.α/2)	0,3701	P > 2α
	Эксперимент-COMSOL	7,5	0,9714	1,1163	2,1683	-	F _p < F _{кр} (B.α/2)	0,4065	P > 2α
	MathCAD-COMSOL	6,2	0,9859	0,9567	-	0,4612	F _p > F _{кр} (H.α/2)	0,4621	P > 2α
О-метил-N-циклогексил-карбамат	Эксперимент-MathCAD	6,6	0,9599	0,9807	-	0,4612	F _p > F _{кр} (H.α/2)	0,4833	P > 2α
	Эксперимент-COMSOL	8,6	0,9449	0,8464	-	0,4612	F _p > F _{кр} (H.α/2)	0,3600	P > 2α
	MathCAD-COMSOL	6,0	0,9836	0,8630	-	0,4612	F _p > F _{кр} (H.α/2)	0,3757	P > 2α

Согласно результатам сравнения в таблице 46 в каждом сравнении $F_{набл.} \in [F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{нижн.}); F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1}(\text{верх.})]$ и $P(F_{набл.}) > 2\alpha$, потому нет оснований для отклонения гипотезы о равенстве дисперсий выборок, полученных экспериментальным и расчетным путем, т.е. модели можно считать достаточно адекватными, несмотря на существующий уровень отклонений.

Таким образом с помощью аналитической модели были получены значения энергий активации E_a и предэкспоненциальных множителей k_0 для процессов термоллиза трех карбаматов с образованием соответствующих изоцианатов. Для разработанных моделей, аналитической и математической в программном пакете COMSOL Multiphysics, представлены коэффициенты корреляции расчётных значений с экспериментально полученными результатами.

Для более полного описания процесса термоллиза были рассчитаны значения теплот реакций термоллиза карбаматов при температуре 298К. Из полученных данных можно сделать вывод, что реакция термоллиза является эндотермической особенно при высоких температурах и проведение процесса в промышленном реакторе будет требовать подвода тепла. Обобщенные параметры процесса представлены в таблице 47.

Таблица 47 – Кинетические параметры и теплоты реакции процессов термического разложения карбаматов

№	Получаемый изоцианат	Энергия активации E_a , кДж/моль	Пред-экспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	Коэффициент корреляции MathCAD/ COMSOL R^2 , %	Теплота реакции $\Delta H_{p-и}^{298}$, кДж/моль
1	Бензил-изоцианат	58,8	5,99	98,38/ 98,48	-12,3±0,6
2	<i>n</i> -Бутил-изоцианат	52,0	0,125	98,19/ 97,14	78,1±3,9
3	Циклогексил-изоцианат	55,4	0,215	95,99/ 94,49	77,8±3,9

Анализ полученных кинетических параметров для трех исследуемых карбаматов показывает, что константа скорости реакции термоллиза для бензилкарбамата на порядок выше, чем для *n*-бутил- и циклогексилкарбамата. Это говорит о том, что скорость термоллиза *O*-метилкарбаматов существенно зависит от заместителя у атома азота. В соответствии с описанным в литературных источниках [50] и [55], предполагаемым механизмом реакции, который проходит через перенос протона от NH-группы на эфирный атом кислорода с последующим элиминированием спирта, в соответствии с рисунком 90, можно предположить, что скорость термоллиза *O*-метилкарбаматов существенно зависит от силы связи между атомом азота и его протоном в карбаматной группе.

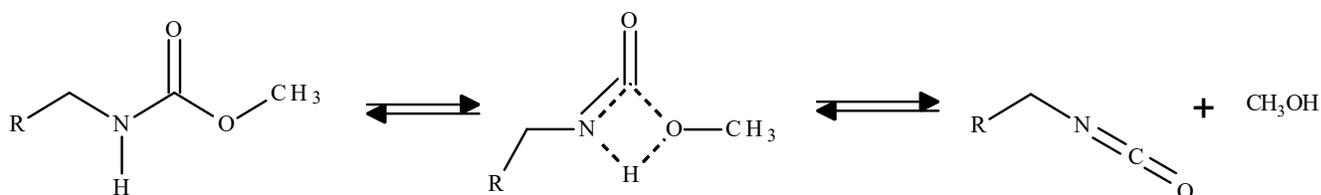


Рисунок 90

Значения показателей константы кислотности для выбранных карбаматов в литературных источниках не приведены. Так как влияние различных заместителей на силу связи протона с атомом азота, в относительных величинах, сохраняется у различных производных аминов, были найдены показатели константы кислотности соответствующих аминов.

Таблица 48 – Показатели константы кислотности аминов

№	Алифатический амин	Показатель константы кислотности pK_a
1	Бензиламин	9,43 [114]
2	<i>n</i> -Бутиламин	10,77 [115]
3	Циклогексиламин	10,68 [116]

Из полученных данных по показателям константы кислотности, представленных в таблице 48, можно сделать вывод, что скорость отщепления протона от атома азота для бензилкарбамата выше чем для *n*-бутил и циклогексилкарбамата. Эти данные подтверждают предположение о зависимости значения кинетических параметров процесса термолиза карбаматов от структуры заместителя у атома азота в карбаматной группе.

На основании полученных результатов при экспериментальных исследованиях и разработанных на их основе моделей, можно сделать следующие выводы:

1. Обе модели показывают сравнительно одинаковую точность прогнозирования значений по степени превращения в реакторе, что говорит о том что принятые допущения при разработке аналитической модели являются приемлемыми для расчётов.
2. Аналитическая модель в MathCAD позволяет быстро с достаточно высокой точностью получить значения кинетических параметров – энергии активации и предэкспоненциального множителя – на основании экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке, при неизотермических условиях;
3. Математическая модель в информационной среде COMSOL Multiphysics позволяет получать более точные параметры проведения процесса, такие как профили температур,

скоростей потока, скоростей реакции и концентраций компонентов по объему реактора, что может быть полезно при разработке нового типа оборудования для проведения термического разложения карбаматов.

4. Полученные значения энергии активации находятся в диапазоне 50 – 60 кДж/моль, что не стандартно для газофазных процессов, но так как целью работы являлось разработка методики изучения процесса на различных карбаматах с получением параметров, позволяющих последующее масштабирование в кратчайшие сроки, а не изучение механизма процесса, эти данные являются применимыми для расчёта эффективных констант скоростей.

5. В тоже время, скорость реакции зависит от структуры карбаматов, в случае с О-метил-N-бензилкарбаматом, имеющим существенные отличия от двух других карбаматов, скорость процесса выше на порядок – это подвешдается общими закономерностями протекания процесса термолиза карбаматов.

6 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

6.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА

Как уже было сказано ранее, изоцианаты являются сырьем в тонком органическом синтезе для производства пестицидов и других биологически активных веществ, например, для такого фунгицида защитного и лечащего системного действия, как беномил, структурная формула которого представлена на рисунке 91.

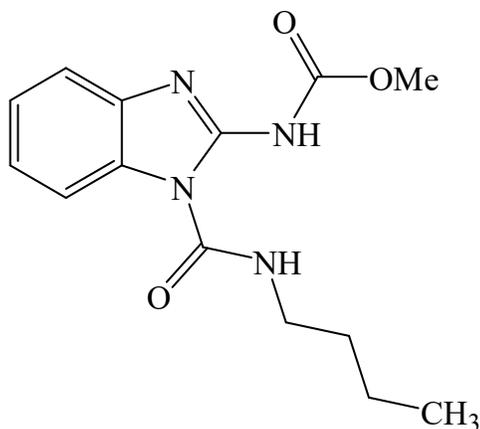


Рисунок 91 – Структурная формула беномила

Беномил обладает широким спектром действия с сочетанием профилактического, истребляющего и системного эффекта. В тканях растений разлагается до карбендазима и быстро перемещается по ксилеме только в акропетальном направлении (от основания к вершине), при этом транспорт по флоэме не осуществляется.

Системное действие препарата проявляется при его поступлении через корни при обработке семян, нанесении на стебель либо в пазухи листа. Лечебное действие проявляется в первые трое суток после обработки (тормозится процесс деления клеток патогенных организмов). В течение последующих 7-10 дней отмечается только защитное действие. [24]

Фунгицидное действие препарата обусловлено нарушением репродуктивной функции грибов. Действующее вещество нарушает деление ядра клетки фитопатогенов, взаимодействуя с белком микротрубочек. Метаболиты влияют на процесс дыхания.

Беномил не токсичен для пчел, птиц, а также хищных жужелиц. Токсичен для рыб. Относится к малотоксичным соединениям для человека и теплокровных животных. ЛД₅₀ для мышей и крыс 9500 мг/кг.

Состав целевого продукта представлен в таблице 49.

Таблица 49 – Состав продукта “беномил”

№ п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Требуемое значение
1	Содержание беномила*	%масс.	>99,7
2	Содержание карбендазима	%масс.	<0,14
3	Содержание дихлорэтана	%масс.	<0,09
4	Содержание метанола	ppm	<4
*Содержание беномила на основе торговой марки TERPPON, примеси отличаются в силу разности технологий получения			

Анализ рынка импорта за 2019 год показал объем ввозимых фунгицидов на основе бензимидазолов, который составил порядка 1410 тонн в год. Конечная стоимость российских производителей составила порядка 2800 рублей за килограмм.

Производство, предназначенное для получения беномила, направлено на синтез посредством добавления *n*-бутилизоцианата к карбендазиму в среде инертного растворителя – дихлорэтана.

n-Бутилизоцианат получается из *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата посредством его термического разложения в реакторе вытеснения при температуре 300°C.

С целью оптимизации процесса деструкции карбамата, а именно смещения равновесия реакции в сторону продуктов, в реактор разложения вводится инертный носитель – азот.

O-Метил-*N*-(*n*-бутил)карбамат синтезируется из *n*-бутиламина в ходе реакции с диметилкарбонатом в присутствии основания – триэтиламина.

Процесс карбонилирования *n*-бутиламина, проводимый с использованием органических карбонатов, протекает без образования трудно перерабатываемых отходов, таких как хлороводород. Помимо этого, органические карбонаты удобны в применении и хранении благодаря их физико-химическим свойствам, так как они при нормальных условиях являются мало летучими жидкими веществами.

Предприятие спроектировано на производство беномила в непрерывном режиме мощностью 1500 тонн в год.

Режим работы предприятия составляет	- 334 календарных дня;
Количество рабочих часов в году составляет	- 8016 часов;
Количество смен	- 3;

Продолжительность смены

- 8 часов.

Исходя из проектируемой мощности производства (1500 тонн в год), установленной на основе анализа рынка импорта фунгицидов на основе бензимидазолов за 2019 год, а также из режима работы производства (непрерывный), рассчитывается его производительность:

$$z = \frac{m}{t} = \frac{1500000 \text{ кг}}{8016 \text{ час}} = 187,13 \text{ кг/час} \quad (6.1)$$

Массовая производительность – 187,13 кг/час.

$$n = \frac{z}{M} = \frac{187,13 \text{ кг/час}}{290 \text{ кг/кмоль}} = 0,645 \text{ кмоль/час} \quad (6.2)$$

Производительность в молях – 0,645 кмоль/час.

6.2 ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Получение беномила из карбендазима представлено на рисунке 92:

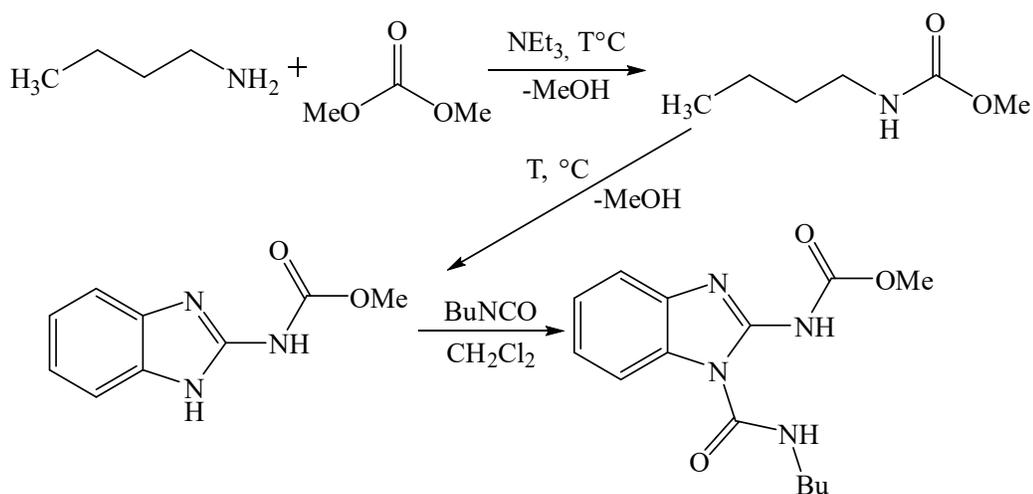


Рисунок 92 – Химическая схема производства беномила

Первая реакция представляет собой основно-катализируемую конденсацию *n*-бутиламина с диметилкарбонатом, в результате которого образуется *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамат, а в качестве побочного продукта выделяется метанол. На основании экспериментальных данных, проводимых в научной группе, в качестве основания используется триэтиламин, который выполняет функцию катализатора. Реакция проводится в течение 6 часов при кипячении, а именно при 85-90°C, при следующих мольных соотношениях реагентов:

диметилкарбонат: *n*-бутиламин = 10:1;

триэтиламин: *n*-бутиламин = 2:1.

Использование большого избытка диметилкарбоната снижает образование побочного продукта, N,N'-ди(*n*-бутил)мочевины, которая образуется при взаимодействии 2 моль *n*-бутиламина с 1 молекул диметилкарбоната:

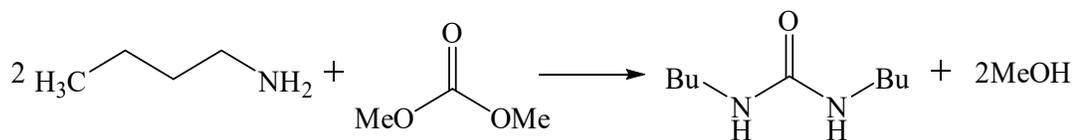


Рисунок 93

Побочный продукт данной реакции в случае попадания в реактор разложения может значительно его загрязнить, что приведет к изменению технологического режима и образованию нежелательных побочных продуктов.

Для устранения вредных побочных процессов перед подачей *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата в реактор разложение проводится его очистка на ректификационной колонне. Полученный продукт далее направляется на разложение в реактор вытеснения при температуре 300°C с образованием *n*-бутилизоцианата и метанола, в качестве побочного продукта:

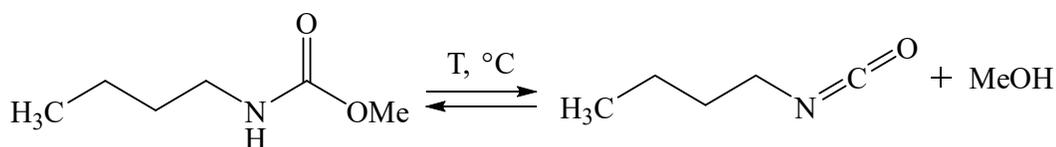


Рисунок 94

Вторая и основная реакция процесса относится к обратимым, поэтому для смещения равновесия в сторону продуктов реакции вводится азот. В точке пересечения потоков, благодаря наличию избыточного количества инертного азота в системе, требуемое парциальное давление пара для карбамата падает, что позволяет уменьшить температуру его кипения. Метод ввода инертного газа-носителя является альтернативой пониженному давлению в системе.

Третьей и последней стадией синтеза беномила является взаимодействие *N*-1*H*-бензимидазол-2-ил-*O*-метилкарбамата (карбендазима) с *n*-бутилизоцианатом. Реакцию проводят с использованием дихлорэтана в качестве растворителя:

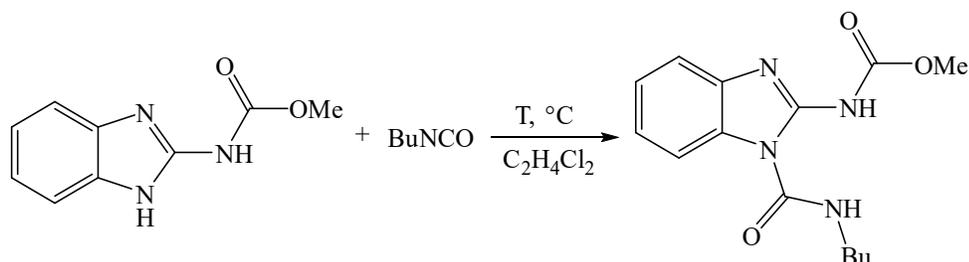


Рисунок 95

Данная реакция при комнатной температуре сопровождается побочным процессом, а именно взаимодействием карбаматного атома азота с изоциановой группой с образованием N-[1H-бензимидазол-2-ил]-N-(бутилкарбомоил)-O-метилкарбамата:

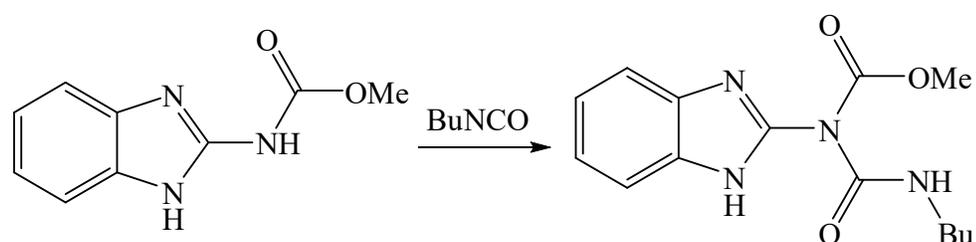


Рисунок 96

На основании литературных данных, описанных в работе [117], выявлены оптимальные условия синтеза:

Отношения в молях *n*-бутилизоцианат: карбендазим = 1:1;

Отношения по массе дихлорэтан: карбендазим = 6:1.

Далее после дозирования *n*-бутилизоцианата при 50-60°C в течение 8 часов реакционную массу замораживают и кристаллизуют. В результате фильтрации и сушки получают готовый продукт – беномил.

6.3 ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Таблица 50 – Основные этапы производства беномила

ТП.1	Подготовка исходного сырья
ТП.2	Синтез полупродукта №1
ТП.3	Очистка полупродукта и рецикловых реагентов
ТП.4	Получение полупродукта №2
ТП.5	Синтез продукта
ТП.6	Выделение и очистка продукта и растворителя
ТП.7	Выходной контроль продукта и рециклового сырья

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема и спецификация основного оборудования представлены в приложениях А и Б, соответственно. Тепловые расчеты для реакторного оборудования приведены в приложении В.

ТП.1. Подготовка исходного сырья

Для достижения поставленной задачи получения продукта уделено достаточно внимания на подготовку исходного сырья и материалов. Поступающее на склад сырье

проходит первичный входной контроль, заключающийся в анализе и сопоставлении физико-химических свойств исходных реагентов – диметилкарбоната, триэтиламина, *n*-бутиламина, дихлорэтана, карбендазима, азота.

Все реагенты для обеспечения непрерывной работы содержатся на складе с запасом. После прохождения входного контроля, исходные вещества поступают в технологический процесс.

ТП.2. Синтез полупродукта №1

Техническое решение включает в себя использование реакторов смешения для получения *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата. Таким образом, система представляют собой комплект из двух реакторов смешения (P-1(1) и P-1(2)), между которыми в зависимости от заданного режима переключаются потоки подаваемых реагентов.

Каждый реактор, связанный с абгазной линией, оснащен обратным холодильником для предотвращения выбросов в атмосферу паров вредных веществ.

Для получения полупродукта №1 (*O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата) в реактор P-1(1) или P-1(2) из емкости E1 центробежным насосом НЦ1 подается 361 литр смеси диметилкарбоната и триэтиламина с расходом 2,2 м³/час.

Далее из емкости E2, снабженной мешалкой для поддержания постоянного состава жидкости, в реактор P-1(1) или P-1(2) центробежным насосом НЦ2 подается смесь диметилкарбонат – триэтиламин (в мольном соотношении диметилкарбонат – триэтиламин = 4,5: 1) в количестве порядка 3,67 кубометра с расходом 7 м³/час.

Затем из емкости E3 в реактор P-1(1) или P-1(2) центробежным насосом НЦ3 подается 355 литра *n*-бутиламина с расходом 2,04 м³/час.

После загрузки всех исходных реагентов в рубашку, которой снабжен каждый из реакторов P-1(1) и P-1(2), подается насыщенный водяной пар с температурой 143°C и давлением 0,4 МПа для нагрева реакционной массы до 90°C. С учетом прогрева оборудования данный нехимический процесс составляет порядка 1 часа.

После нагрева реакционную массу выдерживают при перемешивании в течение 6 часов с целью получения *O*-метил-*N*-(*n*-бутил) карбамата. Эффективное поддержание температуры реакционной массы в пределах 90°C осуществляется за счет понижения рабочей температуры насыщенного водяного пара до 119°C, что обеспечивается снижением давления пара в рубашке с помощью редуктора до значения 0,2 МПа.

Затем реакционную массу №1 сливают в емкость Е4, также снабженную мешалкой для поддержания постоянного состава.

ТП.3. Очистка полупродукта и рецикловых реагентов

С целью очистки О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата и неизрасходованных реагентов реакционная масса №1 из емкости Е4 насосом НД1 дозируется в ректификационную колонну КР-1 насадочного типа с расходом порядка 1,05 м³/час, при том предварительно подогреваясь до температуры кипения смеси в теплообменнике ТО-3.

В процессе ректификации реакционная масса №1 разделяется на два потока: пары низкокипящих веществ и остаточную жидкость высококипящих веществ. При рабочей температуре низа колонны в диапазоне 190-200°С кубовый остаток, состоящий из О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата и ди(*n*-бутил)мочевины, собирается в емкость Е6. А дистиллят, в составе которого содержатся диметилкарбонат, триэтиламин, метанол и следы О-метил-N-(*n*-бутил) карбамата, охлаждаясь в конденсаторе ТО-4, собирается в емкость Е9, снабженную мешалкой.

Высококипящая смесь из емкости Е6 насосом НД2 дозируется в ректификационную колонну КР-2 с расходом порядка 106,9 кг/час, при том предварительно подогреваясь до температуры кипения смеси в теплообменнике ТО-5.

Ректификационная колонна насадочного типа отгоняет чистый О-метил-N-(*n*-бутил)карбамат для эффективного дальнейшего использования его в технологическом процессе. С целью оптимизации режима, отгонка проводится при остаточном давлении 100 мбар. При таком пониженном давлении О-метил-N-(*n*-бутил)карбамат отгоняется при температуре 120-130°С, при этом рабочая температура низа колонны составляет 200°С. Из оставшейся кубовой жидкости, собранной в подогревающейся емкости Е7, отбираются пробы для выявления побочных процессов на стадии синтеза О-метил-N-(*n*-бутил) карбамата в реакторах Р-1(1) и Р-1(2). Дистиллят, а именно чистый О-метил-N-(*n*-бутил) карбамат, охлаждаясь в конденсаторе ТО-6, собирается в емкости с подогревом Е8. Пробоотбор из данной емкости осуществляется на случай отгонки примесей, которые, в свою очередь, могут нежелательно сказаться на дальнейшем технологическом процессе.

Низкокипящая смесь из емкости Е9 насосом НД3 дозируется в ректификационную колонну КР-3 с расходом порядка 0,94 м³/час, при том предварительно подогреваясь до температуры кипения смеси в теплообменнике ТО-7.

Насадочная ректификационная колонна при рабочей температуре порядка 80-90°C обеспечивает полную отгонку метанола из исходной смеси. Кубовый остаток собирается в снабженную мешалкой емкость E10, из которой отбирается проба для анализа смеси диметилкарбонат-триэтиламин, и в случае прохождения аналитического контроля подается циркуляционным насосом НЦ4 в емкость подачи E2 в количестве порядка 3,67 м³ на одну операцию с расходом 7,05 м³/час. А дистиллят, состоящий, в основном, из метанола, охлаждаясь в конденсаторе ТО-8, собирается в емкость сбора метанола E11. После пробоотбора с целью выявления состава отогнанную жидкость утилизируют.

ТП. 4. Получение полупродукта №2

Техническое решение, направленное на обход выделения в чистом виде такого нестабильного вещества как *n*-бутилизотиоцианат, включает в себя непрерывное получение последнего в реакторе разложения из *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата и дальнейшую подачу полученной газовой смеси сразу на следующий этап технологического процесса.

Чистый и подогретый *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамат из емкости E8 насосом НД4 дозируется в реактор разложения Р-2 с расходом 102 л/час, предварительно попав в испаритель ТО-9. Также после испарителя с газовым потоком *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата смешивается азот, расход которого равен 1 кг/час. Азот направляется в качестве газа-носителя для повышения конверсии реакции. В реакторе Р-2 происходит деструкция *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамата до *n*-бутилизотиоцианата и метанола при температуре 300°C. Для достижения рабочей температуры в рубашку реактора вытеснения подается Даутерм А. Затем реакционная масса №2 на выходе сразу направляется в реактор смешения на следующий этап.

ТП. 5. Синтез продукта

Техническое решение включает в себя использование реакторов смешения для получения бенонила. Таким образом, система представляют собой комплект из двух реакторов смешения (Р-3(1) и Р-3(2)), между которыми в зависимости от заданного режима переключаются потоки подаваемых реагентов.

Каждый реактор, связанный с емкостью E12, через которую реактор связывается с атмосферой, оснащен холодильником (ТО-10 и ТО-11) Также реактора подключены к линии подачи азота для передавливания смеси из реакторов в дальнейший этап технологического процесса.

Для получения продукта в реактор Р-3(1) или Р-3(2) из емкости Е5 центробежным насосом НЦ5 подается 5,28 кубометра дихлорэтана с расходом 10,56 м³/час.

Затем из бункера Б-1 исходный карбендазим загружается в реактор Р-3(1) или Р-3(2) в количестве 1,1 тонны с помощью шнека Ш-1 с массовым расходом 3,3 тонн/час.

В рубашку реактора Р-3(1) или Р-3(2) подается горячая вода с температурой 90°С для нагрева реакционной массы до 50°С после загрузки всех исходных реагентов. Описанный тепловой процесс занимает порядка 2 часов.

По завершению нагрева в образовавшуюся смесь карбендазима и дихлорэтана подается реакционная масса № 2 с помощью барботера через трубку, погруженную в реакционную массу, с расходом 100 кг/час. Содержащая в себе *n*-бутилизотиоцианат, метанол и азот реакционная масса №2 нагревает реакторную смесь до 76°С. Это позволяет удалять из смеси две трети метанола, который, реагируя с *n*-бутилизотиоцианатом, может образовывать исходный *O*-метил-*N*-(*n*-бутил)карбамат. После окончания подачи *n*-бутилизотиоцианата реакционную массу №3 выдерживают в указанном интервале температур при перемешивании в течение около 1 часа. При том через трубку, по которой подавалась реакционная масса №2, подается азот для более полного удаления метанола. Поток подачи *n*-бутилизотиоцианата в составе реакционной массы № 2 переключается на другой реактор.

ТП. 6. Выделение и очистка продукта и растворителя

Затем, не отключая перемешивание, реакционная масса порциями по 705 литров передавливается азотом в друк-фильтр ДФ-1, в котором полученная смесь отфильтровывается от нерастворенного осадка, состоящего в основе своей из исходного карбендазима, образующий в начале процесса синтеза суспензию. Для уменьшения количества потерь на фильтре оставшийся осадок дополнительно промывается дихлорэтаном, поступающим из емкости Е5, откуда центробежным насосом НЦ5 последний подается в количестве 100 литров с расходом 2 м³/час. Точное количество растворителя обеспечивает мерник М-1 объемом 100 литров.

С целью выделения бенонила фильтрат передавливается в кристаллизатор Р-4(1) или Р-4(2), которые устроены идентичным образом по подобию реакторов Р-3(1) и Р-3(2). Каждый реактор, связанный с абгазной линией, оснащен обратным холодильником (ТО-12 и ТО-13) для предотвращения выбросов в атмосферу паров вредных веществ. Затем в кристаллизатор загружается восемь партий по 805 литров фильтрата из друк-фильтра

ДФ-1. В рубашку подается заохоложенный теплоноситель (ОЖ 65) с температурой -40°C для охлаждения смеси до 0°C . Описанный тепловой процесс занимает порядка 6-7 часов.

Затем, образовавшаяся суспензия (беномил-сырец) насосом НД5 дозируется в барабанный вакуум-фильтр БВФ-1 с расходом порядка $0,83 \text{ м}^3/\text{час}$. Одновременно с подачей исходной суспензии в фильтр дозируется и разбрызгивается на поверхность осадка дихлорэтан, который насосом НД6 дозируется из емкости Е5 с расходом 100 л/час . Устройство и принцип работы барабанного вакуум-фильтра позволяет одновременно выделять и осушать целевой продукт с производительностью $187,13 \text{ кг/час}$. Из получаемого твердого осадка отбирается проба для анализа.

Остаточная при данном фильтровании жидкость собирается в снабженную мешалкой емкость Е12, из которой периодически отбирается проба для анализа. Как указано выше, в данную емкость также направляется сконденсированная в теплообменниках ТО-10 и ТО-11 смесь из реакторов Р-3(1) или Р-4(2). В результате образуется загрязненный растворитель.

С целью очистки и возврата растворителя в технологический процесс полученный раствор из емкости Е12 насосом НД7 дозируется в колонну КР-4 с расходом порядка $0,86 \text{ м}^3/\text{час}$, при том предварительно подогреваясь до температуры кипения смеси в теплообменнике ТО-14.

Насадочная колонна при рабочей температуре порядка 150°C обеспечивает отгонку легколетучих компонентов смеси, а именно метанола и дихлорэтана. Кубовый остаток собирается в емкость Е13, из которой отбирается проба с целью выявления состава, откуда остаток направляется на утилизацию. Большое содержание в кубовом остатке исходного карбендазима говорит о неэффективном фильтровании на друк-фильтре ДФ-1, а большое содержание беномила – на барабанном вакуум-фильтре БВФ-1. Отогнанная легколетучая смесь, конденсируясь в теплообменнике ТО-15, направляется в емкость Е14, снабженную мешалкой.

Затем раствор из емкости Е14 насосом НД7 дозируется в ректификационную колонну КР-5 с расходом порядка $0,85 \text{ м}^3/\text{час}$, при том предварительно подогреваясь до температуры кипения смеси в теплообменнике ТО-16. При рабочей температуре колонны порядка 100°C из исходной смеси полностью отгоняется метанол. Последний, охлаждаясь в конденсаторе ТО-17, собирается в емкость сбора метанола Е16. После пробоотбора с целью выявления состава отогнанную жидкость утилизируют. Остаточный дихлорэтан

собирается в емкость сбора рециклового растворителя E15, откуда производится пробоотбор для анализа. В случае прохождения аналитического контроля последний подается циркуляционным насосом НЦ6 в емкость подачи E5 с расходом 3,27 м³/час.

ТП. 7. Выходной контроль продукта и рециклового сырья

Последним и не менее важным этапом технологического процесса является выходной контроль продукта и рециклового сырья, который проводится с целью оценки качества выпускаемой продукции, а также для выявления отклонений от заданного технологического режима.

Ключевые показатели производственных процессов на стадии синтеза

Таблица 51 – Ключевые показатели производственных процессов на стадии синтеза

Основные исходные вещества	Целевой продукт стадии	Конверсия, %	Селективность, %	Выход, %
<i>n</i> -Бутиламин	О-метил-N-(<i>n</i> -бутил) карбамат	100,0	84,0	84,0
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил) карбамат	<i>n</i> -Бутилизоцианат	99,5	100,0	99,5
Карбендазим	Беномил	95,0	95,2	95,0
<i>n</i> -Бутилизоцианат		95,5	90,7	

Следует отметить, что на стадии синтеза О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата образуется ди(*n*-бутил)мочевина, что снижает выход и селективность по продукту. Согласно экспериментальным данным при выбранных условиях на стадии термического разложения карбамата практически не образуется побочных продуктов из разряда аллофанатов, биуретов и т.п. На стадии синтеза беномила возможно образование нежелательных продуктов по причине не достаточного эффективного перемешивания или увеличения концентрации воды или метанола в реакционной массе, тогда как карбендазим расходуется только на получение беномила. По данным причинам на данной стадии у изоцианата и карбендазима разные значения конверсий и селективностей согласно таблице 51. Выход рассчитывается по исходному компоненту, находящемуся в недостатке, т.е. по карбендазиму.

6.4 МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОИЗВОДСТВА

По предварительным подсчетам общее время ведения процесса синтеза полупродукта – О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата, составляет 8 часов (6 часов на химическую стадию и 2 – на нехимическую).

По предварительным подсчетам общее время ведения процесса синтеза целевого продукта – бенонила, составляет 16 часов (по 8 часов на химическую и нехимические стадии процесса).

Материальный баланс производства, рассчитанный исходя из вышеперечисленных данных, представлен ниже.

Таблица 52 Материальный баланс

1 Синтез О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата

Входящий поток	моль/опер	кг/опер	л/опер	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/опер	кг/опер	л/опер	кг/кг пр
1. Свежий диметилкарбонат, в том числе:		319,28	298,39	0,427	5. Реакционная масса №1, в том числе:		4227,50	4358,73	2,824
Диметилкарбонат	3547,50	319,28	298,39	0,427	О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	3025,35	396,32	409,04	0,265
2. Рецикловая смесь диметилкарбоната, в том числе:		3599,54	3666,19	4,809	Триэтиламин	7202,50	727,45	1002,00	0,486
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	0,30	0,04	0,04	0,000	Диметилкарбонат	32645,59	2938,10	2745,89	1,963
Метанол	25,93	0,83	1,05	0,001	Метанол	3627,17	116,07	146,55	0,078
Триэтиламин	6749,06	681,66	938,92	0,911	Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина	288,10	49,55	55,24	0,033
Диметилкарбонат	32411,24	2917,01	2726,18	3,897					
3. Свежий триэтиламин, в том числе:		45,80	63,08	0,061					
Триэтиламин	453,44	45,80	63,08	0,061					
4. <i>n</i>-Бутиламин, в том числе:		262,89	355,26	0,351					
<i>n</i> -Бутиламин	3601,25	262,89	355,26	0,351					
Сумма		4227,50	4382,91		Сумма		4227,50	4358,73	

Продолжение таблицы 52

2 Отгонка легколетучих компонентов

Входящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр
5. Реакционная смесь №1, в том числе:		1056,87	1089,68	5,648	6. Низкокипящая смесь, в том числе:		945,42	973,62	5,052
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	756,34	99,08	102,26	0,529	О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	0,08	0,01	0,01	0,000
Триэтиламин	1800,62	181,86	250,50	0,972	Триэтиламин	1800,62	181,86	250,50	0,972
Диметилкарбонат	8161,40	734,53	686,47	3,925	Диметилкарбонат	8161,40	734,53	686,47	3,925
Метанол	906,79	29,02	36,64	0,155	Метанол	906,79	29,02	36,64	0,155
Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина	72,02	12,39	13,81	0,066	Примеси				
					7. Высококипящая смесь, в том числе:		111,46	116,06	0,596
					О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	756,26	99,07	102,25	0,529
					Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина	72,02	12,39	13,81	0,066
Сумма		1056,87	1089,68		Сумма		1056,87	1089,68	

3 Очистка О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата

Входящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр
7. Высококипящая смесь, в том числе:		111,46	116,06	0,596	8. О-метил-N-(<i>n</i>-бутил)карбамат	755,73	99,00	102,18	0,529
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	756,26	99,07	102,25	0,529	9. Кубовый остаток, в том числе:		12,46	13,88	0,067
Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина	72,02	12,39	13,81	0,066	О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	0,54	0,07	0,07	0,000
					Ди(<i>n</i> -бутил)мочевина	72,02	12,39	13,81	0,066
Сумма		111,46	116,06		Сумма		111,46	116,06	

Продолжение таблицы 52

4 Очистка рецикловой смеси диметилкарбоната

Входящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр
6. Низкокипящая смесь, в том числе:		945,42	973,62	5,052	10. Отогранный метанол №1, в том числе:		50,55	61,77	0,270
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	0,08	0,01	0,01	0,000	Метанол	900,31	28,81	36,38	0,154
Триэтиламин	1800,62	181,86	250,50	0,972	Триэтиламин	113,36	11,45	15,77	0,061
Диметилкарбонат	8161,40	734,53	686,47	3,925	Диметилкарбонат	114,37	10,29	9,62	0,055
Метанол	906,79	29,02	36,64	0,155					
					2. Рецикловая смесь диметилкарбоната, в том числе:		894,86	911,85	4,782
					О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	0,08	0,01	0,01	0,000
					Метанол	6,48	0,21	0,26	0,00
					Триэтиламин	1687,26	170,41	234,73	0,911
					Диметилкарбонат	8047,03	724,23	676,85	3,870
Сумма		945,42	973,62		Сумма		945,42	973,62	

5 Разложение О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата

Входящий поток	моль/час	кг/час	м ³ /час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	м ³ /час	кг/кг пр
8. О-метил-N-(<i>n</i>-бутил)карбамат	755,73	99,00	0,10	0,529	12. Реакционная масса №2, в том числе:		100,00	34,66	0,534
11. Азот	35,71	1,00	0,80	0,005	<i>n</i> -Бутилизоцианат	755,73	74,82		0,400
					Метанол	755,73	24,18		0,129
					Азот	35,71	1,00		0,005
Сумма		100,00	0,10 (ж) 0,80 (г)		Сумма		100,00	34,66 (г)	

Продолжение таблицы 52

6 Синтез бенонила

Входящий поток	моль/опер	кг/опер	м ³ /опер	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/опер	кг/опер	м ³ /опер	кг/кг пр
12. Реакционная масса №2, в том числе:		800,00	277,25	0,534	16. Реакционная масса №3, в том числе:		7204,31	5,723	4,812
<i>n</i> -Бутилизоцианат	6045,80	598,53		0,400	Бенонил	5485,05	1590,66	1,243	1,063
Метанол	6045,80	193,47		0,129	Карбендазим	288,69	55,14	0,038	0,037
Азот	285,71	8,00		0,005	Дихлорэтан	55221,63	5466,94	4,363	3,652
13. Карбендазим, в том числе:		1102,78	-	0,737	Метанол	1968,13	62,98	0,0795	0,042
Карбендазим	5773,74	1102,78	-	0,737	Примеси		28,58	-	0,019
14. Рецикловый дихлорэтан, в том числе:	59108,10	5851,70	4,670	3,909	17. Отходящие газы, в том числе:		1315,18	364,16	0,879
15. Свежий дихлорэтан, в том числе:		765,00	0,611	0,511	<i>n</i> -Бутилизоцианат	272,06	26,93		0,018
Дихлорэтан	7727,28	765,00	0,611	0,511	Метанол	4077,68	130,49		0,087
					Дихлорэтан	11613,75	1149,76		0,768
					Азот	285,71	8,00		0,005
Сумма		8519,49	6,667 (ж) 277,25 (г)		Сумма		8519,49	5,723 (ж) 364,16 (г)	

Продолжение таблицы 52

7 Фильтрование

Входящий поток	моль/опер	кг/опер	л/опер	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/опер	кг/опер	л/опер	кг/кг пр
16. Реакционная масса №3, в том числе:		900,54	705,48	4,812	19. Осадок, в том числе:		20,98		0,112
Беномил	685,63	198,83	155,34	1,063	Беномил	34,28	9,94		0,053
Карбендазим	36,09	6,89	4,75	0,037	Карбендазим	35,73	6,82		0,036
Дихлорэтан	6902,70	683,37	545,39	3,652	Дихлорэтан	8,17	0,81		0,004
Метанол	246,02	7,87		0,042	Метанол	0,25	0,01		0,000
Примеси		3,57		0,019	Примеси		3,39		0,018
18. Рецикловый дихлорэтан	1265,66	125,30	100,00	0,670	20. Беномил-сырец, в том числе:		1004,86	731,77	5,370
					Беномил	651,35	188,89		1,009
					Карбендазим	0,36	0,07		0,000
					Дихлорэтан	8160,19	807,86		4,317
					Метанол	245,77	7,86		0,042
					Примеси		0,18		0,001
Сумма		1025,84	805,48		Сумма		1025,84	731,77	

Продолжение таблицы 52

8 Очистка бенонила

Входящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр
20. Бенонил-сырец, в том числе:		1004,86	731,77	5,370	22. Продукт, в том числе:		187,13		1,000
Бенонил	651,35	188,89		1,009	Бенонил	644,83	187,00		0,999
Карбендазим	0,36	0,07		0,000	Карбендазим	0,36	0,068		0,0004
Дихлорэтан	8160,19	807,86		4,317	Дихлорэтан	0,57	0,056		0,0003
Метанол	245,77	7,86		0,042	Метанол	0,02	0,0008		0,0000
Примеси		0,18		0,001	Примеси		0,0002		0,0000
21. Рецикловый дихлорэтан, в том числе:	1265,66	125,30	100,00	0,670	23. Фильтрат, в том числе:		943,04	756,10	5,040
					Бенонил	6,52	1,89	1,48	0,010
					Карбендазим	0,004	0,0007	0,00	0,000
					Дихлорэтан	9425,28	933,10	744,70	4,987
					Метанол	245,75	7,86	9,93	0,042
					Примеси		0,18		0,001
Сумма		1130,16	831,77		Сумма		1130,16	756,10	

Продолжение таблицы 52

9 Смешивание загрязненного дихлорэтана

Входящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр
17. Отходящие газы, в том числе:		164,40		0,879	24. Смесь загрязненного растворителя, в том числе:		1106,44	894,62	5,913
н-Бутилизотиоцианат	34,01	3,37		0,018	Беномил	6,52	1,89	1,477	0,010
Метанол	509,71	16,31		0,087	Карбендазим	0,004	0,00	0,000	0,000
Дихлорэтан	1451,72	143,72		0,768	О-метил-N-(н-бутил)карбамат	34,01	4,46	4,598	0,024
Азот	35,71	1,00		0,005	Дихлорэтан	10877,00	1076,82	859,396	5,755
23. Фильтрат, в том числе:		943,04	756,10	5,040	Метанол	721,47	23,09	29,150	0,123
Беномил	6,52	1,89		0,010	Примеси		0,18		0,001
Карбендазим	0,004	0,00		0,000	25. Отходящие газы, в том числе:		1,00		0,005
Дихлорэтан	9425,28	933,10		4,987	Азот	35,71	1,00		0,005
Метанол	245,75	7,86		0,042					
Примеси		0,18		0,001					
Сумма		1107,44	756,10				1107,44	894,62	

Продолжение таблицы 52

10 Выпарка легколетучих компонентов

Входящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр
24. Смесь загрязненного растворителя, в том числе:		1106,44	894,62	5,913	26. Легколетучая смесь, в том числе:		1046,07	845,58	5,590
Беномил	6,52	1,89		0,010	Дихлорэтан	10333,15	1022,98	816,43	5,467
Карбендазим	0,00	0,00		0,000	Метанол	721,47	23,09	29,15	0,123
О-метил-N-(н-бутил)карбамат	34,01	4,46		0,024	27. Кубовый остаток, в том числе:		60,37	49,05	0,323
Дихлорэтан	10877,00	1076,82		5,755	Беномил	6,52	1,89	1,48	0,010
Метанол	721,47	23,09		0,123	Карбендазим	0,004	0,00	0,00	0,000
Примеси		0,18		0,001	О-метил-N-(н-бутил)карбамат	34,01	4,46	4,60	0,024
					Дихлорэтан	543,85	53,84	42,97	0,288
					Примеси		0,18		0,001
Сумма		1106,44	894,62				1106,44	894,62	

11 Очистка дихлорэтана

Входящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр	Выходящий поток	моль/час	кг/час	л/час	кг/кг пр
26. Легколетучая смесь, в том числе:		1046,07	845,58	5,590	28. Отогнанный метанол, в том числе:		64,0062	61,81	0,342
Дихлорэтан	10333,15	1022,98		5,467	Дихлорэтан	413,33	40,92	32,66	0,219
Метанол	721,47	23,09		0,123	Метанол	721,47	23,09	29,15	0,123
					29. Рецикловый дихлорэтан, в том числе:		9919,83	982,06	783,77
					Дихлорэтан	9919,83	982,06	783,77	5,248
Сумма		1046,07	845,58		Сумма		1046,07	845,58	

6.5 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ

Таблица 53 – Нормы образования отходов

Наименование отходов, характеристика, состав, аппарат, или стадия образования	Направление использования, метод очистки или уничтожения	Норма расхода кг/1 тонну продукта		
		В том числе по проекту	В том числе достигнутая (на момент составления проекта)	Примечание
1	2	3	4	5
Отогнанный метанол №1	Очистка / сжигание	270,15	-	В составе 43% примесей
Кубовые остатки, собранные после очистки О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамата	Сжигание	66,58	-	В составе, в основном, ди(<i>n</i> -бутил)мочевина
Осадок, собранный с друк-фильтра	Перекристаллизация с дальнейшей сушкой с целью выделения продукта или исходного реагента / Остаток – на сжигание	112,09	-	В составе исходный карбендазим, полученный беномил и примеси
Кубовые остатки, собранные после очистки дихлорэтана	Выпарка растворителя / Остаток – на сжигание	322,60	-	В составе исходный карбендазим, полученный беномил и примеси
Отогнанный метанол №2	Очистка / сжигание	342,05	-	В составе 64% дихлорэтана
Отработанный активированный уголь	Сжигание	11,7	-	Асдорбат – органические вещества техпроцесса
Отработанная серная кислота (3%)	Подача в каскад сорбционно-каталитических установок, описанных ниже	0,8	-	В составе органические примеси (<i>n</i> -бутиламин)

В целях снижения нагрузки на окружающую среду путем уменьшения количества образующихся отходов, на производстве применены следующие проектные решения.

По составу и объему образующиеся отходы экономически непригодны к дальнейшей очистке и выделению, в связи с чем используется их энергетический потенциал. Основным методом утилизации является сжигание в инсинераторной установке. Инсинераторная установка, относящаяся к объектам общезаводского хозяйства, в данном проекте не рассматривается.

Жидкие отходы поступают на сжигание в камеру инсинератора, где подаются одновременно с перегретым паром, с помощью которого контролируется температура горения, а также снижается образование NO_x , и способствует более полному сгоранию без образования сажи, но приводит к увеличению образования монооксида углерода. Поэтому отработанные дымовые газы направляются на дожигание в камеру утилизации твердых отходов. Для поддержания равномерного горения процесс обеспечивается поддувом подогретого воздуха, частично смешанного с отработанными дымовыми газами.

Разогретые дымовые газы смешиваются со свежим потоком воздуха и направляются в следующую камеру, сжигающую предварительно измельченные твердые отходы. Камера сжигания твердых отходов устроена по принципу циклона, в котором достигается равномерное горение твердых частиц с целью наиболее полного сгорания. Равномерность горения поддерживается за счет подачи природного газа на горелки.

Отработанные дымовые газы с температурой около 600°C направляются в первый рекуператор-теплообменник, используемый для нагрева водяного пара, подаваемого в камеру сжигания, а также используемого для привода турбины нагнетания воздуха в камеры сжигания. Холодный поток дымовых газов с температурой $80-110^\circ\text{C}$, после первого рекуператора направляется в теплообменник по типу труба-в-трубе, подогревая входящий воздушный поток.

Продуктами горения является зола, соединения хлора, серы, и NO_x . Для снижения нагрузки на воздушный бассейн используется каскад сорбционно-каталитических установок. Улавливание соединений хлора, серы осуществляется в мокром скруббере путем реакции с щелочью и образованием хлорида натрия, гипохлорита натрия и сульфита натрия, направляемых на упарки солевых стоков, на которой происходит удаление 100% свободной и 90% связанной воды, а также разложение гипохлорита натрия

до хлорида натрия. Отходы производства – зола, хлорид натрия, сульфит натрия относятся к отходам IV класса опасности (малоопасные) и подлежат передаче специализированной организации, имеющей лицензию на работу с указанным типом отходов, для хранения на полигоне. Для предотвращения попадания NO_x в атмосферу применяется частичная рекуперация отработанных газов, регулируемая автоматически заслонкой по сигналу потокового анализатора.

Для предотвращения выбросов в атмосферу вредных веществ приняты такие проектные решения, как система абгазов, предназначенная для улавливания и обезвреживания возможных отходящих вредных газообразных соединений. Данная система отражена в таблице 54.

Также единицы оборудования, к которым подведена вакуумная линия, соединены с данной системой.

Таблица 54 – Система обезвреживания выбросов

Наименование выброса	Сорбент
Диметилкарбонат	Активированный уголь
Триэтиламин	Активированный уголь
<i>n</i> -Бутиламин	Серная кислота (10%)
Метанол	Активированный уголь
О-метил-N-(<i>n</i> -бутил)карбамат	Активированный уголь
Дихлорэтан	Активированный уголь

Система обезвреживания абгазной и вакуумной линий представляет собой несколько скрубберов с активированным углем, который служит в качестве эффективного адсорбента для удаления из воздушных выбросов органических веществ, в том числе легколетучих органических соединений.

Также в систему входит скруббер, в котором циркулирует 10%-ная серная кислота, нейтрализующая выбросы *n*-бутиламина.

6.6 РАСЧЁТ ОСНОВНОГО РЕАКТОРНОГО УЗЛА

Расчет узла разложения N-(*n*-бутил)-О-метилкарбамата выполнен с помощью программного пакета ChemCAD V7.1.5. ChemCAD является одним из основных инструментов компьютерного моделирования химико-технологических процессов при разработке, а также модернизации и оптимизации большинства химико-технологических процессов.

Для построения модели следует выделить этапы моделирования.

- создание файла химико-технологической схемы;
- выбор размерностей;
- ввод компонентов;
- выбор термодинамических моделей;
- построение технологической схемы;
- ввод параметров входных потоков и параметров единиц оборудования;
- запуск программного расчета;
- получение результатов моделирования.

6.6.1 Построение химико-технологической схемы реакторного узла

Термодинамические свойства химической системы определяются заданием любых двух параметров из следующих: температура, давление и доля пара. Чтобы получить точные результаты расчетов, необходимо выбрать метод, наиболее подходящий для данной химической системы. Выбор термодинамических моделей сводится к выбору пригодных методов расчета констант фазового равновесия, энтальпии, энтропии, плотности, вязкости, теплопроводности и поверхностного натяжения смеси, состоящей из выбранных пользователем компонентов. В качестве расчетного модуля был выбран метод NRTL.

Дальнейшим этапом является построение технологической схемы, включающая связывание и настройку каждой единицы технологического оборудования, материального и энергетического потока, используемого в данной схеме. Полученная химико-технологическая система приведена на рисунке 97.

Кинетическая модель, используемая при расчете реактора, основана на полученных экспериментально кинетических параметрах процесса термолиза О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата (таблица 47), описывается законом действующих масс и выглядит следующим образом:

$$r = -12,5 \cdot 10^3 \cdot e^{\left(\frac{-52\,000}{RT}\right)} \cdot C_{\text{БтОм}} \quad (6.3)$$

где r – скорость химической реакции, моль/(л·с);

$C_{\text{БтОм}}$ – концентрация О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата, моль/л;

T – температура в реакторе, К.

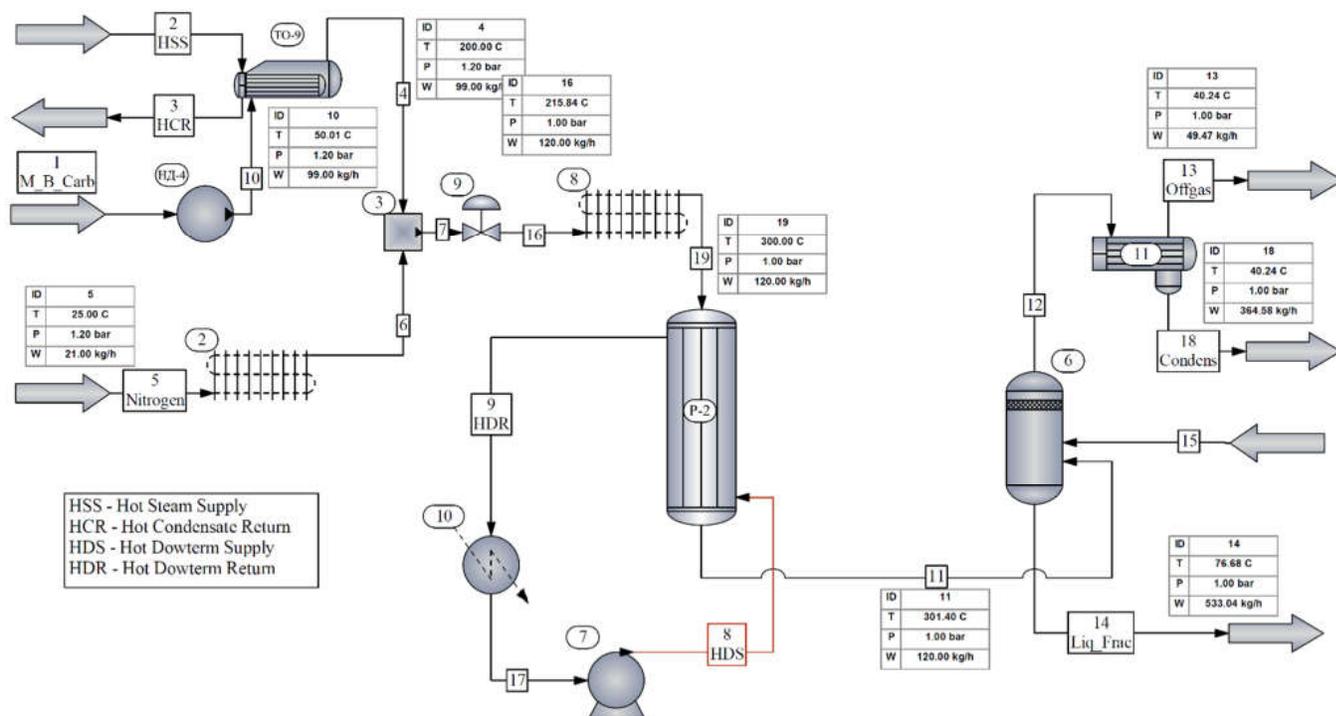


Рисунок 97 – Схема процесса разложения О-метил-N-(*n*-бутил) карбамата в ChemCAD

6.6.2 Оптимизация температуры в реакторе синтеза *n*-бутилизоцианата

Основным объектом проектирования является реактор вытеснения, отраженный на технологической схеме (рисунок 97) позицией «P-2». Для выбора параметров ведения процесса с учётом разработанной кинетической модели, была проведена оптимизация по сумме операционных затрат, связанных с эксплуатацией реактора при различных температурных режимах. В качестве основных статей затраты выбраны:

1. Затраты на электроэнергию для нагрева реактора связаны с увеличением количества теплоты, требуемого для разогрева реакционной массы до требуемой температуры в теплообменнике-преднагревателе «8», а также увеличения теплотерь в самом реакторе термолитза, что приводит к падению КПД нагревателя и так же увеличивает затраты.
2. Затраты на амортизацию основного технологического оборудования; при увеличении температуры в реакторе, объем реакторного оборудования падает, что уменьшает его стоимость и как следствие амортизационные затраты.

Для этого были проведены оценочные расчёты в среде ChemCAD по технологической схеме представленной на рисунке 97, при изотермическом режиме в реакторе вытеснения «P-2» для получения значений его объема при различных температурах процесса с конверсией карбамата равной 99,5%. На основании этих данных получена масса оборудования, с учётом стоимости материала и сложности изготовления оценена стоимость реактора и преднагревателя, и, как следствие, величина

амортизационных расходов. Аналогичным образом рассчитаны амортизационные расходы и расходы электроэнергии на нагрев теплоносителя для преднагревателя у реактора разложения. Его размер увеличивается с ростом температуры процесса, что увеличивает амортизационные отчисления, но по расчетам в незначительной степени, значительно сильнее растут расходы на электронагрев в преднагревателе и в реакторе разложения. При увеличении температуры проведения процесса количество теплоты, требуемое для нагрева, увеличивается, так же увеличиваются теплопотери в окружающую среду. На основании этих данных получены затраты на электроэнергию при разных температурах. Таким образом, получив данные по затратам на амортизацию и электроэнергию, были построены зависимости этих двух видов затрат, а также их сумма, по минимуму затраты выявлена оптимальная температура в реакторе при 300°C. Данная температура выбрана как рабочая температура в реакторе для дальнейших технологических расчётов. Данные расчётов представлены в таблице 55, графическая интерпретация представлена на рисунке 98.

Таблица 55 – Затраты на энергетику и амортизационные отчисления на оборудование реакторного узла разложения при варьировании температуры в нём

Температура процесса, °С	200	250	300	350	400
Суммарная потребляемая мощность, кВт	40,12	48,10	57,93	70,51	83,38
Затраты на электроэнергию, руб./год	436 519,59	523 367,06	630 229,44	767 098,36	907 121,87
Рабочий объем реактора, м ³	5,224	1,685	0,920	0,290	0,148
Масса реактора, кг	37 350	14 880	10 010	6 265	5 370
Стоимость реактора, руб	16 807 500,00	8 928 000,00	6 006 000,00	4 698 750,00	4 027 500,00
Амортизация оборудования, руб./год	1 721 700,00	933 750,00	653 700,00	522 975,00	455 850,00
Суммарные затрат, зависящие от температуры в реакторе, руб./год	2 158 219,59	1 457 117,06	1 283 929,44	1 290 073,36	1 362 971,87

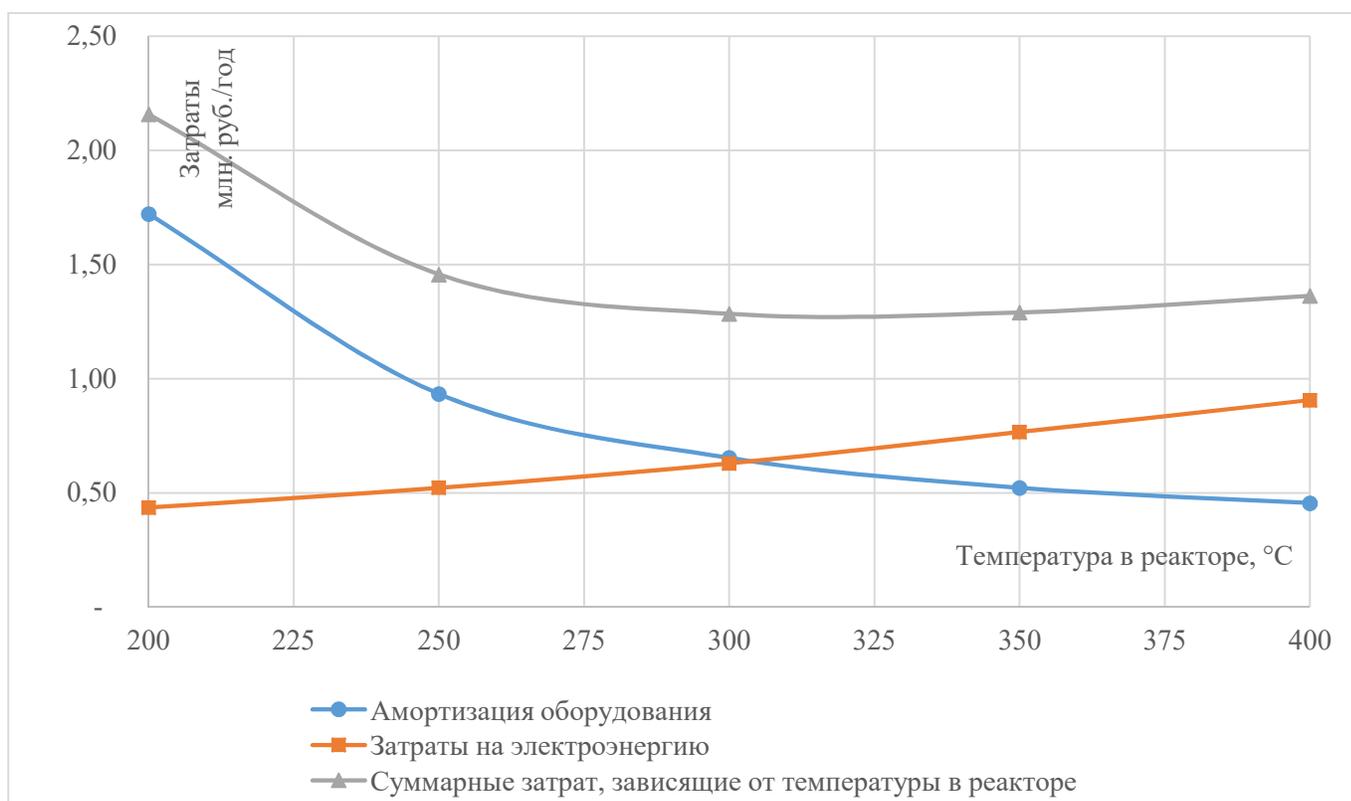


Рисунок 98 – Графическое представление поиска оптимальной температуры в реакторе

6.6.3 Расчёт реактора вытеснения с учётом теплообмена

Предварительно рассчитанный реактор вытеснения в среде ChemCAD был пересчитан с учётом теплообмена с теплоносителем, в его качестве использовался Даутерм. В этом режиме расчёта в качестве исходных данных так же требуется величина коэффициента теплопередачи, который зависит от конструктивных особенностей оборудования. Поэтому расчёт проводился по следующей схеме методом итераций:

1. Задавалась предполагаемая конструкция реактора, количество и диаметр труб в кожухотрубчатом реакторе из стандартного ряда теплообменников с учётом объема рассчитанного в ChemCAD на предварительном этапе.
2. Рассчитывались фактические параметры теплообмена в MS Excel по стандартному алгоритму расчёта кожухотрубчатого теплообменника [108]. Расчёт представлен в приложении В. В расчёте не учитывается реакция термоллиза, протекающая в теплообменнике-преднагревателе, данное допущение в целом не ухудшает результата, так как фактически требуемый объём реактора термоллиза будет меньше расчётной величины, но не значительно.
3. По полученным данным коэффициента теплопередачи пересчитывался реактор вытеснения с помощью программного пакета ChemCAD, если рассчитанный объём реактора ниже выбранного при расчёте коэффициента теплопередачи, то данная

конструкция выбиралась для последующей конструкторской работы, если выше то пересчитывали с начала.

Конечная конструкция представляет собой кожухотрубчатый реактор с характеристиками и габаритами, приведенными в таблице 56.

Таблица 56 – Характеристики реактора вытеснения

Показатель	Значение	Показатель	Значение
Давление, бар	1,00	Конверсия, %	99,5
Рабочая температура, °С	301,4	Коэффициент теплопередачи, Вт/ м ² ·К	11,77
Тепловой поток, МДж/час	4,99	Длина труб, м	26
Время пребывания, с	21	Диаметр труб, м	0,02
Объем реактора, м ³	0,9204	Число труб	111

Эскиз реактора разложения О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата представлен в приложении Г. Профили температур и массовых расходов по объему в рассчитанном реакторе вытеснения с помощью программного пакета ChemCAD представлены на рисунках 99 и 100.

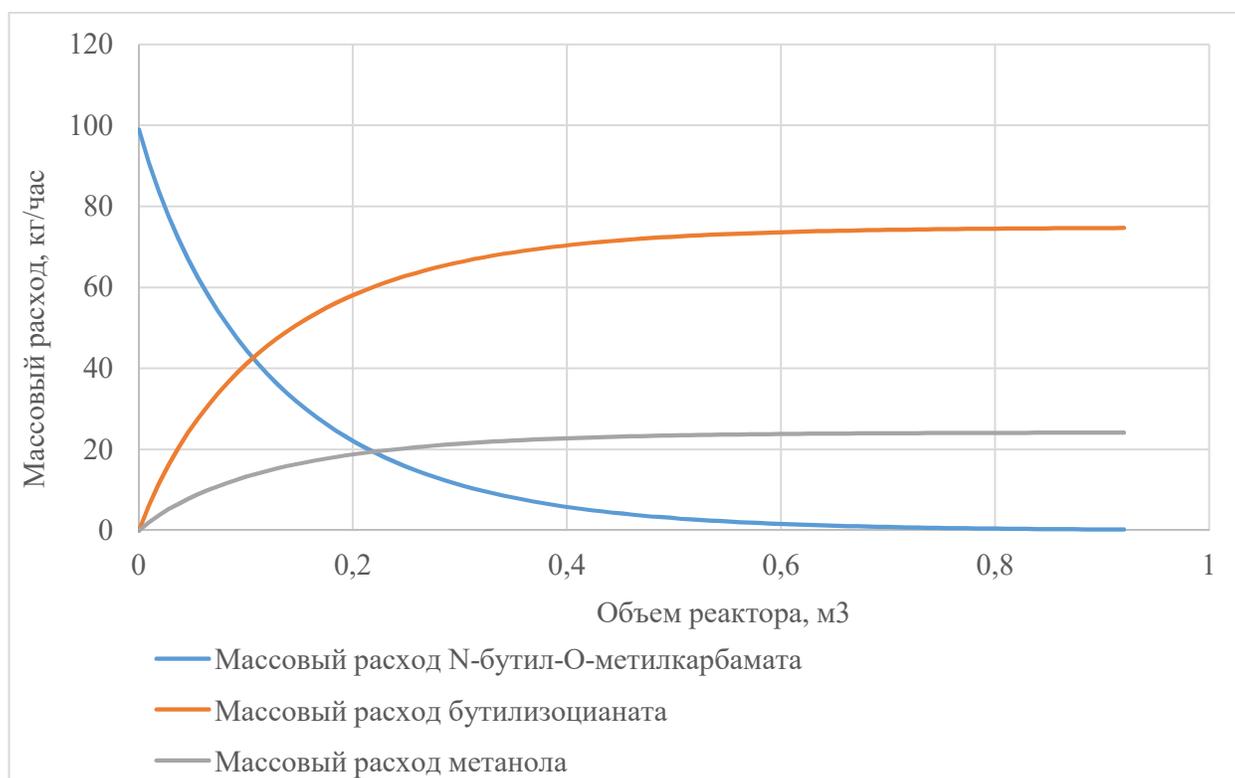


Рисунок 99 –Профиль массовых расходов по объёму реактора вытеснения с помощью программного пакета ChemCAD

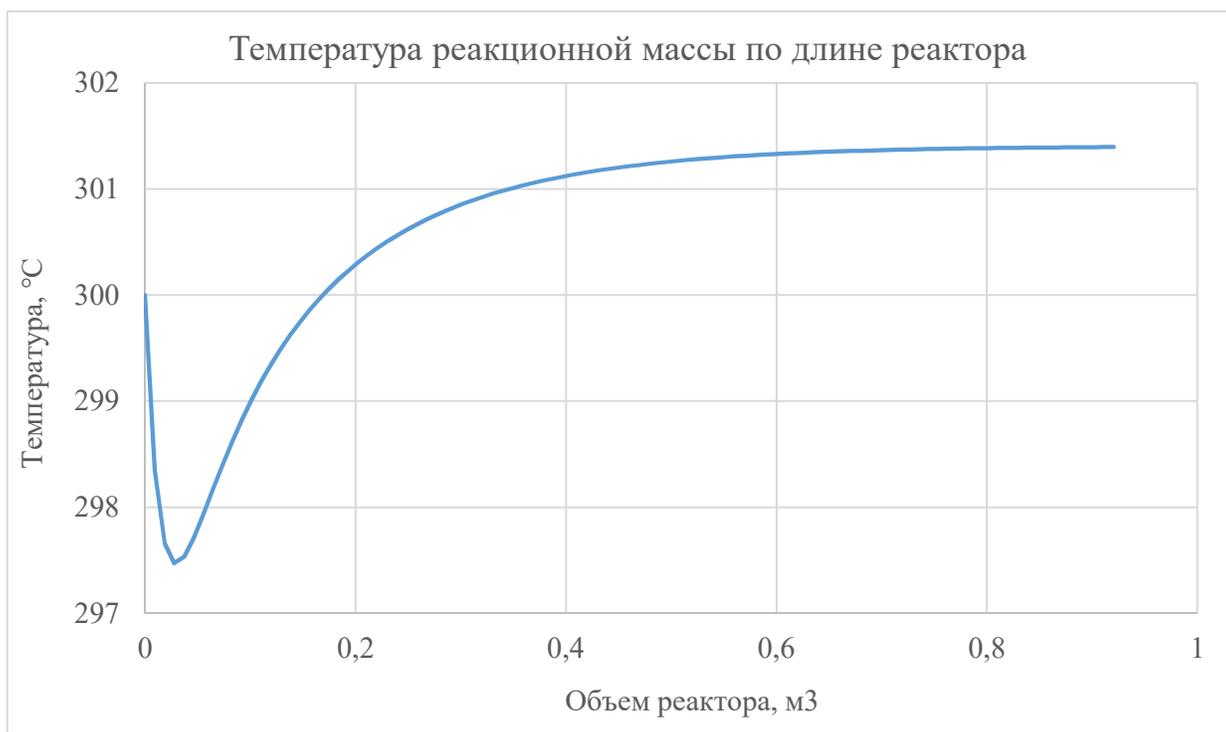


Рисунок 100– Температурный профиль по объёму реактора вытеснения с помощью программного пакета ChemCAD

6.7 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Производительность производства – 1 500 000 кг/год, оценена исходя из объема импорта, приведенного в общей характеристике производства. Затраты на сырье проведены в соответствии с полученными расходными коэффициентами, расчёт сырьевой себестоимости представлен в таблице 57.

Таблица 57 – Затраты на сырье при производительности 1500 т/год

Наименование	Цена, руб./ кг	Кол-во кг(л) на 1 тонну продукта	Суммарная стоимость руб. за 1т продукта	Затраты на сырье, руб./год	Доля себестоимости
Диметилкарбонат	81,67	426,55	34 834,56	52 251 844	8,00%
Триэтиламин	180,00	61,19	11 013,31	16 519 960	2,53%
<i>n</i> -Бутиламин	210,00	351,22	73 756,72	110 635 074	16,93%
Карбендазим	350,00	736,66	257 830,77	386 746 158	59,19%
1,2-Дихлорэтан	66,27	511,02	33 864,10	50 796 156	7,77%
Азот	480,00	50,59	24 282,27	36 423 408	5,57%
Итого		2 137,23	435 581,74	653 372 603	

В соответствии с разработанной технологической схемой была оценена суммарная мощность насосного оборудования и перемешивающих устройств реакторного оборудования. Мощность на освещение рассчитана с учётом выбранных планировочных решений. Результаты оценок представлены в таблице 58. Затраты на фонд оплаты труда представлен в таблице 59, с учётом 4-х сменного непрерывного графика работы всего технологического персонала.

Таблица 58 – Затраты на энергетику при производительности 1500 т/год

Оборудование, потребляющее электроэнергию	Стоимость за единицу, руб./кВт·ч	Суммарная мощность, кВт	Потребление в год, кВт·час	Затраты на электроэнергию, руб.
Насосы	1,36	100	801 600	1 092 580,80
Освещение	1,36	20	160 320	218 516,16
Перемешивающие устройства	1,36	93	745 488	1 016 100,14
			Итого	2 327 197,10

Таблица 59 – Затраты на фонд оплаты труда

Должность	Штатные единицы	Зарботная плата на 1 сотрудника, руб./мес.	Сумма заработной платы, руб./год	Сумма до отчислений руб./год	Затраты на ФОТ, руб./год
Технолог	4	92 000,00	4 416 000,00	1 333 632,00	5 749 632,00
Аппаратчик	12	64 000,00	9 216 000,00	2 783 232,00	11 999 232,00
КИПиовец	4	74 000,00	3 552 000,00	1 072 704,00	4 624 704,00
Аналитик	4	68 000,00	3 264 000,00	985 728,00	4 249 728,00
Офис	4	62 000,00	2 976 000,00	898 752,00	3 874 752,00
Вспомогательный персонал	6	46 000,00	3 312 000,00	1 000 224,00	4 312 224,00
Охрана	3	52 000,00	276 000,00	83 352,00	359 352,00
				Итого	35 169 624,00

Таблица 60 – Затраты на аренду помещения

Площадь помещения, м ²	Цена, руб./мес.·м ²	Цена руб./мес.	Затраты на аренду помещений, руб./год
648	500	324 000	3 888 000

Таблица 61 – Капитальные затраты на оборудование при мощности 1500 т/год

Единица оборудования	Кол-во	Стоимость, руб.	СПИ, месяцы	Норма амортизации, %	Отчисления, руб./мес.
1	2	3	4	5	6
Емкость 4 м ³	2	36 000,00	87	1,15	413,79
Емкость 10 м ³ с мешалкой	6	150 000,00	87	1,15	1 724,14
Электродвигатель	6	99 000,00	60	1,67	1 650,00
Емкость 10 м ³	2	36 000,00	87	1,15	413,79
Емкость 1 м ³ вертикальная	1	15 000,00	87	1,15	172,41
Емкость 1 м ³ горизонтальная	5	75 000,00	87	1,15	862,07
Реактор 6,3 м ³	2	4 200 000,00	87	1,15	48 275,86
Реактор вытеснения	1	13 392 000,00	87	1,15	153 931,03
Реактор 10 м ³	4	26 000 000,00	87	1,15	298 850,57
Теплообменник ПП 1-6-2-2	12	432 000,00	60	1,67	7 200,00
Теплообменник ПП 1-11-2-2	3	155 100,00	60	1,67	2 585,00
Теплообменник с паровым пространством	2	60 000,00	60	1,67	1 000,00
Колонна ректификационная (20 тар.)	2	2 000 000,00	60	1,67	33 333,33
Колонна отпарная (20 тар.)	1	900 000,00	60	1,67	15 000,00

1	2	3	4	5	6
Колонна ректификационная (40 тар.)	2	2 600 000,00	60	1,67	43 333,33
Дозатор непрерывного действия	1	900 000,00	60	1,67	15 000,00
Мерник	1	121 200,00	87	1,15	1 393,10
Друк-фильтр	1	500 000,00	60	1,67	8 333,33
Барабанный вакуум-фильтр	1	1 400 000,00	60	1,67	23 333,33
Насос MAGNA1 25-100 - 99221214	1	25 272,00	36	2,78	702,00
Насос MAGNA1 50-80 F - 99221334	2	108 264,00	36	2,78	3 007,33
Насос MAGNA1 25-80 - 99221213	2	45 552,00	36	2,78	1 265,33
MAGNA3 65-60 F - 97924295	1	95 628,00	36	2,78	2 656,33
MAGNA3 25-60 - 97924245	1	33 228,00	36	2,78	923,00
Насос НД 2,5 1250/10 K14A(B)	1	67 000,00	36	2,78	1 861,11
Насос НД 120/40 K14A(B)	3	162 000,00	36	2,78	4 500,00
Насос НД 2,5 1000/6 K14A(B)	2	102 000,00	36	2,78	2 833,33
Насос НД 1000/10 K14A(B)	2	123 000,00	36	2,78	3 416,67
Итого		53 833 244,00			677 970,23

Расчет нормы амортизации в %:

$$K = \frac{1}{n} * 100\% \quad (6.4)$$

где K – норма амортизации в процентах к первоначальной (балансовой) стоимости объекта амортизируемого оборудования;

n – срок полезного использования данного объекта амортизируемого оборудования, выраженный в месяцах.

Расчет амортизационных отчислений:

$$A = \frac{C_{\text{нач}} * K}{100} \quad (6.5)$$

где $C_{\text{нач}}$ – цена покупки имуществ.

Спецификация основного оборудования указана в приложении Б.

Капиталовложения в технологическое оборудование (его сметная стоимость) складываются из затрат на приобретение оборудования, его доставку (транспортные и заготовительно-складские расходы) и монтаж.

Таким образом, формула для учета всех капитальных затрат следующая:

$$K_{\Sigma} = P + Z_{\text{м}} + Z_{\text{неучт}} + Z_{\text{КИП}} + Z_{\text{труб}} + Z_{\text{инвентарь}} + Z_{\text{сил.э/о}} \quad (6.6)$$

где K_{Σ} – суммарные капитальные затраты;

- P – сумма затрат на приобретение основного технологического оборудования;
- Z_m – затраты на доставку и монтаж оборудования (40% от оптовой цены на каждый отдельный аппарат);
- $Z_{\text{неучт}}$ – затраты на неучтенное оборудование, $0,2 P$;
- $Z_{\text{КИП}}$ – затраты на приобретение и монтаж КИП и средств автоматизации, $0,2 \cdot (P + Z_{\text{неучт}})$;
- $Z_{\text{труб}}$ – затраты на приобретение и монтаж технологических трубопроводов, $0,15 \cdot (P + Z_{\text{неучт}})$;
- $Z_{\text{инвентарь}}$ – затраты на производственный инвентарь, $0,01 \cdot (P + Z_{\text{неучт}})$;
- $Z_{\text{сил. \text{э/о}}}$ – затраты на приобретение и монтаж силового оборудования, $0,05 \cdot (P + Z_{\text{неучт}})$.

Таблица 62 – Суммарные затраты

Статьи затрат	Затраты в год, руб.	Затраты на 1 кг продукта, руб.	Доля в себестоимости
Исходное 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%
Себестоимость	841 844 552,64	561,77	100,00%

Так же в формулу добавим затраты на общезаводское хозяйство ($Z_{\text{озх}}$), затраты на коммуникации ($Z_{\text{ком}}$) и затраты на административные помещения ($Z_{\text{адм.}}$).

$$K_{\Sigma} = 53\,833\,244,00 + 64\,599\,892,80 + 32\,299\,946,40 + \quad (6.7)$$

$$+ 51\,679\,914,24 + 38\,759\,935,68 + 861\,331,90 + 12\,919\,978,56 +$$

$$+ 40\,224\,199,92 + 30\,168\,149,94 + 10\,056\,049,98 = 335\,402\,643,42.$$

Себестоимость рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{A + O + H + O3}{\Pi}, \quad (6.8)$$

где A – амортизационные отчисления, руб./год;

O – операционные затраты, руб./год;

H – накладные расходы, руб./год;

ОЗ – общезаводские расходы, руб./год;

П – производительность, кг/год.

$$C = \frac{8\,135\,642,71 + 688\,007\,856,94 + 68\,800\,785,69 + 68\,800\,785,69}{1500000} = \quad (6.9)$$
$$= 555,37 \text{ р}$$

Цену продажи продукта на рынке рассчитывается по следующей формуле:

$$Ц = C + П + Н, \quad (6.10)$$

где С – себестоимость, руб./кг;

П – желаемая прибыль, руб./кг;

Н – налоги, руб./кг.

Налоги включают в себя: 20% НДС, 20% налог на прибыль, 2,2% налог на имущество. Страховые взносы уже учтены ранее при расчете ФОТ.

Таблица 63 – Цена продажи продукта при определенном заложенном % прибыли

Прибыль, %	Цена продажи продукта в руб./кг с учетом прибыли в %:	Цена за 1500 т в руб., с учетом прибыли в %
0%	556,37	834 558 635,32
5%	584,19	876 286 567,08
10%	612,01	918 014 498,85
15%	639,83	959 742 430,61
20%	667,65	1 001 470 362,38
25%	695,47	1 043 198 294,14
30%	723,28	1 084 926 225,91
35%	751,10	1 126 654 157,68
40%	778,92	1 168 382 089,44
45%	806,74	1 210 110 021,21
50%	834,56	1 251 837 952,97

Для упрощения налог на имущество рассчитаем в виде среднегодового по результатам нескольких лет. Сам налог рассчитывается по формуле:

$$H_{им} = C_{ост.} * 2,2\%, \quad (6.11)$$

где $C_{ост.}$ – остаточная стоимость имущества (основных фондов), руб., которая, в свою очередь, рассчитывается по формуле:

$$C_{ост.} = C_{нач.} - A_{м} * П, \quad (6.12)$$

где $C_{нач.}$ – цена покупки имущества, руб.;

$A_{м}$ – рассчитанные ранее амортизационные отчисления, руб./мес.;

П – период, прошедший от момента покупки имущества, мес.;

Налог на имущество составил: 0,589 рубля за кг и 884 119,64 рублей в год.

Таблица 64 – Цена продажи продукта при определенном заложенном % прибыли с учетом всех налогов

Прибыль, %	Цена с учётом прибыли	Цена с учётом НДС	Выручка без НДС	Выручка с НДС	Прибыль без учёта НДС	Чистая прибыль
0%	556,37	580,22	834 558 635	870 330 402	813 564	-1 005 347
5%	584,19	613,60	876 286 567	920 403 920	42 541 496	32 376 998
10%	612,01	646,98	918 014 499	970 477 438	84 269 428	65 759 344
15%	639,83	680,37	959 742 431	1 020 550 957	125 997 360	99 141 689
20%	667,65	713,75	1 001 470 362	1 070 624 475	167 725 291	132 524 034
25%	695,47	747,13	1 043 198 294	1 120 697 993	209 453 223	165 906 380
30%	723,28	780,51	1 084 926 226	1 170 771 511	251 181 155	199 288 725
35%	751,10	813,90	1 126 654 158	1 220 845 029	292 909 087	232 671 071
40%	778,92	847,28	1 168 382 089	1 270 918 547	334 637 018	266 053 416
45%	806,74	880,66	1 210 110 021	1 320 992 065	376 364 950	299 435 761
50%	834,56	914,04	1 251 837 953	1 371 065 583	418 092 882	332 818 107

Таблица 65 – Сумма налогов

Прибыль, %	Сумма НДС, руб.	Сумма налога на прибыль с учетом % прибыли, руб.	Сумма всех налогов, руб.
0%	23,85	0,00	24,52
5%	29,41	5,56	35,65
10%	34,98	11,13	46,77
15%	40,54	16,69	57,90
20%	46,10	22,25	69,03
25%	51,67	27,82	80,16
30%	57,23	33,38	91,28
35%	62,79	38,95	102,41
40%	68,36	44,51	113,54
45%	73,92	50,07	124,67
50%	79,49	55,64	135,79

Расчет цен продажи и получаемой прибыли производился по формулам:

$$\begin{aligned}
 Ц_1 &= C * (\%_{\text{Пр}} + 100\%) \\
 Ц_2 &= (Ц_1 - З_{\text{исх.с.}} - З_{\text{эл.}}) * 0,2 + Ц_1 \\
 В_1 &= Ц_1 * М
 \end{aligned}
 \tag{6.13}$$

$$B_2 = C_2 * M$$

$$Pr_1 = B_1 - C * M$$

$$Pr_2 = B_2 - (C + H_{\Sigma}) * M$$

где C_1 – цена с учетом прибыли, руб./кг;
 C – себестоимость продукции, руб./кг;
 $\%_{Пр}$ – процент прибыли, %;
 C_2 – цена с учетом НДС, руб./кг;
 $Z_{исх.с.}$ – затраты на исходное сырье на 1 кг продукта, руб./кг;
 $Z_{эл.}$ – затраты на электроэнергию на 1 кг продукта, руб./кг;
 B_1 – выручка без НДС, руб./год.;
 M – мощность производства, 1 500 000 кг/год;
 B_2 – выручка с НДС, руб./год.;
 Pr_1 – прибыль без учета НДС, руб./год.;
 Pr_2 – чистая прибыль, руб./год.
 H_{Σ} – сумма всех налогов, расчет которой представлен в таблице 65.

$$НДС = C_2 - C_1 \tag{6.14}$$

$$H_{Пр} = C * \%_{Пр} * 0,2$$

$$H_{\Sigma} = НДС + H_{Пр}$$

Таблица 66 – Расчет срока окупаемости

Года	Прибыль, руб.			Затраты, руб.	Сальдо, руб.
	10%	20%	40%		
1	-	-	-	335 402 643	-335 402 643
2	65 759 344	132 524 034	266 053 416	368 942 908	-303 183 564
3	131 518 687	265 048 069	532 106 832	399 261 264	-267 742 577
4	197 278 031	397 572 103	798 160 248	426 035 522	-228 757 491
5	263 037 374	530 096 138	1 064 213 664	448 911 271	-185 873 897
6	328 796 718	662 620 172	1 330 267 080	467 498 661	-138 701 943
7	394 556 062	795 144 207	1 596 320 496	481 368 855	-86 812 793
8	460 315 405	927 668 241	1 862 373 913	490 050 134	-29 734 729
9	526 074 749	1 060 192 275	2 128 427 329	493 023 607	33 051 142
10	591 834 092	1 192 716 310	2 394 480 745	493 023 607	98 810 485
11	657 593 436	1 325 240 344	2 660 534 161	493 023 607	164 569 829

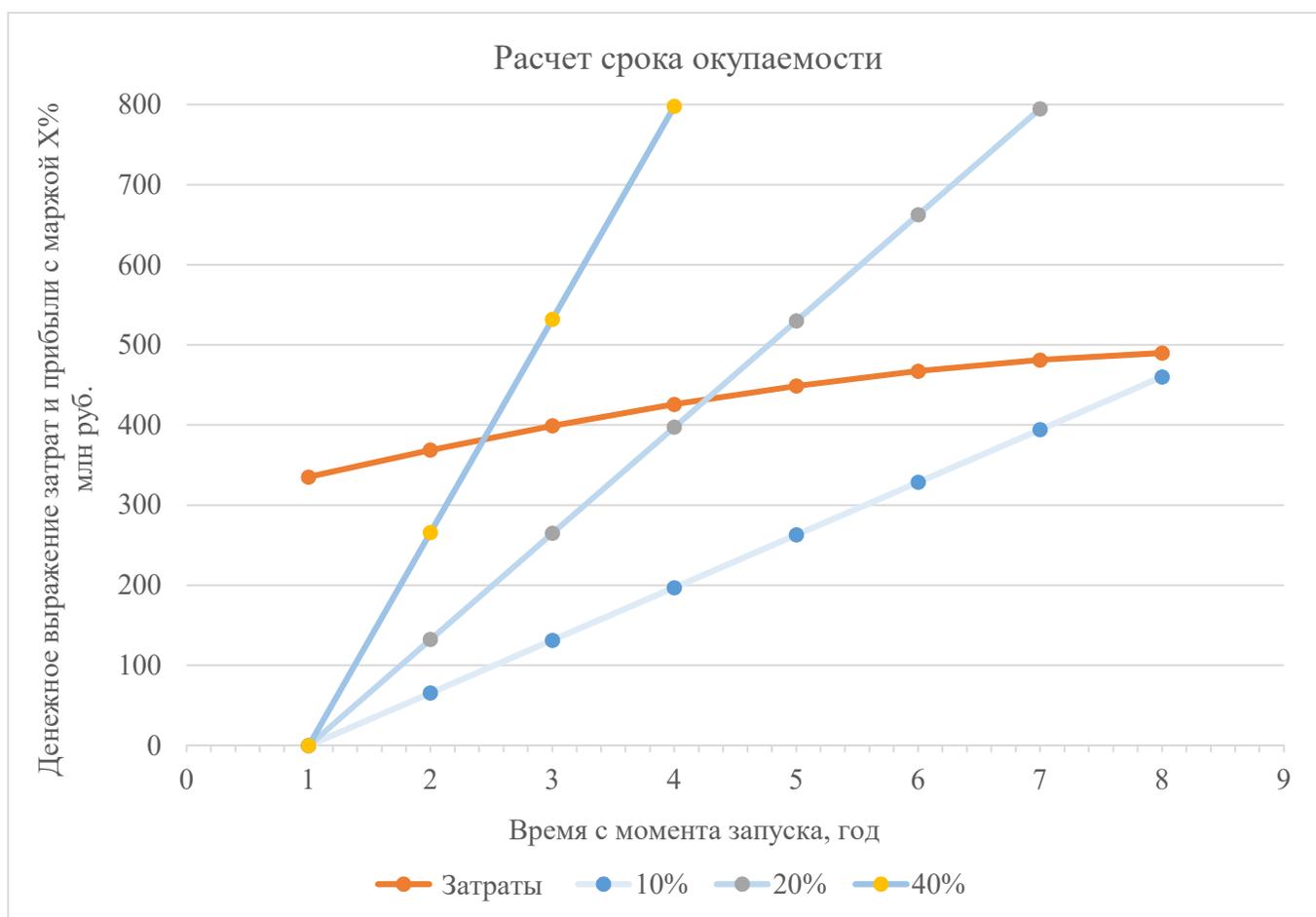


Рисунок 101 – Расчет срока окупаемости

При 20%-ной прибыли срок окупаемости – 4,1 года.

Таблица 67 – Расчет затрат при различной мощности производства

Объем производства, %	Мощность, кг/год	Выручка, руб./год	Затраты прямые, руб./год	Косвенные затраты, руб./год	Общие затраты, руб./год
0%	-	-	-	181 377 814	181 377 814
10%	150 000	107 062 447	65 337 260	181 377 814	246 715 075
20%	300 000	214 124 895	130 674 521	181 377 814	312 052 335
30%	450 000	321 187 342	196 011 781	181 377 814	377 389 596
40%	600 000	428 249 790	261 349 042	181 377 814	442 726 856
50%	750 000	535 312 237	326 686 302	181 377 814	508 064 116
60%	900 000	642 374 685	392 023 562	181 377 814	573 401 377
70%	1 050 000	749 437 132	457 360 823	181 377 814	638 738 637
80%	1 200 000	856 499 580	522 698 083	181 377 814	704 075 898
90%	1 350 000	963 562 027	588 035 343	181 377 814	769 413 158
100%	1 500 000	1 070 624 475	653 372 604	181 377 814	834 750 418
110%	1 650 000	1 177 686 922	718 709 864	181 377 814	900 087 679

Таблица 68 – Расчет прибыли при различной мощности производства

Объем производства, %	Мощность, кг/год	Прибыль, руб./год	Налог на прибыль, руб./год	НДС, руб./год	Затраты с учетом всех налогов, руб./год
0%	-	-181 377 814	-	-	181 377 814
10%	150 000	-139 652 627	-	8 345 037	255 060 112
20%	300 000	-97 927 440	-	16 690 075	328 742 410
30%	450 000	-56 202 253	-	25 035 112	402 424 708
40%	600 000	-14 477 066	-	33 380 150	476 107 006
50%	750 000	27 248 121	5 449 624	41 725 187	555 238 928
60%	900 000	68 973 308	13 794 662	50 070 224	637 266 263
70%	1 050 000	110 698 495	22 139 699	58 415 262	719 293 598
80%	1 200 000	152 423 682	30 484 736	66 760 299	801 320 933
90%	1 350 000	194 148 869	38 829 774	75 105 337	883 348 268
100%	1 500 000	235 874 056	47 174 811	83 450 374	965 375 604
110%	1 650 000	277 599 243	55 519 849	91 795 412	1 047 402 939

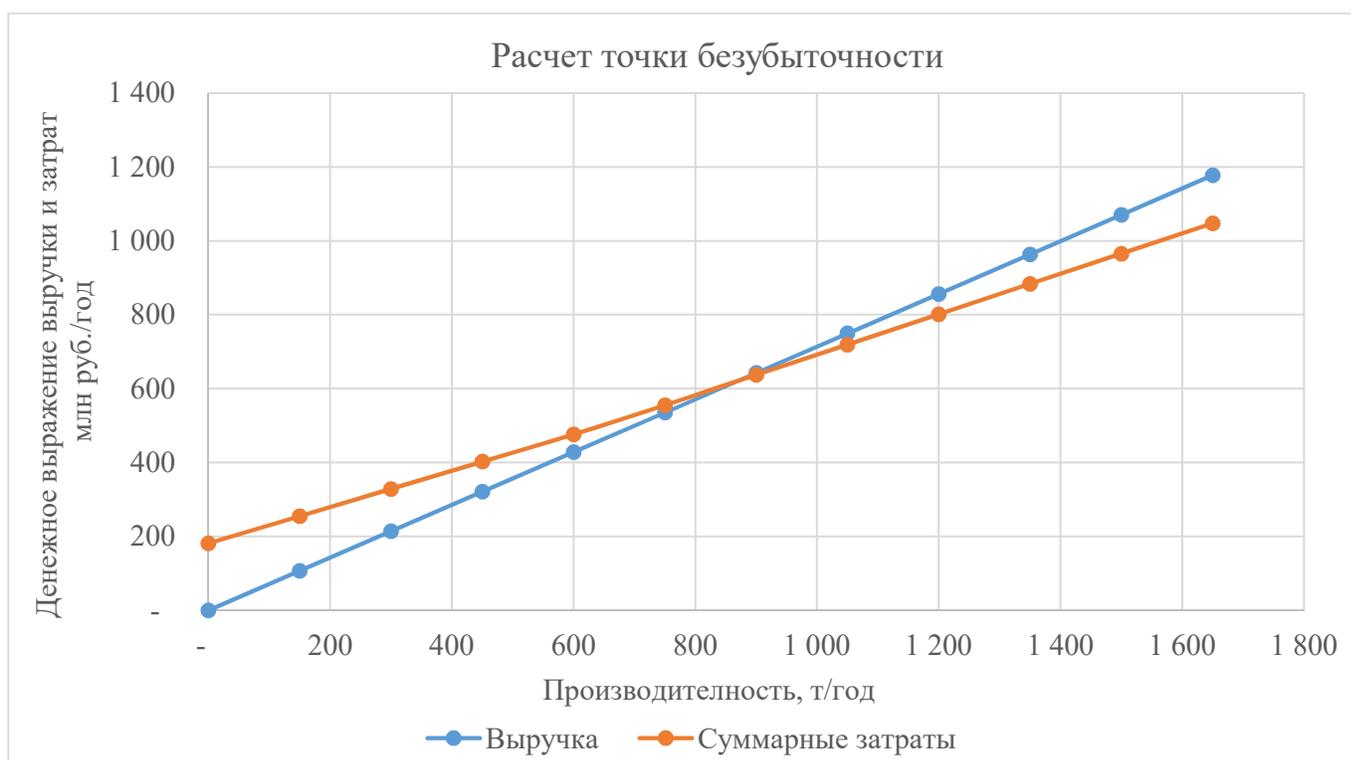


Рисунок 102 – Расчет точки безубыточности

$$T_{6/y} = \frac{200000000}{713,75 - 526,98} = 1\,070\,835,79 \text{ кг/год} \quad (6.15)$$

Таблица 69 – Техничко-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

Техничко-экономические показатели разрабатываемого производства представлены в таблице 0. Итоговая стоимость составляет 713,75 руб./кг, стоимость данного продукта, ввозимого из-за границы, выше на 10-20%.

Высокий процент прибыли для обеспечения окупаемости объясняется высокой стоимостью исходного сырья (в частности, карбендазим, цена которого составляет 350 рублей за килограмм) и большим количеством отходов, требующих утилизации. Также достаточно большими затратами на энергетическую, например, для поддержания высоких температур реактора разложения, колонн ректификации, или, наоборот, для поддержания низкой температуры в кристаллизаторах.

7 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые установленные кинетические параметры (E_a и k_0) термического разложения О-метил-N-(*n*-бутил) карбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата и О-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 О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата и О-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 О-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 О-метил-N-алкилкарбаматов.
6. Разработанная принципиальная технологическая схема и рассчитанные технико-экономические показатели процесса могут быть реализованы в виде трехстадийного синтеза широко применяемого фунгицида – беномила – из карбендазима, *n*-бутиламина и диметилкарбоната мощностью 1500 т/год.

8 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

№	Сокращение	Полное наименование
1	ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
2	УФ	Ультрафиолетовый, ультрафиолет
3	МДИ	Метилендифенилдиизоцианат
4	ХТОС	Кафедра химии и технологии органического синтеза
5	ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
6	САПР	Система автоматизированного проектирования
7	ИОХ РАН	Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук
8	ВАК	Высшая аттестационная комиссия
9	БнОм	О-метил-N-бензилкарбамат
10	БтОм	О-метил-N-(<i>n</i> -бутил) карбамат
11	цГОм	О-метил-N-циклогексилкарбамат
12	RID	Рефрактометрический детектор (Refractive index detector)
13	ГЖХ	Газо-жидкостная хроматография, газожидкостной хроматограф
14	ПО	Программное обеспечение
15	ПЭ	Петролейный эфир
16	ЭА	Этилацетат
17	БА	<i>n</i> -Бутиламин
18	ДМК	Диметилкарбонат
19	ТЭА	Триэтиламин
20	БИ	<i>n</i> -Бутилизоцианат
21	ЛД ₅₀	Летальная доза для половины испытуемой группы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы синтеза изоцианатов, карбаматов и мочевины карбонилированием нитросоединений: обзор. информ. / Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований. Москва. – 1984. – 16 с.
2. Нефедов Б.К. Реакции карбонилирования. Карбонилирование аминов окисью углерода в присутствии ацетата ртути. / Б.К. Нефедов, Н.С. Сергеева, Я.Т. Эйдус // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1973. – № 4. – С. 807-808.
3. Лapidус А.Л. Карбонилирование нитрометана с получением карбаматов. / А.Л. Лapidус, С.Д. Пирожков, А.Р. Туманова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 5. – С. 1190.
4. Орлова А.А. Научные основы технологии получения N-алкил-О-алкилкарбаматов методом алкоголиза симметричных диалкилмочевин: дис. ... канд. хим. наук: М., РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2007.
5. Мантров С.Н. Теоретические основы технологии получения N-арил-О-алкилкарбаматов методом алкоголиза симметричных диарилмочевин: автореф. дис. ... канд. хим. наук: М., РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2003.
6. Патент США US 2677698. Int. C07C271/06. Preparation of N-monosubstituted Carbamic Acid Esters. / Deutschman A.J. - заявл. - 01.08.1950. - опубл. – 04.05.1954.
7. Патент Германии DE3035146A1 Int. Cl. C07C263/04. A process for the production of N- and O-substituted mono- or bis-urethanes, as well as their use as starting material for the production of aliphatic isocyanates. / Krimm H., Buysch H.J. - заявл. – 18.09.1980. – опубл. – 22.04.1982.
8. Патент Германии DE 3215591A1. Int. Cl. C07C263/04. Process for the continuous thermal cleavage of carbamic acid esters. / Engbert T., Hammen G., Knoefel H. – заявл. – 27.04.1982. – опубл. – 27.10.1983.
9. Патент Канады CA 2721359C. Int. Cl. C07C263/04. Isocyanate production process. / Shinohata M., Miyake N. – заявл. – 19.11.2009. – опубл. – 06.05.2014.
10. Патент ВО 2008084824A1. Int. Cl. C07C263/04. Process for producing isocyanate. / Shinohata M., Miyake N. – заявл. – 10.01.2008. – опубл. – 17.07.2008.
11. Патент США US 20110313192A1. Int. Cl. C07C263/04. Heterogeneously catalyzed carbamate dissociation for synthesis of isocyanates over solid lewis acids. / Rosendahl T., Mäurer T., Stroefel E., Franzke A. – заявл. – 20.06.2011. – опубл. – 22.12.2011.

12. Патент США US 2692275. Int. Cl. 260-453. Preparation of 1,8-diisocyanato-p-menthane. / Bortnick N.M. – заявл. – 23.01.1953. – опубл. – 19.10.1954.
13. Патент Германии DE 3339300. Int. Cl. C07C263/04. A process for preparing isocyanates by thermal cracking of urethanes. / Mattuer O., Merger F., Towae F. заявл. – 29.10.1983. – опубл. – 09.05.1985. РЖХим., 1986, 1, н 151 п.
14. Патент США US 2409712. Int. Cl. C07C263/04. Chemical Process and Products. / Schweitzer C.E. - заявл. – 03.02.1944. - опубл. – 22.10.1946. Chem. Abstr., 1947, 41, P1239f.
15. Европейский патент EP 0355443A2. Int. Cl. C07C263/04. Cyclic process for the preparation of (cyclo)aliphatic diisocyanates. / Bohmholdt Josef G., Disteldorf J., Kirchner P. – заявл. – 04.09.1991. – опубл. – 03.11.1993.
16. Патент США US 5386053. Int. Cl. C07C263/04. Multistep, continuous preparation of organic polyisocyanates. / Otterbach A., Schwarz H., Merger F., Schwarz W. – заявл. – 08.03.1993. – опубл. – 31.01.1995.
17. Патент Германии DE 2410505A1 Int. Cl. C07C263/04. Process for the preparation of isocyanates from urethanes. / Delamater G.B., Herrick E.C., Milligan B. – заявл. – 12.09.1974. – опубл. – 30.09.1982.
18. Патент США US3870739. Int. Cl. C07C263/04. Isocyanates from urethanes. / Delamater G. B., Herrick E.C., Milligan B. - заявл. – 05.03.1973. – опубл. – 11.03.1975.
19. Slotta K.H., Tschesche R. Uber Isocyanate, Umsetzungen des Methylisocyanates unter dem Einflun von Triathylphosphin. // Chemische Berichte. – 1927. – Vol. 60. – P. 299.
20. Dyer E., Wright G. Thermal Degradation of Alkyl N-Phenylcarbamates. // J. of the Am. Chem. Soc. – 1959. - Vol. 81. - P. 3156.
21. Тигер Р.П. Полимеризация изоцианатов. / Р.П. Тигер, Л.И. Сарынина, С.Г. Энтелис // Успехи химии – 1972. – Т. 41, вып. 9. – С. 1672-1695.
22. D'Silva D.J., Lopes A., Jones R.L. Studies of Methyl Isocyanate Chemistry in the Bhopal Incidentt. // J. of Org. Chem. – 1986. – Vol. 51, № 20. – P. 3781 – 3788.
23. Reegen S.L. Catalysis in Isocyanate Reactions. / S.L. Reegen, K.C. Frisch // Adv. Urethane Sci. – 1971. – Vol. 1. – P. 1-31.
24. Саундерс Дж.Х. Химия полиуретанов. / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: «Химия» – 1968. – С. 26, 207, 200-227.

25. Алеев Р.С. Вторичные реакции отверждения полиуретанов. Реакция образования этил- α,γ -дифенилаллофаната. / Р.С. Алеев, Л.И. Копусов, В.В. Жарков, А.П. Кафенгауз // Журн. орган. химии - 1968. - Т. 4. - С. 594-597.
26. Lakra H. The action of Phenyl Isocyanate on Urethanes, Ureas and Thioureas. / H. Lakra, F.B. Dains // J. Am. Chem. Soc. – 1929. – Vol. 51, № 6-8. – P. 2220-2225.
27. Патент США US 3054819 Int. Cl. C07C263/04 Preparation of organic isocyanates. / Barclay R., Kurkju R. – заявл. -29.08.1958 - опубл. - 18.09.1962 г.
28. Патент США US2713591. Int. Cl. C07C263/04. Preparation of Organic Isocyanates. / Bortnick N.M. – заявл. – 25.09.1952. – опубл. – 19.07.1955.
29. Патент США US 5315034A. Int. Cl. C07C263/04. Procedure for the preparation of alkyl isocyanates. / Mizia F., Rivetti F., Romano U. – заявл. – 11.05.1993. – опубл. – 24.05.1994.
30. Bortnick N. The Preporation of Isocyanates, Isothiocyanates and Related Compounds. / N. Bortnick, L. Hurwitz, A. Rytina // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78. – P. 4358-4361.
31. Патент Великобритании GB 1247451 Int. Cl. C07C263/04. Process for converting urethanes to isocyanates. / Walter J.S. – заявл. – 05.08.1969. – опубл. – 22.09.1971.
32. Патент США US 3734941. Int. Cl. C07C263/04. Process for converting urethanes to isocyanates. / Sydor W.J. – заявл. – 06.09.1968. – опубл. – 22.05.1973.
33. Jianfu Liu. ZnCl₂ supported on NaY zeolite by solid-state interaction under microwave irradiation and used as heterogeneous catalysts for high regioselective Diels–Alder reaction of myrcene and acrolein/ Jianfu Liu, Donghong Yin, Dulin Yin, Zaihui Fu, Gongxuan Lu// J. of Molecular Catalysis A: Chem. – 2004. – Vol.209 -- P. 171-177.
34. Патент Германии DE 2942543A1. Int. Cl. C07C263/04. A process for the preparation of aryl isocyanates by thermal cracking of arylurethanes. / Merger F., Towae F. – заявл. – 20.10.1979. – опубл. – 07.05.1981.
35. Патент Германии DE 3142627. Int. Cl. C07C263/04. A process for preparing isocyanates by thermal cracking of urethanes. / Merger F., Nestler G., Platz R. – заявл. – 28.10.1981. – опубл. – 05.05.1983.
36. Патент США US 4482499A. Int. Cl. C07C263/04. Process for the preparation of isocyanates by thermal cleaving of urethanes. / Merger F., Nestler G., Platz R. – заявл. – 25.10.1982. – опубл. – 13.11.1984.

37. Европейский Патент EP0100047A1 Int. Cl. C08G18/73. Process for the preparation of hexamethylene diisocyanate-1,6 and/or of the isomeric diisocyanates with 6 carbon atoms in the alkyl group. / Merger F., Nestler G., Towae F. – заявл. – 08.02.1984. – опубл. – 12.02.1986.
38. Патент США US4613466. Int. Cl. C08G18/73. Preparation of hexamethylene 1,6-diisocyanate and/or isomeric diisocyanates where alkylene is of 6 carbon atoms. / Merger F., Nestler G., Towae F. - заявл. – 15.07.1985. – опубл. – 23.09.1986.
39. Патент США US 4386033. Int. Cl. C07C263/04. Process for the continuous thermal cleavage of carbamic acid esters and preparation of isocyanates from the products thereof. / Konig K., Heitkamper P. – заявл. – 16.12.1981. – опубл. – 31.05.1983.
40. Патент Германии DE 4124671A1. Int. Cl. C07C263/04. Reactor and process for the thermal cleavage of carbamic acid esters. / Schwarz H.V., Otterbach A., Mattner O., Merger F. заявл. – 25.07.1991. – опубл. – 28.01.1993.
41. Европейский патент EP0524554A2. Int. Cl. C07C263/04. Reactor and process for thermal cleavage of carbonic acid esters. / Schwarz H.V., Otterbach A., Mattner O., Merger F. заявл. – 11.08.1993 – опубл. – 29.10.1997.
42. Патент Японии JP 3238201. Int. Cl. C07C263/04. How to collect thermal cleavage decomposition method and corresponding isocyanate and hydroxyl components carbamate. / Wolfgang O., Eckhardt S., Otto B. – заявл. – 03.08.1993. – опубл. – 10.12.2001. .
43. Патент Германии DE 10209095. Int. Cl. C07C263/04. A process for the preparation of isocyanates. / Stroefel E., Ochse M., Krase V. заявл. – 01.03.2002. – опубл. – 11.09.2003.
44. Патент Китая CN101857556A. Int. Cl. C07C263/04. System and method for preparing isocyanate by gas-phase themolysis. / Bao W., Zhang Q., Li H., Li X., Liu H. - заявл. – 18.05.2010. - опубл. – 13.10.2010.
45. Патент Китая CN101844064A. Int. Cl. C07C263/04. Reactor and method for preparing isocyanate by gas phase pyrolysis. / Bao W., Zhang Q., Li H., Li X., Liu H. - заявл. – 29.09.2010. - опубл. – 24.09.2014.
46. Патент WO 2009139062A1. Int. Cl. C07C263/04. Process for producing isocyanate. / Shinobata M., Miyake S. - заявл. 15.05.2008. – опубл. – 19.11.2009.
47. Патент WO 2012108453. Int. Cl. C07C263/04. Process for producing isocyanate compound. / Kawaguchi T., Yamamoto Y., Matsushita T. – заявл. – 08.02.2012. – опубл. – 16.08.2012.

48. Патент Китая CN103347851A. Int. Cl. C07C263/04. Process for producing isocyanate compound. / Kawaguchi T., Yamamoto H., Minzhi P. - заявл. – 08.02.2012. – опубл. – 09.10.2013.
49. Патент Японии JP5949563. Int. Cl. C07C263/04. Manufacturing method of the isocyanate compound. / Kawaguchi T., Yamamoto H., Toshiji H. – заявл. – 03.07.2014. – опубл. – 06.07.2016.
50. Дорофеева И.Б. Теоретическое исследование влияния строения карбаматов на их термическую стабильность. / И.Б. Дорофеева, О.Г. Тараканов // Журн. структур. химии. – 1986. – Т. 27, № 4. – С. 42-47.
51. Dyer E., Wright G. Thermal Degradation of Alkyl N-Phenylcarbamates. / E. Dyer, G. Wright // J. of Am.Chem.Soc. – 1959. – Vol. 81. – P. 2138-2143.
52. Dyer E., Newborn G. Thermal Degradation of Carbamates of Methylenebis-(4-phenyl Isocyanate). / E. Dyer, G. Newborn // J. of Am.Chem.Soc. – 1958. – Vol. 80. – P. 5495-5498.
53. Саундерс Дж.Х. Химия полиуретанов. / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: «Химия» – 1968. – С. 123-128.
54. Adams P. Esters of Carbamic Acid. / P. Adams, F.A. Baron // Chem. Rev. – 1965. – Vol. 65. - P. 567-602.
55. Дорофеева И.Б. Влияние заместителей у атома азота на строение и свойства уретановой группы. / И.Б. Дорофеева, О.Г. Тараканов // Журн. структур. химии. – 1984. – Т.25, №3. – С. 23-28.
56. Европейский патент EP0092738A1. Int. C. C07C263/04. Process for the continuous thermal decomposition of carbamic-acid esters. / Engbert T., Hammen G., Knofel H. - Заявл. – 24.07.1985., опубл. – 02.11.1983.
57. Европейский патент EP 0436800A1. Int. C. C07C269/00. Process for producing isocyanate compound. / Okawa, Takashi. - Заявл. – 17.07.1991., опубл. – 02.02.1994.
58. Патент США US 4388246. Int. C. C07C263/04. Process for the preparation of polyisocyanates. / Sundermann R., Konig K., Engbert T. - Заявл. – 04.03.1982., опубл. – 14.06.1983.
59. Патент США US 4692550 B. Int. C. C07C263/04. Continuous process for thermal splitting of carbamic acid esters. / Engbert T., Hammen G., Knofel H. - Заявл. – 15.04.1983., опубл. – 08.09.1987.

60. Патент США US 6008396. Int. C. C07F7/1892. Hot oil process for producing isocyanato organosilanes. / Sheridan R.E., Hartman K.W. - Заявл. – 13.03.1998., опубл. – 28.12.1999.
61. Патент США US 4294774. Int. C. C07C 118/00. Preparation of Organic Isocyanates. / Henson T. R., Timberlake J.F. – Заявл. – 14.11.1980., опубл. – 13.10.1981.
62. Патент Китая CN101195590. Int. C. C07C263/04. Method for producing 1,6-hexamethylene diisocyanate with hexa-methylene diamino-methyl formate liquid phase thermal cracking. / Zhang Q., Wang L., Xiong T. - Заявл. – 09.12.2006., опубл. – 11.06.2008.
63. Патент США US 2011/0021810A1. Int. C. C07C263/04. Method for preparing isocyanates by liquid-phase thermal cracking. / Deng Y., Guo X., Shi F., Zhang Q. - Заявл. – 14.12.2009., опубл. – 27.01.2011.
64. Патент США US 3919279. Int. Cl. C07C 118/00. Catalytic production of isocyanates from esters of carbamic acids. / Rosenthal R., Zajacek J. G. - Заявл. 26.06.1974., опубл. – 11.11.1975.
65. Патент США US 5789614. Int. Cl. C07C269/04. Process for preparation of aliphatic diisocyanate compounds. / Yagii T., Itokazu T., Oka K., Tanaka Y. - Заявл. – 30.09.1997., опубл. – 04.08.1998.
66. Европейский патент EP 0795543A1. Int. Cl. C07C263/04. Use of high boiling solvents or solvent mixtures as heat exchange medium in the thermal decomposition of carbamic esters. / Schleenstein D., Rasp C., Ronge G. - Заявл. – 15.03.1996., опубл. – 03.03.1997.
67. Патент США US 3962302. Int. Cl. C07C 118/00. Production of isocyanates from esters of carbamic acids (urethanes). / Rosenthal R., Zajacek J. G. - Заявл. 18.07.1975., опубл. – 08.06.1976.
68. Европейский патент EP0323514A1. Int. C. C07C263/04. Process for preparing isocyanate compounds. / Yagii T., Itokazu T., Oka K. - Заявл. – 05.09.1990., опубл. – 13.07.1994.
69. Патент США US 2014/0303399. Int. C. C07C265/14. Method for preparing aliphatic diisocyanate. / Kim H.S., Kim H., Oh J.Y. - Заявл. – 04.12.2012., опубл. – 09.10.2014.
70. Патент США US 8927763B2. Int. C. C07C265/14. Method for the preparation of aliphatic diisocyanate. / Kim H.S., Kim H., Oh J.Y. – Заявл. - 09.10.2014., опубл. – 06.01.2015.
71. Hyun M. J. Phosgene-free decomposition of dimethylhexane-1,6-dicarbamate over ZnO. / M. J. Hyun, M. Shin, Y.J. Kim // Res. Chem. Intermed. – 2016. - Vol. 42, №1. – P. 57-70.
72. Jeong C. Activity of coprecipitated CuO ZnO catalysts in the decomposition of dimethylhexane-1,6-dicarbamate. / C. Jeong, M.J. Hyun, Y. Suh // Catalysis Communications. – 2015. – Vol. 70. – P. 34–39.

73. Youquan D. A Liquid Ionic Properties, Preparation and Application. / D. Youquan // China Petrochemical Press. – 2006. - Vol. 7. – P. 1.
74. Valli V. A Simple, Convenient, and Efficient Method for the Synthesis of Isocyanates from Urethanes. / V. Valli, H. Alper // J. Org. Chem. - 1995. - Vol. 60. - P. 257-258.
75. Патент США US 5457229. Int. C. C07C263/04. Process for preparing isocyanates from urethanes by a novel technique. / Alper H., Velaga V. - Заявл. – 09.02.1994., опубл. – 10.10.1995.
76. Butler C.D. Synthesis of isocyanates from carbamate esters employing boron trichloride. / C.D. Butler, H. Alper // Chem. Commun. – 1998. – P. 2575–2576.
77. Chong P.Y. Multilevel Selectivity in the Mild and High-Yielding Chlorosilane-Induced Cleavage of Carbamates to Isocyanates. / P.Y. Chong, S.Z. Janicki, P.A. Petillo // J. Org. Chem. – 1998. – Vol. 63. – P. 8515-8521.
78. Uriz P. A new and efficient catalytic method for synthesizing isocyanates from carbamates. / P. Uriz, M. Serra, P. Salagre, S. Castillon // Tetrahedron Letters. – 2002. – Vol. 43. – P. 1673–1676.
79. Патент Китая CN 102964272A. Int. C. C07C263/04. A process for preparing 1,6-diisocyanatohexane. / Huiquan L., Yu C., Xintao L. – Заявл. - 09.11.2012., опубл. – 13.03.2013.
80. Патент Китая CN101386585A. Int. Cl. C07C265/14. Method for preparing diisocyanate by heat decomposition. / Weiqi H., Ruimao H., Jinhong S. - Заявл. – 18.03.2009., опубл. – 09.05.2012.
81. Патент Китая CN 101011657A. Int. Cl. C07C265/12. Catalyst for preparing isocyanate by thermal decomposition of aryl (alkyl) carbamic acid ester and use thereof. / Gongying W., Yunsheng D., Qingyin W. – Заявл. – 25.01.2007., опубл. – 08.08.2007.
82. Патент Китая CN 101492397A. Int. Cl. C07C265/14. Method for continuous preparation of 1,6-hexamethylene diisocyanate. / Liangming L., Yao J., Jianguo L. – Заявл. – 22.01.2008., опубл. – 29.07.2009.
83. Патент США US 5502244. Int. Cl. C07C263/04. Process for producing isocyanates. / Okawa T., Aoki T., Matsunaga H. – Заявл. – 16.03.1995., опубл. – 26.03.1996.
84. Гордеев, Д. А. Бесфосгенный синтез алифатических карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната: дис. ...канд. хим. наук : 05.17.04 / Гордеев Дмитрий Алексеевич. – М., 2017. – 150 с.

85. Six C., Richter F. Isocyanates, Organic/ Six Christian, Richter Frank// Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – М.: Wiley, 2003. – 20 с.
86. Патент США US 2010312001 Int. Cl. C07C271/12. Catalyst for the synthesis of organic carbonates, process for preparing the same and application thereof / S. Wershofen et al. – Заявл. - 17.10.2008, опубл. - 21.05.2013.
87. Патент США US 2837561 Int. Cl. C07C271/06. Preparation of organic monocarbamates / S. Beinfest, P. Adams, J. Halpern. – Заявл. - 31.05.1956, опубл. - 03.06.1958.
88. Патент Германии DE 753127 Int. Cl. C07C271/06. Verfahren zur Herstellung von Carbaminsaeureestern / K. Billig, H. Krauss. – Заявл. - 28.09.1940, опубл. - 24.11.1952.
89. Paquin, A. M. Über Umsetzungen von Harnstoff mit Alkoholen // A. M. Paquin / Z. Naturforsch. – 1946. – Vol. 1. – P. 522.
90. Wu, X. Dimethyl carbonate synthesis over ZnO–CaO bi-functional catalysts / X. Wu et al. // Catal. Commun. – 2014. – Vol. 46. – P. 46-50.
91. Патент США US 2011160478 Int. Cl. C07C269/00. Catalyst for the synthesis of alkyl carbamates, the method for preparing the same and the use thereof / Y. Deng et al. – Заявл. - 13.02.2009, опубл. - 30.06.2011.
92. Wang, P. Catalytic alcoholysis of urea to diethyl carbonate over calcined Mg–Zn–Al hydrotalcite / P. Wang et al. // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, № 25 – P. 19534-19540.
93. Международный патент WO 2014072802 (A3) Int. Cl. C07C68/00. Synthesis of dimethyl carbonate and related compounds / V. V. Ranade. – Заявл. - 11.11.2013, опубл. - 12.09.2014.
94. Международный патент WO 2006021250 (A1) Int. Cl. C07C269/00. Method for producing carbamic acid esters / B. Henning, J. Eberhardt, U. Wagner, H.-J. Woelk. – Заявл. - 14.06.2005, опубл. - 02.03.2006.
95. Шварц А. Поверхностноактивные вещества и моющие средства/ Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. ; перевод с англ. Таубмана А. Б. – М.:Издательство иностранной литературы, 1960. – 468 с. Перевод изд.: Surface active agents and detergents/ Schwartz M. A., Perry W. J., Berch J., 1958.
96. Daly N. J., Ziolkowski F. The thermal decompositions of carbamates. II. Methyl N-methylcarbamate //Australian Journal of Chemistry. – 1972. – Т. 25. – №. 7. – С. 1453-1458.
97. Daly N. J., Ziolkowski F. The thermal decompositions of carbamates. IV. The ethyl N-methyl-carbamate system //International Journal of Chemical Kinetics. – 1980. – Т. 12. – №. 4. – С. 241-252.

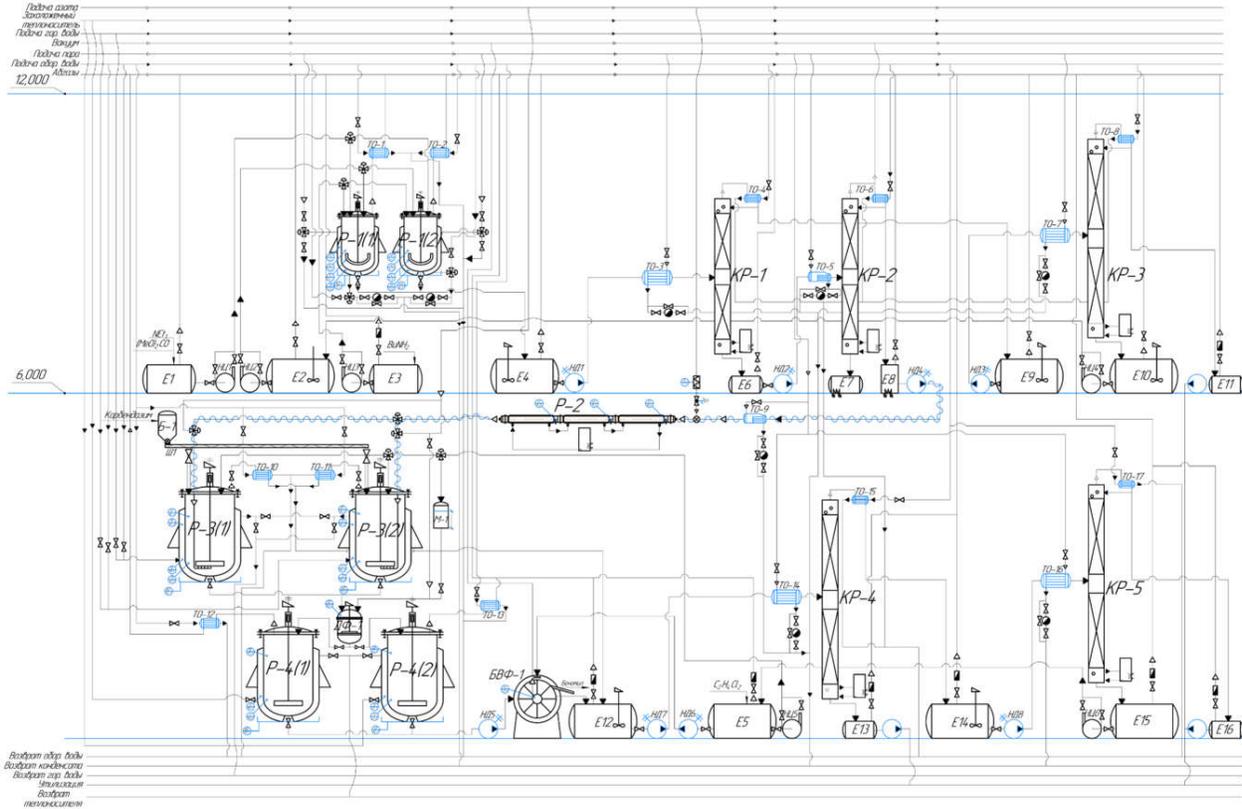
98. P. H. Howard. Handbook of physical properties of organic chemicals. – M.:CRC Press,1996. – P.2112.
99. Asmus, T. W., & Houser, T. J. Pyrolysis kinetics of acetonitrile// The Journal of Physical Chemistry. – 1969. – Vol.73(8). – P. 2555 – 2558.
100. Bosch J., Rubiralta M. Reinvestigation of the stevens rearrangement of 1-benzyl-1, 3, 4-trimethyl-1, 2, 5, 6-tetrahydropyridinium salts. II. Synthesis of 2-aryl-3-isopropenyl-1, 3-dimethylpyrrolidines //Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1981. – Т. 18. – №. 3. – С. 485-494.
101. Кузнецов М.А. Свойства органических соединений. Справочник /М.А. Кузнецов, Л.М. Кузнецова, Р.Л. Плечко, А.А., Потехин, В.П. Семенов, Б.В. Столяров. – Л.:Химия,1984. – 520 с.
102. Perrin D.D., Armarego W. L. F. Purification of laboratory chemicals. – M.: Oxford, 1988. – P. 391.
103. Fochi R., Degani I., Magistris C. An Easy and Efficient One-Step Procedure for the Preparation of Alkyl and Aryl Alkylcarbamates from S-Methyl N-Alkylthiocarbamates. Synthesis. – Vol.18 – P. 2919 – 2924.
104. Miyamoto, K. Iodoarene-catalyzed oxidative transformations using molecular oxygen/ Miyamoto, K., Yamashita, J., Narita, S., Sakai, Y., Hirano, K., Saito, T., Uchiyama M. // Chemical Communications. – Vol. 53(70). – P. 9781–9784.
105. Caraculacu, A. A., Agherghinei, I., Gaspar, M., Prisacariu, C. A new method for a kinetic study of reactions between di-isocyanates and alcohols. Part 1. Symmetrical di-isocyanates. // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. - 1990. - №2.
106. Kaeobamrung J. One-pot synthesis of trisubstituted ureas from α -chloroaldehyde O-methanesulfonates and secondary amines/Kaeobamrung J., Lanui A., Mahawong S., Duangmak W., & Rukachaisirikul V.// RSC Advances. – 2019. – Vol. 5(72). – P. 58587–58594.
107. Orito K. Pd (OAc)₂-catalyzed carbonylation of amines /Orito K., Miyazawa M., Nakamura T., Horibata A., Ushito H., Nagasaki H., Tokuda M. //The Journal of Organic Chemistry. – 2006. – Vol. 71. – №. 16. – С. 5951-5958.
108. Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию/ Борисов Г.С., Брыков В. П., Дытнерский Ю.И. и др. Под ред. Ю. И. Дытнерского. – 2-е изд. перераб. и дополн. – М.: Химия, 1991. – 496 с. .

109. «Спирально-призматическая насадка СЕЛИВАНЕНКО™ из нержавеющей стали», СЕЛИВАНЕНКО.РУ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://selivanenko.ru/products/#ststeel> (Дата обращения – 15.05.2019г.).
110. Воларович М. П. Работы Пуазейля о течении жидкости в трубах (К столетию со времени опубликования) // Известия Академии наук СССР. – 1947. – Т.11. – № 1.
111. Битюков В. К. Математическое моделирование объектов управления в химической промышленности (теория и практика): учеб. пособие / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, С. В. Подкопаева и др. – Воронеж: ВГУИТ, 2011. – 196 с.
112. Натареев С.В. Системный анализ и математическое моделирование процессов химической технологии, учебное пособие. / С.В. Натареев; под ред. В.Н. Блиничева. – Иваново:Иван. гос. хим.–технол. ун–т, 2007. – 80 с.
113. Скурихин В.И. Математическое моделирование / В.И.Скурихин, В.Б.Шифрин, В.В.Дубровский. — К.: Техника, 1983. – 265-269 с.
114. Bunting J. W., Stefanidis D. A systematic entropy relationship for the general-base catalysis of the deprotonation of a carbon acid. A quantitative probe of transition-state solvation //Journal of the American Chemical Society. – 1990. – Т. 112. – №. 2. – С. 779-786.
115. Gervasini A., Auroux A. Thermodynamics of adsorbed molecules for a new acid-base topochemistry of alumina //The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Т. 97. – №. 11. – С. 2628-2639.
116. Kaljurand I. et al. The basicity of substituted N, N-dimethylanilines in solution and in the gas phase //Journal of Physical Organic Chemistry. – 2013. – Т. 26. – №. 2. – С. 171-181.
117. Патент Китая CN101386585A Int. C. 07D235/32. A kind of benomyl synthetic method / Chen R., Gong B., Lyu Z., Zhu J. 0 Заявл. – 14.11.2017., опубл. – 30.03.2018.

Приложение А

Технологическая схема производства беномила

(на схеме указаны только датчики АСУТП)



Приложение Б
Спецификация основного оборудования

Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Масса ед, кг	Приме- чание
1	E-1	Емкость подачи ДМК	1	1470	
2	E-2	Емкость подачи смеси ДМК-ТЭА	1	2530	
3	E-3	Емкость подачи БА	1	140	
4	E-4	Емкость с реакц. массой №1	1	2530	
5	E-5	Емкость подачи ДХЭ	1	2520	
6	E-6	Емкость сбора высококипящей фракции реакц. массы №1	1	270	
7	E-7	Емкость сбора смол реакц. массы №1	1	270	
8	E-8	Емкость с БтОм	1	270	
9	E-9	Емкость сбора низкокипящей фракции реакц. массы №1	1	2530	
10	E-10	Емкость сбора рец. смеси ДМК-ТЭА	1	2530	
11	E-11, E-16	Емкость сбора отогнанного метанола	2	270	
12	E-12	Емкость с загрязненным ДХЭ	1	2530	
13	E-13	Емкость сбора смол загрязненного ДХЭ	1	270	
14	E-14	Емкость со смесью ДХЭ-метанол	1	2530	
15	E-15	Емкость сбора рециклового ДХЭ	1	2520	
16	P-1(1), P-1(2)	Реактор синтеза БтОм	2	4525	
17	P-2	Реактор синтеза бутилизоцианата	1	4026	
18	P-3(1), P-3(2)	Реактор синтеза бенонила	2	7245	
19	P-4(1), P-4(2)	Кристаллизатор	2	7245	
20	KP-1	Колонна разделения реакц. массы №1	1	-	
21	KP-2	Колонна очистки БтОм	1	-	
22	KP-3	Колонна очистки рец. смеси ДМК-ТЭА	1	-	
23	KP-4, KP-5	Колонна очистки ДХЭ	2	-	
24	B-1	Бункер с КДЗ	1	1000	
25	M-1	Мерник с ДХЭ	1	45	
26	ДФ-1	Друк-фильтр	1	1140	
27	БВФ-1	Барьянный вакуум-фильтр	1	4000	
		ХФТ-ХТОС-СО-ПБ			
		Спецификация основного оборудования			
		РХТУ им. Д.И. Менделеева			
		Копировал			
		Формат А4			

Согласовано

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

Изм.	Колуч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата
Разработал	Дашкин				
Проверил	Мантров				
Утвердил					

Стадия	Лист	Листов
		1

Приложение В

Расчёт параметров теплопередачи

Расчет тепловых процессов реактора синтеза О-метил-N-(н-бутил) карбамата

Согласно данным из материального баланса и характеристикам реактора смешения выполнен расчет времени нагрева реакционной массы на стадии синтеза О-метил-N-(н-бутил)карбамата с применением пособия по проектированию¹.

Необходимые для расчета физико-химические параметры теплоносителей представлены в таблице Б.1. Массовый расход реагентов в размерности кг на операцию представлен в таблице 52. Габариты реактора взяты из приложения Д. Скорость пара в рубашке принимается равной 5м/с.

Таблица Б.1 – Физико-химические параметры теплоносителей

Параметр	Обоз.	н-Бутиламин	Диметил-карбонат	Триэтиламин	Насыщенный пар
Индекс		БА	ДМК	NEt ₃	пар
Теплоёмкость, Дж/(кг · К)	C_p	2626,03	1820	2190,1	2395
Плотность, кг/м ³	ρ	740	1070	726	1,966
Вязкость, Па · с	μ	0,335	0,42	0,345	0,0000135
Коэффициент объёмного расширения, 1/К	β	-	-	-	0,000972
Теплопроводность, Вт/(м · К)	λ	2626,03	1820	2190,1	0,0279
Температура начальная, °С	$T_{нач}$	25			143
Температура конечная, °С	$T_{кон}$	90			100

1) Расчет коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора:

$$\alpha_1 = 1,02 \cdot (Re)^{0,45} \cdot (Pr)^{0,33} \cdot \left(\frac{D_e}{H_{руб}}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{\mu_{пара}}{\mu_{ст}}\right)^{0,14} \cdot \left(\frac{D_{руб}}{D_{ап}}\right)^{0,8} \cdot (Gr)^{0,05} \quad (B.1)$$

¹ Coker A. Kayode Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants, v. 3. - United Kingdom: Elsevier, 2007. - 1257 p.

где Re – число Рейнольдса;

Pr – число Прандтля;

Gr – число Грасгофа;

D_e – приведенный диаметр, м;

$D_{руб}$ – диаметр рубашки, м;

$D_{ап}$ – диаметр реактора, м;

$H_{руб}$ – высота рубашки, м;

$\mu_{пара}$ – вязкость пара в объеме, Па·с;

$\mu_{ст}$ – вязкость пара на поверхности теплопередачи при контакте со стенкой, Па·с.

Приведенный диаметр (D_e), разница между диаметром рубашки и реактора, рассчитываемая по формуле:

$$D_e = D_{руб} - D_{ап} = 1,95 - 1,8 = 0,15 \text{ м.} \quad (\text{B.2})$$

Число Рейнольдса (Re) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле:

$$Re = \frac{W_{пара} \cdot D_e \cdot \rho_{пара}}{\mu_{пара}} = \frac{5 \cdot 0,15 \cdot 1,966}{0,0000135} = 108917, \quad (\text{B.3})$$

где $W_{пара}$ – скорость пара в рубашке, м/с;

$\rho_{пара}$ – плотность пара, кг/м³.

Число Прандтля (Pr) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле:

$$Pr = \frac{C_{p \text{ пара}} \cdot \mu_{пара}}{\lambda_{пара}} = \frac{2395 \cdot 0,0000135}{0,0279} = 1,16, \quad (\text{B.4})$$

где $C_{p \text{ пара}}$ – теплоемкость пара, Дж/(кг · град.);

$\lambda_{пара}$ – коэффициент теплопроводности пара, Вт/(м · град.).

Число Грасгофа (Gr) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} Gr &= \frac{D_e^3 \cdot \rho_{пара} \cdot g \cdot \beta_{пара} \cdot \Delta T_{пара/ст}}{\mu_{пара}^2} = \\ &= \frac{0,15^3 \cdot 1,966 \cdot 9,81 \cdot 0,000972 \cdot 10}{0,0000138^2} = 6787031,88 \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

где $\beta_{пара}$ – коэффициент объемного расширения пара в рубашке, 1/К;

$\Delta T_{пара/ст}$ – разность температур стенки и теплоносителя, К;

g – ускорение свободного падения, м/с².

Откуда подставив все значения в уравнение (В.1) получаем значение коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора:

$$\alpha_1 = 1,02 \cdot (108917)^{0,45} \cdot (1,16)^{0,33} \cdot \left(\frac{0,15}{1,8}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{0,0135}{0,0133}\right)^{0,14} \times \\ \times \left(\frac{1,95}{1,8}\right)^{0,8} \cdot (6787031,88)^{0,05} = 172,04 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

2) Расчет коэффициента теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора:

Коэффициент теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора с якорной мешалкой:

$$\alpha_2 = 0,55 \cdot (Re)^{0,67} \cdot (Pr)^{0,25} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_{ст}}\right)^{0,14} \quad (\text{В.6})$$

Число Рейнольдса (Re) для коэффициента теплоотдачи на внутреннюю поверхность для реактора с мешалкой рассчитывается по формуле:

$$Re = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho_{р/м}}{\mu_{р/м}}, \quad (\text{В.7})$$

где D – длина лопасти мешалки, м;

N – количество оборотов мешалки, об/с;

$\mu_{р/м}$ – вязкость реакционной массы, Па · с;

$\rho_{р/м}$ – плотность реакционной массы, кг/м³.

Вязкость реакционной массы рассчитывается как среднее значение из вязкостей основных компонентов системы:

$$\mu_{р/м} = \frac{\mu_{\text{ДМК}} \cdot m_{\text{ДМК}} + \mu_{\text{NEt3}} \cdot m_{\text{NEt3}} + \mu_{\text{БА}} \cdot m_{\text{БА}}}{m_{р/м}} = \\ = \frac{0,42 \cdot 3236,29 + 0,345 \cdot 727,45 + 0,335 \cdot 262,89}{4226,63} = 0,402 \text{ мПа} \cdot \text{с}; \quad (\text{В.8})$$

Плотность реакционной массы рассчитывается как среднее значение из плотностей основных компонентов системы:

$$\rho_{р/м} = \frac{\rho_{\text{ДМК}} \cdot m_{\text{ДМК}} + \rho_{\text{NEt3}} \cdot m_{\text{NEt3}} + \rho_{\text{БА}} \cdot m_{\text{БА}}}{m_{р/м}} = \\ = \frac{1070 \cdot 3236,29 + 726 \cdot 727,45 + 740 \cdot 262,89}{4226,63} = 990 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad (\text{В.9})$$

Поставив вязкость (В.8) и плотность (В.9) реакционной смеси в уравнение (В.7) получаем число Рейнольдса:

$$Re = \frac{1,4^2 \cdot 0,5 \cdot 990}{0,000402} = 2415225.$$

Расчет числа Прандтля также будет проводиться с учётом средних значений коэффициентов теплопроводности и теплоемкости по формуле:

$$Pr = \frac{C_{p_{p/m}} \cdot \mu_{p/m}}{\lambda_{p/m}}, \quad (B.10)$$

где $\lambda_{p/m}$ – коэффициент теплопроводности реакционной массы, Вт/(м · град.), рассчитанный как среднее значение из коэффициентов теплопроводности основных компонентов системы:

$C_{p_{p/m}}$ – теплоемкость реакционной массы, Дж/(кг · град.).

Коэффициент теплопроводности реакционной массы рассчитывается как среднее значение из коэффициентов теплопроводности основных компонентов системы:

$$\begin{aligned} \lambda_{p/m} &= \frac{\lambda_{DMK} \cdot m_{DMK} + \lambda_{NET3} \cdot m_{NET3} + \lambda_{BA} \cdot m_{BA}}{m_{p/m}} = \\ &= \frac{0,15 \cdot 3236,29 + 0,1225 \cdot 727,45 + 0,01257 \cdot 262,89}{4226,63} = 0,137 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{град.}} \end{aligned} \quad (B.11)$$

Теплоемкость реакционной массы рассчитывается как среднее значение из теплоемкостей компонентов системы:

$$\begin{aligned} C_{p_{p/m}} &= \frac{C_{DMK} \cdot m_{DMK} + C_{NET3} \cdot m_{NET3} + C_{BA} \cdot m_{BA}}{m_{p/m}} = \\ &= \frac{1820 \cdot 3236,29 + 2190,1 \cdot 727,45 + 2626,03 \cdot 262,89}{4226,63} = 1934 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град.}} \end{aligned} \quad (B.12)$$

Поставив коэффициент теплопроводности (В.11) и теплоемкость (В.12) реакционной смеси в уравнение (В.10) получаем число Рейнольдса:

$$Pr = \frac{C_{p_{p/m}} \cdot \mu_{p/m}}{\lambda_{p/m}} = \frac{1934 \cdot 0,402}{0,137} = 5683, \quad (B.13)$$

После чего получаем значение коэффициента теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора по уравнению (В.6):

$$\alpha_2 = 0,55 \cdot (2415225)^{0,67} \cdot (5683)^{0,25} \cdot \left(\frac{0,402}{0,38}\right)^{0,14} =$$

$$= 90989,31 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

3) Расчет коэффициента теплопередачи:

$$K = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{172,04} + \frac{0,014}{14,7} + \frac{1}{90989,31}\right)^{-1} =$$

$$= 147,6 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}, \quad (\text{B.14})$$

где s – толщина стенки реактора, м;

λ – теплопроводность корпуса реактора, Вт/(м · град.).

4) Расчет времени нагрева реакционной массы:

$$\tau = \frac{m_{p/m} \cdot C_{p_{p/m}}}{K \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{пара}} - T_{\text{нач}}}{T_{\text{пара}} - T_{\text{кон}}}\right), \quad (\text{B.15})$$

где $m_{p/m}$ – масса реакционной смеси, кг;

F – площадь теплообмена, м².

Площадь теплообмена(F) рассчитывается с учетом габаритов реактора по формуле:

$$F = \pi \cdot d \cdot h + 4\pi \cdot \left(\frac{a^p \cdot b^p + a^p \cdot c^p + b^p \cdot c^p}{3}\right)^{\frac{1}{p}}, \quad (\text{B.16})$$

где a – радиус реактора по оси X;

b – радиус реактора по оси Y;

c – радиус реактора по оси Z;

$p=1,6075$ – эмпирический коэффициент.

$$F = 3,14 \cdot 1,8 \cdot 1,37 + 4 \cdot 3,14 \times$$

$$\times \left(\frac{0,9^{1,6075} \cdot 0,45^{1,6075} + 0,9^{1,6075} \cdot 0,9^{1,6075} + 0,45^{1,6075} \cdot 0,9^{1,6075}}{3}\right)^{\frac{1}{1,6075}}$$

$$= 14,77 \text{ м}^2;$$

Подставив полученные значения в уравнение (B.15) получаем время необходимое для нагрева реакционной массы до 90°C с использованием насыщенного пара:

$$\tau = \frac{4067,67 \cdot 1934}{147,6 \cdot 14,77} \cdot \ln\left(\frac{143 - 25}{143 - 90}\right) = 3001 \text{ с} = 50 \text{ мин} = \mathbf{0,83} \text{ час.}$$

Расчет тепловых процессов реактора термоллиза О-метил-N-(н-бутил) карбамата

Для выбора внутренней конструкции реактора вытеснения – количества и диаметра трубок в кожухе и, как следствие, выбора общей конструкции реактора были проведены расчёты площади теплообмена реактора разложения О-метил-N-(н-бутил) карбамата. В качестве допущений принято, что в реакторе вытеснения проходит только химическая реакция, предварительный нагрев обеспечивается только в первом реакторе. Поэтому в качестве теплового потока в реакторе используется только теплота реакции синтеза *n*-бутилизоцианата. Все дальнейшие расчеты проведены в соответствии с литературой по проектированию [108]. Массовый расход реагентов представлен в таблице 52. Характеристики реактора вытеснения представлены в таблице 56.

Необходимые для расчета физико-химические параметры теплоносителей представлены в таблице Б.2.

Таблица В.2 – Физико-химические параметры теплоносителей

Параметр	Обоз.	Реакционная масса	Теплоноситель - Даутерм А
Индекс		р/м	тепл
Теплоёмкость, Дж/(кг·К)	C_p	1740	2500
Плотность, кг/м ³	ρ	3,82	883,00
Вязкость, Па·с	μ	0,00002	0,000297
Коэффициент объёмного расширения, 1/К	β	0,0023	0,002000
Теплопроводность, Вт/(м·К)	λ	0,0964	0,109

1) Расчет коэффициента теплоотдачи реакционной массы к стенке реактора производится по формуле:

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda_{p/m}}{d_{\text{внутр.тр.}}}, \quad (\text{В.17})$$

где $\lambda_{p/m}$ – теплопроводность реакционной массы, Вт/(м · К);

$d_{\text{внутр.тр.}}$ – внутренний диаметр труб, м, принятый за 0,02 м;

Nu – число Нуссельта, которое рассчитывается по формуле:

$$Nu = 0,15 \cdot Re^{0,32} \cdot Ra^{0,1} \cdot Pr^{0,33}, \quad (B.18)$$

Число Рейнольдса (Re) рассчитывается по формуле:

$$Re = \frac{W \cdot d_{\text{внутр}} \cdot \rho_{p/m}}{\mu_{p/m}} = \frac{0,2 \cdot 0,02 \cdot 3,82}{0,00002} = 764,00, \quad (B.19)$$

где $\rho_{p/m}$ – плотность реакционной массы, кг/м³;

$\mu_{p/m}$ – вязкость реакционной массы, Па · с;

W – скорость потока, м/с, принятая за 0,2 м/с.

Число Рэлея рассчитывается по формуле:

$$Ra = \frac{d_{\text{внутр.тр.}}^3 \cdot g \cdot \rho_{p/m}^2 \cdot C_p \cdot \Delta T}{\mu_{p/m} \cdot \lambda_{p/m}} = \frac{0,02^3 \cdot 9,81 \cdot 3,82^2 \cdot 1740 \cdot 50}{0,00002 \cdot 0,0964} = 118\,857, \quad (B.20)$$

Число Прандтля рассчитывается по формуле:

$$Pr = \frac{C_{p_{p/m}} \cdot \mu_{p/m}}{\lambda_{p/m}} = \frac{1740 \cdot 0,00002}{0,0964} = 0,36. \quad (B.21)$$

Таким образом, подставив значения в уравнение (B.18) получаем число Нуссельта:

$$Nu = 0,15 \cdot 764^{0,32} \cdot 118\,857^{0,1} \cdot 0,36^{0,33} = 2,89. \quad (B.22)$$

Затем по уравнению (B.17) рассчитывается коэффициент теплоотдачи от реакционной массы к стенке:

$$\alpha_2 = \frac{2,89 \cdot 0,0964}{0,02} = 13,91 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

2) Расчет коэффициента теплоотдачи теплоносителя к стенке реактора производится по формуле:

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{тепл}}}{d_{\text{усл}}}, \quad (B.23)$$

где $d_{\text{усл}}$ – условный диаметр кожуха, м,

$\lambda_{\text{тепл}}$ – теплопроводность теплоносителя, Вт/(м · К);

Nu – число Нуссельта.

Условный диаметр кожуха рассчитывается по формуле:

$$d_{\text{усл}} = \frac{4 \cdot S_{\text{кож}}}{P_{\text{труб}} + P_{\text{кож}}}, \quad (B.24)$$

где $P_{\text{труб}}$ – внешний периметр труб, м;

$P_{\text{кож}}$ – внутренний периметр кожуха, м;

$S_{\text{общ.кож.}}$ – площадь сечения кожуха без учета пучка труб, м²;

Внешний периметр труб, рассчитываемый по формуле:

$$P_{\text{труб}} = \pi \cdot d_{\text{внешн.тр.}} \cdot n = 3,14 \cdot 0,025 \cdot 111 = 8,7135 \text{ м}; \quad (\text{B.25})$$

Внутренний периметр кожуха рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{кож}} = \pi \cdot d_{\text{внутр.кож}} = 3,14 \cdot 0,4 = 1,256 \text{ м}. \quad (\text{B.26})$$

Площадь сечения кожуха без учета пучка труб

рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{кож}} = S_{\text{общ.кож.}} - S_{\text{внешн.тр.}}, \quad (\text{B.27})$$

где $S_{\text{общ.кож.}}$ – площадь сечения кожуха без учета пучка труб, м²;

$S_{\text{внешн. тр.}}$ – внешняя общая площадь сечения пучка труб, м².

Площадь сечения кожуха без учета пучка труб рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{общ.кож.}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{внутр.кож.}}^2 = 0,785 \cdot 0,4^2 = 0,1256 \text{ м}^2; \quad (\text{B.28})$$

Внешняя общая площадь сечения пучка труб рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{внешн.тр.}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{внешн.тр.}}^2 \cdot n = 0,785 \cdot 0,025^2 \cdot 111 = 0,0545 \text{ м}^2; \quad (\text{B.29})$$

Таким образом, получаем площадь сечения кожуха без учета пучка труб:

$$S_{\text{кож}} = 0,1256 - 0,0545 = 0,0711 \text{ м}^2.$$

Таким образом, подставив полученные значения в уравнение (B.24) получаем условный диаметр кожуха:

$$d_{\text{усл}} = \frac{4 \cdot 0,0711}{8,7135 + 1,256} = 0,029 \text{ м}. \quad (\text{B.30})$$

Далее, для расчета числа Рейнольдса сперва рассчитывается скорость теплоносителя в кожухе по формуле:

$$W_{\text{тепл}} = \frac{V_{\text{тепл}}}{S_{\text{кож}}}, \quad (\text{B.31})$$

где $V_{\text{тепл}}$ – объемный расход теплоносителя, м³/с, который рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{тепл}} = \frac{m_{\text{тепл}}}{\rho_{\text{тепл}}} = \frac{0,42}{883} = 0,00047 \text{ м}^3/\text{с}. \quad (\text{B.32})$$

Таким образом, подставив в уравнение (B.27) получаем скорость теплоносителя в кожухе:

$$W_{\text{тепл}} = \frac{0,00047}{0,0545} = 0,00663 \text{ м/с}.$$

Далее рассчитываются числа Рейнольдса, Релея и Прандтля:

$$Re = \frac{W_{\text{тепл}} \cdot d_{\text{усл}} \cdot \rho_{\text{тепл}}}{\mu_{\text{тепл}}} = \frac{0,00663 \cdot 0,029 \cdot 883}{0,000297} = 562,88. \quad (\text{B.33})$$

$$Ra = \frac{d_{\text{усл}}^3 \cdot g \cdot \rho_{\text{тепл}}^2 \cdot C_{\text{тепл}} \cdot \Delta T}{\mu_{\text{тепл}} \cdot \lambda_{\text{тепл}}} = \frac{0,029^3 \cdot 9,81 \cdot 883^2 \cdot 2500 \cdot 30}{0,000297 \cdot 0,109} = 824\,160\,121. \quad (\text{B.34})$$

$$Pr = \frac{C_{\text{тепл}} \cdot \mu_{\text{тепл}}}{\lambda_{\text{тепл}}} = \frac{2500 \cdot 0,000297}{0,109} = 6,81; \quad (\text{B.35})$$

Полученные значения подставляются в уравнение (B.18):

$$Nu = 0,15 \cdot 562,88^{0,32} \cdot 824\,160\,121^{0,1} \cdot 6,81^{0,33} = 16,70;$$

Таким образом, по уравнению (B.23) получаем коэффициент теплоотдачи теплоносителя к стенке реактора:

$$\alpha_1 = \frac{16,70 \cdot 0,109}{0,029} = 63,79 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

3) Расчет коэффициента теплопередачи производится по формуле:

$$K = \left(\frac{1}{\alpha_1} + FF_{\text{внешн}} \cdot \frac{d_{\text{внешн}}}{d_{\text{внутр}}} + \frac{d_{\text{внешн}}}{2 * \lambda_{\text{р/м}}} \cdot \ln \left(\frac{d_{\text{внешн}}}{d_{\text{внутр}}} \right) + FF_{\text{внутр}} \cdot \frac{d_{\text{внешн}}}{d_{\text{внутр}}} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1} =$$

$$= \left(\frac{1}{63,79} + 0,00015 \cdot \frac{0,025}{0,020} + \frac{0,025}{2 * 17,5} \cdot \ln \left(\frac{0,025}{0,020} \right) + 0,0001 \cdot \frac{0,025}{0,020} + \frac{1}{13,91} \right)^{-1} = \quad (\text{B.36})$$

$$= 11,36 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

4) Расчет площади теплообмена через уравнение теплопередачи производится по формуле:

$$F_{\text{теор}} = \frac{Q}{K \cdot \Delta\tau_{\text{ср}}}, \quad (\text{B.37})$$

где K – коэффициент теплопередачи;

$\Delta\tau_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила, равная 40°C;

Q – количество теплоты, Вт.

Количество теплоты рассчитывается по формуле

$$Q = \Delta H_{\text{р}}^T \cdot n; \quad (\text{B.38})$$

где n – мольный расход N-(*n*-бутил)-О-метилкарбамата, равный 755,73 моль/час или 0,21 моль/с;

$\Delta H_{\text{р}}^T$ – тепловой эффект реакции, Дж/моль.

Тепловой эффект реакции рассчитывается по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_p^T = \Delta H_p^0 + \Delta C_p^{\text{ж}} \cdot (198 - 25) + \Delta H_{\text{ФП}} + \Delta C_p^{\text{г}} \cdot (250 - 198), \quad (\text{В.39})$$

где ΔH_p^0 – тепловой эффект реакции при н.у., который рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^0 &= \Delta H_{\text{БИ}}^0 + \Delta H_{\text{МеОН}}^0 - \Delta H_{\text{БТОМ}}^0 = -151\,940 - 201\,000 + 340\,600 \\ &= -12\,340 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \end{aligned} \quad (\text{В.40})$$

Теплоемкость реакционной массы в газофазном и жидком состоянии, а также теплота фазового перехода посчитаны с применением термодинамического пакета UNIFAC в программе ChemCAD посредством оценки группового вклада. Таким образом, расчетное значение теплового эффекта реакции имеет:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^T &= \Delta H_p^0 - 12\,340 + 1940 \cdot (198 - 25) + 49780 + 1890 \times \\ &\times (250 - 198) = 471\,340 \text{ Дж/моль}; \end{aligned} \quad (\text{В.41})$$

Количество теплоты, требуемое для поддержания режима в реакторе, соответствует тепловому эффекту реакции, так как в изотермических условиях проведения процесса не требуются дополнительный нагрев или охлаждения реакционной массы. Поэтому поток рассчитывается по следующей формуле (В.38):

$$Q = 471\,340 \cdot 0,21 = 98\,945,4 \text{ Вт.}$$

Таким образом, по уравнению (В.37) получаем теоретически требуемую площадь теплообмена:

$$F_{\text{теор}} = \frac{98\,945,4}{11,36 \cdot 40} = \mathbf{217,83 \text{ м}^2}$$

5) Расчет площади теплообмена через геометрические габариты производится по формуле:

$$F_{\text{практ}} = P_{\text{труб}} \cdot L_{\text{труб}} \quad (\text{В.42})$$

где $L_{\text{труб}}$ – длина труб, м, рассчитываемая по формуле:

$$L_{\text{труб}} = \frac{V_{\text{реакт}}}{S_{\text{внутр.тр.}}}, \quad (\text{В.43})$$

где $V_{\text{реакт}}$ – объем реактора, равный $0,9204 \text{ м}^3$:

$S_{\text{внутр.тр.}}$ – внутренняя общая площадь пучка труб, м^2 , рассчитываемая по формуле:

$$S_{\text{внутр.тр.}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{внутр.тр.}}^2 \cdot n = 0,785 \cdot 0,02^2 \cdot 111 = 0,0349 \text{ м}^2. \quad (\text{В.44})$$

Таким образом, получаем длину труб по формуле (В.43):

$$L_{\text{труб}} = \frac{0,9204}{0,0349} = 26,41 \text{ м.}$$

На основании полученных габаритных размеров, площадь теплообмена согласно (В.42) составляет:

$$F_{\text{практ}} = 8,7135 \cdot 26,41 = \mathbf{230,10 \text{ м}^2}.$$

Таким образом получаем фактическую площадь теплообмена выше требуемой, что подтверждает соответствие оборудования проводимому процессу.

Расчет тепловых процессов реактора синтеза бенонила

Согласно данным из материального баланса и характеристикам реактора смешения выполнен расчет времени нагрева реакционной массы на стадии синтеза бенонила.

Необходимые для расчета физико-химические параметры теплоносителей представлены в таблице Б.3. Массовый расход реагентов в размерности кг на операцию подставлен в таблице 52. Габариты реактора взяты из приложения Д. Скорость теплоносителя, в качестве которой применяется вода, принимается равной 0,15 м/с.

Таблица Б.3 – Физико-химические параметры теплоносителей

Параметр	Обоз.	Реакционная масса	Теплоноситель – Вода
Индекс		р/м	тепл
Теплоёмкость, Дж/(кг · К)	C_p	1300	4208
Плотность, кг/м ³	ρ	1220,0	965,3
Вязкость, мПа · с	μ	0,740	0,315
Коэффициент объёмного расширения, 1/К	β	-	0,000695
Теплопроводность, Вт/(м · К)	λ	0,1265	0,6804
Температура начальная, °С	$T_{\text{нач}}$	25,00	90,00
Температура конечная, °С	$T_{\text{кон}}$	50,00	89,93 ²

1) Расчет коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора:

² расчет данного параметра представлен ниже

Число Рейнольдса (Re) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле (В.2):

$$D_e = 2,4 - 2,2 = 0,2 \text{ м.}$$

Число Рейнольдса (Re) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле (В.45) аналогично (В.3):

$$Re = \frac{W_{\text{воды}} \cdot D_e \cdot \rho_{\text{воды}}}{\mu_{\text{воды}}} = \frac{0,15 \cdot 0,2 \cdot 965,3}{0,0003149} = 91962, \quad (\text{В.45})$$

где $W_{\text{воды}}$ – скорость воды в рубашке, м/с;

$\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды, кг/м³;

$\mu_{\text{воды}}$ – вязкость воды, Па · с;

Число Прандтля (Pr) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле (В.46) аналогично (В.4):

$$Pr = \frac{C_{p \text{ воды}} \cdot \mu_{\text{воды}}}{\lambda_{\text{воды}}} = \frac{4208 \cdot 0,0003149}{0,6804} = 1,95 \quad (\text{В.46})$$

где $C_{p \text{ воды}}$ – теплоемкость воды, Дж/(кг · град.);

$\lambda_{\text{воды}}$ – коэффициент теплопроводности пара, Вт/(м · град.).

Число Грасгофа (Gr) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле (В.5):

$$Gr = \frac{0,2^3 \cdot 965,3 \cdot 9,81 \cdot 0,000695 \cdot 10}{0,0003149^2} = 5125312281$$

Откуда подставив все значения в уравнение (В.1) получаем значение коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора:

Расчет коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора также рассчитывается подстановкой значений в уравнение (В.1), в результате получаем:

$$\alpha_1 = 1,02 \cdot (91962)^{0,45} \cdot (1,95)^{0,33} \cdot \left(\frac{0,2}{3}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{0,3149}{0,32}\right)^{0,14} \cdot \left(\frac{2,4}{2,2}\right)^{0,8} \cdot (5125312281)^{0,05} = 242,11 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

2) Расчет коэффициента теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора:

Коэффициент теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора с лопастная мешалкой:

$$\alpha_2 = 0,36 \cdot (Re)^{0,67} \cdot (Pr)^{0,33} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_{\text{ст}}}\right)^{0,14}, \quad (\text{В.47})$$

Число Рейнольдса (Re) для коэффициента теплоотдачи на внутреннюю поверхность для реактора с мешалкой рассчитывается по формуле (В.7), что дает:

$$Re = \frac{1,28^2 \cdot 1,17 \cdot 1220}{0,00074} = 3151337,$$

Расчет числа Прандтля также будет проводиться по формуле (В.10), после чего получим:

$$Pr = \frac{1300 \cdot 0,074}{0,1265} = 7605.$$

Подставив все значения в уравнение (В.47) определяется коэффициент теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора:

$$\alpha_2 = 0,36 \cdot (3151337)^{0,67} \cdot (7605)^{0,33} \cdot \left(\frac{0,74}{0,7}\right)^{0,14} = 156469,85.$$

3) Расчет коэффициента теплопередачи:

Расчет коэффициента теплопередачи осуществляется по уравнению (В.14):

$$K = \left(\frac{1}{242,11} + \frac{0,015}{14,7} + \frac{1}{156469,85} \right)^{-1} = 193,91 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

4) Расчет времени нагрева реакционной массы:

Время процесса нагревания реакционной массы рассчитывается по формуле:

$$\tau = \frac{K_1}{K_1 - 1} \cdot \left(\frac{m_{p/m} \cdot C_{p p/m}}{W_{\text{воды}} \cdot C_{p \text{ воды}}} \right) \cdot \ln \left(\frac{T_{\text{воды}} - T_{\text{нач}}}{T_{\text{воды}} - T_{\text{кон}}} \right), \quad (\text{В.48})$$

где K_1 – коэффициент, рассчитываемый по формуле:

$$K_1 = e^{\left(\frac{K \cdot F}{W_{\text{воды}} \cdot C_{p \text{ воды}}} \right)} = e^{\left(\frac{193,91 \cdot 24,46}{0,15 \cdot 4208} \right)} = 1836 \quad (\text{В.49})$$

Площадь теплообмена(F) рассчитывается с учетом габаритов реактора по формуле (В.16):

$$F = 3,14 \cdot 2,2 \cdot 2,02 + 4 \cdot 3,14 \times \\ \times \left(\frac{1,1^{1,6075} \cdot 0,55^{1,6075} + 1,1^{1,6075} \cdot 1,1^{1,6075} + 0,55^{1,6075} \cdot 1,1^{1,6075}}{3} \right)^{\frac{1}{1,6075}} = \\ = 24,46 \text{ м}^2$$

Подставив значения в уравнение (В.48) получим необходимое время для нагрева реакционной массы до 50°C:

$$\tau = \frac{1836}{1836 - 1} \cdot \left(\frac{7719,49 \cdot 1220}{0,15 \cdot 4208} \right) \cdot \ln \left(\frac{90 - 25}{90 - 50} \right) = 7723 \text{ с} = 129,7 \text{ мин} \\ = \mathbf{2,15 \text{ час.}}$$

5) Расчет конечной температуры горячей воды:

Далее произведем расчет конечной температуры теплоносителя при условии, что $t_{\text{нач.воды}} = 90^\circ\text{C}$ по формуле:

$$t_{\text{кон.воды}} = t_{\text{нач.воды}} - \frac{Q}{C_{p \text{ воды}} \cdot m_{\text{воды}}}, \quad (\text{B.50})$$

где Q – энергия теплопередачи процесса, Дж/с.

$m_{\text{воды}}$ – массовый расход воды, кг/с.

Энергия теплопередачи процесса рассчитывается по формуле:

$$Q = \frac{Q_{\text{проц.}}}{\tau_{\text{воды}}}, \quad (\text{B.51})$$

где $Q_{\text{проц.}}$ – количество теплоты процесса, Дж;

$\tau_{\text{воды}}$ – время пребывания воды в рубашке, с.

Для расчета количества теплоты процесса применяется формула:

$$\begin{aligned} Q_{\text{проц.}} &= C_{p/m} \cdot m_{p/m} \cdot (t_{\text{кон.p/m}} - t_{\text{нач.p/m}}) = 1300 \cdot 7719,49 \cdot (50 - 25) \\ &= 250883323 \text{ Дж.} \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

Время пребывания воды в рубашке рассчитывается по формуле:

$$\tau_{\text{воды}} = \frac{V_{\text{руб.}}}{V_{\text{воды}}}, \quad (\text{B.53})$$

где $V_{\text{руб.}}$ – объем рубашки реактора, м³;

$V_{\text{воды}}$ – объемный расход воды в рубашке реактора, м³/с.

Объемный расход воды в рубашке реактора рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{воды}} = W_{\text{воды}} \cdot S_{\text{руб.}}, \quad (\text{B.54})$$

где $S_{\text{руб.}}$ – площадь поперечного сечения рубашки реактора, м².

Площадь поперечного сечения рубашки реактора рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{руб.}} = S_{\text{общ.}} - S_{\text{реакт.}} \quad (\text{B.55})$$

где $S_{\text{общ.}}$ – общая площадь поперечного сечения реактора и рубашки, м²;

$S_{\text{реакт.}}$ – площадь поперечного сечения реактора, м².

Общая площадь поперечного сечения реактора рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{общ.}} = 0,785 \cdot D_{\text{руб.}}^2 = 0,785 \cdot 2,4^2 = 4,52 \text{ м}^2 \quad (\text{B.56})$$

Площадь поперечного сечения реактора рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{реакт.}} = 0,785 \cdot D_{\text{реакт.}}^2 = 0,785 \cdot 2,2^2 = 3,8 \text{ м}^2 \quad (\text{B.57})$$

Далее, подставив соответствующие значения в уравнения (В.55), (В.54), (В.53) и (В.51) получим:

$$S_{\text{руб.}} = 4,52 - 3,8 = 0,72 \text{ м}^2$$

$$V_{\text{воды}} = 0,15 * 0,72 = 0,108 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$\tau_{\text{воды}} = \frac{1,5}{0,108} = 13,85 \text{ с}$$

$$Q = \frac{250883323}{13,85} = 32484,35 \text{ Дж/с}$$

Массовый расход воды рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{воды}} = V_{\text{воды}} \cdot \rho_{\text{воды}} = 0,108 \cdot 965,3 = 104,57 \text{ кг/с} \quad (\text{В.58})$$

Затем, подставив все значения в уравнение (В.50), получим конечную температуру воды:

$$t_{\text{кон.воды}} = 90 - \frac{32484,35}{4208 \cdot 104,57} = 89,93^\circ\text{C}. \quad (\text{В.59})$$

Согласно данным из материального баланса и характеристик реактора смешения выполнен расчет времени охлаждения реакционной массы на стадии выделения бенонила, который описан ниже.

Необходимые для расчета физико-химические параметры теплоносителей представлены в таблице Б.4. Массовый расход реагентов в размерности кг на операцию представлен в таблице 52. Габариты реактора взяты из приложения Д. Скорость хладагента, в качестве которой применяется антифриз, принимается равной 0,15 м/с.

Таблица Б.4 – Физико-химические параметры теплоносителей

Параметр	Обоз.	Реакционная масса	Хладагент – антифриз ЖО 65 ³
Индекс		р/м	хл
Теплоёмкость, Дж/(кг · К)	C_p	1300	2542
Плотность, кг/м ³	ρ	1220,0	1129

³ Тепломассообмен влажного воздуха в компактных пластинчато-ребристых теплообменниках : монография / А.В. Чичиндаев. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2009. – 298 с.

Вязкость, мПа · с	μ	0,740	251,09
Коэффициент объёмного расширения, 1/К	β	-	0,000622
Теплопроводность, Вт/(м · К)	λ	0,1265	0,317
Температура начальная, °С	$T_{\text{нач}}$	25,00	-40
Температура конечная, °С	$T_{\text{кон}}$	50,00	-39,92 ⁴

1) Расчет коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора:

Приведенный диаметр рассчитывается по формуле (В.2):

$$D_e = 2,4 - 2,2 = 0,2 \text{ м.}$$

Число Рейнольдса (Re) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле (В.2):

$$Re = \frac{W_{\text{хл}} \cdot D_e \cdot \rho_{\text{хл}}}{\mu_{\text{хл}}} = \frac{0,15 \cdot 0,2 \cdot 1129}{0,25109} = 134,89, \quad (\text{В.60})$$

где $W_{\text{хл}}$ – скорость хладагента в рубашке, м/с;

$\rho_{\text{хл}}$ – плотность хладагента, кг/м³;

$\mu_{\text{хл}}$ – вязкость хладагента, Па · с;

Число Прандтля (Pr) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле (В.61) аналогично (В.4):

$$Pr = \frac{C_{p \text{ хл}} \cdot \mu_{\text{хл}}}{\lambda_{\text{хл}}} = \frac{2542 \cdot 0,25109}{0,317} = 2013,47 \quad (\text{В.61})$$

где $C_{p \text{ хл}}$ – теплоемкость хладагента, Дж/(кг · град.);

$\lambda_{\text{хл}}$ – коэффициент теплопроводности хладагента, Вт/(м · град.).

Число Грасгофа (Gr) для коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора рассчитывается по формуле, аналогичной (В.5):

$$Gr = \frac{0,2^3 \cdot 1129 \cdot 9,81 \cdot 0,000622 \cdot 10}{0,25109^2} = 9869,15$$

Расчет коэффициента теплоотдачи на внешнюю поверхность реактора также рассчитывается подстановкой значений в уравнение (В.1), в результате получаем:

⁴ расчет данного параметра представлен ниже

$$\alpha_1 = 1,02 \cdot (134,89)^{0,45} \cdot (2013,47)^{0,33} \cdot \left(\frac{0,2}{3}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{251,09}{240}\right)^{0,14} \cdot \left(\frac{2,4}{2,2}\right)^{0,8} \cdot (9869,15)^{0,05} = 65,19 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

2) Расчет коэффициента теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора:

Число Рейнольдса (Re) для коэффициента теплоотдачи на внутреннюю поверхность для реактора с мешалкой рассчитывается по формуле (В.7), что дает:

$$Re = \frac{1,28^2 \cdot 0,83 \cdot 1220}{0,74} = 2250955,$$

Расчет числа Прандтля также будет проводиться по формуле (В.10), после чего получим:

$$Pr = \frac{1300 \cdot 0,074}{0,1265} = 7605.$$

Коэффициент теплоотдачи на внутреннюю поверхность реактора с лопастной мешалкой по формуле (В.47):

$$\alpha_2 = 0,36 \cdot (2250955)^{0,67} \cdot (7605)^{0,33} \cdot \left(\frac{0,74}{0,7}\right)^{0,14} = 124889,20.$$

3) Расчет коэффициента теплопередачи:

Расчет коэффициента теплопередачи осуществляется по уравнению (В.14):

$$K = \left(\frac{1}{65,19} + \frac{0,015}{17,5} + \frac{1}{124889,20}\right)^{-1} = 61,09 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град.}}$$

4) Расчет времени охлаждения реакционной массы:

Время процесса охлаждения реакционной массы рассчитывается по формуле:

$$\tau = \frac{K_2}{K_2 - 1} \cdot \left(\frac{m \cdot C_p}{W_{\text{хл.}} \cdot C_{\text{хл.}}}\right) \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{нач}} - T_{\text{ант.}}}{T_{\text{кон}} - T_{\text{ант.}}}\right), \quad (\text{В.62})$$

где K_2 – коэффициент, рассчитываемый по формуле:

$$K_2 = e^{\left(\frac{K \cdot F}{W_{\text{хл.}} \cdot C_{\text{хл.}}}\right)} = e^{\left(\frac{61,09 \cdot 24,46}{0,15 \cdot 2542}\right)} = 50,38; \quad (\text{В.63})$$

Подставив значения в уравнение (В.62) получим необходимое время для охлаждения реакционной массы до 50°C:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{50,38}{50,38 - 1} \cdot \left(\frac{8206,71 \cdot 1300}{0,15 \cdot 2542}\right) \cdot \ln\left(\frac{50 - (-40)}{0 - (-40)}\right) = 23149 \text{ с} \\ &= 386 \text{ мин} = \mathbf{6,43} \text{ час.} \end{aligned}$$

5) Расчет конечной температуры хладагента:

Далее произведем расчет конечной температуры хладагента при условии, что $t_{\text{нач.хл.}} = -40^\circ\text{C}$ по формуле:

$$t_{\text{кон.хл.}} = t_{\text{нач.хл.}} + \frac{Q}{C_{p \text{ хл.}} \cdot m_{\text{хл.}}}, \quad (\text{B.64})$$

где Q – энергия теплопередачи процесса, Дж/с.

$m_{\text{хл.}}$ – массовый расход воды, кг/с.

Энергия теплопередачи процесса рассчитывается по формуле:

Расчет количества теплоты процесса осуществляется по формуле (B.52):

$$Q_{\text{проц.}} = 1300 \cdot 8206,71 \cdot (50 - 0) = 533435846 \text{ Дж.}$$

Общая площадь поперечного сечения реактора рассчитывается по формуле (B.56):

$$S_{\text{общ.}} = 0,785 \cdot 2,4^2 = 4,52 \text{ м}^2$$

Площадь поперечного сечения реактора рассчитывается по формуле (B.57):

$$S_{\text{реакт.}} = 0,785 \cdot 2,2^2 = 3,8 \text{ м}^2$$

Площадь поперечного сечения рубашки рассчитывается по формуле (B.55):

$$S_{\text{руб.}} = 4,52 - 3,8 = 0,72 \text{ м}^2$$

Объемный расход хладагента в рубашке рассчитывается по формуле, аналогичной (B.54):

$$V_{\text{хл.}} = 0,15 \cdot 0,72 = 0,108 \text{ м}^3/\text{с}$$

Время пребывания хладагента в рубашке рассчитывается по формуле, аналогичной (B.53):

$$\tau_{\text{хл.}} = \frac{1,5}{0,108} = 13,85 \text{ с}$$

Энергия теплопередачи процесса рассчитывается по формуле, аналогичной (B.51):

$$Q = \frac{533435846}{13,85} = 23043,38 \text{ Дж/с}$$

Массовый расход хладагента рассчитывается по формуле, аналогичной (B.58):

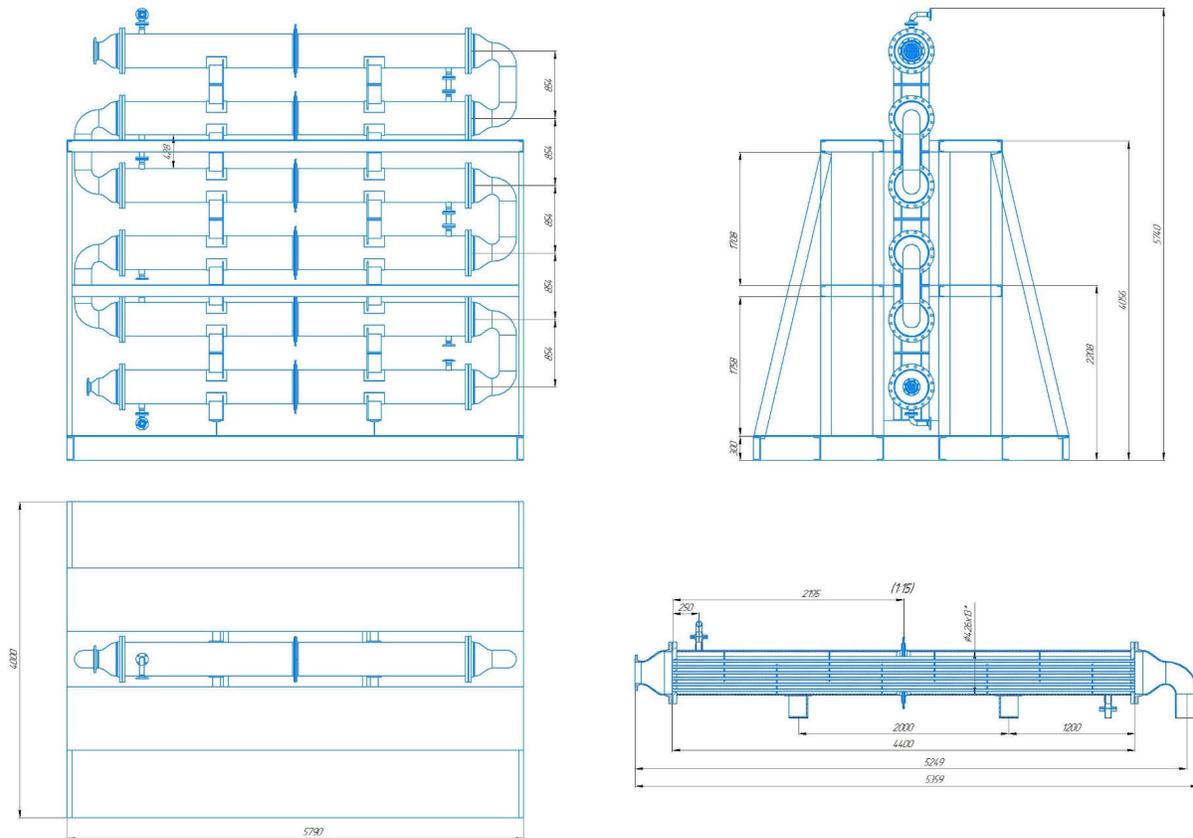
$$m_{\text{хл.}} = 0,108 \cdot 1031,9 = 111,79 \text{ кг/с}$$

Затем, подставив все значения в уравнение (B.64), получим конечную температуру хладагента:

$$t_{\text{хл.}} = -40 + \frac{23043,38}{2542 \cdot 111,79} = -39,92^\circ\text{C.}$$

Приложение Г

Общий вид реактора вытеснения



Приложение Д

Эскиз и габариты реакторов смешения

Таблица Д.1 – Основные характеристики реактора 6,3 м³

Рабочий объём, м ³	6,3
Объём рубашки, м ³	0,832
Масса аппарата, кг	4525
Давление в корпусе, МПа	0,3
Давление в рубашке, МПа	0,4
D, мм	1800
D1, мм	1950
D2, мм	1400
H, мм	4960
h, мм	2250
h1, мм	610
h2, мм	430
h3, мм	800
h4, мм	905
L, мм	2330
L1, мм	2345
L2, мм	2235
L4, мм	530
R, мм	550

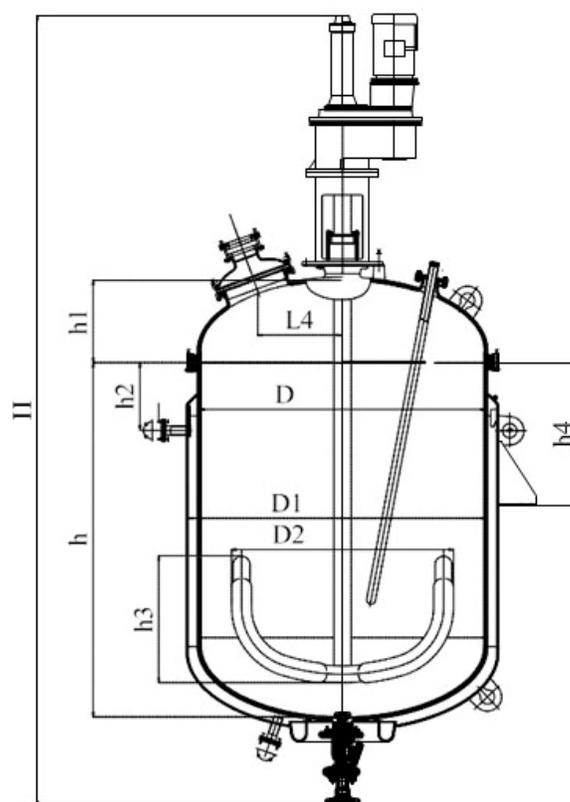


Рисунок Д.1 – Эскиз реакторов синтеза О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата Р-1(1,2) на 6,3 м³

Таблица Д.2 – Основные характеристики реактора 10,0 м³

Рабочий объём, м ³	10,0
Объём рубашки, м ³	1,5
Масса аппарата, кг	7245
Давление в корпусе, МПа	0,3
Давление в рубашке, МПа	0,2
D, мм	2200
D1, мм	2400
D2, мм	1280
H, мм	5830
h, мм	2975
h1, мм	470
h2, мм	405
h3, мм	1555
h4, мм	2790
L, мм	3118
L1, мм	2988
L2, мм	530
L4, мм	1000
R, мм	

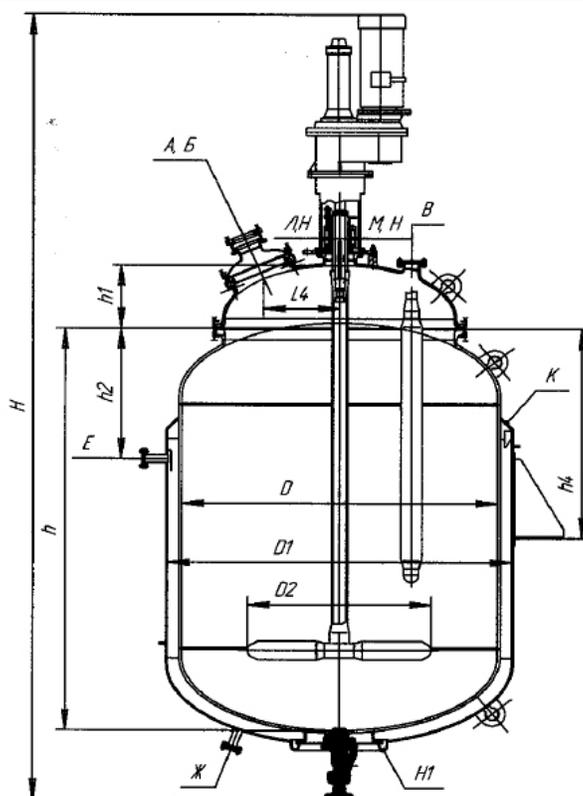


Рисунок Д.2 – Эскиз реакторов синтеза бенонила Р-3(1,2) и Р-4(1,2) на 10,0 м³